

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**COMPATIBILIZAÇÃO QUÍMICA EM COMPÓSITOS DE PLA REFORÇADOS
COM FIBRAS DE SISAL**

Márcio Conti Takahashi

São Carlos
2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**COMPATIBILIZAÇÃO QUÍMICA EM COMPÓSITOS DE PLA REFORÇADOS
COM FIBRAS DE SISAL**

Márcio Conti Takahashi

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Sílvia Helena Prado Bettini

Agência Financiadora: CAPES / CNPq (Processo: 130173/2017-7)

São Carlos

2018

VITAE DO CANDIDATO

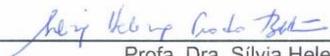
Engenheiro de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos (2015).

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Márcio Conti Takahashi, realizada em 13/07/2018:



Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar



Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa
UFSCar



Prof. Dr. Henrique Finocchio
AFINKO

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Jorge e Mara, por todo amor e apoio em todos os momentos. Agradeço também por me mostrar a importância dos estudos para a minha vida. Às minhas irmãs, tios, avó e toda minha família por todo amor e carinho.

À Marina, pelo incentivo para o ingresso no mestrado e apoio nos momentos difíceis.

À minha orientadora Dra. Sílvia Bettini, por ser uma excelente profissional desde o período da graduação, trazendo discussões que me motivaram a optar pela ênfase em materiais poliméricos e, posteriormente, a cursar o mestrado no DEMa. No mestrado, agradeço pela atenção e preocupação, por se dedicar ao máximo para o desenvolvimento do projeto, ajudando a tomar decisões difíceis e trazendo sempre contribuições valiosas.

Ao professor Dr. José Augusto Marcondes Agnelli por ceder seu laboratório para a realização da injeção dos compósitos. Ao Sr. Elias pela dedicação e conhecimento para a realização desta etapa do projeto.

À professora Dra. Lidiane Cristina Costa, pelas discussões a respeito dos materiais compósitos.

À Talita pelos ensinamentos na adaptação ao laboratório, pelo auxílio na modificação química do PLA e pelas análises de cromatografia de exclusão por tamanho. Ao Thomas por trazer alegria ao laboratório e ser um amigo que está sempre pronto para ajudar em todos os momentos de dificuldades. À Joice pela sabedoria e excelentes conselhos. Ao Thiago pela ajuda na microscopia. Aos colegas de pesquisa, Lívia, Larissa, Luiza, Victor, Eduardo, Lucas, Guilherme, pela amizade e por compartilhar a rotina de pesquisa, sempre dispostos a contribuir positivamente.

À Julia por ser minha parceira de todas as horas, dividindo as dificuldades e alegrias do desenvolvimento deste projeto. Com certeza, trouxe contribuições muito importantes para o trabalho e tornou a trajetória mais fácil e leve.

Aos técnicos dos laboratórios, Fernando, Osvaldo Correa, Osvaldo Junior e Lourival, pelo auxílio nas análises realizadas neste projeto.

À CAPES e ao CNPq (Processo: 130173/2017-7) pela concessão da bolsa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao DEMa/PPGCEM pela estrutura para a realização do mestrado.

RESUMO

Embora frágil sob impacto e pouco tenaz, o Poli (ácido láctico), PLA, se destaca devido à elevada rigidez e alta resistência à tração. É atrativo não somente para aplicações de uso em curto prazo, mas também para bens duráveis. Apesar do potencial para a substituição dos polímeros convencionais, sua utilização é limitada pelos elevados custos das resinas. A incorporação de fibras vegetais em matriz de PLA é uma possibilidade para redução dos custos e aumento da competitividade econômica do material. A fraca adesão interfacial entre matriz e reforços, causada pela incompatibilidade química entre os componentes, resulta em desempenho mecânico insatisfatório. A adesão interfacial pode ser incrementada via inserção do polímero quimicamente modificado através da enxertia de anidrido maleico (PLA-g-MA). Para atingir estes objetivos, investigou-se os efeitos da adição de dois tipos de compatibilizantes, preparados por extrusão reativa, com características químicas diferentes: um com maior massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e menor teor de acidez e outro com menor \bar{M}_w e maior teor de acidez. Compósitos com 10 e 30%, em massa, de fibras de sisal foram confeccionados por extrusão. Dois níveis de concentração de compatibilizantes, 2 e 6%, em massa, foram utilizados nas formulações. Os resultados da análise de cromatografia de exclusão por tamanho revelaram que a presença de fibras de sisal intensifica a degradação na matriz durante os processamentos. Presença e concentração de compatibilizante não apresentaram influência significativa nas reduções de massas molares. Verificou-se o efeito nucleante das fibras de sisal para a cristalização da matriz nos compósitos. Foram alcançados aumentos de até 90 e 120% na resistência ao impacto e módulo elástico nos compósitos, respectivamente. Atingiu-se o objetivo de manter a resistência à tração da matriz nos compósitos. Entretanto, não foram obtidos ganhos expressivos da propriedade, mesmo após a adição dos compatibilizantes.

Palavras-Chave: compósitos; poli(ácido láctico); fibras de sisal.

ABSTRACT

CHEMICAL COMPATIBILIZATION IN SISAL FIBERS REINFORCED PLA COMPOSITES

Even though poly(lactic acid) (PLA) is fragile under impact and has low toughness, the polymer stands out for its stiffness and high tensile strength. This polymer is an interesting material not only for short-term applications, such as disposable products, but is also suitable for durable goods. Although PLA is a potential substitute for conventional polymers, its use is limited by high costs. Incorporation of vegetal fibers in PLA matrix has been evaluated as a manner of costs reduction and, consequently, raise the economic competitiveness of the polymer. Poor interfacial adhesion has been observed as consequence of chemical incompatibility of the phases in the composites, resulting in unsatisfactory mechanical performance. Addition of PLA grafted with maleic anhydride, PLA-g-MA, is a possible alternative to improve interfacial adhesion. Aiming costs reduction and, simultaneously, enhance or, at least, maintain PLA's high mechanical performance, this project investigated the effects of addition of two types of compatibilizers, prepared by reactive extrusion, with different chemical characteristics: one of them with higher molar mass and lower acidity content and the other with lower molar mass and higher acidity content. Composites containing 10 and 30% wt of sisal fibers were prepared by extrusion. Two levels of compatibilizers mass content, 2 and 6%, were used in formulations. Results of size exclusion chromatography analysis revealed intense molar mass reduction of the matrixes during processing, in presence of sisal fibers. In contrast, the presence and content of compatibilizer had no significant influence on matrixes degradation. Nucleating effect of sisal fibers to PLA crystallization on composites was verified. Were attained increases of 90 and 120% on impact strength and Young modulus in composites, respectively. The objective of maintaining the tensile strength of PLA in the composites was achieved. Meanwhile, no gains were reached on the property, even in presence of compatibilizers.

Keywords: composites; poly (lactic acid); sisal fibers.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	5
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
3.1 Poli (Ácido Láctico)	7
3.1.1 Polimerização	7
3.1.2 Propriedades.....	10
3.1.3 Degradação.....	12
3.2 Fibras Vegetais.....	14
3.2.2 Fibras de Sisal	18
3.3 Compósitos.....	20
3.4 Micromecânica de Compósitos.....	22
3.4.1 Mecanismo de Transferência de Tensões em Compósitos	22
3.3.2 Modelos de Previsão de Propriedades Mecânicas de Compósitos .	24
3.3.3 Módulo Elástico de Compósitos Reforçados com Fibras Curtas	25
3.3.4 Resistência à Tração de Compósitos Reforçados com Fibras Curtas	26
3.5 Extrusão Reativa	30
3.5.1 Modificação Química do PLA.....	32
4. REVISÃO DA LITERATURA.....	35
4.1 Resumo e Proposta de Trabalho	41
5. MATERIAIS E MÉTODOS	45
5.1 Materiais	45
5.2 Métodos.....	46
5.2.1 Caracterização das Fibras de Sisal.....	46
5.2.1.1 Química.....	46

5.2.1.2 Termogravimetria.....	50
5.2.2 Modificação Química do PLA	51
5.2.3 Caracterização Química dos Compatibilizantes	52
5.2.4 Preparação dos Compósitos	53
5.2.4.1 Extrusão.....	53
5.2.4.2 Injeção.....	59
5.2.5 Caracterização Dimensional das Fibras de Sisal	61
5.2.6 Análise dos Compósitos	62
5.2.6.1 Determinação do Teor de Fibras de Sisal nos compósitos.....	62
5.2.6.2 Ensaio de Tração.....	65
5.2.6.3 Ensaio de Impacto.....	66
5.2.6.4 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).....	66
5.2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
5.2.6.6 Temperatura de Deflexão Térmica.....	67
5.2.6.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
6.1 Caracterização das Fibras de Sisal.....	69
6.2 Caracterização Química dos Compatibilizantes.....	74
6.3 Determinação do Teor de Fibras de Sisal nos Compósitos	79
6.4 Degradação da Matriz nos Processamentos	80
6.4.1 Efeito da Adição das Fibras de Sisal	82
6.4.2 Efeito da Adição dos Compatibilizantes	83
6.5 Propriedades Térmicas	87
6.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas	95
6.6.1 Ensaio de Impacto.....	95
6.6.1.1 Efeito da Adição das Fibras.....	96
6.6.1.2 Efeito da Adição dos Compatibilizantes.....	97
6.6.2 Ensaio de Tração	102
6.6.2.1 Resistência à Tração.....	102
6.6.2.1.1 Efeito da Adição das Fibras.....	103
6.6.2.1.2 Efeito da Adição dos Compatibilizantes.....	105

6.6.2.2 Módulo Elástico.....	123
6.6.2.2.1 Efeito da Adição das Fibras.....	123
6.6.2.2.2 Efeito da Adição dos Compatibilizantes.....	124
6.7 Avaliação das Propriedades Termomecânicas.....	130
6.7.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	130
7. CONCLUSÕES.....	131
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Resistência à tração e módulo de Young de polímeros termoplásticos.....	11
Tabela 3.2: Propriedades mecânicas e densidades de algumas fibras vegetais [14].	15
Tabela 3.3: Composições químicas típicas de fibras de sisal [35].	20
Tabela 5.1: Propriedades do PLA fornecidas pelo fabricante [50].	45
Tabela 5.2: Propriedades físicas e químicas do peróxido (DCP) fornecidas pelo fabricante [51].	46
Tabela 5.3: Concentração dos reagentes utilizados para a preparação dos agentes compatibilizantes.	51
Tabela 5.4: Formulações preparadas com as respectivas concentrações mássicas nominais de cada um dos componentes.	57
Tabela 5.5: Planejamento estatístico fatorial 2 ² utilizado no projeto.	58
Tabela 6.1: Composição química média das fibras de sisal.	69
Tabela 6.2: Médias e desvios padrão de propriedades mecânicas das amostras do PLA.	71
Tabela 6.3: Dimensões médias das fibras de sisal pré-processamentos.....	72
Tabela 6.4: Características químicas do PLA não processado (“PLA pellet”), PLA processado e compatibilizantes, purificados e não purificados.	75
Tabela 6.5: Concentrações mássicas e volumétricas das fibras de sisal nos compósitos estudados.	79
Tabela 6.6: Características químicas do PLA antes dos processamentos (“PLA pellet”), PLA e das matrizes dos compósitos, após os processamentos.....	81
Tabela 6.7: Valores de p dos testes de hipóteses realizados pelo software. ...	84
Tabela 6.8: Propriedades Térmicas do PLA e dos compósitos no 1 ^o aquecimento.....	90
Tabela 6.9: Propriedades Térmicas do PLA e dos compósitos no 2 ^o aquecimento.....	94
Tabela 6.10: Resistência ao impacto do PLA e dos compósitos preparados...	95
Tabela 6.11: valores de p nos testes de hipótese realizados pelo software. ...	98

Tabela 6.12: Propriedades de módulo elástico, deformação na ruptura e resistência sob tração do PLA e seus compósitos.	103
Tabela 6.13: Valores de p dos testes de hipóteses realizados pelo software, para a variável resistência à tração.	110
Tabela 6.14: Comprimentos numérico e ponderal médios, e diâmetros numérico e ponderal médios das fibras pré-processamentos e após o processamentos das analisadas.....	114
Tabela 6.15: Comprimentos, diâmetros e razões de aspecto numéricos médios das fibras de sisal pré-processadas e após os processamentos, para algumas formulações selecionadas.	117
Tabela 6.16: Valores experimentais e valores teóricos de resistência à tração calculados a partir da fração volumétrica de fibras de sisal e razão de aspecto média dos reforços, para cada formulação.....	119
Tabela 6.17: Valores de p dos testes de hipóteses realizados pelo software, para a variável módulo elástico.	125
Tabela 6.18: Valores experimentais de módulo elástico e valores teóricos dos módulos elásticos transversal e longitudinal calculados pelo modelo de Halpin-Tsai.....	128
Tabela 6.19: Temperatura de deflexão térmica do PLA e alguns compósitos.	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: ConFigurações L(-) e D(+) do ácido láctico [2].....	7
Figura 3.2: Rotas de polimerização do poli (ácido láctico) (PLA). Adaptado [17].	8
Figura 3.3: Possíveis conFigurações do lactídeo [2].....	9
Figura 3.4: Hidrólise do PLA em meio alcalino. Adaptado [26].	12
Figura 3.5: Hidrólise do PLA em meio ácido. Adaptado [26].....	13
Figura 3.6: Estrutura de uma fibra vegetal. Adapatado [10].	16
Figura 3.7: Planta de sisal (<i>Agave Sisalana</i>) [30].....	18
Figura 3.8: Principais parâmetros que interferem na resistência de compósitos.	21
Figura 3.9: fibra elástica de maior módulo em uma matriz plástica de menor módulo. (a) Ausência de tensões. (b) Solicitação uniaxial por tração [36].	22
Figura 3.10: Distribuições de tensões de tração (σ_{fu}) nas fibras e tensões de cisalhamento (τ) na interface, para diversas razões de aspecto dos reforços [36].	23
Figura 3.11: Influência da fração volumétrica de reforços na resistência à tração de compósitos (σ_c). Adaptado [38].	28
Figura 3.12: Comportamento mecânico da matriz, fibras e compósito.	29
Figura 3.13: (a) Reações químicas propostas para a enxertia do MA nas cadeias de PLA durante a preparação dos compatibilizantes. (b) Reações entre as hidroxilas presentes nas fibras vegetais e o anidrido maleico enxertado no PLA. Adaptado [44].	34
Figura 5.1: Sistema de extração por Soxhlet. (a) Início da evaporação do solvente. (b) Acúmulo de solvente na câmara central. (c) Retorno do solvente para o balão volumétrico através do sifão [53].	48
Figura 5.2: Extrusora utilizada para a preparação dos compósitos.....	54
Figura 5.3: Alimentador lateral utilizado para a alimentação das fibras de sisal no 5º barril da extrusora.	55

Figura 5.4: Perfil de rosca, perfil de temperatura e regiões de alimentação do PLA e das fibras de sisal.	56
Figura 5.5: Injetora utilizada para a injeção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos.	60
Figura 5.6: Aparato utilizado para extração da matriz e separação das fibras dos compósitos.....	63
Figura 5.7: (a) Papel filtro e fibras de sisal após a extração da matriz do compósito.	64
Figura 5.8: Máquina Universal utilizada nos ensaios de tração dos compósitos.	65
Figura 6.1: Curvas tensão-deformação do ensaio de tração em 5 amostras do PLA.....	70
Figura 6.2: Massa (%) e derivada da massa (%) das fibras de sisal em função da temperatura.	72
Figura 6.3: Grau de acidez médio e massa molar ponderal média do PLA processado e dos compatibilizantes não purificados.....	77
Figura 6.4: Distribuições de massas molares do PLA antes da extrusão, PLA processado e dos compatibilizantes B e C.....	78
Figura 6.5: M_w em função da concentração de fibras de sisal nos compósitos.	82
Figura 6.6: M_w dos compósitos, após a moldagem por injeção, em função do teor de fibras de sisal. M_w do PLA processado.....	84
Figura 6.7: M_w (g/mol) de compósitos preparados com o compatibilizante B em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).	86
Figura 6.8: Curva típica dos materiais compósitos na análise de DSC no 1º aquecimento.	88
Figura 6.9: Curva do PLA na análise de DSC no 1º aquecimento.....	88
Figura 6.10: Morfologias cristalinas tipicamente encontradas em compósitos de PLA com fibras de sisal [64].	89
Figura 6.11: Grau de cristalinidade na fusão (X_{cm} (%)) atingido no 1º aquecimento para o PLA e os compósitos, compatibilizados e não	

compatibilizados. (a) Na presença do compatibilizante B. (b) Na presença do compatibilizante C.....	92
Figura 6.12: Resistência ao impacto dos compósitos em função da concentração mássica de fibras, sem a presença de compatibilizantes.....	97
Figura 6.13: Resistência ao impacto (KJ/m ²) de compósitos preparados com o compatibilizante B em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).	99
Figura 6.14: Resistência ao impacto (KJ/m ²) de compósitos preparados com o compatibilizante C em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).	100
Figura 6.15: Imagens da microscopia eletrônica de Varredura de algumas formulações: (a) PLA90FS10 e (b) PLA84CB6FS10, (c) PLA70FS30 e (d) PLA64CB6FS30.....	101
Figura 6.16: Resistência à tração dos compósitos em função da concentração mássica de fibras de sisal, sem a presença de compatibilizantes.	104
Figura 6.17: Imagens da microscopia eletrônica de Varredura de algumas formulações: (a) PLA90FS10 (magnificação 100x), (b) PLA90FS10 (magnificação 200x), (c) PLA80FS20 e (d) PLA70FS30.....	105
Figura 6.18: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de Varredura de algumas formulações: (a) PLA90FS10, (b) PLA84CB6FS10 e (c) PLA84CC6FS10.....	106
Figura 6.19: Imagens obtidas por microscopia eletrônica das formulações (a) PLA80FS20, (b) PLA76CB4FS20 (1) e (c)PLA76CC4FS20 (1).	107
Figura 6.20: Imagens obtidas por microscopia eletrônica das formulações (a) PLA70FS30, (b) PLA68CB2FS30, (c) PLA68CC2FS30.....	108
Figura 6.21: Imagens obtidas por microscopia eletrônica das formulações (a) PLA64CB6FS30 e (b) PLA64CC6FS30.	109
Figura 6.22: Resistência à tração (MPa) de compósitos preparados com o compatibilizante B em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).	111

Figura 6.23: Resistência à tração (MPa) de compósitos preparados com o compatibilizante C em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).	112
Figura 6.24: Distribuições de comprimentos e diâmetros das fibras de sisal (A) pré-processamentos, das formulações (B) PLA64CBP6FS30 e (C) PL64CCP6FS30, após os processamentos.	115
Figura 6.25: Distribuições de comprimentos e diâmetros das fibras de sisal das formulações (D) PLA70FS30, (E) PLA64CB6FS30 e (F) PL64CC6FS30, após os processamentos.	116
Figura 6.26: Representação esquemática dos perfis de orientação de reforços ao longo da espessura de peças moldadas por injeção [66].	121
Figura 6.27: Módulo Elástico dos compósitos em função da concentração mássica de fibras de sisal, sem a presença de compatibilizantes. Os pontos experimentais dos compósitos estão em preto, enquanto o valor experimental do PLA está em vermelho. A curva em vermelho é o comportamento teórico esperado para o módulo elástico dos compósitos em função do teor de fibras de sisal.	124
Figura 6.28: Módulo Elástico (GPa) de compósitos preparados com o compatibilizante B em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).	126
Figura 6.29: Módulo Elástico (GPa) de compósitos preparados com o compatibilizante C em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).	127

1. INTRODUÇÃO

O poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático produzido a partir de fontes renováveis, principalmente através da fermentação microbiana do milho [1,2]. O polímero se destaca por atrativas propriedades mecânicas como elevado módulo elástico e resistência à tração [3]. Embora seja classificado como um polímero biodegradável, o PLA é o polímero desta classe com tempo de degradação mais longo e, portanto, suas aplicações não se restringem apenas a produtos descartáveis, podendo também ser aplicado em bens duráveis, dependendo das condições do ambiente de serviço [4].

No caso de aplicações para utilização em curto prazo, como embalagens, o PLA pode apresentar alta transparência e permite a reciclagem, podendo ser submetido a alguns reprocessamentos sem perda de propriedades em níveis que comprometam a sua utilização [5].

O processo degradativo do PLA ocorre principalmente por hidrólise. Portanto, em condições de baixa umidade, o material possui excelente resistência química. Como consequência, se mostra um material altamente atrativo, pois, além de desempenho mecânico satisfatório, seu descarte pós consumo não é obrigatório. Por outro lado, se acondicionado, após o descarte, em condições ambientais específicas que favoreçam seu processo degradativo, o PLA, diferentemente dos “commodities”, em que a decomposição leva centenas de anos, se degrada em alguns poucos anos, dependendo de fatores como massa molar, grau de cristalinidade, geometria da peça e pureza estereoquímica [6;7].

Desta maneira, a degradação do PLA depende, além de suas características químicas, morfológicas e geométricas, das condições ambientais, podendo se comportar tanto como um material com alta estabilidade química ou como um biodegradável. No último caso, embora os tempos de degradação sejam relativamente curtos se comparados aos dos polímeros convencionais, derivados de fontes petroquímicas, observa-se que, frequentemente, as lentas taxas de degradação do PLA resultam em tempos

excessivamente longos de manutenção de suas propriedades, excedendo bastante os tempos de serviço previstos para seus produtos [8]. A adição de fibras vegetais pode ser uma maneira de acelerar a taxa de degradação do PLA. Assim, são alternativas para o problema de acúmulo de rejeitos sólidos em aterros sanitários ou até mesmo em locais inadequados para o descarte.

Entretanto, embora o PLA possua propriedades interessantes para diversas aplicações, o elevado custo de suas resinas quando comparado ao das convencionais, como o Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Poli (tereftalato de etileno) (PET), é um fator limitante para a extensão da utilização deste polímero [6]. As previsões são interessantes e promissoras: intenso crescimento no mercado do PLA para os próximos anos, principalmente na Europa, Ásia e América do Norte. Entretanto, são condicionadas a políticas governamentais de incentivo à utilização de polímeros biodegradáveis, visando redução dos impactos socioambientais do descarte de resíduos sólidos [9].

Diante deste cenário, visando ampliar a utilização do PLA através do aumento da sua competitividade econômica, a incorporação de fibras naturais é uma alternativa para redução dos custos do material e manutenção de alto desempenho mecânico. Além do baixo custo, as fibras vegetais possuem relativamente baixa densidade, são menos abrasivas aos equipamentos de transformação de polímeros se comparadas às fibras sintéticas, são biodegradáveis e permitem a reciclagem em compósitos [10,11].

Esta estratégia já foi estudada por outros autores e a literatura mostra que frequentemente a falta de adesão na interface entre polímero-reforço compromete a transferência de tensões da matriz para as fibras e, assim, os compósitos alcançam valores de resistência inferiores ao seu potencial [12;13]. Muitas vezes a incorporação dos reforços resulta até mesmo em perda de desempenho mecânico se comparado ao da matriz individualmente. Esta incompatibilidade química se deve às menores hidrofiliabilidade e polaridade da matriz polimérica se comparadas às fibras naturais, que são hidrofílicas e possuem hidroxilas na superfície. Portanto, esta dissemelhança química dificulta as interações entre os componentes na interface [14;15].

À medida que a fração de reforços aumenta, as interações polímero-reforço ficam cada vez mais difíceis. Problemas de processamento relacionados à formação de aglomerados de reforços também são frequentes e geram defeitos que são precursores de trincas que levam à falha mecânica do compósito.

Uma das maneiras de aumentar as interações polímero-reforço e melhorar a adesão interfacial entre os componentes de compósitos é a inserção de um terceiro componente, denominado compatibilizante, que atua na interface entre as fases. Em compósitos de PLA com fibras vegetais, o próprio polímero quimicamente modificado com anidrido maleico é frequentemente utilizado como compatibilizante.

Quando se adiciona uma fibra com capacidade de reforço mecânico, as características da interface são extremamente importantes para o desempenho mecânico em compósitos. Todavia, em polímeros sensíveis à degradação hidrolítica, como o PLA, e presença de materiais altamente hidrofílicos, como as fibras vegetais, as características ácidas do meio, durante o processamento, podem ser implicar em intensa degradação da matriz, comprometendo o desempenho mecânico dos compósitos.

Diante da necessidade de inserir grupos reativos (ácidos carboxílicos) com as hidroxilas das fibras vegetais nas cadeias do PLA, e, simultaneamente, evitar degradação excessiva na matriz durante o processamento dos compósitos, este projeto estudou a compatibilização química entre o PLA e fibras de sisal através da inserção do polímero quimicamente modificado com anidrido maleico (PLA-g-Ma), preparado por extrusão reativa. A abordagem utilizada é a avaliação da influência de dois tipos de compatibilizantes com características químicas contrastantes: um com maior massa molar média e menor teor de acidez e outro com menor massa molar média e maior teor de acidez.

As fibras naturais de sisal apresentam elevada disponibilidade no Brasil, são encontradas comercialmente com satisfatório controle de qualidade, isto é, são fornecidas sem a presença de contaminantes, baixa concentração de

impurezas e adequado estado de conservação. Por estes motivos, foram selecionadas para utilização neste projeto como reforço em matriz de PLA.

A confecção dos compósitos foi realizada por extrusão, que se caracteriza por uma técnica com vasta utilização industrial devido à elevada produtividade. A alimentação e o processamento dos compósitos ficam facilitados quando os reforços são alimentados na forma de fibras curtas, pois quanto maior as dimensões do reforço, maior a tendência de formação de aglomerados. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram preparados por injeção. Os ambientes mecânicos de ambos processamentos, extrusão e injeção, consistem em elevadas tensões alongacionais e cisalhantes, para mistura, dispersão e moldagem dos materiais. Como consequência, ocorrem quebras e diminuição do comprimento das fibras. Entretanto, para que se atinja aumento de desempenho mecânico nos compósitos, é necessário que os reforços possuam razão de aspecto acima da crítica.

Assim, visando entender o comportamento mecânico dos materiais preparados, assim como o nível de degradação da matriz após o processamento dos compósitos, foram utilizadas ferramentas estatísticas e embasamento teórico de materiais compósitos para a discussão da influência dos diversos parâmetros analisados.

2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi a inserção de fibras de sisal em matriz de PLA visando obter compósitos com custos inferiores ao da resina polimérica e, simultaneamente, aumentar ou, ao menos, manter o desempenho mecânico da matriz. Para resolver o problema da incompatibilidade química entre o polímero e os reforços foram adicionados compatibilizantes preparados por extrusão reativa. O projeto buscou realizar também uma avaliação da influência da adição de dois tipos de compatibilizantes com características químicas (massas molares e teor de acidez) diferentes sobre a adesão interfacial entre as fases, a degradação da matriz durante o processamento e as propriedades mecânicas de compósitos de PLA, para diferentes teores de fibras de sisal.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Poli (Ácido Láctico)

3.1.1 Polimerização

O PLA é um poliéster alifático sintético cuja polimerização se inicia a partir de seu monômero, o ácido láctico, que pode ser obtido tanto pela fermentação de carboidratos como por síntese química [1,2]. Atualmente, a fermentação microbológica do milho é a principal rota para a sua produção.

O ácido láctico é uma substância que apresenta duas funções orgânicas: ácido carboxílico e álcool, portanto é uma molécula bifuncional. A sua estrutura química possui um carbono quiral e, portanto, a espécie possui dois isômeros ativos ou enantiômeros: levógiro (L) e dextrógiro (D), que podem ser identificados de acordo com o efeito sob a luz polarizada [13]. O PLA formado a partir de monômeros de configuração L é denominado como PLLA, já no outro caso é citado como PDLA. A mistura de monômeros de configuração L e D dá origem ao PDLLA. A Figura 3.1 mostra as configurações L e D da molécula de ácido láctico.

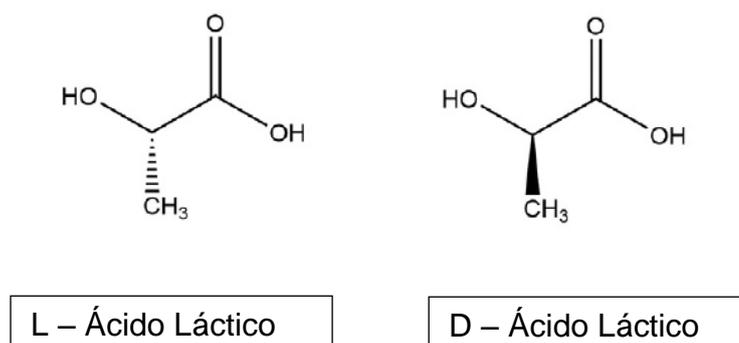


Figura 3.1: Configurações L(-) e D(+) do ácido láctico [2].

A polimerização do PLA é possível por meio de diversas rotas como está mostrado na Figura 3.2. O mecanismo de polimerização por condensação direta possui as características da polimerização em etapas, entretanto, a principal dificuldade deste método é a obtenção de polímeros de altas massas

molares [16]. Em alguns casos, são utilizados agentes de acoplamento, tais como epóxi, isocianatos ou peróxidos, buscando a extensão das cadeias [17]. A cinética das reações é dependente da quantidade de água presente no reator e a sua retirada aumenta a taxa com que as reações de condensação ocorrem. Portanto, são utilizados alto vácuo para a eliminação da água liberada, além de catalisadores e solventes orgânicos buscando o máximo rendimento [18].

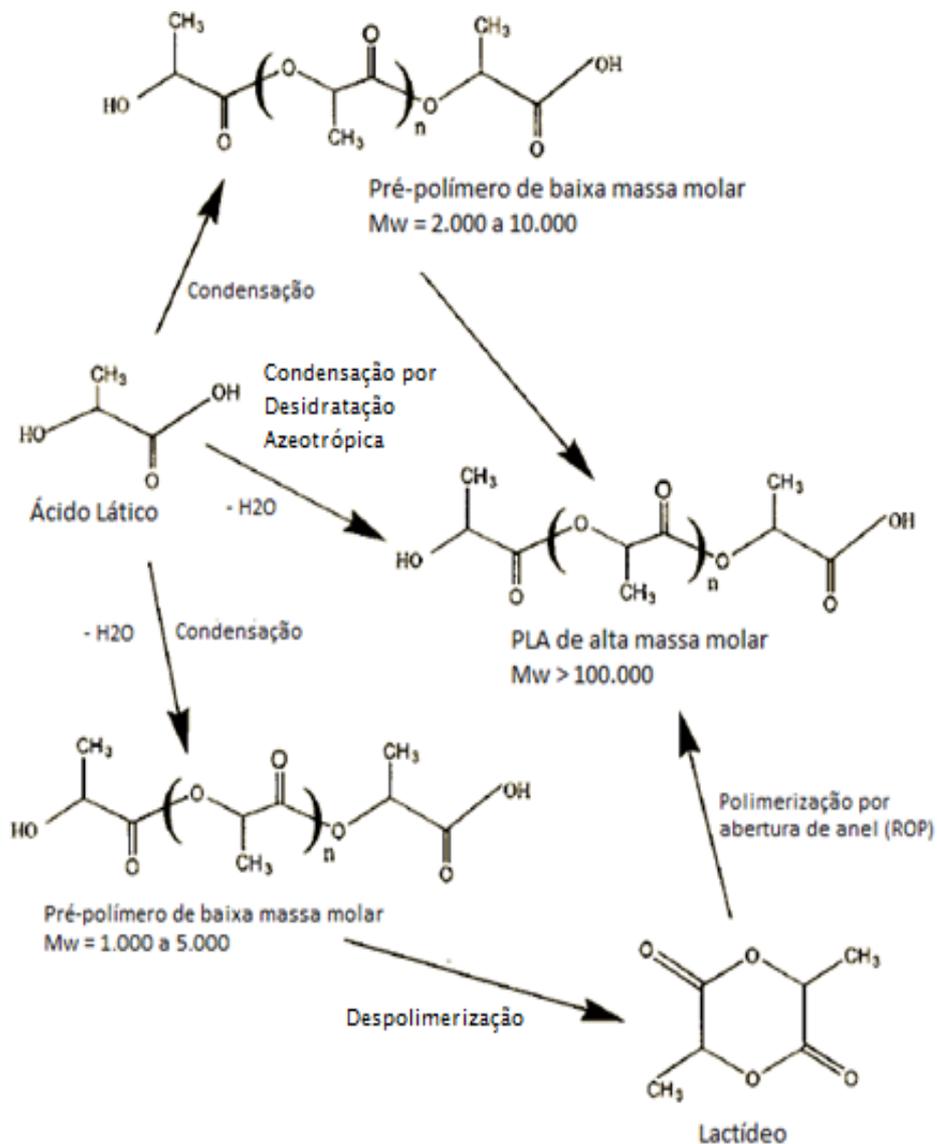


Figura 3.2: Rotas de polimerização do poli(ácido láctico) (PLA). Adaptado [17].

A destilação azeotrópica é a segunda rota possível para a polimerização do PLA. Neste caso, podem ser obtidos polímeros de elevadas massas molares sem a necessidade de utilização de extensores de cadeia [1,2].

O mecanismo de polimerização por abertura de anel é o mais utilizado para a produção do PLA, consistindo em uma alternativa que apresenta ótimo controle da composição química do polímero, além de ser uma rota pela qual se pode produzir PLA com elevadas massas molares, entretanto, é mais complexa e de maiores custos [18]. A polimerização envolve a polimerização por condensação seguida de despolimerização para a obtenção do dímero cíclico desidratado (lactídeo), o qual é polimerizado por abertura de anel para a obtenção de polímeros de altas massas molares [19].

A polimerização por abertura de anel requer o uso de catalisadores metálicos a base de metais pesados, como óxidos de estanho ou zinco, que podem contaminar o polímero e limitar as aplicações deste material devido à presença destas substâncias nocivas à saúde. A utilização em embalagens para produtos alimentícios ou produtos destinados ao setor médico ficam inviabilizadas nos casos de contaminação [20].

Nesta última rota de polimerização do PLA comentada, o lactídeo pode apresentar três diferentes configurações, como mostra a Figura 3.3.

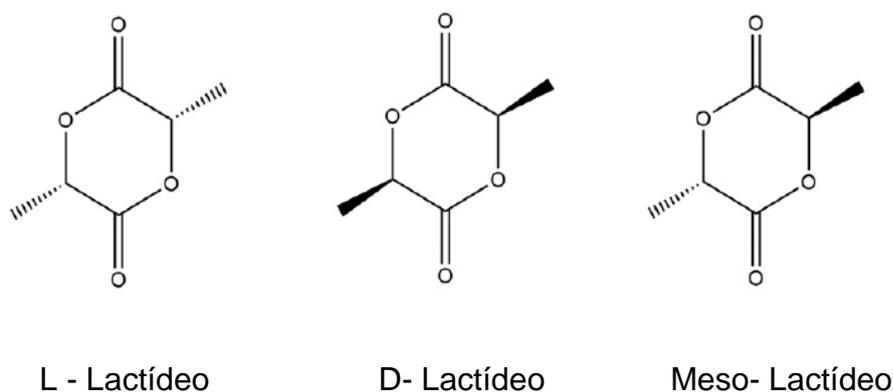


Figura 3.3: Possíveis configurações do lactídeo [2].

Dependendo das proporções entre os lactídeos utilizados na polimerização do PLA, diferentes estruturas do polímero são formadas.

Cadeias com conFiguração isotática podem se cristalizar e formar um arranjo ordenado e periódico. Ao passo que as conFigurações sindiotática e atática resultam em uma estrutura amorfa. Portanto, quanto maior a pureza estereoquímica na mistura de lactídeos, maior a estereoregularidade do PLA produzido e, assim, também é mais elevado o potencial de cristalização do material [2]. Cadeias formadas a partir das conFigurações L- lactídeo ou D- lactídeo, com elevada pureza, geram polímeros semicristalinos, enquanto a estrutura formada a partir do meso-lactídeo é amorfa. Devido a diferentes temperaturas de ebulição, uma mistura de lactídeos pode ser purificada por destilação fracionada [2].

Embora baixa pureza estereoquímica seja indesejável para a obtenção de polímeros com elevado grau de cristalinidade, existem algumas vantagens nesta situação. O PLA é um polímero altamente sensível à degradação hidrolítica e sua temperatura de início de degradação está em torno de 200°C [3]. Por outro lado, a temperatura de fusão do polímero altamente cristalino é aproximadamente 180°C. Portanto, como o processamento deste material ocorre no estado fundido, o intervalo de temperaturas para processamento é muito estreito, uma vez que se deseja evitar a degradação do material. Assim, a presença de pequenas quantidades do meso-lactídeo ou impurezas estereoquímicas, que introduz a presença de defeitos nos cristais poliméricos, facilita o processamento do PLA [2], pois cristais menos perfeitos possuem temperaturas de fusão cristalina (T_m) mais baixas e, conseqüentemente, o intervalo de temperaturas para processamento se torna maior.

3.1.2 Propriedades

O PLA é polímero termoplástico com temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 60°C e, no caso dos semicristalinos, temperatura de fusão cristalina (T_m) na faixa de 170 a 180°C [21]. A temperatura de cristalização (T_c), na qual se obtém a máxima taxa de cristalização, ocorre tipicamente entre 110 e 130°C. A cinética de cristalização é caracterizada por baixa velocidade de cristalização, que é diretamente proporcional à pureza estereoquímica dos

monômeros. A cristalização do PLA pode ser obtida por meio do tratamento de recozimento, resfriamento lento ou induzida por deformação [3].

Na forma amorfa, as propriedades termomecânicas são um fator limitante na utilização do PLA para diversas aplicações, uma vez que o polímero amolece, sob uso contínuo, em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea (T_g), aproximadamente 60°C [22].

O PLA é classificado como um polímero biodegradável, pois o seu tempo de degradação varia de 6 meses a 2 anos, em condições ambientais específicas, dependendo de fatores como massa molar, cristalinidade, geometria da peça. Mecanicamente, se destaca por apresentar propriedades atrativas quando comparadas com os “commodities”, como o Polietileno de alta densidade (PEAD), Polietileno de baixa densidade (PEBD), Polipropileno (PP) ou até mesmo com o Poli (Tereftalato de etileno) (PET), que é um termoplástico de engenharia [23]. As propriedades mecânicas variam de acordo com o grau de cristalinidade e composição química do polímero. Possui alta rigidez, módulo de Young em torno de 3 GPa, e resistência à tração entre 50 e 70 MPa. Entretanto é um polímero frágil, com baixas tenacidade à fratura e resistência ao impacto, limitando as suas aplicações [23]. A Tabela 3.1 mostra propriedades mecânicas do PLA e outros termoplásticos, para efeito comparativo.

Tabela 3.1: Resistência à tração e módulo de Young de polímeros termoplásticos.

Polímero	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Referência
Polietileno de baixa densidade	8,3 – 31,4	0,2 – 0,3	[24]
Polietileno de alta densidade	22,1 – 31,0	1,1	[24]
Polipropileno	25 - 34	1,0 – 1,6	[24]
Poli (etileno tereftálico)	52,9 – 71,5	2,8 – 4,1	[24]
Poliamida 66	80	3	[24]
Poli (ácido láctico)	50 - 70	3	[23]

Além disso, o PLA apresenta biocompatibilidade, uma vez que os fragmentos de cadeia originados na degradação do material são metabolicamente não nocivos ou inócuos [25]. Esta característica o torna adequado para aplicações biomédicas, setor no qual o polímero está intensamente inserido.

3.1.3 Degradação

A degradação do PLA ocorre principalmente pelo mecanismo de hidrólise das ligações ésteres presentes nas cadeias do polímero, na presença de umidade no meio. A taxa de degradação é dependente da massa molar e cristalinidade do material, das dimensões da peça e das condições ambientais, principalmente temperatura, umidade e pH do meio. Em condições ácidas ou alcalinas, as reações de degradação são catalisadas, aumentando a taxa com que ocorrem [26]. As Figuras 3.4 e 3.5 mostram os mecanismos de reações de degradação em meio alcalino e ácido, respectivamente.

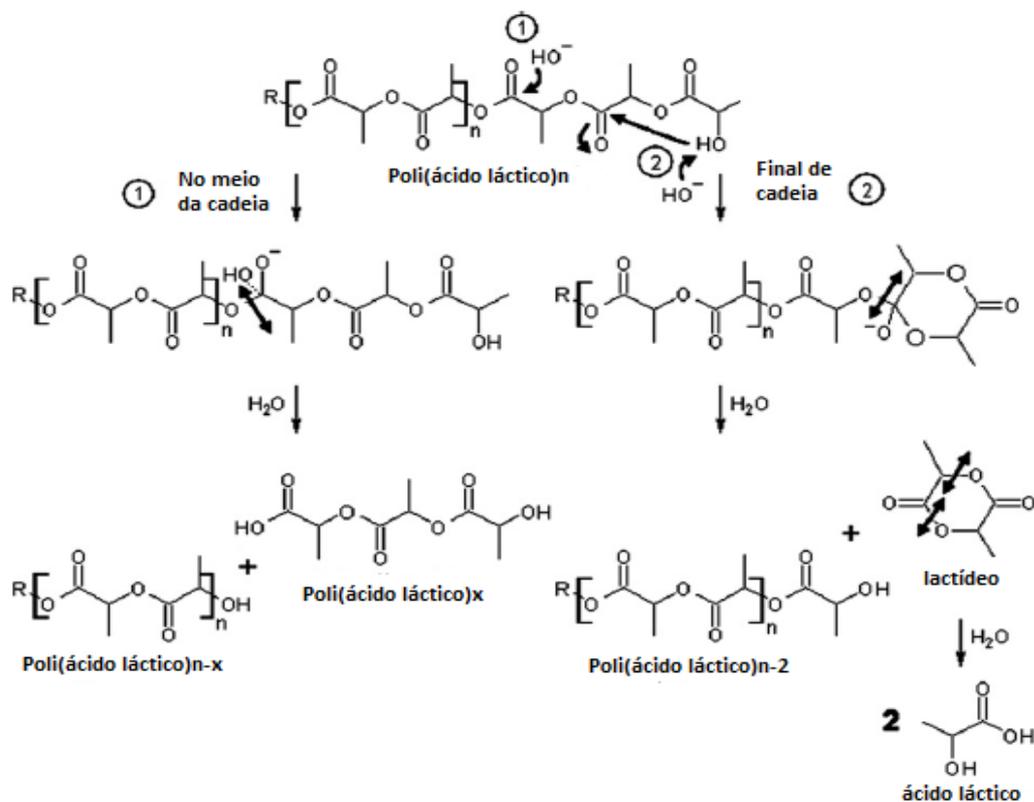


Figura 3.4: Hidrólise do PLA em meio alcalino. Adaptado [26].

Em meio alcalino, a degradação nos finais de cadeia ocorre por transesterificação intramolecular. O ataque eletrofílico ocorre na hidroxila do segundo carbono levando à formação do anel. Em seguida, ocorre a quebra das cadeias por hidrólise e a liberação do lactídeo. O lactídeo, por sua vez, pode ser hidrolisado resultando em duas moléculas de ácido láctico. O ataque também pode ocorrer aleatoriamente ao longo das cadeias nos carbonos das ligações ésteres, causando a hidrólise e a redução de massa molar [26].

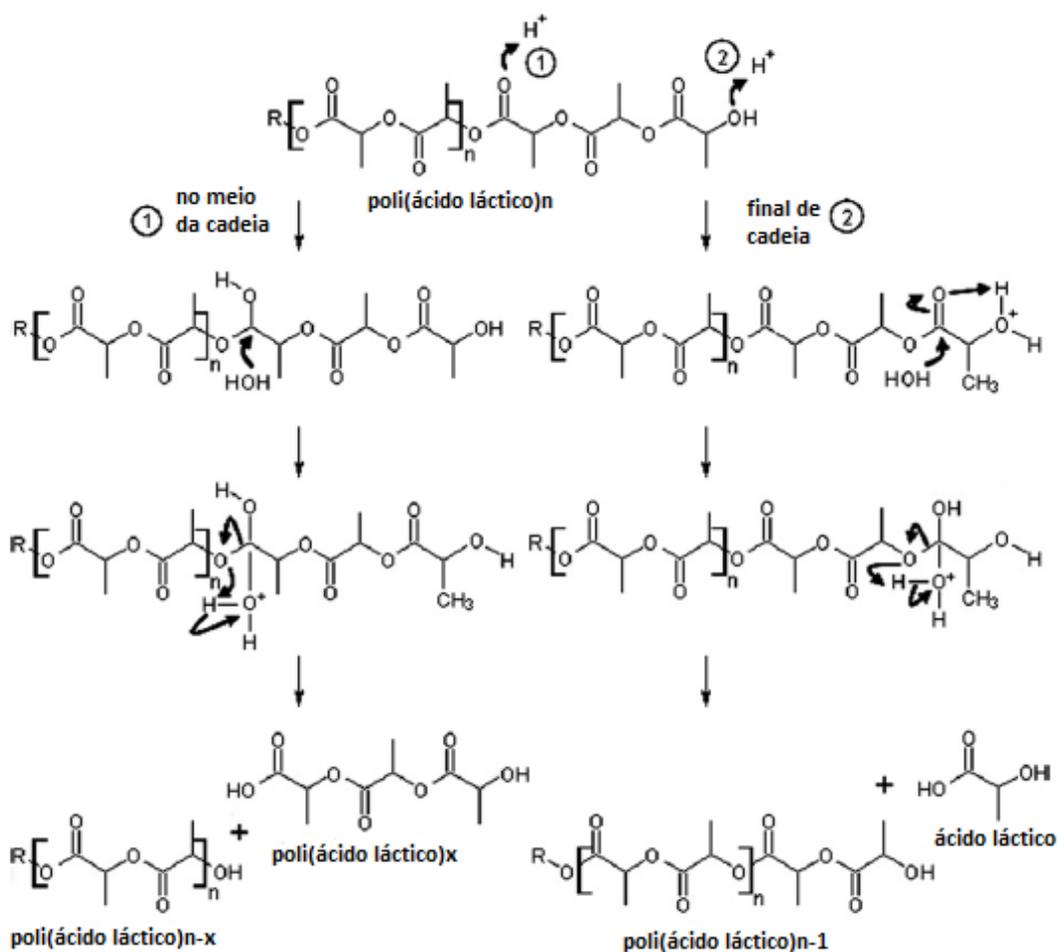


Figura 3.5: Hidrólise do PLA em meio ácido. Adaptado [26].

Em condições ácidas, a protonação das hidroxilas presentes nos finais de cadeia do PLA resultam em formação de ligações de hidrogênio. A hidrólise das ligações ésteres levam à liberação de moléculas de ácido láctico e redução do grau de polimerização das cadeias. A hidrólise catalisada pelo meio ácido também pode ocorrer ao longo das cadeias, gerando diferentes fragmentos de

menores massas molares. As reações de degradação do PLA são autocatalíticas, pois geram novos grupos ácidos que aumenta ainda mais a taxa das reações [26].

3.2 Fibras Vegetais

Em países com enorme capacidade de produção agrícola como o Brasil, anualmente, milhares de toneladas de fibras vegetais são produzidas por estas atividades. Esta elevada oferta de matérias primas naturais não tem sido aproveitada adequadamente, sendo descartadas em aterros sanitários, o que contribui para o acúmulo de rejeitos sólidos nestes locais, ou comercializadas tanto na forma bruta como em produtos de baixo valor agregado, resultando em baixo retorno aos agricultores. Outra abordagem tem sido considerada para estas fibras vegetais na área de engenharia de materiais, consideradas como excelente oportunidade para o desenvolvimento de novos materiais [10].

As fibras vegetais possuem relativamente baixo custo e baixa densidade quando comparadas às fibras sintéticas (fibras de carbono, fibras de vidro), e são fontes de matérias primas naturais e renováveis com grande disponibilidade [11]. Além disso, outros aspectos tornam as fibras vegetais altamente atrativas do ponto de vista tecnológico, se comparadas às propriedades mecânicas de polímeros termoplásticos, algumas possuem módulos elásticos e resistências sob tração e flexão mais elevados, por isso podem ser utilizadas como reforço [14]. As propriedades mecânicas específicas (relação entre a propriedade e a densidade) são interessantes, em alguns casos as fibras vegetais apresentam valores comparáveis às fibras de vidro. A incorporação de fibras introduz mecanismos de dissipação de energia, como quebra e arrancamento dos reforços, podendo em alguns casos, principalmente em matrizes com comportamento mecânico frágil, elevar a energia de propagação de trincas e, conseqüentemente, aumentar a tenacidade à fratura e resistência ao impacto dos polímeros. Portanto, mostram

potencial para a produção de compósitos com o intuito de se atingir desempenho mecânico superior.

A Tabela 3.2 mostra propriedades mecânicas e densidades de algumas fibras vegetais que podem ser utilizadas como reforço mecânico em matrizes de polímeros termoplásticos.

Tabela 3.2: Propriedades mecânicas e densidades de algumas fibras vegetais e da fibra sintética de vidro [14].

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Deformação na ruptura (%)	Resistência à tração Específica (MPa.cm ³ /g)	Módulo de Young Específico (GPa.cm ³ /g)
Sisal	1,3 – 1,5	2,0 – 2,5	362 - 610	6,7 - 20
Coco	1,20	15 - 30	110 - 180	3,3 - 5
Juta	1,3 – 1,5	1,5 – 1,8	300 - 610	7,1 - 39
Rami	1,5	2 – 3,8	270 - 620	29 - 85
Linho	1,5	1,2 - 3	230 - 1220	18 - 53
Vidro	2,5	2,5	800 - 1400	29

Outros aspectos interessantes relacionados à substituição de fibras sintéticas por fibras naturais são econômicos, as fibras naturais são menos abrasivas e, portanto, provocam menor desgaste nos equipamentos de processamento dos compósitos [13]. As fibras sintéticas demandam alto consumo de energia elétrica para fabricação, enquanto as fibras vegetais são produtos com baixa valor agregado ou subprodutos do setor agroindustrial, com poucas alternativas de reaproveitamento. Assim, a incorporação de fibras vegetais em matrizes poliméricas é vantajosa do ponto de vista de redução do consumo energético, como também é uma forma de redução dos custos de materiais e de ampliação das possibilidades de geração de renda para os agricultores.

Embora existam diversos benefícios com a produção de compósitos de matriz polimérica utilizando fibras naturais, algumas limitações são encontradas na incorporação destes materiais como reforço mecânico. A alta hidrofiliabilidade resulta em elevada absorção de umidade, que é indesejável principalmente

quando se utiliza matrizes poliméricas sensíveis à degradação hidrolítica, como o PLA. Em matrizes com carácter hidrofóbico, em geral a interação não é satisfatória, resultando em falta de adesão na interface polímero-reforço [14,15]. Outro ponto negativo é a alta variabilidade de composição química e propriedades das fibras de vegetais dependentes das condições climáticas, período de colheita, características de solo do cultivo e idade da planta [27].

Outro ponto importante que muitas vezes é um fator limitante para que um tipo de fibra seja adequado como reforço de uma matriz polimérica é a máxima temperatura sem a ocorrência de degradação térmica significativa nas fibras, que comprometeriam as propriedades mecânicas do compósito. Obrigatoriamente este valor deve ser superior à temperatura de plastificação do polímero ou à temperatura de processamento do compósito [14]. Por fim, a tendência de formar aglomerados durante o processamento é uma dificuldade técnica para a produção dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, intensificada conforme se aumenta a fração de reforços.

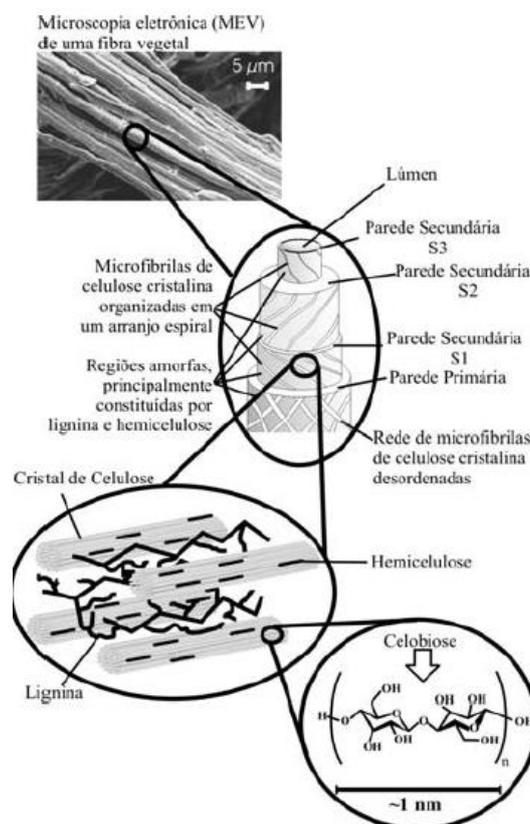


Figura 3.6: Estrutura de uma fibra vegetal. Adaptado [10].

Os principais constituintes químicos das fibras vegetais são a celulose, a lignina e a hemicelulose [15]. Em proporções menores estão presentes ácidos graxos, açúcares, amido, pectina, componentes inorgânicos, entre outros.

Como pode se observar na Figura 3.6, as fibras vegetais são formadas por feixes de unidades microscópicas conhecidas como células da fibra envoltos por lignina e hemicelulose. As células das fibras, por sua vez, apresentam uma estrutura complexa em camadas composta por uma parede primária fina, em torno da qual é formada a parede secundária, que é constituída por três camadas: S1, S2 e S3. A camada S2 é preponderante na determinação das propriedades mecânicas da fibra e consiste em um conjunto de fibrilas de celulose helicoidalmente dispostas ao longo do eixo da célula da fibra, interconectadas por regiões amorfas de lignina e celulose [10].

Esta estrutura descrita anteriormente é considerada por alguns autores como um compósito de ocorrência natural, no qual as fibrilas são a fase dispersa em uma fase contínua de lignina e hemicelulose (matriz).

Alguns parâmetros estruturais apresentam correlação com as propriedades mecânicas das fibras vegetais. O diâmetro das fibras é inversamente proporcional às propriedades mecânicas como, por exemplo, módulo elástico e resistência à tração, isto se deve à menor probabilidade de ocorrência de defeitos amplificadores de tensão e aumento do raio de curvatura com a redução da seção transversal das fibras. Além disso, a celulose, que é o componente capaz de formar um arranjo tridimensional ordenado cristalino, tem efeito positivo sobre as propriedades mecânicas das fibras. Portanto, o teor de celulose na conformação cristalina é diretamente proporcional às propriedades mecânicas destes materiais [28]. Por fim, na camada S2 da parede secundária da fibra, o ângulo formado entre as fibrilas e o eixo da célula da fibra é denominado ângulo microfibrilar (A_m). Quanto menor o valor deste ângulo, maiores os valores de resistências à tração e flexão, assim como a rigidez na direção longitudinal da fibra também é superior. Por outro lado, quanto maior o valor de A_m maior a flexibilidade e alongamento das fibras [29].

3.2.2 Fibras de Sisal

O sisal é uma planta monocotiledônea cujas fibras são duras e grossas, com nervuras paralelamente dispostas, de coloração creme ou amarelo pálido, e comprimento da ordem de 1 a 1,5 metro (Figura 3.7). A produção de fibras de sisal representam em torno de 70% da produção mundial de fibras denominadas duras [30]. O Brasil é o maior produtor e exportador, sendo o cultivo concentrado no nordeste brasileiro, na região do semiárido. Em 2011, a produção nacional foi de aproximadamente 111 mil toneladas, gerando uma receita de R\$ 48 milhões e sendo o estado da Bahia (BA) responsável por 95,8% deste total [31]. Outros estados como a Paraíba (PB), Ceará (CE) e Rio Grande do Norte (RN) também tiveram participação, embora pequena.



Figura 3.7: Planta de sisal (*Agave Sisalana*) [30].

A cultura de sisal ocorre em regiões onde as condições climáticas são pouco propícias ou desfavoráveis para a prática da agricultura, e, portanto, existem poucas alternativas de outras culturas que apresentariam resultados satisfatórios. Assim, o cultivo do sisal é de grande importância socioeconômica, uma vez que se baseia principalmente em pequenas propriedades e agricultura familiar, sendo uma importante fonte de renda e atuando como um mecanismo de subsistência e fixação de famílias no semiárido [32].

Os principais produtos que utilizam as fibras de sisal são tapetes, fios, cabos e cordas, sendo que grande parte da produção é destinada à

exportação. A planta, por sua vez, é utilizada na alimentação de bovinos e a exploração do sisal atua também como atividade de apoio ao setor pecuarista [32].

Embora existam diversas aplicações para as fibras de sisal, a cadeia produtiva do sisal sofre com as condições impostas pelo mercado internacional, o que gera dificuldades como a baixa rentabilidade para os produtores, oscilações nos preços e demanda, o que torna a produção instável, ocorrendo muitas vezes o abandono das lavouras [30]. Em 2003, a produção brasileira de sisal chegou 140 mil toneladas, entretanto, a partir deste ano, houve redução na quantidade produzida como consequência das quedas na demanda e preço das fibras do mercado estrangeiro. Em 2012, a produção brasileira atingiu o menor valor de sua história, aproximadamente 70 mil toneladas [33]. Apesar de indícios de melhora na situação nos anos seguintes, em relatório divulgado pela companhia nacional de abastecimento (Conab) em Agosto de 2017, a produção e as exportações brasileiras de fibras de sisal apresentaram queda nos dois anos anteriores, se aproximando dos resultados históricos mínimos [34].

A incorporação de fibras de sisal em matrizes poliméricas para a produção de compósitos é uma alternativa interessante para ampliar as aplicações destas matérias primas e amenizar a dependência em relação aos consumidores estrangeiros que a cadeia do sisal está submetida. Além disso, pode ser uma forma de comércio destes materiais com maior valor agregado, uma vez que os preços de algumas resinas poliméricas, como é o caso do PLA, são, ao menos, uma ordem de grandeza superior aos das fibras vegetais [15].

Mecanicamente, as fibras de sisal apresentam excelente desempenho, com elevadas rigidez e resistência à tração. De acordo com a literatura, o módulo de Young varia entre 9 e 28 GPa, e resistência à tração entre 507 – 855 MPa [14]. Portanto, possuem excelente potencial para reforço mecânico em materiais poliméricos e se mostram viáveis para a aplicação comentada.

A Tabela 3.3 mostra composições químicas típicas de fibras de sisal, apresentadas na literatura. Estão apresentados intervalos de variação, em

percentual mássico, dos teores dos principais constituintes encontrados nas fibras analisadas.

Tabela 3.3: Composições químicas típicas de fibras de sisal [35].

Componente	% em massa
Celulose	67 - 78
Hemicelulose	10 - 14
Lignina	8 - 11
Pectina	10
Extrativos solúveis em água	1,3
Cinzas	2

3.3 Compósitos

Compósitos são materiais multifásicos, isto é, formado por, no mínimo, duas fases, gerados a partir da combinação de materiais que diferem química ou fisicamente, com o objetivo de atingir propriedades de interesse que não seriam possíveis com os componentes individualmente [36,37]. A estrutura de compósitos é formada por uma ou mais fases descontínuas, definidas como reforços e/ou cargas, dispersas em uma matriz, fase contínua. A fase descontínua pode apresentar diversos formatos geométricos: fibras, partículas, flocos, etc [36].

Os materiais compósitos são excelentes quando se busca ampliar as possibilidades de escolha de materiais para um projeto, as suas propriedades podem ser ajustadas por meio de apropriada escolha de componentes, suas proporções, distribuições e morfologias, assim como as características da interface entre as fases [37]. Além de reforço mecânico, compósitos são produzidos visando ajuste de diversas outras propriedades: elétricas, magnéticas, acústicas, óticas, entre outras.

Quando se busca maior desempenho mecânico, os reforços fibrosos com elevadas razões de aspecto (l / d) entre comprimento (l) e o diâmetro (d) são preferíveis, pois esta geometria é a que os materiais geralmente

apresentam maior resistência e rigidez [36]. Estas características aliadas à baixa densidade são desejáveis para os agentes de reforço utilizados em compósitos.

A Figura 3.8 esquematiza os efeitos dos principais fatores que afetam a resistência de termoplásticos reforçados com fibras. Fibras mais longas tem efeito positivo sobre a resistência dos compósitos. Orientação dos reforços em relação à direção de aplicação da carga e maiores concentrações das fibras deslocam a curva verticalmente para cima, em direção maiores valores da propriedade mecânica. A adesão, por sua vez, desloca a curva horizontalmente para a esquerda, assim, uma mesma resistência é atingida com menores comprimentos de fibras conforme a adesão interfacial fibra-polímero é aumentada. As características de interface, como tensões interfaciais e afinidade química, entre polímero-reforço, portanto, tem enorme importância para se atingir desempenho mecânico satisfatório em compósitos reforçados com fibras.

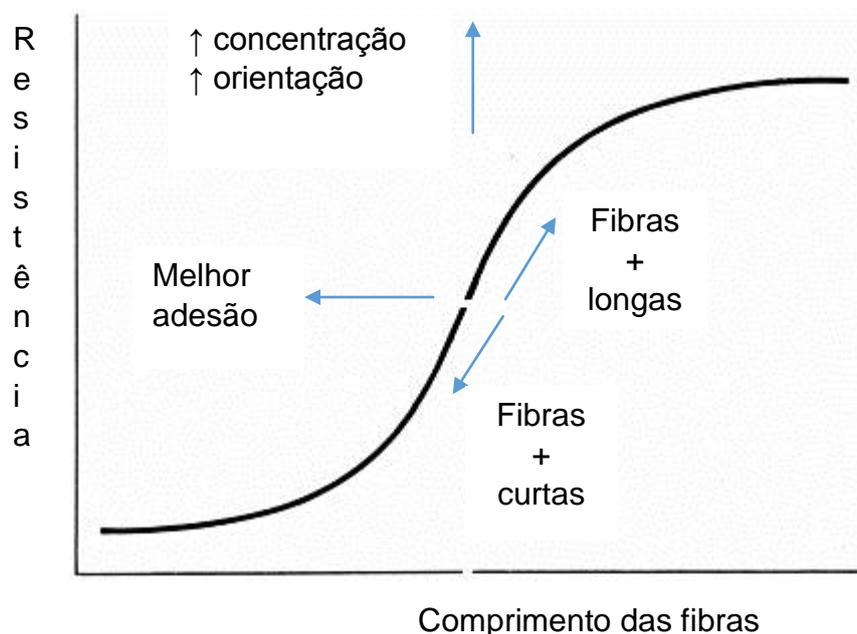


Figura 3.8: Principais parâmetros que interferem na resistência de compósitos.

3.4 Micromecânica de Compósitos

3.4.1 Mecanismo de Transferência de Tensões em Compósitos

Para que um material seja utilizado como agente de reforço em uma matriz, ele deve obrigatoriamente possuir propriedades mecânicas superiores às da matriz, seja módulo elástico, resistência à tração, resistência à flexão ou quaisquer outras de interesse.

Considerando o caso em que fibras com comportamento mecânico frágil e alto módulo elástico são incorporadas em uma matriz com menor rigidez e capacidade de se deformar plasticamente. A Figura 3.9 (a) ilustra esta situação na ausência de tensões externas, são mostradas linhas verticais imaginárias contínuas através da interface fibra-matriz. Na Figura 3.9 (b) o compósito está submetido à sollicitação uniaxial por tração.

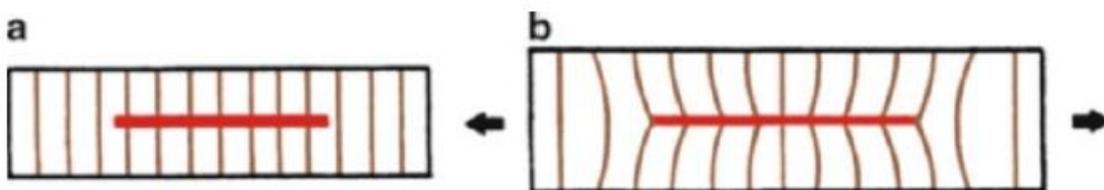


Figura 3.9: fibra elástica de maior módulo em uma matriz plástica de menor módulo. (a) Ausência de tensões. (b) Sollicitação uniaxial por tração [36].

Supondo de que a adesão interfacial é perfeita, os deslocamentos de fibra e matriz são diferentes, devido a diferentes módulos elásticos dos materiais, isso faz com que tensões de cisalhamento apareçam na interface entre polímero e reforço. Assim as linhas verticais do estado na ausência de tensões se tornam destorcidas e é exatamente esta deformação por cisalhamento que é o mecanismo responsável pela transferência de tensões da matriz para o reforço [36].

Existem diferentes situações de reforço mecânico dependendo do comportamento mecânico da matriz. No caso de matrizes de polímeros termoplásticos, considera-se que deformações elásticas e plásticas precedam

a fratura destes materiais, enquanto as fibras têm comportamento elástico até a fratura.

A partir da discussão apresentada sobre o mecanismo de transferência de tensões por cisalhamento, é intuitivo o fato de que as matrizes termoplásticas devam apresentar suficiente resistência ao cisalhamento para que não ocorra o escoamento do polímero nas regiões entorno dos reforços, limitando a transferência de tensões. A tensão de tração começa a ser transferida da matriz para as fibras a partir das extremidades dos reforços. No caso de fibras contínuas, a tensão ao longo do comprimento é uniforme, podendo atingir o limite superior de resistência à tração, exceto nas regiões das extremidades, nas quais as tensões verificadas são inferiores e não atingem o máximo potencial de transferência de tensões para os reforços. No caso das fibras curtas existe um comprimento crítico (l_c) ou razão de aspecto crítica $(l/d)_c$ na qual se pode atingir a tensão de ruptura na região central na fibra quando o compósito é solicitado mecanicamente. À medida que a razão de aspecto das fibras aumenta, um maior comprimento no centro dos reforços pode atingir a tensão verificada em fibras contínuas [36]. A Figura 3.10 ilustra as distribuições de tensões de tração nas fibras e tensões de cisalhamento na interface polímero-reforço para diversas razões de aspecto das fibras curtas.

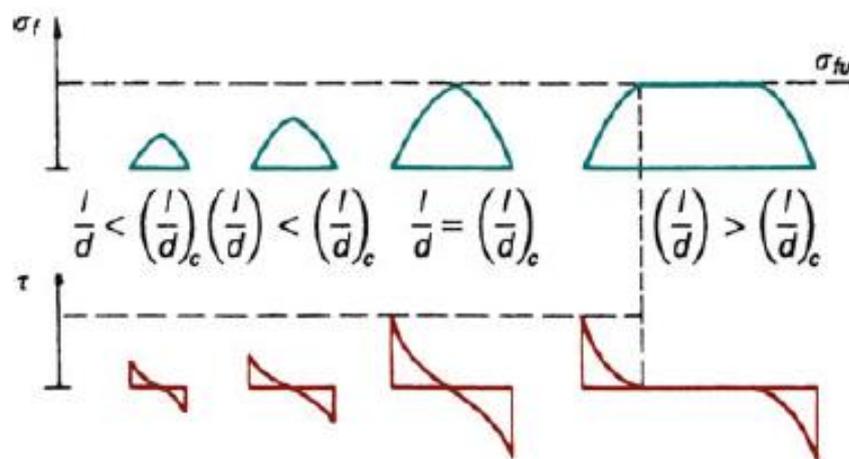


Figura 3.10: Distribuições de tensões de tração (σ_{fu}) nas fibras e tensões de cisalhamento (τ) na interface, para diversas razões de aspecto dos reforços [36].

A razão de aspecto crítica $(l/d)_c$ pode ser determinada a partir da equação de Kelly-Tyson (Equação 3.1), que é apresentada a seguir:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau} \quad (3.1)$$

Onde:

σ_{fu} é a tensão de ruptura das fibras;

τ é o menor valor entre a resistência ao cisalhamento da matriz e a resistência ao cisalhamento da interface [36].

Para razões de aspecto inferiores à crítica, a matriz escoou em torno da fibra e não é possível atingir a máxima transferência de tensão para os reforços, que se trata da resistência à tração das fibras (σ_{fu}), e a tensão na região central dos reforços é dada pela seguinte expressão:

$$\sigma_f = 2\tau \frac{l}{d} < \sigma_{fu} \quad (3.2)$$

3.3.2 Modelos de Previsão de Propriedades Mecânicas de Compósitos

Diversos modelos teóricos foram desenvolvidos para estimar propriedades mecânicas de compósitos antes de produzi-los, a partir das propriedades de cada um dos componentes individualmente, da proporção entre eles e do arranjo geométrico da estrutura. Posteriormente, após o processamento é possível avaliar quais modelos são adequados para a estimativa das propriedades dos compósitos processados.

Condições ideais são consideradas nos cálculos teóricos de propriedades mecânicas de compósitos e, portanto, o desempenho mecânico dos materiais preparados experimentalmente estará tão próximo ao estimado em teoria quanto as condições reais se aproximarem das condições ideais. As hipóteses consideradas são:

- 1 - A adesão entre matriz e reforço na interface, região na qual ocorre a transferência de tensões, é considerada perfeita.
- 2 - Não é considerada a presença de defeitos tais como trincas, vazios, impurezas, nos componentes do compósito.
- 3 - Considera-se também que os agentes de reforço estão dispersos e homoganeamente distribuídos ao longo da matriz.
- 4 - Os reforços estão orientados em uma direção preferencial [36,37].

3.3.3 Módulo Elástico de Compósitos Reforçados com Fibras Curtas

Halpin-Tsai desenvolveu um modelo para estimar o módulo elástico de compósitos reforçados com fibras curtas. São estabelecidas expressões matemáticas para determinação de valores de referência que atuam como limites ideais para esta propriedade mecânica (Equação 3.3). O limite superior é dado pelo módulo elástico E_{cl} , calculado considerando um arranjo em que todas as fibras curtas estão alinhadas e orientadas longitudinalmente em relação à direção de aplicação de tensão. O limite inferior, por sua vez, consiste no cálculo da propriedade considerando que todos os reforços estão orientados transversalmente à aplicação de carga. Este módulo é denominado E_{ct} [36]. Uma vez que, na realidade, as fibras não estão perfeitamente paralelas e, portanto, não estão orientadas em uma única direção, o módulo elástico na prática deve estar contido neste intervalo entre os valores limites.

$$E_c = \left(\frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \right) E_m \quad (3.3)$$

Onde:

E_c é o módulo elástico do compósito

E_m é o módulo elástico da matriz;

ϕ_f é a fração volumétrica do reforço presente no compósito;

η é diretamente proporcional à relação entre os módulos elásticos do reforço e da matriz. Quanto maior o módulo elástico das fibras, maior será o valor de η , e por consequência, maior será o valor do módulo elástico do compósito; η é determinado pela equação 3.4 [36].

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1\right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} + \xi\right)} \quad (3.4)$$

A equação 3.3 é a expressão geral para o cálculo do módulo elástico de compósitos reforçados com fibras curtas. O parâmetro ξ está relacionado à características de interface, que depende da geometria e distribuição dos reforços, e seu valor depende da direção em que o módulo elástico será determinado, levando em consideração a orientação das fibras em relação à direção de aplicação da carga. Para calcular E_{cl} (valor máximo para o módulo elástico com fibras descontínuas e orientadas paralelamente ao sentido de aplicação de carga) ou módulo elástico longitudinal, ξ é igual a $2(l_f/d_f)$, sendo l_f o comprimento e d_f o diâmetro dos reforços fibrosos. O limite inferior, E_{ct} , ou módulo transversal (fibras curtas orientadas transversalmente a aplicação da carga), deve ser calculado pelas mesmas equações, mas, neste caso, ξ tem valor igual a 2 [36].

O termo E_c assume a denotação E_{cl} ou E_{ct} com os respectivos valores de ξ , conforme são calculados os módulos elásticos longitudinal e transversal.

3.3.4 Resistência à Tração de Compósitos Reforçados com Fibras Curtas

Reforços fibrosos são adicionados para aumentar a resistência à tração das matrizes. Entretanto, para baixas frações volumétricas, as fibras não têm efeito de reforço e atuam como amplificadores de tensão, regiões a partir das quais se iniciam fissuras e trincas. A matriz, por sua vez, é a responsável por suportar as solicitações mecânicas. Portanto, a inserção das fibras resulta em

resistência à tração do compósito inferior à resistência da matriz (σ_m). Nesta região, a resistência dos compósitos (σ_c) diminui linearmente com o aumento da fração volumétrica de fibras, como consequência também da redução da fração de matriz. Existe uma fração volumétrica (f') na qual se atinge a mínima resistência do compósito. A partir desta composição, para maiores frações volumétricas de fibras, a resistência à tração dos compósitos (σ_c) aumenta linearmente. Entretanto, somente a partir de uma fração volumétrica crítica (f'') é que se obtém ganho de resistência e, de fato, as fibras atuam como agentes de reforço [38]. A Figura 3.11 esquematiza a influência da fração volumétrica de fibras na resistência à tração de compósitos.

A fração volumétrica crítica é dada pela seguinte equação:

$$f'' = \frac{\sigma_m - \sigma_{m'}}{\sigma_{fu} - \sigma_{m'}} \quad (3.5)$$

Onde:

σ_m é a resistência à tração da matriz;

$\sigma_{m'}$ é a tensão, em tração, na matriz na máxima deformação das fibras;

σ_{fu} é a resistência à tração das fibras [38].

Quando as fibras apresentam módulo elástico muito superior ao da matriz e, portanto, $\sigma_{m'} \ll \sigma_{fu}$, então a fração volumétrica crítica pode ser aproximada pela equação 3.6:

$$f'' \approx \frac{\sigma_m}{\sigma_{fu}} \quad (3.6)$$

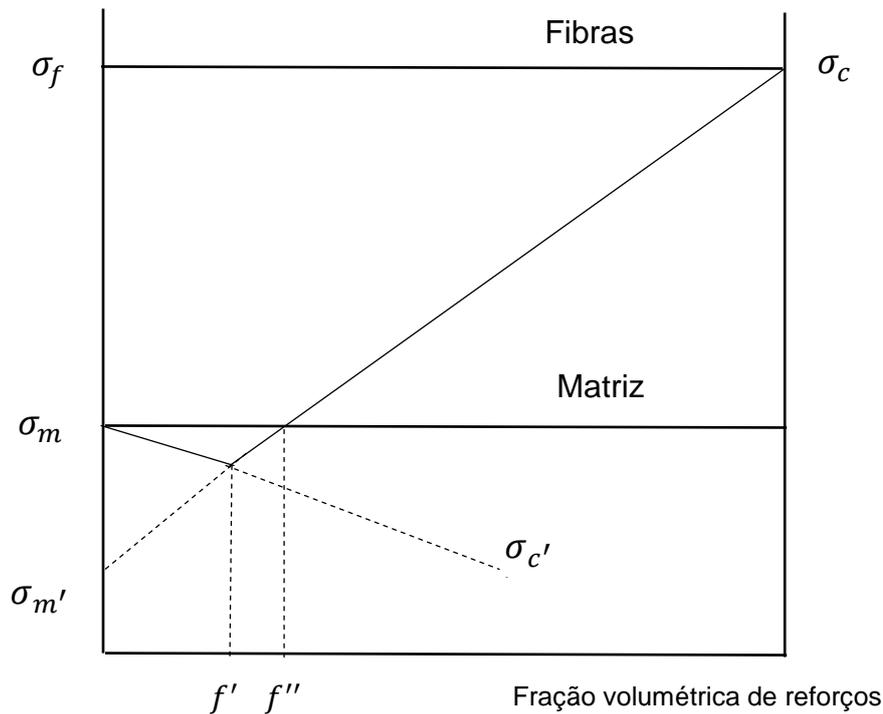


Figura 3.11: Influência da fração volumétrica de reforços na resistência à tração de compósitos (σ_c). Adaptado [38].

A resistência à tração (σ_c) de um compósito reforçado com fibras curtas pode ser determinado pela equação 3.7, que consiste em um somatório da contribuição de cada componente para a resistência à tração, ponderado pelas respectivas frações volumétricas presentes no compósito. Existe um fator de correção para a contribuição das fibras dependente da relação entre o comprimento dos reforços e o comprimento crítico, que é influenciado pela adesão interfacial entre as fases do compósito. A contribuição da matriz frequentemente não é a resistência à tração, uma vez que as fibras, geralmente, apresentam deformação na ruptura inferior à da matriz e, assim, a contribuição se restringe a um valor $\sigma_{m'}$, correspondente à tensão da matriz na deformação de ruptura das fibras.

$$\sigma_c = \sigma_{fu} \phi_f \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) k + \sigma_{m'} (1 - \phi_f) \quad (3.7)$$

Onde:

σ_{fu} é o valor da resistência à tração das fibras;

l_f é o comprimento médio dos reforços presentes no compósito;

ϕ_f é a fração volumétrica das fibras no compósito;

$\sigma_{m'}$ é a tensão em tração da matriz para o máximo alongamento da fibra.

Pode ser melhor compreendido graficamente, como mostra a Figura 3.12;

l_c é o comprimento crítico das fibras [36].

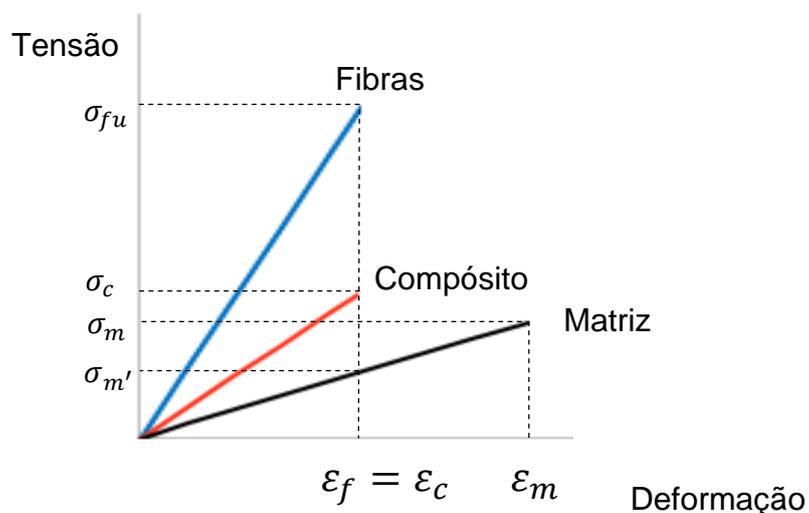


Figura 3.12: Comportamento mecânico da matriz, fibras e compósito.

O parâmetro k da equação varia conforme a disposição espacial das fibras curtas:

$k=1$, para fibras alinhadas paralelamente à direção da aplicação de carga;

$k = 1/3$, distribuição aleatória em um só plano das fibras;

$k= 1/6$, fibras distribuídas aleatoriamente nas três dimensões espaciais.

A partir da teoria de previsão de propriedades mecânicas em compósitos, percebe-se que a adesão interfacial entre a matriz e as fibras é essencial para a transferência de tensões e, conseqüentemente, para o aumento de desempenho mecânico com a adição dos reforços. Sabe-se que a teoria considera a condição ideal que a adesão entre a matriz e os reforços é perfeita. Entretanto, no caso de matrizes poliméricas reforçadas com fibras

naturais, é frequente a incompatibilidade química entre as fibras hidrofílicas e com a presença de hidroxilas na superfície e os polímeros com menores hidrofiliçidade e polaridade, resultando em pouca molhabilidade dos reforços por parte da matriz e adesão interfacial insuficiente.

Existem diversas alternativas para a melhoria da adesão interfacial neste tipo de compósitos. Como exemplo, tratamentos alcalinos nas superfícies das fibras para retirada de lignina, hemicelulose e pectina, tornando a superfície mais rugosa ou tratamentos das fibras com agentes silanos que atuam como agentes de acoplagem entre reforços e matriz. Outra possibilidade é a adição de um terceiro componente no compósito que atua na interface entre a matriz e os reforços, reduzindo a tensão interfacial e promovendo algum dos mecanismos de interação que geram adesão entre os constituintes. Neste caso, as substâncias são denominadas agentes compatibilizantes.

Dentre os possíveis agentes compatibilizantes para um compósito de matriz polimérica com fibras naturais, o uso do mesmo polímero utilizado como matriz quimicamente modificado, por extrusão reativa, através da enxertia de grupos funcionais reativos com as hidroxilas presentes na superfície das fibras consiste em uma alternativa efetiva para aumentar as interações químicas e/ou físicas entre matriz e reforços, além de ser uma rota com elevada produtividade e, portanto, viável para a produção em larga escala.

3.5 Extrusão Reativa

O processamento reativo consiste em um procedimento em que reações químicas são conduzidas para conferir características físicas ou químicas específicas e realizadas simultaneamente à conformação de polímeros. A grande vantagem do processamento reativo é a possibilidade de produção de uma enorme gama de materiais a partir do ajuste de suas propriedades. As reações acontecem no estado fundido e são realizadas em misturadores contínuos ou descontínuos. Ambos são bastante interessantes para estudos

laboratoriais, enquanto para a produção em escala industrial, os primeiros são preferíveis [39].

A extrusão reativa é o principal processamento reativo utilizado para materiais poliméricos. As funções básicas da extrusora são plastificar, bombear e misturar os polímeros processados. As principais reações que são conduzidas em extrusoras são: polimerização ou copolimerização a partir de monômeros ou pré-polímeros (compostos orgânicos de baixa massa molar), copolimerização a partir de polímeros, modificação química por enxertia de ramificações ou funcionalização, aumento de massa molar através de acoplagem de cadeias e redução de massa molar por degradação controlada [40].

A vasta utilização da extrusão reativa se deve a algumas vantagens que tornam a técnica economicamente atrativa e, portanto, viável industrialmente:

- Alta produtividade;
- Processo contínuo com vazão constante;
- Facilidade na alimentação;
- Possibilidade de adição de reagentes ao longo da extrusora;
- Possibilidade de eliminação de subprodutos voláteis e componentes não reagidos;
- Excelente capacidade dispersiva e distributiva;
- Capacidade de ajuste das condições de mistura por meio do projeto da rosca visando otimizar a cinética das reações químicas [40;41].

Embora a extrusão reativa apresente um conjunto de pontos positivos, também existem fatores limitantes na técnica:

- Uma vez que os tempos de residência são limitados para que se tenha viabilidade econômica, da ordem de 0,5 a 5 minutos, a velocidade das reações deve ser suficientemente elevada. Tempos de residência muito longos são muito dispendiosos financeiramente;

- Quando se trabalha em escala industrial, a relação área/volume do equipamento se torna inferior, o que dificulta os mecanismos de transferência e dissipação de calor. No caso de reações exotérmicas com elevadas entalpias, o controle de temperatura no reator fica extremamente complicado, podendo causar superaquecimento e degradação dos materiais;
- A viscosidade dos polímeros extrudados deve ser suficientemente alta para garantir o transporte estável através da rosca com vazões que tornem o processo produtivo e rentável;
- A alta viscosidade do polímero pode dificultar as reações químicas, acarretando em baixo rendimento [40;41].

Dois fatores principais controlam as reações químicas: mistura e tempo de reação. Comprimento, configuração e velocidade da rosca, além da cronologia de adição dos reagentes definem o grau de mistura e tempo de reação [39].

3.5.1 Modificação Química do PLA

Como já foi discutido anteriormente, a interface entre matriz e reforços desempenha uma função extremamente importante para que se atinja desempenho mecânico satisfatório em compósitos. Uma vez que a transferência de tensões do polímero para as fibras acontece por meio de deformações por cisalhamento na interface, é requisito que se tenha suficiente adesão interfacial para alcançar melhoria de propriedades mecânicas como a resistência à tração.

A incorporação de fibras em matrizes frágeis pode ter efeito positivo sobre a resistência ao impacto da matriz. No caso de compósitos compatibilizados, a adesão implica em alteração dos mecanismos de dissipação de energia em compósitos, sendo que o arrancamento dos reforços

se torna menos frequente e a quebra das fibras se torna o mecanismo preponderante. A resistência ao impacto pode ser incrementada com o aumento da adesão caso a energia para a quebra das fibras seja superior à de desacoplamento interfacial, mecanismo de maior ocorrência nos compósitos sem compatibilização.

Frequentemente, a interação entre matrizes poliméricas com baixa hidrofiliabilidade e fibras vegetais hidrofílicas é bastante limitada, resultando em adesão insuficiente, alta absorção de umidade e desempenho mecânico insatisfatório nos compósitos. Para que se tenha boa adesão entre fibras vegetais e matrizes poliméricas, deve haver um contato íntimo que depende principalmente das tensões interfaciais entre os materiais. Quando as tensões interfaciais são baixas, existe molhabilidade entre matriz e reforço, caso contrário, são formados defeitos que atuam como precursores para a falha mecânica do compósito [23].

Existem diversos mecanismos de interação interfacial que resultam em adesão entre fases distintas: ancoramento mecânico, atração eletrostática (Van der Waals, ligações de hidrogênio, dispersão), ligações químicas (primárias) e interdifusão [15].

No caso do PLA, que se trata de um poliéster com relativamente baixas polaridade e hidrofiliabilidade se comparado com outras classes de polímeros, como poliamidas, a adesão com fibras vegetais fica comprometida devido à incompatibilidade com os reforços, que são hidrofílicos e apresentam grupos polares na superfície [42]. Assim, a modificação química do PLA com anidrido maleico busca inserir grupos funcionais que possam reagir quimicamente com as hidroxilas presentes nas fibras, formando ligações primárias. Outra possibilidade é a formação de ligações secundárias (forças eletrostáticas), uma vez que a enxertia dos grupos funcionais polares permite este tipo de interação na interface.

Durante a preparação dos compatibilizantes, PLA-g-MA, através da modificação química do PLA, por extrusão reativa, é adicionada uma espécie química que atua como iniciador, geralmente peróxidos, que se decompõem e formam radicais cuja função é a formação de sítios reativos nas cadeias do

polímero. A taxa de decomposição dos peróxidos é medida através do seu tempo de meia vida ($t_{1/2}$), que consiste no tempo necessário para que 50% do peróxido disponível se decomponha, sendo uma função da temperatura do meio reacional [43]. Na presença do iniciador, o hidrogênio ligado ao carbono secundário no mero do PLA é abstraído e então ocorrem reações de adição do anidrido maleico através da dupla ligação com o polímero no sítio reativo, como mostra a Figura 3.13 (a).

Posteriormente, na preparação dos compósitos as hidroxilas presentes nas fibras podem reagir com o anidrido maleico enxertado nas cadeias do PLA, formando ligações ésteres, como mostra a Figura 3.13 (b).

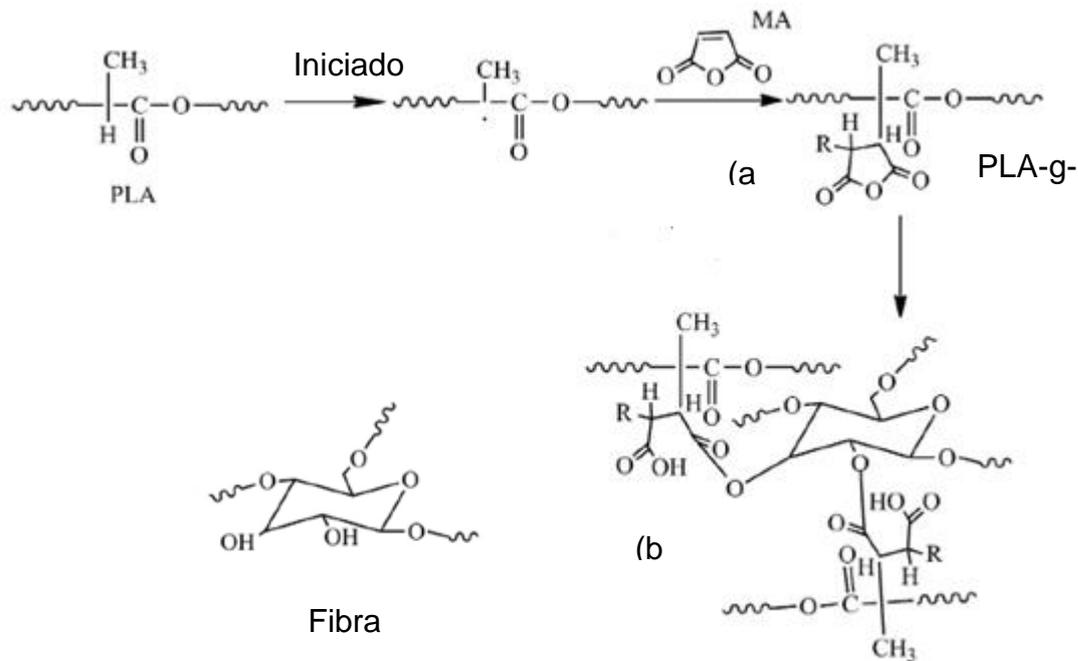


Figura 3.13: (a) Reações químicas propostas para a enxertia do MA nas cadeias de PLA durante a preparação dos compatibilizantes. (b) Reações entre as hidroxilas presentes nas fibras vegetais e o anidrido maleico enxertado no PLA. Adaptado [44].

4. REVISÃO DA LITERATURA

Diversos estudos avaliaram a incorporação de fibras vegetais em matriz de PLA buscando não só melhorar o desempenho mecânico do polímero, mas também reduzir os custos do material.

Oksman et al [16] avaliaram a incorporação de fibras longas de linho em matriz de PLA. Os compósitos foram preparados por extrusão e os corpos de prova para os ensaios mecânicos moldados por compressão. Os resultados mostraram que as formulações, com 30% e 40% em massa de reforços, não apresentaram ganho de resistência à tração em relação à propriedade do polímero, aproximadamente 50 MPa, indicando falta de adesão interfacial entre os componentes.

O módulo de elasticidade foi incrementado de 3.4 GPa para 8.3 GPa com 30% em massa de fibras. A fração mássica de 40% não resultou em maiores valores desta propriedade. O estudo destaca ainda a comparação entre os compósitos de PLA e fibras de linho e os similares (mesmo tipo de fibra, fração mássica de reforços e condições de processamento) com matriz de polipropileno. Estes últimos tiveram resultados bem inferiores, o maior valor para resistência à tração foi 29 MPa enquanto o maior módulo elástico foi 7,6 GPa. Os compósitos de polipropileno com fibras naturais são estudados já há algum tempo na indústria automobilística para a produção de componentes internos de automóveis.

Bax e Mussig [45] estudaram a incorporação de dois tipos de fibras na forma contínua, linho e seda sintética (rayon), em matriz de PLA. Os compósitos foram preparados por compressão e, em seguida, cortados em grãos para a moldagem por injeção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos. As fibras de linho não promoveram significativo aumento na resistência à tração, enquanto a incorporação de 30%, em massa, de seda resultou em aumento de 30% na propriedade. Esta mesma fração mássica de seda levou a um excelente aumento de 440% na resistência ao impacto Charpy das amostras em relação ao PLA. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura dos compósitos

revelaram arrancamento e presença de vazios na matriz, revelando falta de adesão entre polímero-reforços em ambos casos.

Graupner e colaboradores [12] realizaram um estudo da incorporação de quatro diferentes tipos de fibras, sendo três naturais, algodão (20,8 mm), cânhamo (72,6 mm) e kenaf (30 – 40 mm), e celulose sintética (lyocell) (38 mm) em matriz de PLA. Foram preparadas formulações com 40%, em massa, de cada um dos tipos, utilizadas na forma de fibras curtas (cortadas). A mistura entre matriz e fibras foi feita por calandragem e a disposição das fibras foi predominantemente com o eixo longitudinal paralelo à direção de máquina. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram preparados por compressão. Embora tenha se atingido ganho de módulo elástico e resistência à tração para todas as formulações em relação ao PLA, de acordo com os cálculos realizados, os resultados ficaram bem abaixo do potencial de reforço das fibras. Os melhores resultados das propriedades mecânicas avaliadas foram atingidos para a celulose sintética. Imagens das superfícies de fratura dos corpos de prova obtidas por MEV evidenciaram falta de adesão interfacial entre matriz e reforços em todas as formulações.

Yu et al [46] relatam a utilização de diferentes tipos de isocianatos como agentes de acoplagem para resolver o problema de falta de adesão interfacial entre PLA e fibras curtas de rami. Os resultados mostraram aumento de resistência à tração, flexão, impacto e alongamento na ruptura, entretanto, a fração mássica de reforços utilizada foi de apenas 5 %. Tratamentos químicos superficiais nas fibras naturais também são relatados na literatura como mecanismo de melhoria de adesão interfacial entre matrizes e reforços.

Lu e colaboradores [42] avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos de PLA com fibras curtas de bambu que apresentavam razão de aspecto média superior a 80 e teor de celulose de aproximadamente 96%. Foram preparados compósitos com fibras superficialmente tratadas com solução alcalina de NaOH, não tratadas e quimicamente modificadas com agentes silanos. Também foi avaliada uma formulação em que a matriz foi quimicamente modificada através da enxertia de anidrido maleico nas cadeias do polímero. A compatibilização foi realizada em situ com a adição de 2% e 0,2

%, em massa, de anidrido maleico e peróxido de dicumila (DCP), respectivamente.

Os autores justificam a modificação química *in situ* e a baixa concentração de peróxido como maneiras de evitar a degradação do PLA. A fração mássica de reforços utilizada foi 2% em todas as formulações. O processamento consistiu em extrusão seguida de injeção para a preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos. A adição das fibras sem tratamento resultou em aumento do módulo elástico em relação ao PLA, entretanto, provocou queda na resistência à tração e alongamento na ruptura.

As imagens das superfícies de fratura obtidas por MEV mostraram falta de adesão entre as fibras e a matriz, evidenciadas pela superfície lisa das fibras e indicando ausência de recobrimento por parte da matriz. As imagens de amostras dos compósitos em que houve tratamento nas fibras ou na matriz revelaram maior adesão interfacial entre os componentes e os resultados dos ensaios mecânicos revelaram melhoria das propriedades analisadas em relação às apresentadas pelo polímero individualmente.

Os compósitos com fibras tratadas em solução alcalina apresentaram maiores rigidez e resistência à tração, 2.6 GPa e 72 MPa, respectivamente. Aumento de 50% no módulo elástico e 20% da resistência à tração em relação ao PLA. Os compósitos produzidos com fibras tratadas com agente silano obtiveram módulo de 2,4 GPa e resistência à tração de 67 MPa. Estas amostras apresentaram maior tenacidade no ensaio de impacto pendular, na presença de entalhe, 6.8 KJ/m², um aumento de 50% em relação à propriedade do PLA, 4.3 KJ/m². Os compósitos com a matriz modificada com anidrido maleico apresentaram propriedades intermediárias, 69 MPa de resistência à tração, 6.1 KJ/m² de resistência ao impacto e 2,3 GPa de módulo elástico. Os compósitos preparados com fibras tratadas apresentaram valores de deformação na ruptura inferiores ao da matriz (15%), entretanto, representam aproximadamente o dobro do valor médio de alongamento na ruptura dos compósitos preparados com fibras não tratadas (6%).

Yu e colaboradores [44] estudaram a incorporação de 30% em massa de fibras curtas de rami em matriz de PLA quimicamente modificada com anidrido

maleico. Foram preparadas, em extrusora dupla rosca, formulações com 3 e 5% em massa do monômero modificador. As respectivas frações mássicas de peróxido de benzoila utilizadas como iniciador foram 0,5 e 1%. Foi analisada também a formulação sem modificação química. A incorporação das fibras aumentou a resistência à tração e o módulo elástico do PLA de 45.2 MPa e 1.2 GPa para 59.3 MPa e 4.3 GPa, respectivamente. As resistências à tração dos PLAs modificados com 3 e 5% de anidrido maleico caíram para 43.3 e 40.1 MPa, respectivamente. Os compósitos cuja formulação continha 3% em massa de anidrido maleico apresentaram maior resistência à tração, 64.3 MPa, e módulo elástico de 4.4 GPa. Quando foi adicionado 5% do monômero, o módulo não se alterou, entretanto, o efeito foi negativo sobre a resistência à tração, reduzindo o valor para 61.7 MPa. Estes resultados foram atribuídos, pelos autores, à degradação mais intensa da matriz para a formulação com maiores teores de peróxido e anidrido maleico durante a modificação química e também ao efeito plastificante do polímero quimicamente modificado.

A resistência ao impacto aumentou à medida que a fração de anidrido maleico nas composições era incrementada. O PLA sem modificação apresentou resistência ao impacto de 3.9 KJ/m², enquanto a formulação com o polímero modificado com 5 % de anidrido maleico atingiu 6.4 KJ/m². Foi observado também um excelente aumento na temperatura de amolecimento Vicat, de 60°C para o PLA para 100°C com a incorporação das fibras. Nos compósitos com a matriz quimicamente modificada, a temperatura chegou a aproximadamente 110°C.

Csikós e colaboradores [47] estudaram a compatibilização em compósitos de PLA e fibras de madeira por meio da adição do polímero quimicamente modificado com anidrido maleico. A modificação química foi realizada por processamento reativo em extrusora rosca simples e em etapa anterior ao processamento dos compósitos. O iniciador utilizado foi o 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperóxi) hexano (DHBP).

Foram utilizadas duas abordagens na preparação dos compatibilizantes: primeiramente, a fração mássica de iniciador foi mantida em 0,5% e as concentrações de anidrido maleico variaram. Posteriormente, a fração mássica

de anidrido maleico foi fixada em 2% e as concentrações de DHBP variaram. Verificou-se, por análise de ressonância magnética (RMN) nos compatibilizantes, que nas formulações com 0,5% de DHBP, houve aumento no número de grupos anidrido enxertados por cadeia com o aumento da concentração de anidrido maleico, entretanto, a saturação foi atingida para a concentração de 2%. De acordo com os autores, nas formulações com 2% de anidrido maleico inicial, a enxertia de grupos anidrido maleico por cadeia de PLA aumentou linearmente com o aumento da concentração de peróxido, entretanto, só foi realizada análise até 1,5% do iniciador.

Os resultados de índice de fluidez (MFR) dos compatibilizantes mostraram aumento da fluidez em relação ao PLA puro e, portanto, redução da viscosidade quando peróxido e anidrido maleico estavam presentes nas formulações, indicando cisões de cadeias e redução de massas molares no polímero durante a modificação química.

Após a análise da modificação química, os componentes (PLA, fibras de madeira e o PLA-g-MA), foram misturados e homogeneizados em um misturador interno e foram preparados, por compressão, os compósitos de PLA com 30%, em volume, de fibras de madeira utilizando várias concentrações dos compatibilizantes preparados com 2% de anidrido maleico e a concentração de DHBP foi variada de 0 a 1,5%, em massa.

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração dos compósitos compatibilizados mostraram melhoria em relação aos não compatibilizados. O maior desempenho foi apresentado pelo compósito no qual foi adicionado o compatibilizante produzido com 1,5% de DHBP e 2% de anidrido. Foi avaliado também o efeito da concentração de compatibilizante na resistência à tração dos compósitos e foi revelada uma tendência de maior desempenho com o aumento da concentração, com estabilização entre 15 e 20% de PLA-g-MA. Entretanto, a técnica de moldagem por compressão, embora apresente um ambiente termomecânico menos agressivo em relação à moldagem por injeção, possui menor capacidade de dispersão e distribuição dos reforços, resultando em peças moldadas não homogêneas e com maior incidência de

defeitos, características evidenciadas pelos relativamente altos desvios padrões nas medidas de resistência à tração dos corpos de prova.

O efeito do anidrido maleico e peróxido de dicumila (DCP) na massas molares e grau de acidez do PLA durante a modificação química do polímero também foi estudado por Rigolin [48], em projeto de mestrado. As amostras foram purificadas antes das medições do grau de acidez visando retirar o anidrido maleico não reagido. Observou-se reduções de massas molares acompanhadas de aumento do grau de acidez do PLA na presença de anidrido maleico e peróxido. O aumento do grau de acidez é um indício de êxito na enxertia dos grupos anidrido maleico no PLA, entretanto, a degradação do polímero também contribui para a elevação da acidez dos PLAs, uma vez que a cisão das cadeias leva à formação de grupos ácidos carboxílicos. Assim, é interessante notar que massas molares e acidez do PLA quimicamente modificado com anidrido maleico são parâmetros inversamente proporcionais, uma vez que as cisões de cadeia causadas pelo iniciador, que levam à redução das massas molares, implicam em aumento do grau de acidez do material. Por outro lado, quando a concentração de iniciador é baixa, a degradação no PLA, durante a modificação química, não é tão intensa e as massas molares se mantêm elevadas, enquanto o grau de acidez não se eleva tanto.

Rigolin e colaboradores [49] estudaram a compatibilização de compósitos de PLA com fibras de coco através da inserção do PLA quimicamente modificado com anidrido maleico. A modificação química foi realizada em extrusora dupla rosca utilizando as concentrações de 1,5 pcr de DCP e 2 pcr de anidrido maleico. A acidez do compatibilizante, após procedimento de purificação, foi 0,62%, determinada por titulação de grupos ácidos.

Os compósitos foram preparados por extrusão. Posteriormente, os materiais foram granulados e os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram moldados por injeção. Imagens de MEV revelaram que a concentração de 5%, em massa, de compatibilizante foi suficiente para melhorar a adesão interfacial entre a matriz e os reforços, que foram adicionados nas concentrações mássicas de 10 e 30%. Constatou-se também que a razão de

aspecto média dos reforços ficou acima do valor crítico, após os processamentos. Todavia, o ensaio de tração mostrou que embora a compatibilização tenha sido efetiva, a resistência à tração diminuiu em relação à propriedade da matriz individualmente.

A análise de cromatografia de exclusão por tamanho mostrou que ocorreram significativas reduções das massas molares médias, \bar{M}_n e \bar{M}_w , na presença das fibras vegetais. \bar{M}_w reduziu em 10 e 15% para as concentrações de 10 e 30% de fibras de coco, respectivamente. A inserção dos compatibilizantes catalisou as cisões de cadeia na matriz durante o processamento. Para as formulações com 5% de compatibilizante, as reduções em \bar{M}_w foram de 15 e 23% para os teores de 10 e 30% de reforços, respectivamente. As formulações com 10% de compatibilizante, apresentaram reduções em \bar{M}_w de 27 e 48% para o menor e maior teores de fibras de coco, respectivamente.

Portanto, as reduções das massas molares foram diretamente proporcionais às concentrações de fibras de coco e agente compatibilizante, a primeira interfere na quantidade de umidade presente no sistema, enquanto que a última influencia na acidez do meio. Quanto maiores acidez e umidade, maior a incidência das reações de hidrólise nas ligações éster do PLA, intensificando a degradação do PLA.

Concluiu-se que os motivos para redução da resistência à tração foram o baixo potencial de reforço das fibras de coco em matriz de PLA e degradação da matriz durante processamento.

4.1 Resumo e Proposta de Trabalho

A partir da revisão bibliográfica, percebe-se que a produção de compósitos de PLA com fibras naturais é uma estratégia utilizada com o objetivo de reduzir os custos e/ou aumentar o desempenho mecânico do polímero. Entretanto, verificou-se falta de adesão interfacial entre matriz e

reforços, comprovando a incompatibilidade química entre os componentes. As propriedades mecânicas dos compósitos, até mesmo quando houve aumento em relação ao PLA, atingiram valores muito abaixo do potencial teórico de desempenho mecânico que as fibras deveriam proporcionar. Diante destes resultados, a modificação das características na interface polímero-fibras se mostra necessária para aumentar a adesão. A literatura mostra algumas alternativas aplicadas visando aumento da adesão interfacial. Dentre as possibilidades, este projeto estudou a compatibilização de compósitos de PLA com fibras vegetais através da adição de dois tipos de compatibilizantes, PLAs quimicamente modificados com anidrido maleico, por extrusão reativa. A escolha se deve à efetividade do mecanismo, relativamente baixa toxicidade e tendência de não homopolimerização do anidrido maleico, e alta produtividade em escala industrial da técnica de extrusão.

Na modificação química do PLA, os teores de iniciador e anidrido maleico definem características químicas dos compatibilizantes que são consideradas relevantes na compatibilização e propriedades mecânicas de compósitos. Os grupos funcionais reativos dos PLAs modificados com anidrido maleico são ácidos carboxílicos, que podem reagir com as hidroxilas das fibras naturais, portanto, elevada acidez é desejável para aumentar as interações na interface matriz-reforços. A enxertia do anidrido maleico é acompanhada de redução nas massas molares do PLA do compatibilizante. Este efeito pode ser positivo, pois facilita a difusão das cadeias para a interface e aumenta o número de grupos ácidos carboxílicos, com potencial para reação com as hidroxilas presentes na fibras vegetais, formando ligações primárias. Entretanto, elevado teor de acidez no compatibilizante pode implicar catálise das reações de hidrólise na matriz durante o processamento dos compósitos, na presença das fibras vegetais, que são hidrofílicas e introduzem umidade ao sistema. Portanto, a introdução de PLA-g-MA como compatibilizante pode promover tanto a melhoria na adesão entre matriz e reforços, como a redução das massas molares da matriz de PLA, podendo comprometer o desempenho mecânico dos compósitos. A presença de anidrido maleico não reagido nos compatibilizantes não é desejável, uma vez que aumenta a acidez do meio

durante o processamento dos compósitos e não contribui para a adesão interfacial entre os constituintes. Portanto, algumas amostras foram purificadas para avaliação dos efeitos da extração do anidrido maleico residual.

Este projeto propôs a utilização de compatibilizantes, que consistem em terceiros componentes nos compósitos, e não a modificação química da matriz, mecanismo utilizado por alguns autores, pois evita que a degradação, inerente ao processo de modificação química, ocorra na matriz do compósito neste procedimento, o que seria prejudicial às propriedades mecânicas. Além disso, a proposta de adição de compatibilizantes torna a produção de compósitos mais produtiva em relação à alternativa de modificação da matriz, pois, no primeiro caso, apenas uma pequena fração do polímero passa por modificação, tornando o processo mais eficiente e economicamente viável em escala industrial. A concepção foi avaliar a influência dos parâmetros grau de acidez e massas molares dos compatibilizantes na adesão interfacial de compósitos de PLA com fibras de sisal, nas reações de degradação da matriz durante processamento e nas propriedades mecânicas dos compósitos.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

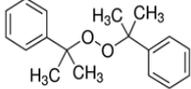
5.1 Materiais

- Poli (ácido láctico) (PLA): fornecido na forma de pellets pela empresa NatureWorks LLC, grade Ingeo™ 7001D, indicado para a moldagem por injeção.
- Fibras de sisal fornecidas pela empresa Sisaltec (RN), cortadas (fibras curtas).
- Peróxido de dicumila Luperox® (DCP) fornecido pela empresa Arkema.
- Anidrido Maleico (MA): Fornecido pela Sigma-Aldrich, da marca Fluka, lote BCBF2644V.
- Foram utilizados dois compatibilizantes, PLA com enxertia de anidrido maleico (PLA-g-MA), com características químicas diferentes: um com maior massa molar e baixo teor de acidez e outro com menor massa molar e maior teor de acidez, obtidos por extrusão reativa com o anidrido maleico como monômero modificador e DCP como iniciador.

Tabela 5.1: Propriedades do PLA fornecidas pelo fabricante [50].

PLA 7001D
Densidade (g/cm ³): 1.24
Concentração do isômero D: 4,2%
MFR (g/10min) (210°C, 2.16kg): 6
Tg: 55-60°C
Tm: 145-160 °C

Tabela 5.2: Propriedades físicas e químicas do peróxido (DCP) fornecidas pelo fabricante [51].

Peróxido	Estrutura	Tempo de meia-vida à 180 °C (s)	Massa molar (g/mol)	Número de Radicais Gerados	Estado físico à 25 °C
Peróxido de dicumila (DCP)		29,8	270,4	2	Sólido

5.2 Métodos

5.2.1 Caracterização das Fibras de Sisal

5.2.1.1 Química

A caracterização química das fibras de sisal consistiu na quantificação dos seus principais componentes, que são: extrativos, lignina, holocelulose, α -celulose, hemicelulose e cinzas (compostos inorgânicos).

Antes de todos os procedimentos, as fibras de sisal foram secas em estufa de circulação de ar a 60°C por, pelo menos, 24 horas. Em todas as caracterizações, as massas finais foram determinadas após os valores se tornarem constantes. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

Conforme a norma TAPPI 204 cm-97 [52] não existe um solvente universal que consiga retirar todos os extrativos de fibras vegetais. Assim, recomenda-se realizar a extração utilizando uma combinação de solventes polares e apolares. Neste trabalho, a extração foi realizada por refluxo em Soxhlet em duas etapas de 6 horas cada. Na primeira, o solvente utilizado foi

água, enquanto na segunda utilizou-se uma mistura hexano-etanol na proporção 1:1.

O sistema do Soxhlet utilizado consistiu em um balão volumétrico que recebe aquecimento de uma manta elétrica e é acoplado a uma câmara central com sifão, que permite o refluxo dos solventes. Ao balão volumétrico é adicionada uma quantidade suficiente de solvente para atingir o nível do sifão na câmara central. Na câmara central é acondicionada uma amostra de aproximadamente 4,0 g de fibras de sisal, envolvida por papel filtro cujas extremidades são amarradas para evitar a perda do material orgânico. À câmara central, por sua vez, é acoplada um condensador com fluxo de água para resfriamento. Assim, os solventes evaporam, se condensam e se acumulam na câmara central até que o nível do sifão seja atingido. Quando isso ocorre, os solventes retornam para o balão e o processo reinicia. A Figura 5.1 esquematiza este processo.

Após o período de extração, a maior fração possível do solvente foi recuperado e o extrato contido no balão volumétrico foi transferido para outro recipiente limpo e seco, com massa previamente determinada. O conjunto foi acondicionado em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 1 hora para a evaporação do solvente residual. Após este período o conjunto foi colocado em dessecador e mantido por pelo menos 30 minutos, até resfriar à temperatura ambiente. Posteriormente, a massa final foi medida e, como a massa do balão já havia sido determinada, o teor de extrativos foi calculado.

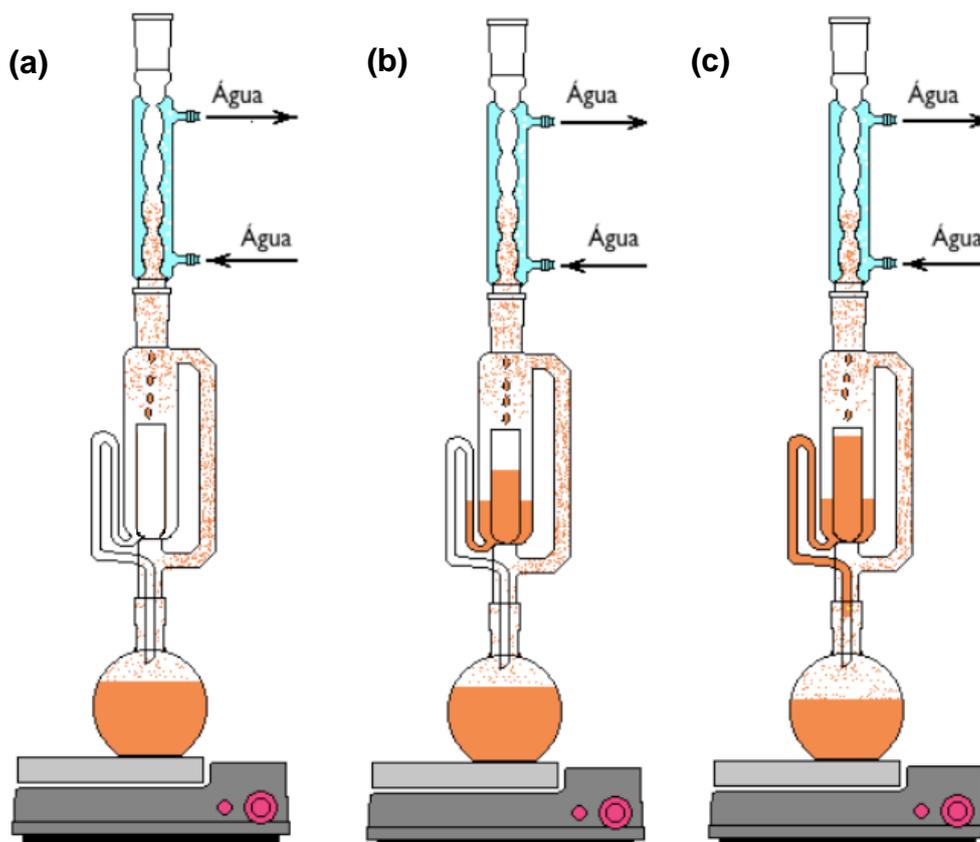


Figura 5.1: Sistema de extração por Soxhlet. (a) Início da evaporação do solvente. (b) Acúmulo de solvente na câmara central. (c) Retorno do solvente para o balão volumétrico através do sifão [53].

Após a separação dos extrativos, a determinação do teor de lignina foi realizada através da hidrólise ácida dos polissacarídeos presentes nas fibras de sisal, conforme a norma TAPPI 13m-54 [54].

Aproximadamente 1,0 g de fibras de sisal, secas e sem extrativos, foi colocado em um almofariz e adicionado 17 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m) resfriado em geladeira a temperaturas entre 10 e 15°C. Após 15 minutos de maceração vigorosa utilizando um pistilo, até não haver mais partículas visíveis, o conjunto foi mantido em repouso por 24 horas.

Neste intervalo, um funil de vidro sinterizado ASTM tipo C ou 4 foi lavado e mantido por duas horas em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Após este procedimento, o funil foi acondicionado em dessecador até o momento de sua utilização.

Após o período de 24 horas de repouso, foram adicionados 306 mL de água destilada e todo o conteúdo foi transferido para um balão de 1000 mL. O balão foi conectado a um condensador e aquecido com manta elétrica. O material ficou sob aquecimento e refluxo por 4 horas. Após este período, a manta foi desligada e o conjunto foi resfriado até a temperatura ambiente.

Com sua massa previamente determinada, o funil foi acoplado a um kitassato e procedeu-se a filtração a vácuo. Após a filtração, o conteúdo recolhido no funil foi enxaguado até que o pH se aproximasse ao da água utilizada. Por fim, o funil foi levado para estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e mantido até massa constante. O conjunto funil e lignina foi acondicionado em um dessecador e mantido por pelo menos 30 minutos para resfriar até temperatura ambiente. Finalmente, a massa do conjunto foi medida e, com a massa do funil previamente determinada, foi calculado o teor de lignina nas fibras de sisal.

O procedimento para a determinação do teor de holocelulose, hemicelulose e α -celulose baseou-se na norma TAPPI T19m-54 [55].

Para a determinação do teor de holocelulose, cerca de 3,0g fibras de sisal, secas e sem extrativos, foram colocadas em um erlenmeyer de 500 mL e adicionou-se 120 mL de água destilada. Em capela de exaustão, o conjunto foi colocado em banho-maria a $70 \pm 2^\circ\text{C}$ e adicionou-se 2,5g de clorito de sódio (NaClO_2) e 1 mL de ácido acético glacial. O recipiente foi vedado e mantido por 1 hora com agitação de uma barra magnética. Este procedimento de adição de clorito de sódio e ácido acético foi repetido mais duas vezes e mantido sob agitação constante por 1 hora e 3 horas na primeira e segunda adição, respectivamente. Após esta última etapa, o conjunto foi retirado do banho-maria e colocado em banho de gelo por 30 minutos.

Um funil ASTM 2 ou M foi previamente lavado e colocado em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por duas horas. Posteriormente, o funil foi acondicionado em dessecador até o momento de sua utilização.

Após os 30 minutos, realizou-se a filtração a vácuo. A massa do funil foi previamente determinada. Em seguida, o conteúdo recolhido no funil foi enxaguado até que o pH se aproximasse ao da água utilizada. Verificando-se a proximidade da neutralidade, o material recolhido no funil foi lavado com

aproximadamente 20 mL de acetona e a lavagem foi finalizada com mais um enxague com água destilada. Para a determinação do teor de holocelulose, realizou-se a medida da massa do conjunto, após a secagem em estufa e resfriamento em dessecador.

Para a determinação do teor de α -celulose, um funil ASTM 2 ou M foi preparado através do mesmo procedimento descrito na determinação da holocelulose.

Aproximadamente 1,0g de holocelulose foi colocado em um almofariz à temperatura ambiente, ao qual foi adicionado 15 mL de solução de NaOH 17,5% (m/m). Após dois minutos de repouso, o material foi macerado por 8 minutos com pistilo. Em seguida, foram adicionados 40 mL de água destilada ao almofariz e o conteúdo foi transferido para o funil, cuja massa havia sido previamente determinada. Realizou-se a filtração do material utilizando bomba de vácuo e o conteúdo recolhido no funil foi enxaguado até que o pH se aproximasse ao da água utilizada. Por fim, o funil foi levado para estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e mantido até massa constante, resfriado em dessecador e pesado. Obteve-se, então, o teor de α -celulose nas fibras de sisal.

A determinação do teor de cinzas das fibras de sisal foi realizada em uma mufla. Aproximadamente 1,5 g do material vegetal seco foi acondicionado em cadinhos, que foram previamente calcinados a 600°C por 30 minutos e resfriados em dessecador. O conjunto foi colocado em uma mufla à temperatura ambiente e aquecido até 600°C , temperatura que foi mantida por três horas. Posteriormente, o conjunto foi resfriado até 200°C e retirado da mufla, sendo armazenado por 30 minutos em dessecador antes da medida da final. A massa dos cadinhos havia sido previamente determinada e, portanto, foi determinada a massa e o teor de cinzas nas fibras de sisal.

5.2.1.2 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) das fibras de sisal foi realizada em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q50, à taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, a partir da temperatura ambiente até 800°C , em atmosfera de N_2 .

As fibras foram secas antes da análise por 4 horas, em estufa a vácuo, à temperatura de 70°C.

5.2.2 Modificação Química do PLA

A preparação dos compatibilizantes foi realizada através da modificação química do PLA por extrusão reativa, variando as concentrações de iniciador (peróxido de dicumila, DCP) e monômero modificador (anidrido maleico, AM). Primeiramente, o PLA foi seco por 4 horas à temperatura de 70°C, em estufa a vácuo, com o intuito de evitar as reações de hidrólise no polímero. Foram preparados três compatibilizantes: A, B e C, conforme descrito na Tabela Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Concentração dos reagentes utilizados para a preparação dos agentes compatibilizantes.

Compatibilizante	PLA	DCP	AM
A	100	0,5	2,0
B	100	1,5	2,0
C	100	1,5	1,0

O equipamento utilizado na modificação química foi a extrusora dupla-rosca co-rotacional segmentada da marca Werner-Pfleiderer, modelo ZSK-30, (D = 30 mm e L/D = 35). As condições utilizadas foram: seguinte perfil de temperatura, 150 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C, taxa de alimentação de 3 Kg/hora e velocidade da rosca de 100 rpm. O tempo de residência na extrusora durante a modificação química foi da ordem de 2 a 3 minutos, intervalo de tempo correspondente a uma faixa entre 4 a 6 tempos de meia-vida do iniciador.

Foram selecionados para serem utilizados no projeto os compatibilizantes B e C. Assim, também foram preparados os compatibilizantes B e C purificados, isto é, nos quais as respectivas frações de anidrido maleico (monômeros e oligômeros) não reagidas, após a modificação química, são

extraídas. O procedimento de purificação consiste em solubilizar os agentes compatibilizantes em clorofórmio e, em seguida, efetuar a adição de etanol (agente precipitante), mantendo a solução em repouso por 24 horas, para que ocorra a precipitação do polímero. A proporção utilizada na dissolução foi 10g de compatibilizante em cada 100 mL de clorofórmio. A precipitação foi realizada através da adição de etanol na proporção 2:1 de etanol/clorofórmio. Os compatibilizantes purificados foram filtrados e secos, em estufa a vácuo, para a eliminação do etanol residual, e moídos para facilitar a alimentação na etapa de extrusão.

5.2.3 Caracterização Química dos Compatibilizantes

Os graus de acidez dos PLAs modificados, purificados e não purificados, foram analisados através da titulação dos grupos ácidos. Para efeito comparativo, a acidez do PLA processado no mesmo perfil de rosca do procedimento de modificação química, mas sem a presença de iniciador e anidrido maleico, também foi determinada. Para a quantificação do grau de acidez, os materiais foram solubilizados em clorofórmio e titulados em solução de hidróxido de potássio (KOH) em etanol com concentração 0,04M. Foi adicionado um excesso de aproximadamente 0,2 mL e a titulação reversa foi realizada com solução de ácido clorídrico (HCl) em isopropanol, também com concentração 0,04 M. O procedimento foi realizado em triplicata para cada uma das formulações. A porcentagem de acidez das amostras foi calculada através da equação 5.1.

$$\% \text{ acidez} = \left(\frac{V_e * C_{\text{KOH}} * M_{g.a}}{m_a} \right) \quad (5.1)$$

Onde: V_e é o volume de KOH que foi efetivamente adicionado para a neutralização dos grupos ácidos presentes nas amostras ($V_{\text{KOH}} + V_{\text{excesso}} - V_{\text{HCl}}$), C_{KOH} é a concentração molar de KOH, $M_{g.a}$ é a massa molar do grupo ácido carboxílico (45 g/mol) e m_a é a massa da amostra.

A partir das três medições de grau de acidez, obteve-se um valor médio através da média aritmética dos valores medidos.

As distribuições de massas molares e massas molares médias antes (PLA referência) e após os processamentos reativos foram determinadas pela técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), em equipamento da Malvern, modelo Viscotek_HT-GPC.

As condições utilizadas no ensaio foram as seguintes:

- Solvente: Tetrahidrofurano (THF) em 50 °C;
- Temperatura ensaio: 50 °C;
- Volume injeção: 200 µL;
- Calibração: UCS-OS Malvern de 1.000 a 4.000.000 g/mol;
- Colunas: HT-806 M;
- Detector de índice de refração;
- Fluxo: principal (coluna) – 1 mL/min e auxiliar (detector) – 0,5 mL/min.
- Concentração de polímero: 4mg/mL

5.2.4 Preparação dos Compósitos

5.2.4.1 Extrusão

É importante a secagem prévia do PLA para reduzir a degradação hidrolítica no processamento dos compósitos, uma vez que a presença das fibras vegetais já introduz umidade ao sistema. Portanto, houve secagem prévia do polímero por 4 horas a 70°C em estufa a vácuo. Com o intuito de amenizar o efeito de introdução de umidade ao sistema, as fibras de sisal foram secas por pelo menos 24 horas em estufa de circulação de ar a 60°C.



Figura 5.2: Extrusora utilizada para a preparação dos compósitos.

Os compósitos foram preparados em extrusora dupla-rosca co-rotacional segmentada da marca Werner-Pfleiderer (Figura 5.2), modelo ZSK-30 (D=30mm e L/D=35). O perfil de rosca utilizado possui dois blocos de discos de malaxagem com alta ação cisalhante separados por elementos de condução. Após a segunda região de malaxagem, existe um elemento contra-fluxo, responsável por fazer o material retornar à região de malaxagem, resultando em maior capacidade dispersiva e de mistura, além de aumentar o tempo de residência do material dentro da extrusora (Figura 5.4). O perfil de rosca está descrito a seguir: 3x60/60; 2x42/42; 2x28/28; 2x20/20; KB 45/5/42; KB 45/5/28; 42/42; 28/14; 2X28/28; 1X20/20; KB 45/5/20; KB 45/5/14; 20/10 LH; 60/60; 42/42; 28/28; 20/10; 4X20/20.

O barril da extrusora é segmentado em 11 módulos, sendo que ao último é acoplado o cabeçote, que possui entrada para a acoplagem da matriz. O equipamento possui 6 zonas de aquecimento, por resistência elétrica. A partir da zona 1 até a zona 6, as temperaturas utilizadas foram: 170°C, 190°C, 190°C, 185°C, 185°C e 185°C.

A alimentação do PLA e do compatibilizante, nas formulações em que houve a inserção deste componente, foi feita no início da rosca, enquanto as fibras foram alimentadas lateralmente (Figura 5.3) de forma forçada no 5º elemento do barril. A vazão de alimentação foi 10 Kg/hora e a velocidade da rosca foi 100 rpm. A extrusora possui uma bomba acoplada responsável pela degasagem, que permite a retirada de voláteis eliminados durante o processamento dos materiais, sendo importante para amenizar a intensidade das reações de degradação do PLA. As formulações foram extrudadas com matriz de fiação (dois furos), resfriadas em banheira com água à temperatura ambiente e granuladas para posterior injeção. Antes da armazenagem, os grânulos foram secos em estufa a vácuo a 60°C por, aproximadamente, 24 horas para a eliminação da umidade presente nos materiais.



Figura 5.3: Alimentador lateral utilizado para a alimentação das fibras de sisal no 5º barril da extrusora.

A Figura 5.4 esquematiza o perfil de rosca utilizado, as zonas de aquecimento do equipamento e as regiões de alimentação das fibras de sisal e do PLA.

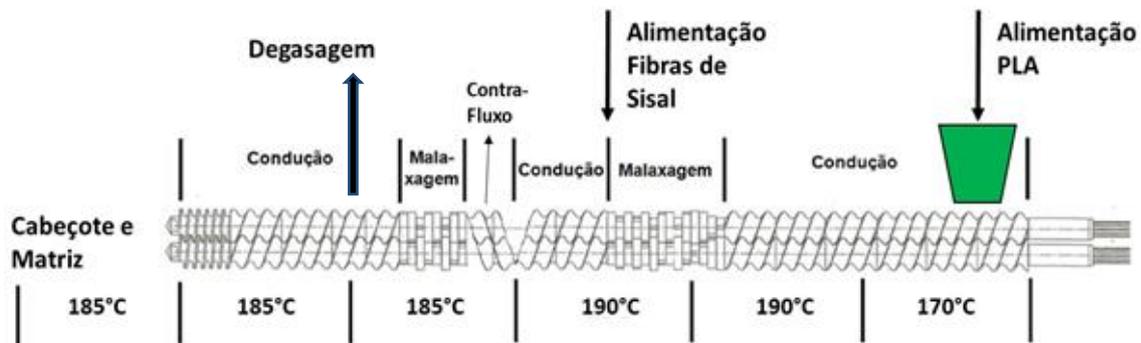


Figura 5.4: Perfil de rosca, perfil de temperatura e regiões de alimentação do PLA e das fibras de sisal.

Seguem na Tabela 5.4, as formulações preparadas no estudo. São apresentadas as porcentagens nominais em massa de cada um dos componentes para cada formulação. As codificações das amostras basearam-se nas frações mássicas dos componentes (CB: compatibilizante B; CC: compatibilizante C; CBP: compatibilizante B purificado; CCP: compatibilizante C purificado; FS: Fibras de Sisal).

Tabela 5.4: Formulações preparadas com as respectivas concentrações mássicas nominais de cada um dos componentes.

Formulação	PLA	Fibras de Sisal	PLA-g- MA	Compatibilizante
PLA	100	-	-	-
PLA90FS10	90	10	-	-
PLA80FS20	80	20	-	-
PLA70FS30	70	30	-	-
PLA88CB2FS10	88	10	2	B
PLA68CB2FS30	68	30	2	B
PLA84CB6FS10	84	10	6	B
PLA64CB6FS30	64	30	6	B
PLA76CB4FS20 (1)	76	20	4	B
PLA76CB4FS20 (2)	76	20	4	B
PLA76CB4FS20 (3)	76	20	4	B
PLA88CC2FS10	88	10	2	C
PLA68CC2FS30	68	30	2	C
PLA84CC6FS10	84	10	6	C
PLA64CC6FS30	64	30	6	C
PLA76CC4FS20 (1)	76	20	4	C
PLA76CC4FS20 (2)	76	20	4	C
PLA76CC4FS20 (3)	76	20	4	C
PLA64CBP6FS30	64	30	6	B Purificado
PLA64CCP6FS30	64	30	6	C Purificado

A formulação F1 é o PLA referência utilizado no trabalho. As formulações com 10, 20 e 30% de fibras de sisal, sem a presença de compatibilizantes, foram preparadas para efeito comparativo com os compósitos em que houve adição de compatibilizantes. Dois tipos de compatibilizantes com características químicas diferentes foram utilizados, compatibilizantes B e C. As formulações dos compósitos foram escolhidas segundo dois planejamentos fatoriais 2^2 com pontos centrais (Tabela 5.5), tanto para o compatibilizante B quanto para o C, para avaliação da relevância das

variáveis independentes, concentração de fibras de sisal e concentração de compatibilizante, sobre as variáveis dependentes: módulo elástico, resistência à tração, massa molar ponderal (\bar{M}_w) e resistência ao impacto. Os níveis de concentração de fibras de sisal avaliados foram 10 e 30%, em massa, e as concentrações de compatibilizantes, 2 e 6%, em massa. Os pontos centrais foram preparados para a análise da influência da variabilidade inerente ao processo sobre as variáveis respostas avaliadas.

Tabela 5.5: Planejamento estatístico fatorial 2^2 utilizado no projeto.

PLA (% mássica)	Concentração de Fibras (% mássica)	Concentração de Compatibilizante (% mássica)
88	10 (-)	2 (-)
68	30 (+)	2 (-)
84	10 (-)	6 (+)
64	30 (+)	6 (+)
76	20	4
76	20	4
76	20	4

Considerando o modelo estatístico:

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (5.2)$$

Onde: Y_{ijk} é a variável resposta, μ é média geral; τ_i e β_j são os efeitos principais dos fatores concentração de fibras de sisal e concentração de compatibilizante, respectivamente; $(\tau\beta)_{ij}$ é o efeito de interação entre ambos fatores e ε_{ijk} é o resíduo do modelo.

As hipóteses estatísticas sobre o modelo são:

Fator: Concentração de fibras de sisal

$H_0: \tau_i = 0$, para qualquer i ;

$H_1: \tau_i \neq 0$, para pelo menos um i ;

Fator Concentração de Compatibilizante:

$H_0: \beta_j = 0$, para qualquer j ;

$H_1: \beta_j \neq 0$, para pelo menos um j ;

Interação entre os fatores concentração de fibras de sisal e concentração de compatibilizante:

$H_0: (\tau\beta)_{ij} = 0$, para qualquer ij ;

$H_1: (\tau\beta)_{ij} \neq 0$, para pelo menos um ij .

As hipóteses foram testadas a partir da análise de variância (ANOVA) para um nível de significância de 5%, com o auxílio do software “Statistica V. 13.3”.

Por fim, também foram preparadas as formulações com os compatibilizantes purificados para investigação dos efeitos da extração do anidrido maleico residual sobre a degradação hidrolítica da matriz durante o processamento e sobre as propriedades mecânicas finais dos compósitos, após a moldagem por injeção. Foram selecionadas formulações que contêm os maiores teores de compatibilizante (6%) e fibras de sisal (30%) para esta análise, pois acredita-se que os efeitos do anidrido maleico não reagido, em concentração maior, sejam mais pronunciados em combinação com a fração mássica mais elevada de reforços, que provavelmente resulta em maior introdução de umidade no sistema.

5.2.4.2 Injeção

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram preparados através de moldagem por injeção a partir do material granulado após a extrusão. Os compósitos foram previamente secos por 6 horas, em estufa a vácuo, à temperatura de 70°C. Foi utilizada a injetora Romi (Figura 5.5), modelo Prática, com força de fechamento máxima de 300 tonelada-força, aproximadamente 2940 KN, e rosca com diâmetro de 45 mm acoplada a uma

unidade de resfriamento e aquecimento. A cavidade do molde de injeção utilizado foi de corpos de prova de tração e flexão, com dimensões que seguem as normas ASTM D638 e ASTM D790, respectivamente [56,57].



Figura 5.5: Injetora utilizada para a injeção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos.

As condições de processamento utilizadas para a moldagem por injeção dos compósitos foram:

- Perfil de temperatura: 150°C, 165°C, 170°C, 180°C.
- Vazão volumétrica de plastificação: 25 cm³/s
- Vazão volumétrica de injeção: 25 cm³/s
- Pressão de injeção: 900 bar
- Tempo de injeção: 8 segundos
- Tempo de recalque: 6 segundos
- Pressão de Recalque: 425 bar
- Tempo de resfriamento: 25 segundos
- Contra-Pressão: 4 bar
- Temperatura do molde: 40°C

5.2.5 Caracterização Dimensional das Fibras de Sisal

As distribuições de comprimento e diâmetro das fibras de sisal pré-processamento e após os processamentos (injeção) foram determinadas para o cálculo dos comprimentos e diâmetros médios dos reforços. A incidência de quebras e desfibrilamento das fibras de sisal, durante os processamentos, deve ser maior quando a viscosidade do meio é mais elevada, devido ao maior tensionamento das fibras. Portanto, considerou-se que as reduções nas dimensões das fibras de sisal seriam maiores para as formulações com 30%, em massa, de reforços. Assim, foram escolhidas algumas formulações contendo 30% de fibras de sisal para as medidas dos comprimentos e diâmetros médios dos reforços. A partir destes valores, calculou-se a razão de aspecto média para cada uma destas formulações selecionadas.

Para a obtenção das fibras após os processamentos, os corpos de prova injetados para os ensaios de tração foram solubilizados em clorofórmio e a solução foi filtrada para a separação das fibras de sisal.

O procedimento para determinação dos comprimentos e diâmetros dos reforços consistiu na obtenção de micrografias em microscópio ótico Olympus, modelo BX41M LED. As dimensões das fibras foram determinadas através da análise das imagens utilizando o software Image Pro 3.5. Com estes resultados, foram gerados histogramas das distribuições de comprimento e diâmetro das formulações analisadas. Os comprimentos numérico médio (\bar{l}_n) e ponderal médio (\bar{l}_w), os diâmetros numérico médio (\bar{d}_n) e ponderal médio (\bar{d}_w), e os índices de dispersividade das distribuições foram calculados a partir das equações 5.3 a 5.8:

$$\bar{l}_n = \frac{\sum_i^k (l_i n_i)}{\sum_i^k n_i} \quad (5.3) \quad \bar{l}_w = \frac{\sum_i^k (l_i^2 n_i)}{\sum_i^k (l_i n_i)} \quad (5.4) \quad \text{Dispersividade} = \frac{\bar{l}_w}{\bar{l}_n} \quad (5.5)$$

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_j^m (d_j n_j)}{\sum_j^m n_j} \quad (5.6) \quad \bar{d}_w = \frac{\sum_j^m (d_j^2 n_j)}{\sum_j^m d_j n_j} \quad (5.7) \quad \text{Dispersividade} = \frac{\bar{d}_w}{\bar{d}_n} \quad (5.8)$$

Onde n_i é o número de fibras com comprimento l_i e n_j é o número de fibras com diâmetro d_j . k e m são os números de comprimentos e diâmetros diferentes observados, respectivamente.

5.2.6 Análise dos Compósitos

5.2.6.1 Determinação do Teor de Fibras de Sisal nos Compósitos

Para a determinação das concentrações reais de fibras de sisal nos compósitos, utilizou-se o método de extração, por meio da solubilização em clorofórmio, da matriz de PLA. Dessa maneira, é possível quantificar a massa de fibras presente em cada uma das formulações e, sabendo as massas totais das amostras dos compósitos, pode-se determinar as concentrações mássicas de reforços.

As amostras, com aproximadamente 0,75 g, retiradas dos corpos de prova de impacto, foram envolvidas por papel filtro e amarradas com um barbante para evitar a perda de fibras na extração da matriz. Em seguida, os conjuntos foram imersos em clorofórmio, em um balão volumétrico (Figura 5.6). A proporção utilizada foi de aproximadamente 1 g de compósito para cada 60 mL de solvente. Para favorecer as interações polímero-solvente e aumentar a taxa de solubilização da matriz, utilizou-se um sistema com manta de aquecimento e condensador com resfriamento por fluxo de água. Assim, atingiu-se a temperatura de ebulição do clorofórmio, com condensação e refluxo evitando perda de solvente.



Figura 5.6: Aparato utilizado para extração da matriz e separação das fibras dos compósitos.

Para garantir que toda a matriz tenha sido removida das amostras dos compósitos, foram realizadas duas extrações para cada amostra. Após as extrações, as fibras foram retiradas do papel filtro (Figura 5.7(a)), acondicionadas em recipientes (Figura 5.7(b)), com massas previamente determinadas, e colocadas em estufa a vácuo a 70°C por 6 horas para a secagem das fibras. O procedimento de realizado em duplicata.

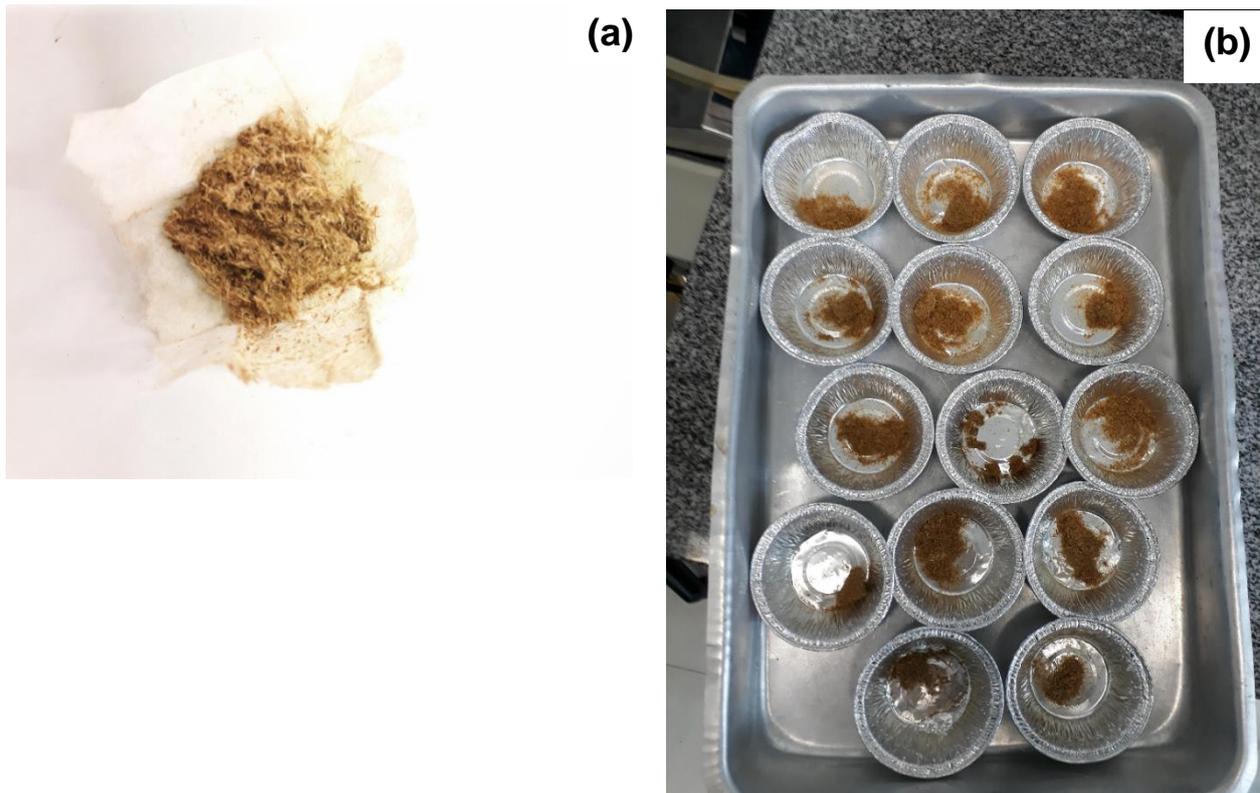


Figura 5.7: (a) Papel filtro e fibras de sisal após a extração da matriz do compósito. (b) Recipientes de alumínio em que as fibras foram acondicionadas para a secagem na estufa.

As frações volumétricas de fibra de sisal (ϕ_f) foram calculadas através da equação 5.9. Onde (W) é fração mássica e ρ é a densidade dos componentes. Os subíndices f e m se referem às fibras e à matriz, respectivamente. A densidade do PLA é 1,24 g/cm³, segundo dados fornecidos pelo fornecedor, e a densidade das fibras de sisal foi considerada 1,3 g/cm³.

$$\phi_f = \frac{\frac{W_f}{\rho_f}}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad (5.9)$$

5.2.6.2 Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas de tração dos compósitos, não compatibilizados e compatibilizados, foram determinadas em máquina universal INSTRON (Figura 5.8), modelo 5569, com célula de carga de 50 KN.



Figura 5.8: Máquina Universal utilizada nos ensaios de tração dos compósitos.

A velocidade do ensaio foi 5 mm/min, conforme à norma ASTM D638 [56]. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada formulação para a obtenção de médias e desvios padrões representativos desta propriedade dos materiais analisados. Para maior precisão na determinação do módulo elástico dos materiais foi utilizado extensômetro nas medidas. Após a medida do módulo

elástico, o extensômetro foi retirado e prosseguiu-se com o ensaio até a ruptura dos corpos de prova.

5.2.6.3 Ensaio de Impacto

Foram realizados ensaios de impacto Izod, que mede a energia necessária para a propagação de uma pré-trinca (entalhe) sob condições de carregamento mecânico em elevadas taxas, no PLA (referência) e nos compósitos.

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 256 [58], método A, em equipamento da marca CEAST, modelo 6545, utilizando martelo de 1 joule. Os corpos de prova foram retirados da região central dos corpos de prova de flexão injetados, seguindo as dimensões recomendadas pela norma. Posteriormente, as amostras foram entalhadas com raio de entalhe de 0,25 mm. Foram avaliados 10 corpos de prova por formulação.

5.2.6.4 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

Análises de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foram realizadas no PLA referência e nas matrizes dos compósitos após os processamentos. Foram retirados, para a análise, fragmentos dos corpos de prova de impacto moldados por injeção. A separação das matrizes dos compósitos foi realizada através da solubilização em clorofórmio e filtração para a retirada das fibras de sisal. Posteriormente, foram determinadas as distribuições de massa molar e massas molares médias por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), em equipamento da marca Malvern, modelo Viscotek_HT-GPC.

As condições utilizadas nos ensaios foram:

- Solvente: Tetrahidrofurano (THF);
- Temperatura ensaio: 50 °C;
- Volume injeção: 200 µL;

- Padrões de calibração: UCS-OS Malvern de 1.000 a 4.000.000 g/mol;
- Colunas: HT-806 M (mixed);
- Detector de índice de refração;
- Fluxos nas bombas: principal (coluna) – 1 mL/min e auxiliar (detector) – 0,5 mL/min.
- Concentração de polímero: 4mg/mL

5.2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos corpos de prova dos compósitos obtidas nos ensaio de tração foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento da marca FEI, modelo Inspect S50.

A preparação das amostras foi realizada da seguinte maneira: após a fratura sob tração, os fragmentos dos corpos de prova foram colocados em um suporte metálico e as superfícies de fratura a serem observadas foram recobertas com uma fina camada contínua de material condutor, no caso ouro.

5.2.6.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) de algumas das composições foram determinadas através de ensaio realizado em equipamento CEAST HDT/Vicat, de acordo com o procedimento da norma ASTM D648 [59]. Os corpos de prova com dimensões para ensaio de flexão foram imersos em banho de óleo e submetidos à taxa de aquecimento de 2°C/min e a tensão aplicada foi de 1820 KPa.

5.2.6.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados em equipamento da TA instruments, modelo Q2000. Os materiais foram aquecidos de 20°C até 200 °C à taxa de aquecimento de 10°C/min e mantidos por 3 minutos nessa temperatura. Posteriormente, foram resfriados até 20°C à mesma taxa de 10°C/min e mantidos nessa temperatura por 3 minutos antes

de repetir o aquecimento nas mesmas condições. O ensaio foi conduzido em atmosfera inerte de nitrogênio.

As amostras para os ensaios foram retiradas das extremidades dos corpos de prova preparados para os ensaios de impacto.

As temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de fusão cristalina (T_m), temperaturas de cristalização no resfriamento (T_c) e no aquecimento (“cristalização a frio”) (T_{cc}), e o grau de cristalinidade (X_c (%)) das amostras foram determinados no primeiro e no segundo aquecimento. Os graus de cristalinidade do PLA nas formulações estudadas foram calculados através da equação 5.10:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\phi_m \Delta H_m^0} \times 100 \quad (5.10)$$

Onde: ΔH_f é a entalpia de fusão cristalina, ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização a frio, ΔH_m^0 é a entalpia de fusão teórica de um PLA 100% cristalino, 93 J/g, e ϕ_m é a fração mássica de PLA na amostra.

Também foi calculada a cristalinidade a partir da entalpia de fusão nos aquecimentos, X_{cm} (%), conforme à equação 5.11. Este valor considera tanto a cristalinidade adquirida no último ciclo térmico (termomecânico no caso da moldagem por injeção) ao qual o material foi submetido, como a cristalinidade adquirida no aquecimento (cristalização a frio).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\phi_m \Delta H_m^0} \times 10 \quad (5.11)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização das Fibras de Sisal

A composição química das fibras de sisal utilizadas neste trabalho foi determinada por meio da quantificação dos valores médios encontrados para os principais constituintes do material vegetal. Desta maneira, foi possível comparar os valores de cada componente com os intervalos apresentados na literatura.

A Tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos durante a determinação da composição química das fibras de sisal, realizada conforme ao procedimento descrito no item 5.2.1.1

Tabela 6.1: Composição química média das fibras de sisal.

Composição Química Fibras de Sisal	
Extrativos	13,4% ± 0,5%
Lignina	8,2% ± 0,7%
Holocelulose	73,6% ± 2,8%
Hemicelulose	22,4% ± 0,4%
α - celulose	51,2% ± 2,4%
Cinzas	2,95% ± 0,5%

Os valores encontrados estão em concordância com os apresentados na literatura para as fibras de sisal, mostrados na seção 3.2.2. O único componente que apresentou valor médio um pouco superior ao intervalo apresentado na literatura é a hemicelulose, 22,4%, enquanto outros autores relatam porcentagens de 10 a 14% para este constituinte [35]. Alguns grupos separam a pectina previamente à separação dos extrativos. Neste trabalho, a pectina, como se trata de um composto solúvel em água, compõe uma fração dos extrativos. Os intervalos de porcentagens dos principais componentes das fibras de sisal, reportados por diversos grupos de pesquisadores, apresentam elevadas extensões, como apresentado na seção 3.2.2. Sabe-se que alguns fatores, como local de plantio, idade da planta e posição das folhas de retirada das fibras, introduzem significativa variabilidade de composição química para as fibras vegetais [27].

Do ponto de vista dimensional, a razão de aspecto das fibras de sisal, relação entre o comprimento e o diâmetro, é uma informação importante para a quantificação da capacidade de transferência de tensões da matriz de PLA para os reforços. É desejável, para que as fibras de sisal atuem efetivamente como agentes de reforço em matriz de PLA, que a razão de aspecto média esteja acima da crítica teórica, $(l/d)_c$, que consiste na relação mínima entre o comprimento (l) e o diâmetro (d) de uma fibra para que ocorra a transferência de tensões até a resistência à tração do reforço. Este valor pode ser determinado a partir da equação de Kelly-Tyson (Equação 3.1):

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau} \quad (3.1)$$

A razão de aspecto crítica é função da resistência à tração das fibras, σ_{fu} , e do parâmetro τ , que consiste no menor valor entre a resistência ao cisalhamento na interface entre matriz e reforços e a resistência ao cisalhamento da matriz.

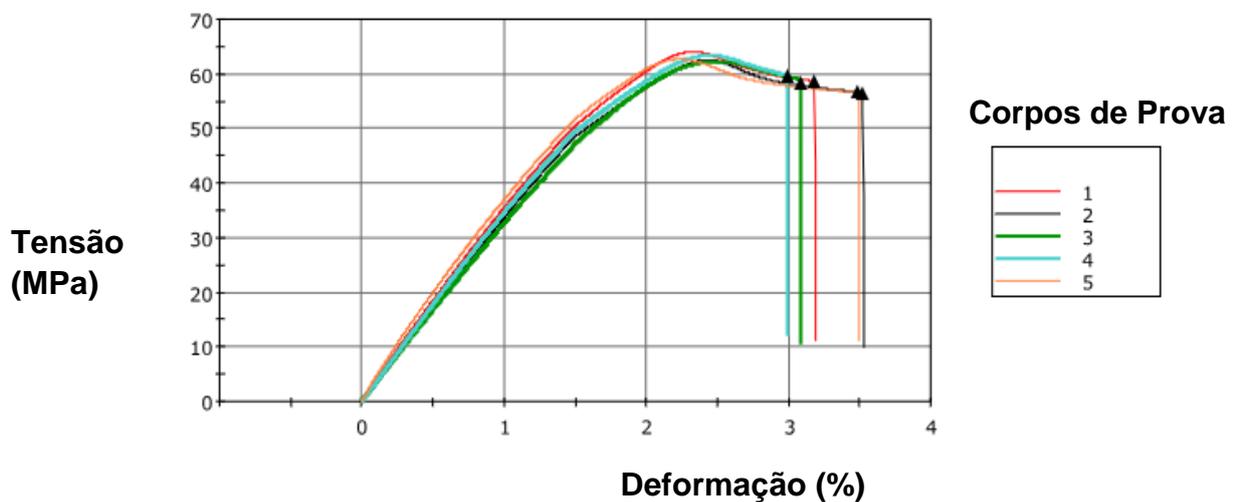


Figura 6.1: Curvas tensão-deformação do ensaio de tração em 5 corpos de prova do PLA.

Considerando que a interface é perfeita e, portanto, tem resistência ao cisalhamento suficientemente alta, de maneira que o fator limitante na transferência de tensões seja a resistência ao cisalhamento da matriz.

Usualmente, se utiliza a tensão de escoamento sob tração da matriz, pois existe um fator de segurança embutido e os valores de resistência ao cisalhamento são muito difíceis de serem obtidos.

As propriedades em tração do PLA matriz utilizado neste trabalho estão apresentadas na Figura 6.1 e na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Médias e desvios padrão de propriedades mecânicas das amostras do PLA.

Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de Escoamento (%)	Deformação no Escoamento (%)	Módulo Elástico (GPa)
57,97 ± 1,33	3,25 ± 0,24	62,96 ± 0,73	2,39 ± 0,11	3,67 ± 0,31

Portanto, a tensão de escoamento média sob tração do PLA é $\tau = 62,96$ MPa.

As fibras de sisal foram fornecidas cortadas, pois são extremamente duras e o corte exige equipamentos específicos. Assim, não é possível a realização de ensaios de tração nos reforços. Foram adotados como referências de resistência à tração (σ_{fu}) dos reforços, os valores intermediários em relação ao intervalo de propriedades mecânicas das fibras de sisal apresentados na literatura, $\sigma_{fu} = 650$ MPa [14].

Assim, a razão de aspecto crítica teórica das fibras de sisal é igual a 5,16.

A Tabela 6.3 apresenta os valores do comprimento numérico médio (\bar{l}_n), diâmetro numérico médio (\bar{d}_n) e razão de aspecto média (\bar{l}/\bar{d}) das fibras pré-processamentos, mostrando que, nas dimensões em que foram recebidas, as fibras apresentavam razão de aspecto bem acima da crítica e, portanto, tinham potencial para atuar como agente de reforço em matriz de PLA.

Tabela 6.3: Dimensões médias das fibras de sisal pré-processamentos.

Fibras de Sisal Pré-Processamentos	\bar{l}_n (mm)	\bar{d}_n (mm)	$\left(\frac{\bar{l}}{\bar{d}}\right)$
	$2,498 \pm 1,343$	$0,254 \pm 0,113$	9.8

Com o intuito de observar o estágio de degradação das fibras de sisal no intervalo de temperatura utilizado no processamento do polímero e, desta maneira, avaliar a viabilidade da incorporação das fibras de sisal em matriz de PLA, foi realizado ensaio de termogravimetria nas fibras de sisal.

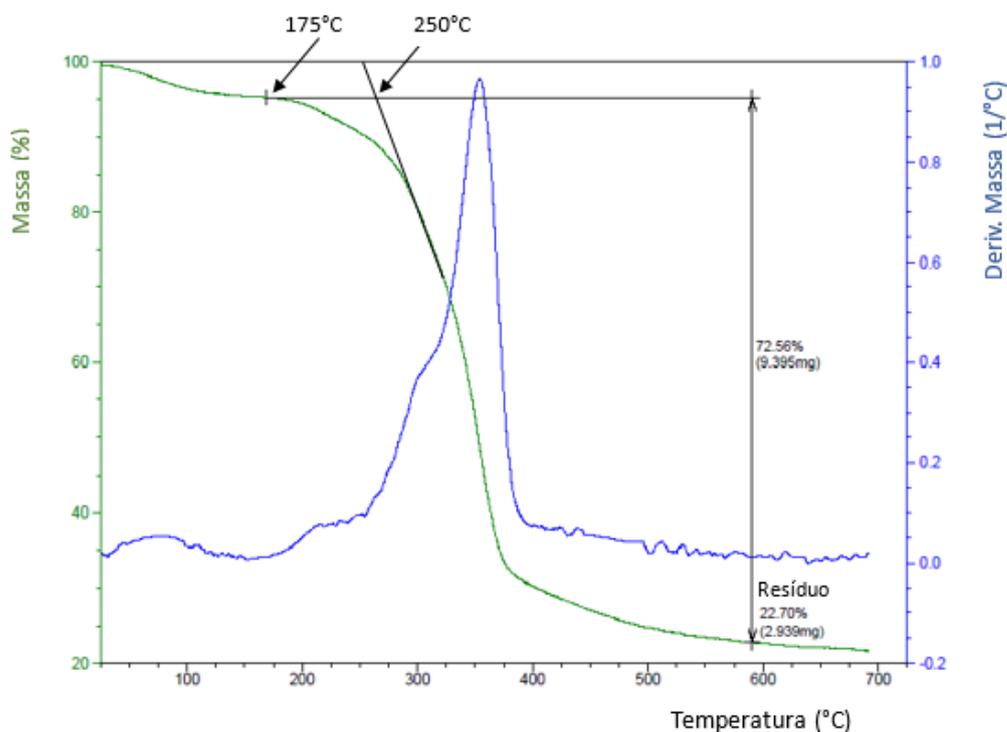


Figura 6.2: Massa (%) e derivada da massa (%) das fibras de sisal em função da temperatura.

Na curva de termogravimetria (TG) (Figura 6.2), analisando a partir da temperatura ambiente, existe uma região de perda de massa decorrente da liberação de umidade presente nas fibras de sisal, algo em torno de 5%. Este resultado evidenciou a presença de umidade residual mesmo após o procedimento de secagem utilizado. Assim, houve a necessidade de se utilizar,

na preparação das fibras de sisal para a confecção dos compósitos, um procedimento em que a matéria prima vegetal permaneceu na estufa por um período mais prolongado, pelo menos 24 horas.

Com o prosseguimento do aquecimento, existe um primeiro ponto de interesse, que é a temperatura de início de decomposição térmica, aproximadamente 175°C, que se caracteriza por uma queda não linear de massa associada a compostos de massas molares mais baixas presentes nas fibras, como hemicelulose e extrativos [60].

Em temperaturas mais elevadas, existe uma região de decaimento linear de massa das fibras de sisal. A intersecção da extrapolação desta região de comportamento linear com a extrapolação do patamar que precede o início da decomposição térmica define a temperatura “onset” de degradação térmica. Esta temperatura é considerada uma referência para a máxima temperatura de serviço de fibras vegetais, isto é, uma temperatura na qual a decomposição ainda não atingiu nível suficientemente alto a ponto de comprometer as suas propriedades mecânicas [60]. A temperatura *onset* das fibras de sisal encontrada na análise foi aproximadamente 250°C. Todavia, a atmosfera utilizada no ensaio é inerte, diferentemente das condições da atmosfera durante processamento, que ocorre na presença de oxigênio. A literatura mostra que, nos casos em que a análise termogravimétrica foi realizada em presença de oxigênio, a temperatura *onset* é inferior, no intervalo de 208°C a 223°C [61]. Portanto, pode-se concluir que a incorporação de fibras de sisal em matriz de PLA é viável do ponto de vista de processamento, visto que a máxima temperatura de processamento fixada foi 190°C (não considerando-se o aquecimento viscoso gerado nos equipamentos). Além disso, a disponibilidade de oxigênio nos equipamentos de transformação de polímeros não é tão elevada quanto no equipamento de termogravimetria, reforçando a viabilidade do processamento de compósitos de PLA reforçados com fibras de sisal.

Na curva de derivada de massa (DTG) em função de temperatura, são observados duas regiões distintas de perda de massa. A primeira, que se inicia a 175°C e o máximo ocorre em 200°C, aproximadamente, pode ser atribuída à

decomposição de hemicelulose. Enquanto a segunda, cujo máximo é em torno de 350°C, se inicia em 250°C, apresenta um ombro em torno de 300°C e acontece até 400°C, é devido à superposição das decomposições da celulose e também de componentes da lignina, ocorrendo em taxas mais elevadas do que a verificada na primeira região. De 400 a 600°C, ocorrem pequenas variações de massa decorrentes da decomposição da lignina.

O teor de cinzas a 600°C é 22,70%, diferente do valor obtido na caracterização química das fibras, é devido à condensação e aromatização de componentes da lignina em atmosfera de nitrogênio a altas temperaturas, além dos componentes inorgânicos presentes na fibra [62].

6.2 Caracterização Química dos Compatibilizantes

Para avaliar os efeitos dos parâmetros químicos massas molares e grau de acidez dos compatibilizantes sobre a degradação da matriz, a compatibilização entre as fases e as propriedades mecânicas dos compósitos após a moldagem por injeção, foram preparados 3 diferentes tipos de compatibilizantes através da modificação química do PLA, variando-se as concentrações de anidrido maleico e DCP.

A Tabela 6.4 mostra os valores de massas molares numéricas (\bar{M}_n) e ponderais (\bar{M}_w) médias e os índices de polidispersividade (IPD) do PLA sem processamento (“pellet”), processado e dos compatibilizantes, purificados e não purificados. Também são apresentados os graus de acidez do PLA processado e dos compatibilizantes.

Tabela 6.4: Características químicas do PLA não processado (“PLA pellet”), PLA processado e compatibilizantes, purificados e não purificados.

Formulação	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	IPD	Grau de Acidez (%)
PLA pellet	107.641	179.580	1,668	-
PLA processado	105.773	174.933	1,654	0,32 ± 0,05
Compatibilizante A (0,5DCP_2AM)	68.581	112.987	1,647	1,61 ± 0,18
Compatibilizante A Purificado	-	-	-	0,66 ± 0,02
Compatibilizante B (1,5DCP_2AM)	56.446	99.981	1,771	1,55 ± 0,10
Compatibilizante B Purificado	55.064	96.065	1,774	0,84 ± 0,04
Compatibilizante C (1,5DCP_1AM)	56.469	137.011	2,426	1,20 ± 0,04
Compatibilizante C Purificado	56.513	136.345	2,413	0,72 ± 0,01

A modificação química do PLA com anidrido maleico e DCP leva a expressivos aumentos no teor de acidez, observados para os compatibilizantes A, B e C, se comparados ao do PLA processado. O aumento no grau de acidez do PLA após a modificação química (Compatibilizantes), mesmo para as amostras purificadas, não é consequência apenas da enxertia de grupos anidrido maleico nas cadeias do PLA, isto porque a presença do iniciador introduz reações laterais de β -cisões de cadeias no polímero, formando novos grupos ácidos carboxílicos e contribuindo para o incremento na acidez. A presença de umidade residual no polímero também pode acarretar reações de hidrólise durante a modificação química, outro evento que teria como consequência maiores níveis de acidez. Assim, embora o aumento no grau de acidez seja um indício de êxito na enxertia dos grupos anidrido maleico nas cadeias do PLA, não se pode afirmar que, de fato, tenha ocorrido. A técnica de caracterização de espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR), que poderia confirmar a ocorrência da enxertia, apresenta a dificuldade da superposição das bandas de absorvância de infravermelho do anidrido maleico e das carbonilas presentes no PLA. A outra técnica disponível para a comprovação da enxertia é a ressonância magnética (RMN), entretanto, as baixas concentrações dos reagentes utilizadas na modificação química tornam extremamente difícil a identificação do evento. Por isso, as análises não foram apresentadas.

Embora o compatibilizante A tenha sido preparado com menor concentração de DCP em relação à utilizada na síntese do compatibilizante B, ambos apresentaram graus de acidez médios semelhantes. Entretanto, após a purificação, observou-se maior redução de acidez média para o compatibilizante A, indicando maior fração de anidrido maleico não reagido neste material. Assim, como o anidrido maleico residual não contribui para a melhoria da adesão interfacial dos compósitos, o compatibilizante B foi considerado mais interessante para ser adicionado nos compósitos.

O compatibilizante C, que foi sintetizado com menor concentração de anidrido maleico em relação à utilizada para a preparação dos tipos A e B, apresentou menor acidez, tanto purificado como sem purificação, em relação ao outro compatibilizante selecionado para o trabalho, compatibilizante B. Assim, como deseja-se utilizar compatibilizantes com características químicas diferentes, foram escolhidos os compatibilizantes B e C para serem utilizados neste projeto.

A Figura 6.3 permite ter uma visão geral dos níveis de acidez e massa molar ponderal média \bar{M}_w do PLA processado e dos compatibilizantes que foram preparados. Os resultados estão de acordo com os relatados por outros autores [48,63]. Massas molares e grau de acidez dos PLAs quimicamente modificados com anidrido maleico e peróxido são parâmetros inversamente proporcionais, uma vez que, os iniciadores utilizados para a geração de sítios ativos nas cadeias do PLA, nos quais se deseja realizar a enxertia dos grupos anidrido maleico, implicam também cisões de cadeias do polímero, gerando novos grupos ácidos carboxílicos. Assim, o aumento no grau de acidez

verificado no PLA quimicamente modificado é acompanhado de reduções de massas molares.

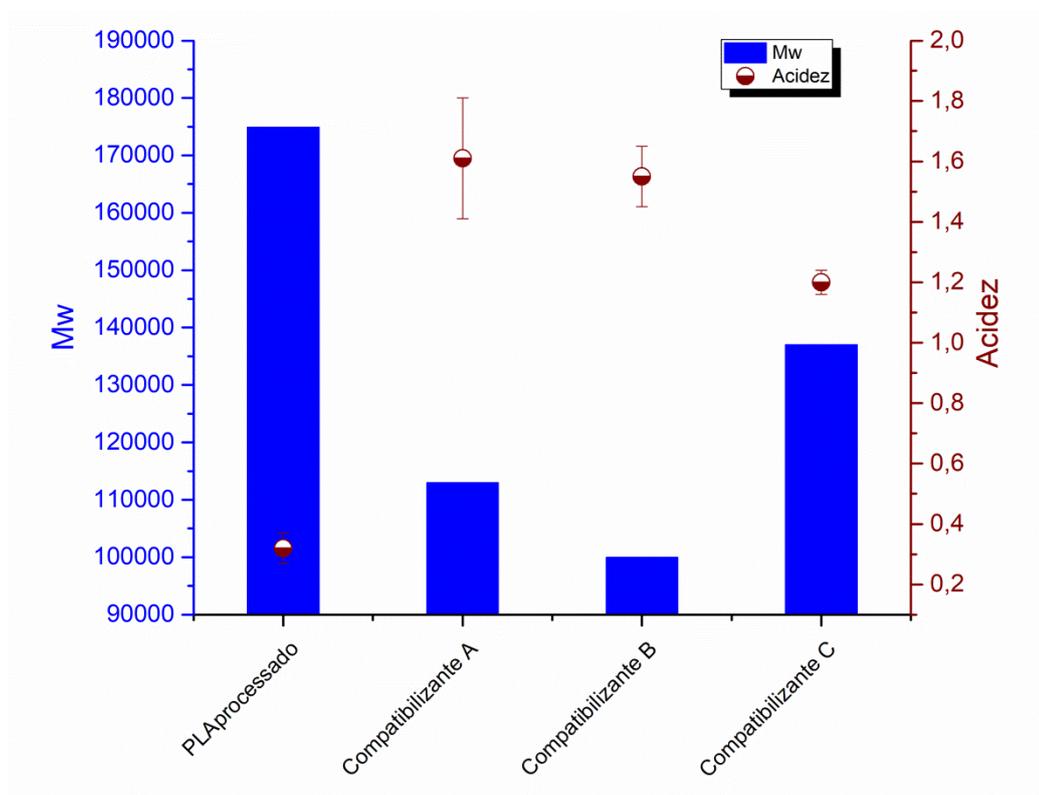


Figura 6.3: Grau de acidez médio e massa molar ponderal média do PLA processado e dos compatibilizantes não purificados.

Dentre os compatibilizantes, A e B, que possuem graus de acidez médios mais elevados, apresentam massas molares ponderais médias mais baixas, enquanto o compatibilizante C, que possui acidez média inferior, apresenta \bar{M}_w mais elevada.

A menor redução de acidez, após a purificação, do compatibilizante C indica menor quantidade de anidrido maleico residual em relação ao compatibilizante B. Isto, provavelmente, se deve à menor disponibilidade de anidrido maleico na síntese do compatibilizante C, para mesmas concentrações de iniciador.

A partir das informações (Tabela 6.4) observa-se que o processamento do PLA não acarreta significativas alterações nas massas molares médias, comprovado pela semelhança nas distribuições de massas molares do PLA pellet e PLA processado (Figura 6.4). Portanto, conclui-se que a extrusão do PLA, no mesmo perfil de rosca da modificação química, não provoca degradação significativa sobre o material.

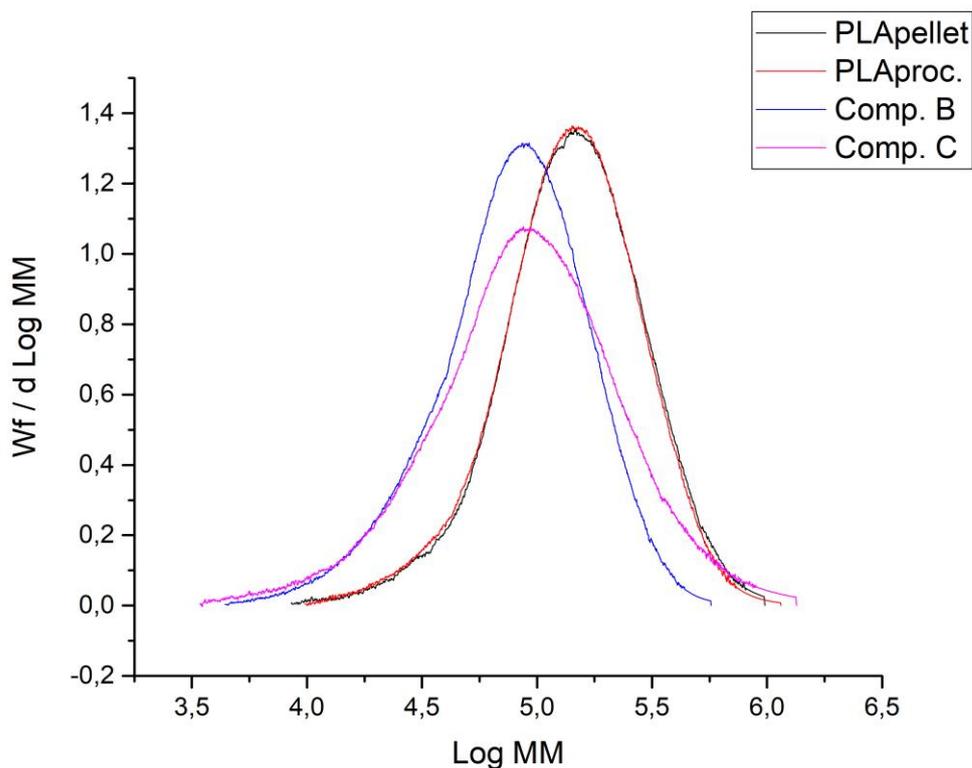


Figura 6.4: Distribuições de massas molares do PLA antes da extrusão, PLA processado e dos compatibilizantes B e C.

Por outro lado, na presença de peróxido de dicumila (DCP) e anidrido maleico ocorre significativa redução de massas molares médias, \bar{M}_n e \bar{M}_w , deslocando as distribuições de massas molares dos compatibilizantes para valores inferiores em relação à distribuição do PLA (Figura 6.4).

As distribuições de massas molares dos compatibilizantes B e C apresentam diferenças significativas. O compatibilizante C, que possui menor acidez média, possui uma distribuição mais larga devido à presença de frações de maior massas molares em relação à distribuição do compatibilizante B, que

possui maior acidez média. O procedimento de purificação não resulta em alterações significativas nas distribuições de massas molares dos compatibilizantes.

6.3 Determinação do Teor de Fibras de Sisal nos Compósitos

A concentração de reforços é um parâmetro extremamente importante para o comportamento físico e mecânico em materiais compósitos. Portanto, é interessante avaliar os teores reais de fibras de sisal que efetivamente estão nas composições químicas das formulações propostas. A Tabela 6.5 apresenta as concentrações mássicas nominais e reais das fibras de sisal nos compósitos estudados. A partir das concentrações mássicas reais foi realizada a conversão para concentrações volumétricas reais dos reforços de acordo com a equação 5.2.

Tabela 6.5: Concentrações mássicas e volumétricas das fibras de sisal nos compósitos estudados.

Concentrações de Fibras de Sisal			
Formulação	Mássica Nominal (%)	Mássica Real (%)	Volumétrica Real (%)
PLA90FS10	10	11,2 ± 1,8	10,7 ± 1,7
PLA80FS20	20	18,3 ± 1,1	17,6 ± 1,0
PLA70FS30	30	29,1 ± 1,3	28,2 ± 1,3
PLA88CB2FS10	10	12,0 ± 0,2	11,6 ± 0,2
PLA68CB2FS30	30	31,3 ± 1,2	30,3 ± 1,2
PLA84CB6FS10	10	12,2 ± 2,1	11,7 ± 2,0
PLA64CB6FS30	30	28,4 ± 1,8	27,4 ± 1,7
PLA76CB4FS20 (1)	20	24,0 ± 0,9	23,1 ± 0,9
PLA76CB4FS20 (2)	20	19,7 ± 0,1	18,9 ± 0,1
PLA76CB4FS20 (3)	20	18,6 ± 0,1	17,9 ± 0,1
PLA64CBP6FS30	30	31,7 ± 0,6	30,7 ± 0,6
PLA88CC2FS10	10	9,3 ± 2,6	8,9 ± 2,5
PLA68CC2FS30	30	29,5 ± 0,1	28,5 ± 0,1
PLA84CC6FS10	10	10,1 ± 1,1	9,7 ± 1,1
PLA64CC6FS30	30	28,7 ± 0,6	27,4 ± 1,7
PLA76CC4FS20 (1)	20	21,8 ± 1,1	21,0 ± 1,0
PLA76CC4FS20 (2)	20	17,8 ± 0,3	17,1 ± 0,3
PLA76CC4FS20 (3)	20	19,3 ± 0,7	18,6 ± 0,6
PLA64CCP6FS30	30	27,3 ± 0,6	26,4 ± 0,5

A partir dos resultados de concentrações mássicas dos compósitos processados, verifica-se que o procedimento empregado gerou pequenas diferenças entre os resultados de concentrações nominais e reais, bem como desvios-padrões satisfatórios para as avaliações propostas para as amostras, o que indica que o controle de alimentação de fibras no processo de extrusão foi efetivo.

6.4 Degradação da Matriz nos Processamentos

Durante o processamento dos compósitos, o meio reacional é ácido tanto na ausência como na presença de compatibilizantes, devido aos grupos ácidos carboxílicos nos finais de cadeia do PLA, às frações de anidrido maleico não reagido que permanecem nos compatibilizantes, assim como aos grupos ácidos carboxílicos nas ramificações, em caso de êxito na enxertia dos grupos anidrido maleico nas macromoléculas de PLA. Além disto, as fibras vegetais são altamente hidrofílicas, introduzindo umidade para o sistema. Assim, reações de degradação hidrolítica devem ocorrer nas matrizes, em maior ou menor intensidade.

A degradação das matrizes dos compósitos afetam diretamente o desempenho mecânico dos compósitos, assim, com o intuito de avaliar os níveis de reduções de massas molares do PLA (referência) e das matrizes dos compósitos, decorrente dos processamentos, para os diferentes tipos e concentrações de compatibilizantes e diferentes teores de fibras, foram realizadas as análises de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

Na Tabela 6.6 são apresentados os valores de massas molares numéricas médias (\bar{M}_n) e massas molares ponderais médias (\bar{M}_w) do PLA antes de ser processado ("PLA pellet"), do PLA processado e das matrizes dos compósitos analisados.

Tabela 6.6: Características químicas do PLA antes dos processamentos (“PLA pellet”), PLA e das matrizes dos compósitos, após a injeção.

Formulação	Concentração de Fibras*	Concentração de Compatibilizante	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD
PLA _{pellet}	-	-	90473	156720	1,73
PLA _{processado}	-	-	79121	138372	1,75
PLA90FS10	10	-	62211	100759	1,62
PLA80FS20	20	-	56358	102155	1,81
PLA70FS30	30	-	59058	98842	1,67
PLA88CB2FS10	10	2	56223	104984	1,87
PLA68CB2FS30	30	2	55139	95900	1,74
PLA84CB6FS10	10	6	56677	104339	1,84
PLA64CB6FS30	30	6	52575	95525	1,82
PLA76CB4FS20 (1)	20	4	60552	107247	1,77
PLA76CB4FS20 (2)	20	4	59571	106378	1,79
PLA76CB4FS20 (3)	20	4	52893	95821	1,81
PLA64CBP6FS30	30	6	57168	98685	1,73
PLA88CC2FS10	10	2	58167	105307	1,81
PLA68CC2FS30	30	2	56301	102095	1,81
PLA84CC6FS10	10	6	55517	102700	1,85
PLA64CC6FS30	30	6	56478	99119	1,76
PLA76CC4FS20 (1)	20	4	56956	104346	1,83
PLA76CC4FS20 (2)	20	4	54319	97486	1,79
PLA76CC4FS20 (3)	20	4	53950	95835	1,77
PLA64CCP6FS30	30	6	58115	103074	1,77

*Valores nominais de concentração mássica.

Pode se observar que os valores de \bar{M}_n e \bar{M}_w do PLA referência são diferentes dos mostrados na Tabela 6.4, em que se analisou as reduções nas massas molares médias devido à modificação química com anidrido maleico e DCP, por extrusão reativa. É importante comentar que foram utilizados polímeros de sacos diferentes na produção dos compatibilizantes e na confecção dos compósitos, por extrusão, porém do mesmo “grade”, PLA 7001D. Este fato introduz uma relevante variabilidade de características químicas nos PLAs que foram utilizados no trabalho.

Os resultados da cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) mostram que os processamentos aos quais o PLA foi submetido, extrusão e

injeção, resultaram em perceptíveis reduções das massas molares médias, \bar{M}_n e \bar{M}_w , de cerca de 12%.

6.4.1 Efeito da Adição das Fibras de Sisal

Os processamentos em presença das fibras de sisal reduzem os níveis das massas molares médias para um patamar bem inferior. A redução foi de aproximadamente 35% dos valores de \bar{M}_n e \bar{M}_w do PLA “pellet”. Assim, a presença das fibras de sisal tem intenso efeito de redução das massas molares médias dos compósitos.

A Figura 6.5 apresenta as variações de \bar{M}_w em função da concentração de fibras de sisal nos compósitos.

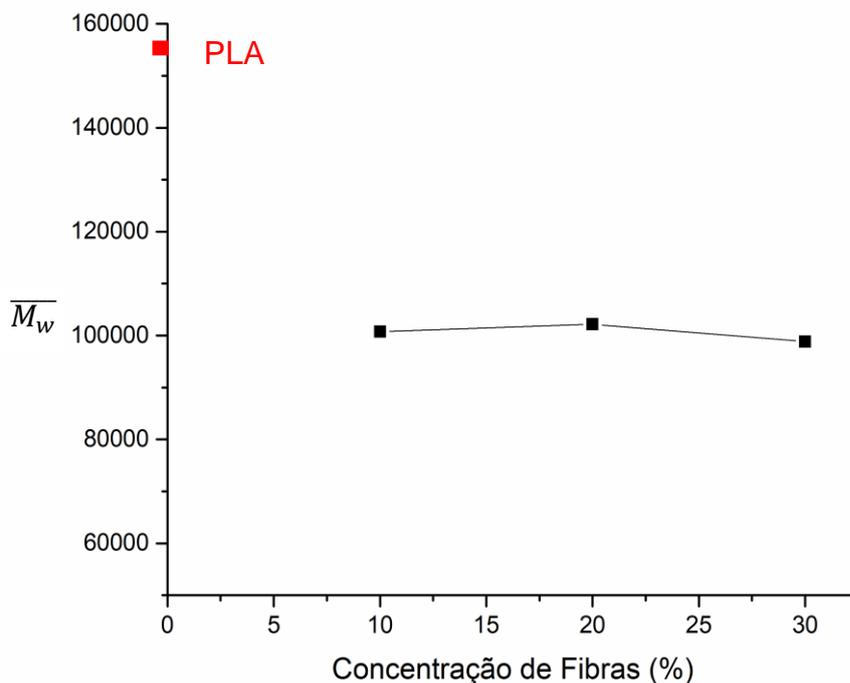


Figura 6.5: \bar{M}_w em função da concentração de fibras de sisal nos compósitos. \bar{M}_w do PLA “pellet” em vermelho.

Os valores de \bar{M}_w dos compósitos, na faixa de concentrações de fibras de sisal avaliada, são muito similares, aproximadamente 100000g/mol. A técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) apresenta algumas

fontes de variações nas medidas das distribuições de massas molares e massas molares médias de um material, tais como as calibrações, as colunas, o critério do operador para a definição da linha base das curvas e também a massa extremamente pequena que é analisada. Portanto, deveriam ser realizadas medidas em triplicata. Todavia, como é uma técnica que envolve custos extremamente elevados de operação, foi realizada uma única medida por formulação. Diante da experiência do grupo com esta técnica, considera-se que as variações nas massas molares ponderais médias verificadas com as variações nos teores de fibras de sisal estão dentro da variabilidade da técnica de cromatografia de exclusão por tamanho e, portanto, o efeito da concentração de fibras sobre \bar{M}_w é considerado insignificante.

6.4.2 Efeito da Adição dos Compatibilizantes

Na presença de compatibilizantes, os níveis de massas molares médias ponderais dos compósitos se mantêm semelhantes aos apresentados pelos materiais preparados sem a adição de compatibilizantes (Figura 6.6). Portanto, a inserção dos compatibilizantes não provoca alterações significativas nesta propriedade.

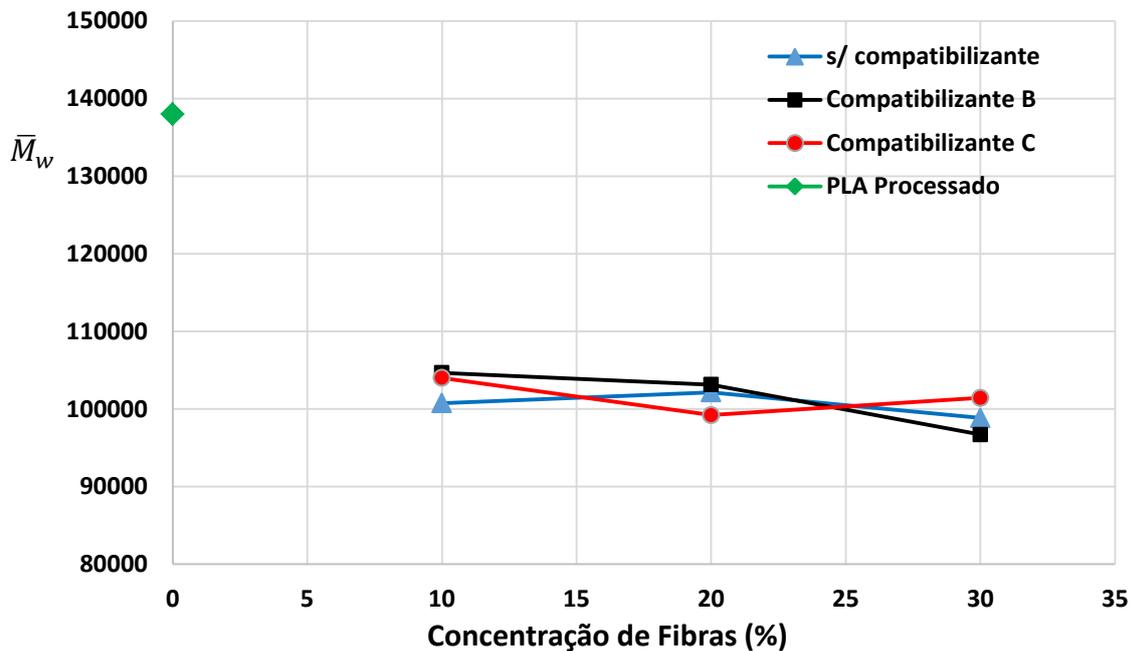


Figura 6.6: \bar{M}_w dos compósitos, após a moldagem por injeção, em função do teor de fibras de sisal. \bar{M}_w do PLA processado.

Foram realizadas análises estatísticas de variância (ANOVA) para os dois planejamentos fatoriais 2^2 , tanto do compatibilizante B como do tipo C, para análise da influência dos parâmetros concentração de fibras e concentração de compatibilizantes sobre as massas molares ponderais médias (\bar{M}_w) dos compósitos em que houve adição de compatibilizantes.

A Tabela 6.7 apresenta os valores de p para os parâmetros avaliados nos testes de hipóteses dos compatibilizantes B (Comp. B) e C (Comp. C) realizados pelo software.

Tabela 6.7: Valores de p dos testes de hipóteses realizados pelo software.

	Comp. B	Comp. C
Parâmetros	P	P
Concentração de Fibra	0,2139	0,5675
Concentração de Compatibilizante	0,9399	0,4927
Interação	0,9885	0,9689

Nos testes de hipóteses, considerou-se um nível de significância de 5% e nenhuma variável apresentou $p < 0,05$. Na análise envolvendo o compatibilizante C, após a retirada dos efeitos dos parâmetros com menor relevância (maiores valores de p), todos os valores de p foram bastante superiores a 0,05 e, portanto, conclui-se que os parâmetros avaliados não têm efeito relevante estatisticamente sobre as massas molares ponderais dos compósitos, na presença do compatibilizante C.

Por outro lado, no teste de hipóteses envolvendo o compatibilizante B, quando foram ignorados os efeitos de concentração de compatibilizante e interação entre os parâmetros avaliados (maiores valores de p), o valor de p obtido, para a variável concentração de fibras de sisal, foi 0,0984. Neste caso, a variável também não possui significância, todavia, obteve-se um valor relativamente próximo ao limite ($p=0,05$).

Parece existir uma tendência de redução das massas molares ponderais médias dos materiais com o aumento da concentração de fibras de sisal. Entretanto, a análise dos pontos centrais indica que existe uma certa variabilidade decorrente de processamento, pois materiais com concentrações semelhantes de reforços e compatibilizante apresentaram diferenças significativas de \bar{M}_w (Figura 6.7). As variações observadas para diferentes níveis de fibras de sisal têm magnitudes similares às atribuídas ao processamento e, assim, embora pareça haver influência sobre a variável resposta, não se pode afirmar que o efeito da concentração de fibras é estatisticamente relevante. Portanto, conclui-se que a variável não apresenta significância.

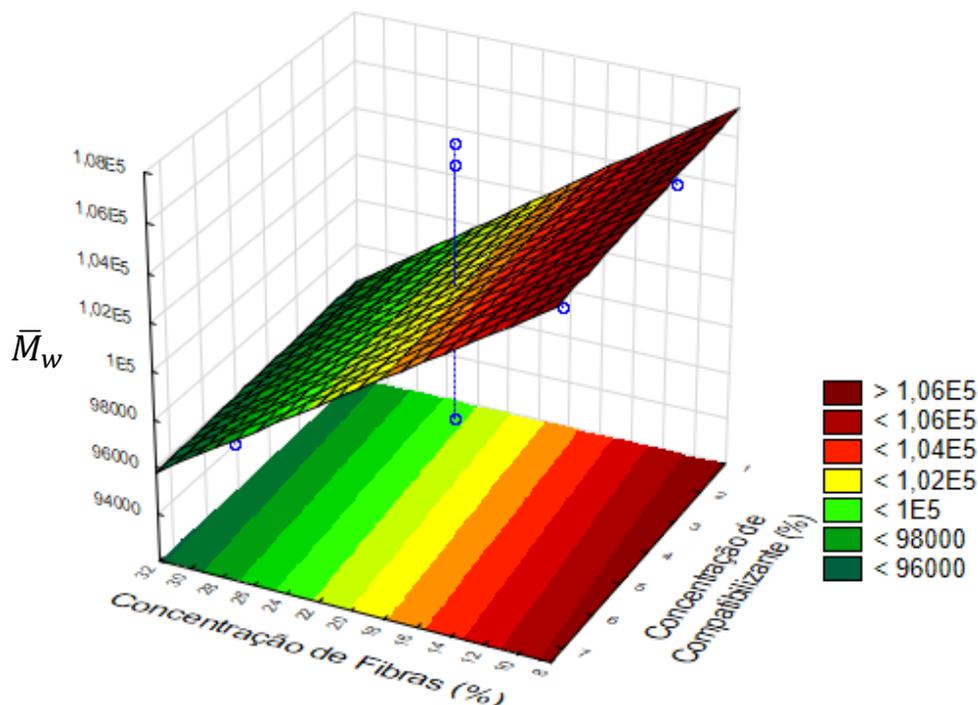


Figura 6.7: \bar{M}_w (g/mol) de compósitos preparados com o compatibilizante B em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).

O PLA no início do trabalho já apresentava massas molares significativamente inferiores às observadas para o PLA do mesmo “grade” utilizado no trabalho de Rigolin e colaboradores [49], em que o PLA processado apresentou $\bar{M}_n = 101\,648$ g/mol e $\bar{M}_w = 181\,017$ g/mol, valores em torno de 30% superiores aos verificados neste projeto.

Portanto, o polímero já se encontrava, antes dos processamentos, parcialmente degradado e, conseqüentemente, os níveis de grau de acidez eram superiores. Uma vez que a degradação do PLA é auto catalítica, a presença de grupos ácidos favorece as cisões de cadeia no polímero durante a extrusão e injeção. A presença das fibras vegetais hidrofílicas introduz umidade ao sistema, intensificando as reações de hidrólise. A concentração de fibras, entretanto, não provocou alterações em níveis significativos sobre a variável resposta analisada.

A presença e a concentração de compatibilizantes não têm influência significativa sobre as distribuições de massas molares médias, ao contrário do

esperado. Provavelmente, o nível de acidez do polímero já atingiu um nível suficientemente alto, de maneira que incrementos no grau de acidez do meio, devido à adição dos compatibilizantes, não exerçam influência significativa sobre a intensidade na qual as reações de hidrólise ocorrem nas cadeias do PLA e, conseqüentemente, os níveis das massas molares médias das matrizes são similares tanto nos compósitos que contêm compatibilizantes como nos preparados sem adição de compatibilizantes. As formulações purificadas, para ambos compatibilizantes, em que o nível de acidez é reduzido devido à extração da fração não reagida do anidrido maleico, apresentaram níveis de degradação semelhantes às formulações não purificadas, reforçando a baixa influência do grau de acidez sobre as massas molares das matrizes dos compósitos, após os processamentos.

Portanto, como o grau de acidez do meio não apresentou influência significativa sobre as massas molares médias das matrizes nos compósitos, e o único fator que se mostrou relevante para a degradação de processo foi a presença de fibras, conclui-se que a inserção das fibras de sisal resulta em intensa redução das massas molares das matrizes dos compósitos durante o processo, provavelmente, reduzindo a propriedade de resistência à tração da matriz, mas também pode ser uma maneira de aumentar o potencial de degradação dos materiais após o descarte.

6.5 Propriedades Térmicas

As transições térmicas e a morfologia estrutural do PLA afetam o comportamento mecânico e termomecânico do polímero, podendo ser alterado por meio da adição das fibras de sisal. A inserção dos compatibilizantes também pode exercer influência sobre as propriedades térmicas e o grau de cristalinidade nos compósitos.

Para avaliar os efeitos da presença das fibras de sisal e dos compatibilizantes sobre as propriedades térmicas dos materiais estudados, foram realizadas análises de calorimetria diferencial exploratória em todas as

formulações, exceto os pontos centrais, em que apenas 1 amostra de cada compatibilizante foi analisada.

As Figuras 6.8 e 6.9 mostram as curvas tipicamente encontradas na análise de DSC para os materiais compósitos de PLA com fibras de sisal e para o PLA puro, respectivamente.

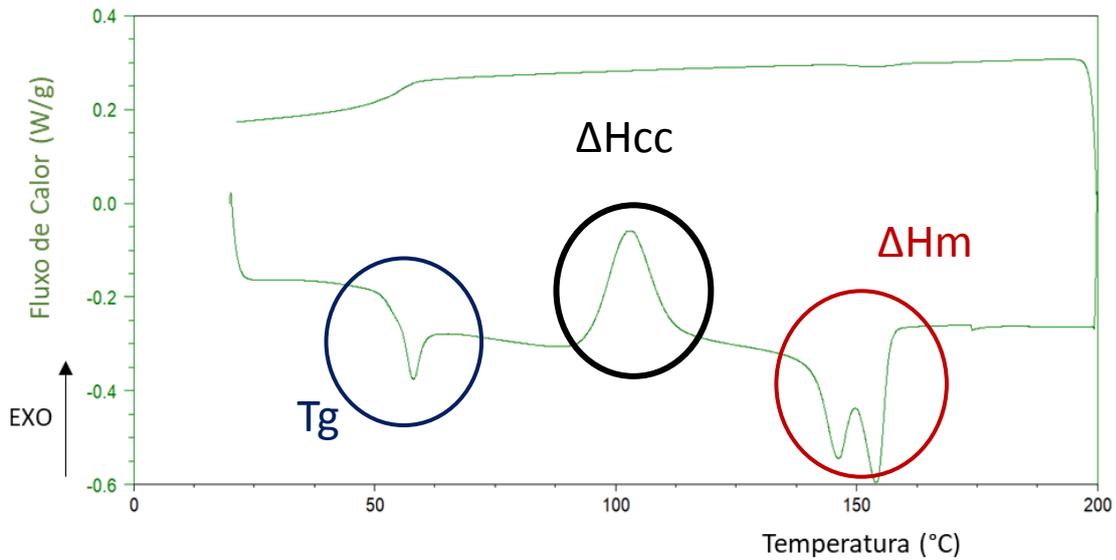


Figura 6.8: Curva típica dos materiais compósitos na análise de DSC no 1º aquecimento.

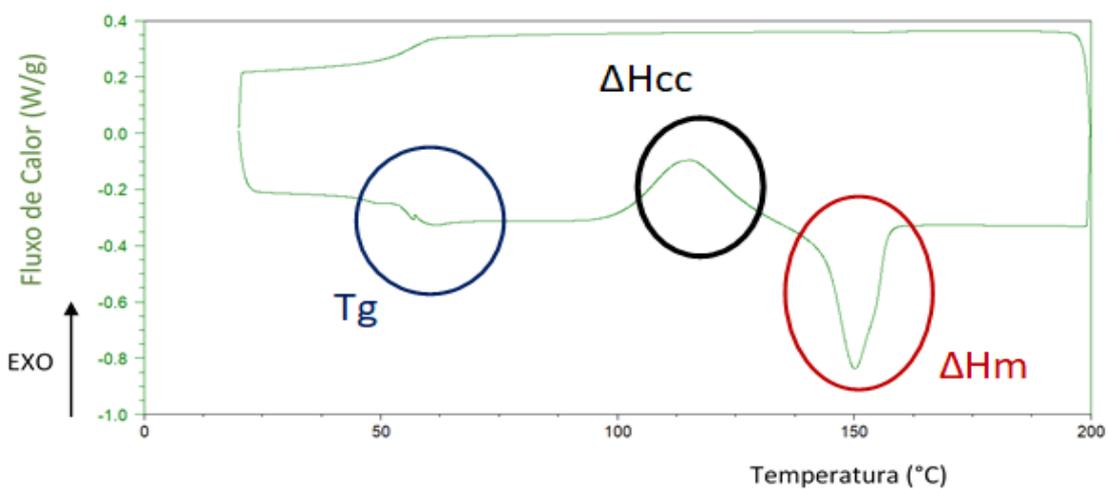


Figura 6.9: Curva do PLA na análise de DSC no 1º aquecimento.

Foram observadas a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m), os eventos de cristalização a frio e fusão cristalina. Foi observada também uma relaxação estrutural em temperaturas próximas à T_g no primeiro aquecimento de todas as amostras, provavelmente decorrente de tensões congeladas no processo de moldagem por injeção.

Outro detalhe interessante é a presença de dois picos de fusão nas amostras que continham fibras de sisal (Figura 6.8), enquanto na curva do PLA existe apenas um pico de fusão cristalina (Figura 6.9). As temperaturas de fusão cristalina foram denominadas T_{m1} e T_{m2} . Um dos picos de fusão dos compósitos tem a temperatura de máxima taxa deslocada para valores inferiores à temperatura de fusão do PLA, 150°C , revelando a presença de cristais com menor perfeição nas formulações que continham fibras de sisal. Em contrapartida, alguns cristais precisam de mais energia para se desordenarem e, assim, a temperatura de fusão cristalina é deslocada para valores superiores. Provavelmente, existem dois diferentes tipos de morfologias cristalinas (Figura 6.10): há cristais que se formaram na massa polimérica surgem a partir de núcleos e crescem radialmente na forma de esferulitos, enquanto os cristais que se nuclearam nas fibras de sisal (transcristalinidade) têm o crescimento restrito, ocorrendo apenas na direção perpendicular à fibra e acontece até que o encontro com os cristais formados na massa polimérica impeça a sua continuidade [64].



Figura 6.10: Morfologias cristalinas tipicamente encontradas em compósitos de PLA com fibras de sisal [64].

As Tabelas 6.8 mostra as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização a frio (T_c), temperaturas de fusão (T_m), entalpias de cristalização a frio (ΔH_{cc}) e fusão (ΔH_m), e as porcentagens de cristalinidade associadas à fusão cristalina (X_{cm} (%)) do PLA e dos compósitos estudados, no 1° aquecimento. Também é apresentado o grau de cristalinidade presente nos materiais antes do ciclo térmico da análise de DSC, X_c (%), oriundo do resfriamento nas condições termomecânicas da moldagem por injeção.

Tabela 6.8: Propriedades Térmicas do PLA e dos compósitos no 1° aquecimento.

1° AQUECIMENTO								
Formulação	T_g (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	X_{cm} (%)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{cc} (°C)	X_c (%)
PLA	56	150	-	27,69	29,8	23,74	115	4,2
PLA90FS10	60	149	155	24,43	29,2	19,24	110	6,2
PLA80FS20	58	148	155	21,15	28,4	19,04	107	2,8
PLA70FS30	58	147	154	20,71	31,8	16,48	106	6,5
PLA88CB2FS10	58	148	155	26,74	32,0	20,78	109	7,1
PLA68CB2FS30	53	145	153	26,72	41,0	15,64	100	17,0
PLA84CB6FS10	59	150	155	27,86	33,3	27,61	111	0,3
PLA64CB6FS30	53	147	155	18,77	28,8	12,59	104	9,5
PLA76CB4FS20	57	145	153	26,47	35,6	16,38	102	13,6
PLA64CBP6FS30	55	149	155	18,62	28,6	13,19	105	8,3
PLA88CC2FS10	59	149	156	24,76	29,6	24,28	109	0,6
PLA68CC2FS30	56	146	154	23,11	35,5	15,57	102	11,6
PLA84CC6FS10	62	148	155	27,25	32,6	19,95	105	8,7
PLA64CC6FS30	57	145	154	18,49	28,4	12,8	101	8,7
PLA76CC4FS20	56	145	154	29,14	39,2	15,64	101	18,1
PLA64CCP6FS30	57	147	154	18,73	28,8	13,32	103	8,3

As temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperaturas de fusão (T_m) das formulações apresentam pequenas variações e estão todas em um estreito intervalo de temperatura no 1° aquecimento, considerando a baixa sensibilidade da técnica para a determinação destas transições térmicas de segunda ordem.

No 1º aquecimento, todas as formulações cristalizam a frio e os compósitos apresentam redução de até 15°C na temperatura de cristalização a frio. Este efeito, provavelmente, é devido ao efeito nucleante das fibras de sisal. Entretanto, sem a presença de compatibilizante, a inserção das fibras não resulta em diferenças significativas no grau de cristalinidade, obtido pela entalpia de fusão cristalina, em relação ao PLA puro. Apenas a formulação PLA70FS30 apresenta um pequeno aumento no grau de cristalinidade.

A compatibilização, tanto para o compatibilizante B como para o C, aumenta os percentuais de cristalinidade, obtidos pelo pico de fusão cristalina, para as formulações com 10 e 20% de fibras de sisal, enquanto, para as formulações com 30% de reforços, este efeito só é observado no nível inferior de compatibilizante, 2%. Aliás, as formulações com nível de 6% de compatibilizante e 30% de fibras de sisal, são os únicos casos em que a adição de PLA-g-MA não resultou em aumento de grau de cristalinidade na fusão, em relação aos compósitos não compatibilizados.

As formulações com 20% e 30% de fibras, no nível inferior de compatibilizante para o teor mais elevado de fibras, são as que atingem os graus de cristalinidade mais elevados no 1º aquecimento, mostrando maior potencial de cristalização, em níveis interessantes que poderiam ser atingidos em eventual tratamento térmico visando melhoria de propriedades termomecânicas.

A Figura 6.11 mostra o grau de cristalinidade atingido na fusão cristalina, X_{cm} (%), para o PLA e os compósitos, no 1º aquecimento.

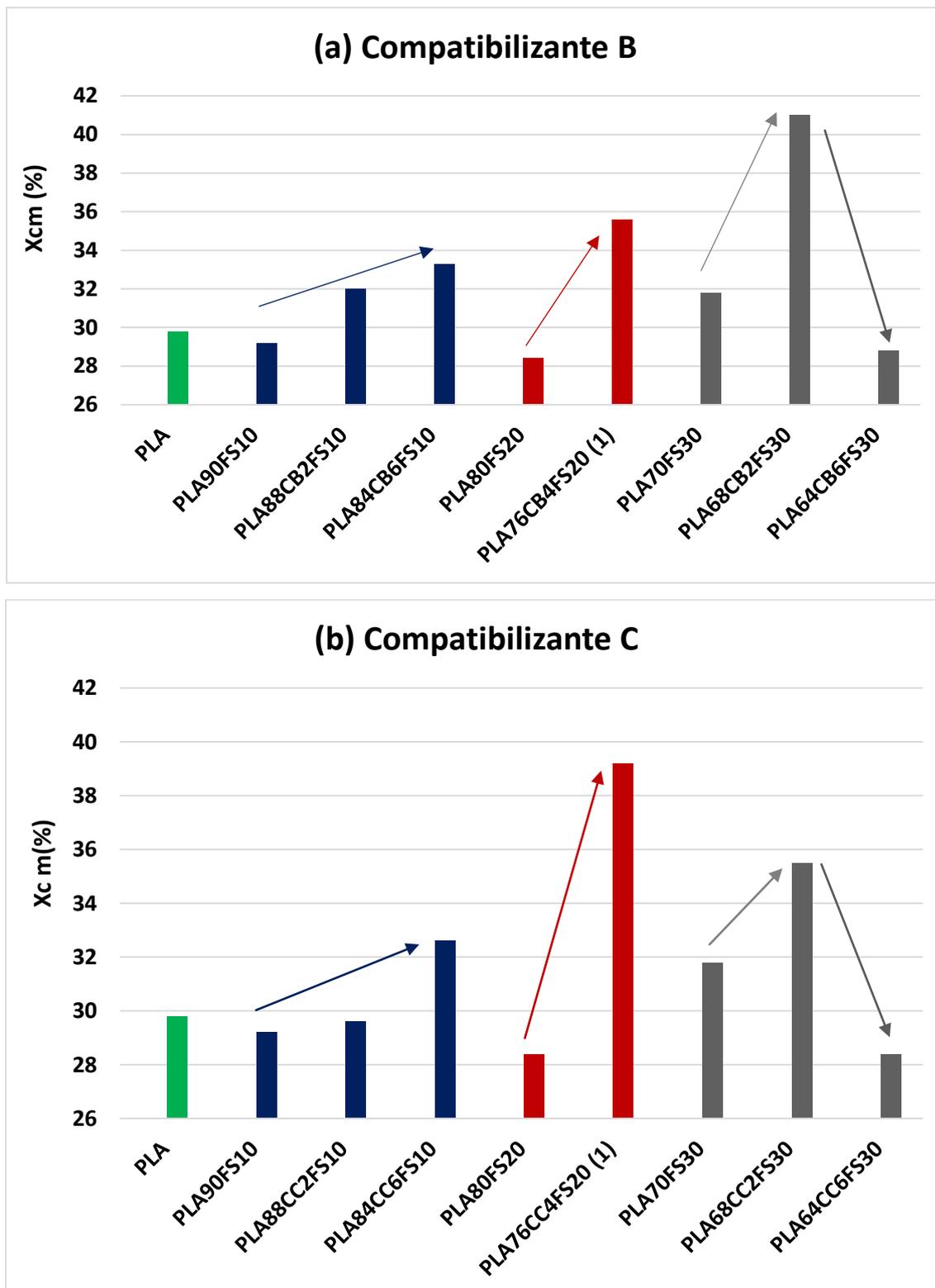


Figura 6.11: Grau de cristalinidade na fusão ($X_{cm}(\%)$) atingido no 1º aquecimento para o PLA e os compósitos, compatibilizados e não compatibilizados. (a) Na presença do compatibilizante B. (b) Na presença do compatibilizante C.

Observa-se também que, antes do 1º aquecimento, o grau de cristalinidade dos materiais, adquirido na moldagem por injeção, chega ao máximo valor de 18,1% para a formulação PLA76CC4FS20 (1). Este valor é mais do que o triplo da porcentagem de cristalinidade do PLA, 4,2%. O PLA é um polímero semicristalino com cinética de cristalização lenta, sendo que as taxas de resfriamento usualmente aplicadas no processamento do polímero, geralmente, levam a estruturas predominantemente amorfas, com baixo grau de cristalinidade. Entretanto, no caso dos compósitos, as fibras podem atuar como nucleantes, facilitando a formação dos núcleos a partir dos quais ocorre o crescimento dos cristais poliméricos.

As formulações com 20% de fibras de sisal e presença de compatibilizante, e 30% de reforços, no nível inferior de concentração de compatibilizante, são as que atingem maiores graus de cristalinidade nas condições de resfriamento e fluxo da moldagem por injeção. De fato, a inserção das fibras de sisal, na presença de compatibilizantes, favorece a nucleação dos cristais poliméricos. Entretanto, as taxas de crescimento dos cristais de PLA são baixas, resultando em morfologias refinadas e modestos níveis de grau de cristalinidade.

A Tabela 6.9 apresenta as propriedades térmicas dos materiais no 2º aquecimento.

Tabela 6.9: Propriedades Térmicas do PLA e dos compósitos no 2º aquecimento.

2º AQUECIMENTO								
Formulação	Tg (°C)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	ΔH_m (J/g)	X _{cm} (%)	ΔH_{cc} (J/g)	T _{cc} (°C)	X _c (%)
PLA	60	151	-	25,84	27,8	24,62	122	1,3
PLA90FS10	60	149	155	23,82	28,5	23,13	114	0,8
PLA80FS20	59	149	155	22,61	30,4	21,85	112	1,0
PLA70FS30	58	148	154	20,86	32,0	19,93	114	1,4
PLA88CB2FS10	59	148	155	25,22	30,1	24,18	113	1,2
PLA68CB2FS30	58	149	155	22,17	34,0	21,67	115	0,8
PLA84CB6FS10	59	149	155	27,69	33,1	27,08	113	0,7
PLA64CB6FS30	58	149	155	20,01	30,7	19,36	114	1,0
PLA76CB4FS20	58	148	154	22,87	30,8	22,39	112	0,7
PLA64CBP6FS30	59	150	155	19,2	29,4	19,02	116	0,3
PLA88CC2FS10	60	149	155	25,85	30,9	25,06	113	0,9
PLA68CC2FS30	59	149	155	20,87	32,0	19,83	113	1,6
PLA84CC6FS10	59	149	155	25,89	30,9	25,63	112	0,3
PLA64CC6FS30	58	148	155	20,39	31,4	20,16	114	0,4
PLA76CC4FS20	59	148	155	22,77	30,6	21,81	111	1,3
PLA64CCP6FS30	59	149	154	20,58	31,6	20,01	113	0,9

No 2º aquecimento, elimina-se o histórico termomecânico dos materiais e analisou-se a capacidade de cristalização dos materiais em condições quiescentes (sem fluxo). As temperaturas de transição vítrea (Tg) e temperaturas de fusão cristalina (Tm) se mantêm em um estreito intervalo de valores. Todas formulações cristalizam a frio e o efeito de redução nas temperaturas de cristalização (Tc) com a presença das fibras de sisal também é observado. A redução chega até a 11°C.

O efeito nucleante das fibras de sisal e a influência da inserção e da concentração dos compatibilizantes seguem os mesmos comportamentos observados no 1º aquecimento. Entretanto, observa-se que praticamente não ocorreu cristalização no resfriamento, em todas as formulações. Este resultado evidencia a dificuldade de cristalização do PLA e seus compósitos no resfriamento, só ocorrendo, em baixos níveis, induzida pela deformação em ambientes de elevadas tensões mecânicas.

6.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas

6.6.1 Ensaio de Impacto

A propriedade de resistência ao impacto consiste na energia consumida para a propagação da pré-trinca (entalhe) até a fratura do material e é quantificada em termos de energia por unidade de espessura (J/m) ou área (J/m²) da seção transversal dos corpos de prova, na direção do centro do entalhe.

São apresentados na Tabela 6.10 os valores de resistência ao impacto do PLA referência e dos compósitos.

Tabela 6.10: Resistência ao impacto do PLA e dos compósitos preparados.

Formulação	Concentração de Fibras*	Concentração de Compatibilizante	KJ/m	KJ/m ²
PLA	-	-	27,06 ± 1,03	2,71 ± 0,10
PLA90FS10	10	-	29,96 ± 2,97	3,07 ± 0,30
PLA80FS20	20	-	40,12 ± 3,34	4,11 ± 0,34
PLA70FS30	30	-	49,60 ± 3,31	4,81 ± 0,32
PLA88CB2FS10	10	2	27,70 ± 2,51	2,76 ± 0,25
PLA68CB2FS30	30	2	51,10 ± 1,88	4,81 ± 0,18
PLA84CB6FS10	10	6	24,78 ± 1,64	2,64 ± 0,16
PLA64CB6FS30	30	6	48,46 ± 3,00	4,72 ± 0,29
PLA76CB4FS20	20	4	46,94 ± 3,04	4,65 ± 0,30
PLA76CB4FS20	20	4	46,00 ± 3,01	4,41 ± 0,29
PLA76CB4FS20	20	4	38,68 ± 2,29	3,76 ± 0,22
PLA64CBP6FS30	30	6	52,26 ± 2,76	5,02 ± 0,27
PLA88CC2FS10	10	2	28,04 ± 2,60	2,78 ± 0,26
PLA68CC2FS30	30	2	52,91 ± 2,63	5,10 ± 0,25
PLA84CC6FS10	10	6	24,98 ± 1,89	2,57 ± 0,19
PLA64CC6FS30	30	6	48,00 ± 1,69	4,82 ± 0,17
PLA76CC4FS20	20	4	44,19 ± 2,70	4,36 ± 0,27
PLA76CC4FS20	20	4	40,10 ± 1,74	3,86 ± 0,17
PLA76CC4FS20	20	4	37,92 ± 2,59	3,82 ± 0,26
PLA64CCP6FS30	30	6	49,61 ± 2,98	5,02 ± 0,30

*Valores nominais de concentração mássica.

6.6.1.1 Efeito da Adição das Fibras

Observa-se a partir dos resultados que, pelo fato do PLA ser um polímero com baixa energia de propagação de trincas [65], a inserção das fibras resulta em expressivo aumento da resistência ao impacto do material. A presença das fibras de sisal introduz mecanismos de fratura por arrancamento e desacoplamento interfacial, que aumentam a trajetória de propagação das trincas, e quebra dos reforços, que absorvem energia de impacto, aumentando a energia para a propagação da pré-trinca.

O PLA referência possui resistência ao impacto média de 2,71 KJ/m². Entretanto, considerando os desvios apresentados pelos materiais, não é observado aumento efetivo para as concentrações até aproximadamente 10% de reforços. Provavelmente, em baixas concentrações, os mecanismos de dissipação de energia introduzidos pelas fibras nos compósitos não compensam os efeitos amplificadores de tensão, que facilitam a propagação das trincas através da matriz. O aumento da propriedade é diretamente proporcional à fração de fibras e, portanto, para concentrações superiores a 10%, obtém-se ganho de tenacidade sob impacto. Os valores máximos, quase o dobro do valor da matriz individualmente, são atingidos pela formulação com 30% de fibras de sisal.

A Figura 6.12 mostra o comportamento da propriedade de resistência ao impacto dos compósitos em função da concentração mássica de fibras de sisal. A propriedade medida em KJ/m² é preferível pois a energia de propagação da pré-trinca é normalizada pela área da seção transversal dos corpos de prova de impacto e, portanto, ameniza-se a variabilidade dos resultados decorrente de variações nas dimensões das peças injetadas.

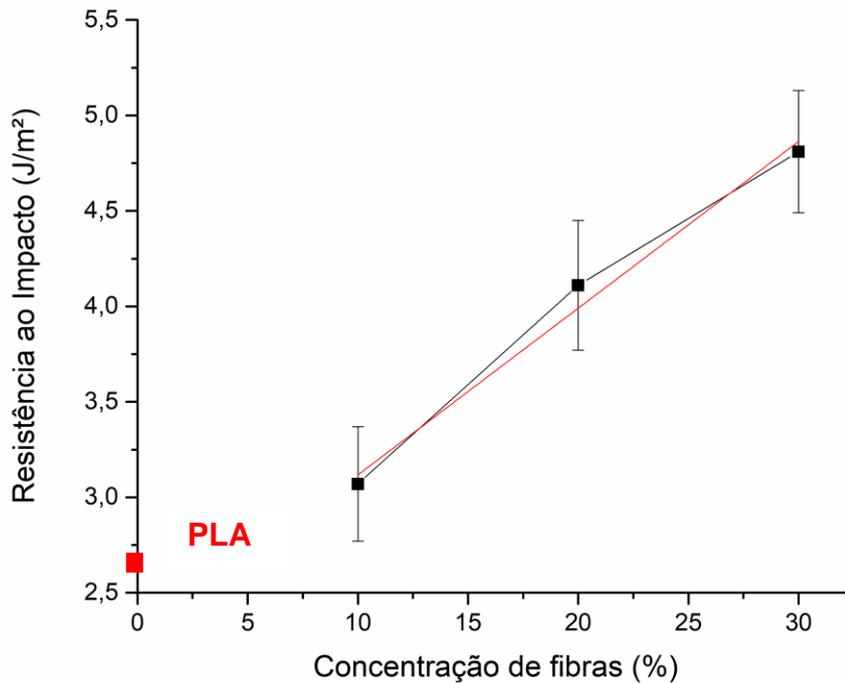


Figura 6.12: Resistência ao impacto dos compósitos em função da concentração mássica de fibras, sem a presença de compatibilizantes (em preto). Resistência ao impacto do PLA em vermelho.

A relação entre resistência ao impacto (z), em KJ/m^2 , dos compósitos e a concentração de fibras (y), em % mássica possui comportamento linear e pode ser descrita, com $R^2 = 0,98$, pela equação 6.1 (curva em vermelho):

$$z = 2,243 + 0,087y \quad (6.1)$$

6.6.1.2 Efeito da Adição dos Compatibilizantes

A comparação da resistência ao impacto dos compósitos, em presença e ausência dos compatibilizantes, mostra valores médios mais elevados, em baixas concentrações de fibras, para os materiais em que não houve adição de compatibilizantes. Por outro lado, para concentrações de fibras mais elevadas, houve uma tendência dos valores médios da propriedade dos materiais preparados com a presença dos compatibilizantes se tornarem levemente superiores. Mas as diferenças são pequenas, da ordem dos desvios

observados nas medidas da tenacidade sob impacto das formulações e, assim, a presença dos compatibilizantes não é significativa estatisticamente, para esta propriedade.

Para os compósitos preparados com adição de compatibilizantes, foram realizadas análises estatísticas de variância (ANOVA) para os dois planejamentos fatoriais 2², tanto do compatibilizante B como do tipo C, para análise da influência dos parâmetros concentração de fibras e concentração de compatibilizante sobre a resistência ao impacto dos compósitos.

A Tabela 6.11 apresenta os valores de p para os parâmetros avaliados nos testes de hipóteses dos compatibilizantes B (Comp. B) e C (Comp. C) realizados pelo software.

Tabela 6.11: Valores de p nos testes de hipótese realizados pelo software.

	Comp. B	Comp. C
Parâmetros	P	P
Concentração de Fibra	0,034	0,0041
Concentração de Compatibilizante	0,7486	0,4557
Interação	0,8564	0,9105

Os resultados mostram que para uma significância de 5%, apenas a concentração de fibra possui $p < 0,05$ e, portanto, é a única variável relevante estatisticamente (apresenta significância). As variáveis com maiores valores de p foram progressivamente eliminadas para a verificação de alterações na análise de variância. O resultado não se alterou. Os valores de p finais para o teste de hipótese dos compatibilizantes B e C foram 0,0055 e 0,0002, respectivamente.

Por fim, foram geradas superfícies de resposta que mostram o comportamento da resistência ao impacto em função da concentração de fibras de sisal e concentração de compatibilizante, para os compatibilizantes B (Figura 6.13) e C (Figura 6.14).

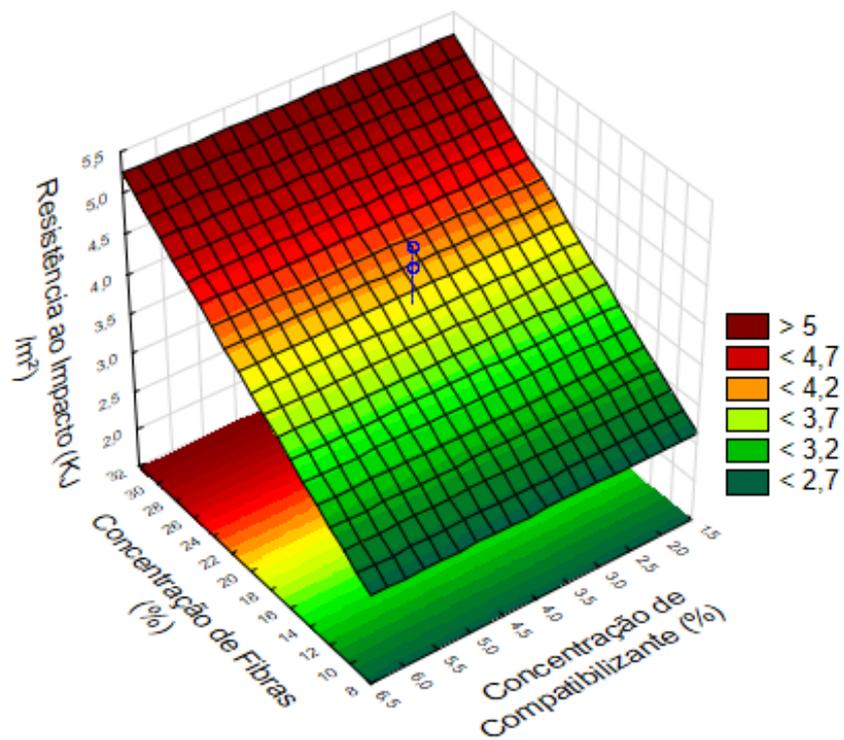


Figura 6.13: Resistência ao impacto (KJ/m²) de compósitos preparados com o compatibilizante B em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).

A função que descreve o comportamento da resistência ao impacto (z), em KJ/m², com $R^2 = 0,81$, de compósitos na presença do compatibilizante B, é dependente apenas da concentração de fibras (y), em % mássica (Equação 6.2).

$$z = 1,770 + 0,108y \quad (6.2)$$

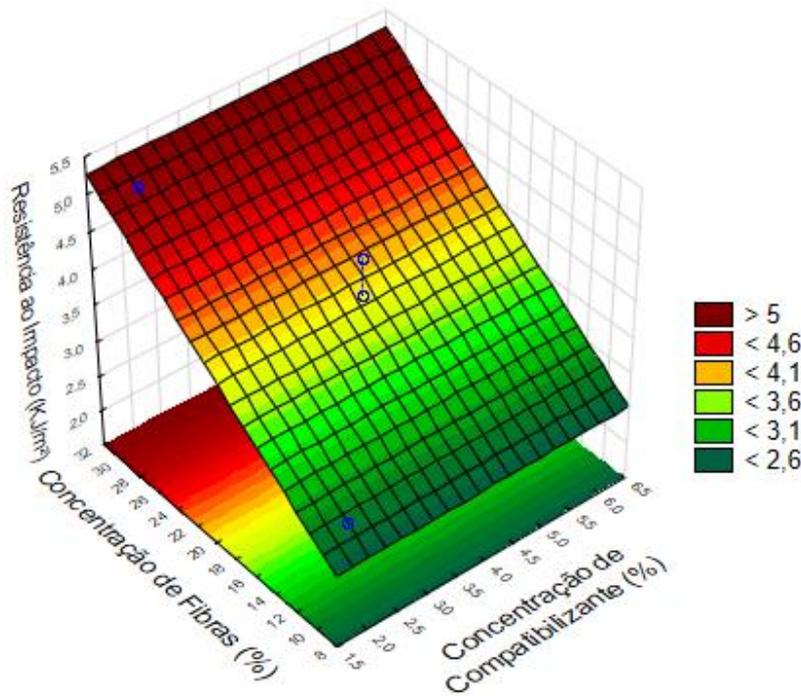


Figura 6.14: Resistência ao impacto (KJ/m²) de compósitos preparados com o compatibilizante C em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).

A função que descreve o comportamento da resistência ao impacto (z), em KJ/m², com $R^2 = 0,94$, de compósitos na presença do compatibilizante C, é dependente apenas da concentração de fibras (y), em % mássica (Equação 6.3).

$$z = 1,616 + 0,114y \quad (6.3)$$

Portanto, o que se observa é que, na presença de compatibilizante, a concentração deste componente, na faixa de concentrações avaliadas, não é um fator relevante estatisticamente e, assim, a resistência ao impacto depende apenas da concentração de fibras.

As diferenças nas propriedades dos compósitos preparados com os compatibilizantes B e C são muito pequenas, as equações que descrevem o comportamento da tenacidade sob impacto mostram isso. As diferenças observadas estão dentro dos desvios nas medidas, portanto, não se pode

afirmar que o tipo de compatibilizante seja um fator relevante para a resistência ao impacto. A inserção dos compatibilizantes purificados também não resultaram em alterações em relação aos não purificados.

A Figura 6.15 apresenta as imagens, obtidas por MEV, das superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de tração de algumas formulações com 10% e 30% de fibras de sisal. Observando os mecanismos de fratura, em solicitações mecânicas de tração, percebe-se que a inserção de compatibilizantes reduz o arrancamento de fibras de sisal, enquanto a quebra dos reforços se torna mais frequente, embora a presença de buracos e fibras arrancadas ainda estejam presentes.

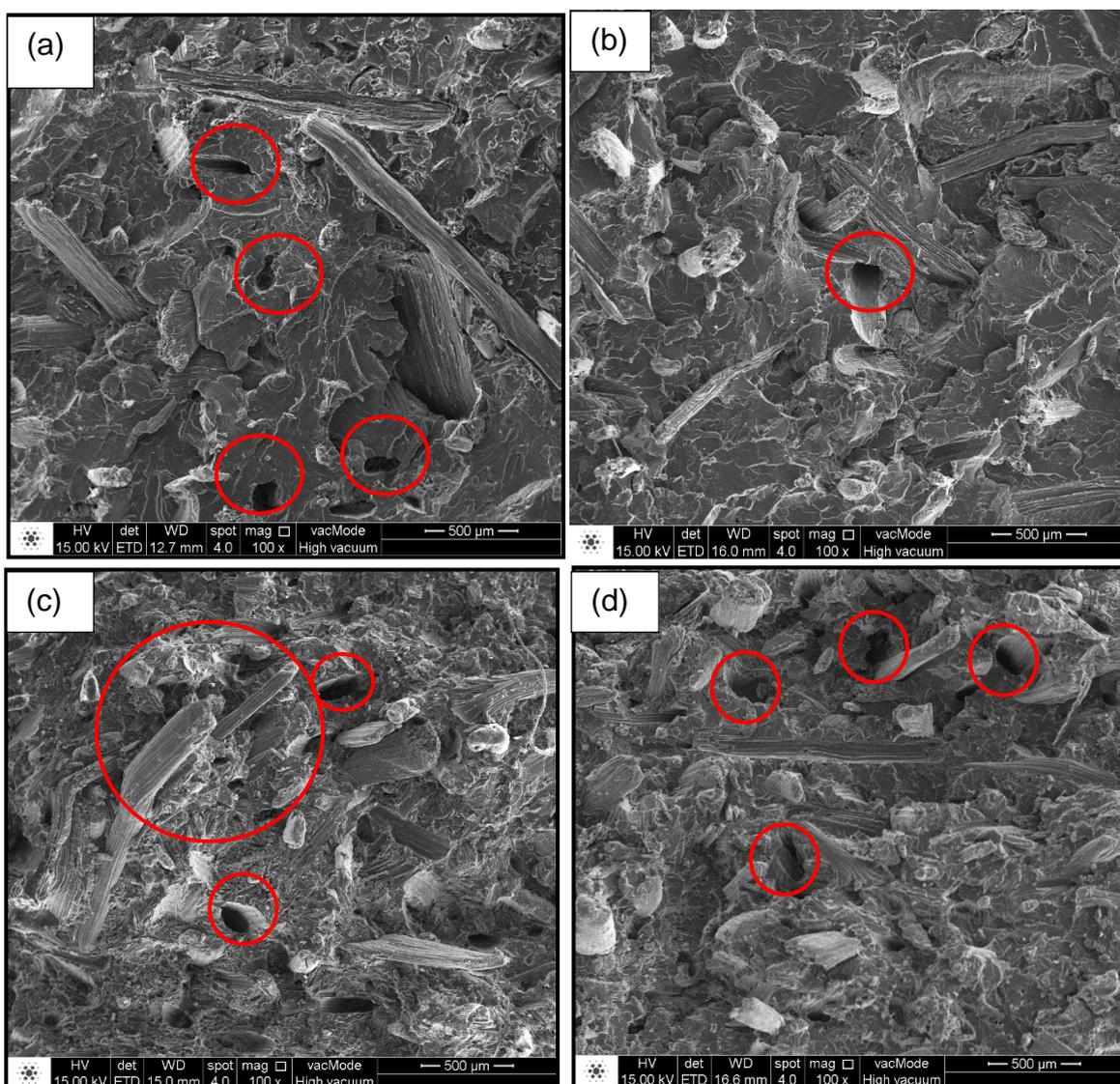


Figura 6.15: Imagens da microscopia eletrônica de Varredura de algumas formulações: (a) PLA90FS10 e (b) PLA84CB6FS10, (c) PLA70FS30 e (d) PLA64CB6FS30.

Na fratura por impacto, provavelmente, a compatibilização aumenta a incidência de quebra das fibras como mecanismo de fratura. Em contrapartida, a fratura através da propagação de trincas em torno das fibras fica menos frequente. Frequentemente, em matrizes dúcteis, como o polipropileno, que possuem elevada energia para a propagação de trincas, este efeito tem como consequência a diminuição da tenacidade sob impacto [53]. Todavia, em matrizes frágeis sob impacto, com baixa energia de propagação de trincas, os resultados indicam que os mecanismos de fratura absorvem quantidades semelhantes de energia, não exercendo interferência sobre a resistência ao impacto.

6.6.2 Ensaio de Tração

6.6.2.1 Resistência à tração

A resistência à tração, diferentemente do módulo elástico, é medida fora da região de comportamento mecânico elástico linear e os materiais são submetidos a deformações maiores. Os diferentes módulos elásticos das fases presentes nos compósitos resultam em tensões interfaciais cisalhantes quando estes são submetidos a solicitações mecânicas por tração. É justamente este o mecanismo de transferência de tensões da matriz para os reforços e a adesão interfacial é extremamente importante para que este processo ocorra. Assim, é uma propriedade interessante para avaliar a adesão interfacial entre matriz e as fibras de sisal dos compósitos. Maior resistência à tração pode estar associada a maior adesão interfacial, ao passo que desempenho mecânico inferior ser consequência de adesão interfacial insuficiente. Entretanto, os resultados de resistência à tração não dependem apenas da compatibilidade entre matriz e reforços, pois razão de aspecto e concentração de reforços também são parâmetros importantes, assim como o grau de cristalinidade e as características químicas da matriz, após o processamento.

A Tabela 6.12 apresenta os resultados de módulo elástico, resistência à tração e alongamento na ruptura obtidos no ensaio de tração para as formulações estudadas.

Tabela 6.12: Propriedades de módulo elástico, deformação na ruptura e resistência sob tração do PLA e seus compósitos.

Formulação	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo Elástico (GPa)
PLA	62,96 ± 0,73	3,25 ± 0,24	3,67 ± 0,31
PLA90FS10	55,82 ± 0,72	1,93 ± 0,14	5,37 ± 0,44
PLA80FS20	55,91 ± 1,82	1,70 ± 0,12	5,69 ± 0,38
PLA70FS30	63,19 ± 0,65	1,22 ± 0,09	7,88 ± 0,46
PLA88CB2FS10	55,66 ± 1,07	2,08 ± 0,20	5,00 ± 0,56
PLA68CB2FS30	64,74 ± 1,11	1,30 ± 0,12	8,09 ± 0,62
PLA84CB6FS10	55,77 ± 1,28	2,12 ± 0,26	4,59 ± 0,27
PLA64CB6FS30	64,56 ± 1,71	1,30 ± 0,11	7,96 ± 0,78
PLA76CB4FS20 (1)	62,17 ± 1,90	1,41 ± 0,09	7,03 ± 0,53
PLA76CB4FS20 (2)	61,52 ± 0,88	1,64 ± 0,05	6,68 ± 0,26
PLA76CB4FS20 (3)	58,70 ± 0,81	1,64 ± 0,08	6,04 ± 0,35
PLA64CBP6FS30	66,86 ± 0,74	1,27 ± 0,15	8,19 ± 0,35
PLA88CC2FS10	54,75 ± 0,76	2,11 ± 0,15	4,59 ± 0,24
PLA68CC2FS30	62,01 ± 2,38	1,34 ± 0,19	7,40 ± 0,38
PLA84CC6FS10	54,09 ± 0,89	2,03 ± 0,14	4,56 ± 0,35
PLA64CC6FS30	64,30 ± 1,83	1,36 ± 0,16	7,64 ± 0,60
PLA76CC4FS20 (1)	59,78 ± 0,75	1,63 ± 0,16	6,09 ± 0,40
PLA76CC4FS20 (2)	57,96 ± 1,63	1,61 ± 0,16	6,23 ± 0,32
PLA76CC4FS20 (3)	56,58 ± 1,42	1,63 ± 0,09	6,10 ± 0,40
PLA64CCP6FS30	64,64 ± 0,96	1,49 ± 0,07	7,30 ± 0,27

6.6.2.1.1 Efeito da adição das fibras

A resistência à tração dos compósitos em que não houve adição de compatibilizantes apresenta queda no valor médio de aproximadamente 10% em relação à propriedade da matriz para as formulações com 10 e 20% de fibras de sisal. A formulação com 30% de reforços manteve a propriedade do PLA individualmente (Figura 6.16).

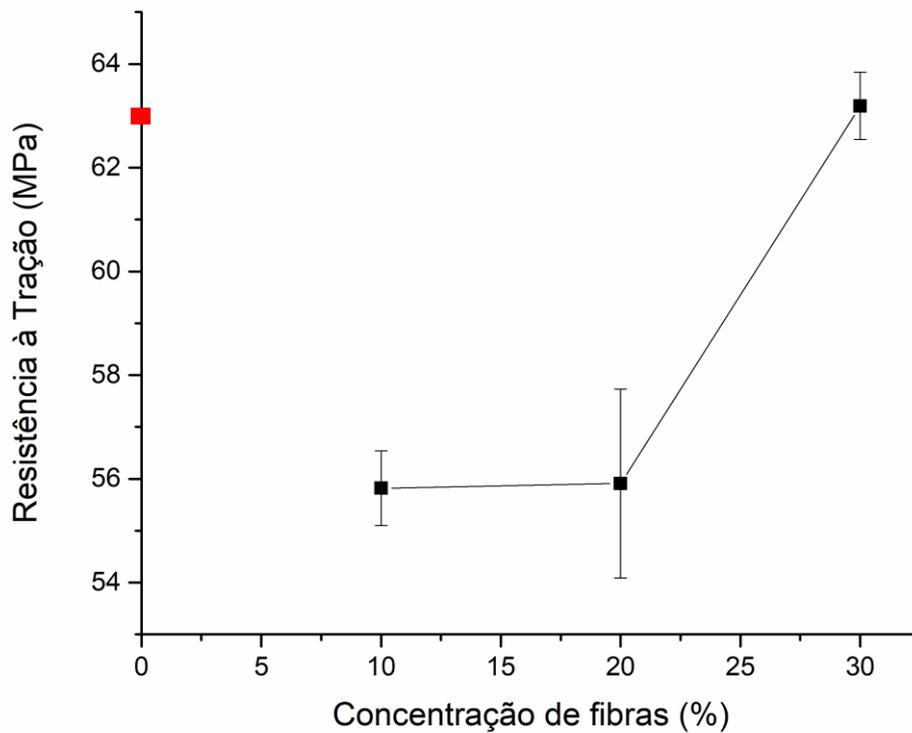


Figura 6.16: Resistência à tração dos compósitos em função da concentração mássica de fibras de sisal, sem a presença de compatibilizantes. Resistência à tração do PLA.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica (Figura 6.17) revelam que, embora existam regiões em que há acoplamento interfacial entre os componentes dos compósitos preparados sem a adição de compatibilizantes, o desacoplamento interfacial, a presença de buracos e arrancamento de fibras são também frequentes nas superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. Verifica-se que a adesão entre as fases ainda é insuficiente para explorar todo o potencial de reforço das fibras de sisal.

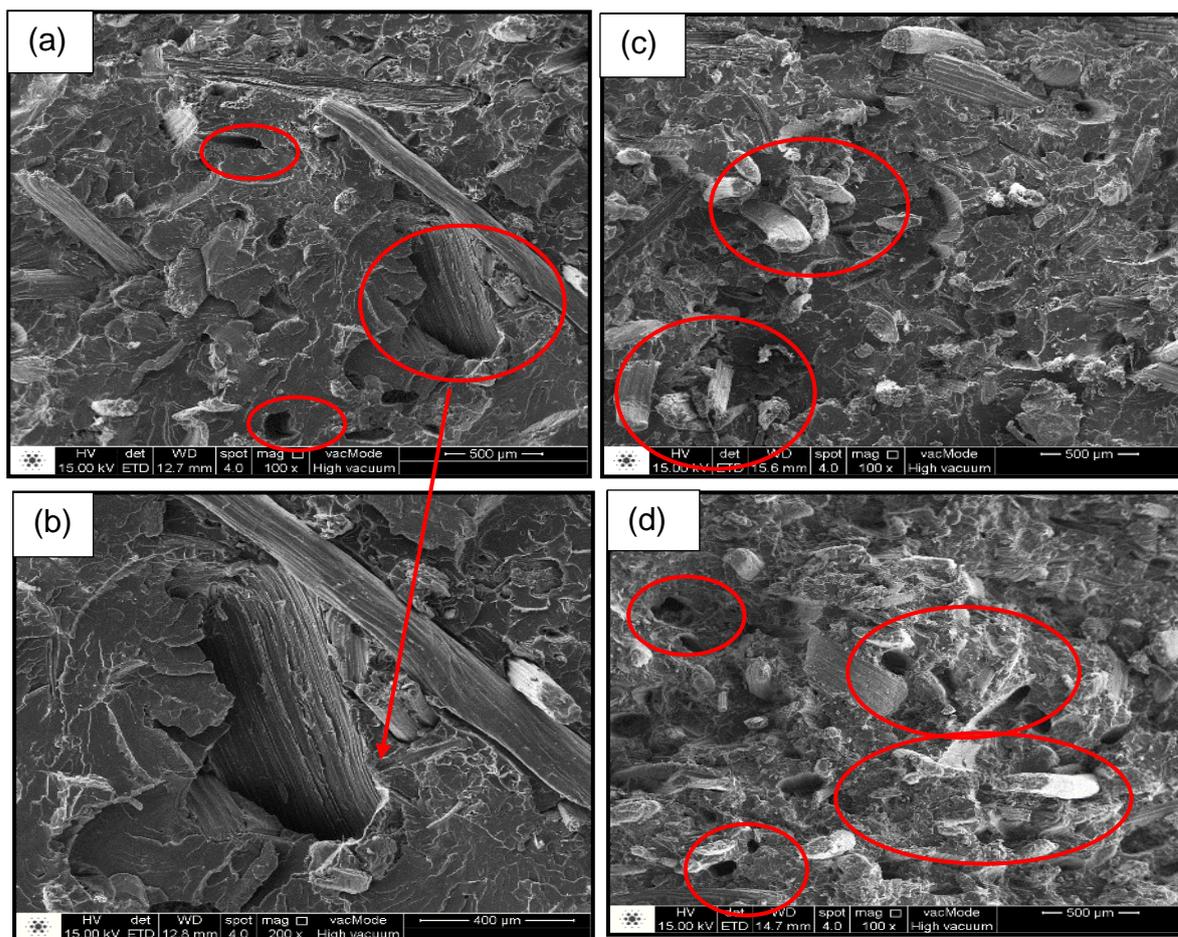


Figura 6.17: Imagens da microscopia eletrônica de Varredura de algumas formulações: (a) PLA90FS10 (magnificação 100x), (b) PLA90FS10 (magnificação 200x), (c) PLA80FS20 e (d) PLA70FS30.

6.6.2.1.2 Efeito da Adição dos Compatibilizantes

A concentração volumétrica crítica de reforços (f'') pode ser calculada a partir da equação 3.6.

$$f'' = \frac{\sigma_m}{\sigma_c} = \frac{63}{650} \approx 10\%$$

Portanto, as formulações com 10%, em massa, de fibras de sisal estão muito próximas da concentração crítica e, assim, mesmo com a melhoria da adesão interfacial, após a inserção dos compatibilizantes, observada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 6.18), não houve alterações na resistência à tração dos compósitos.

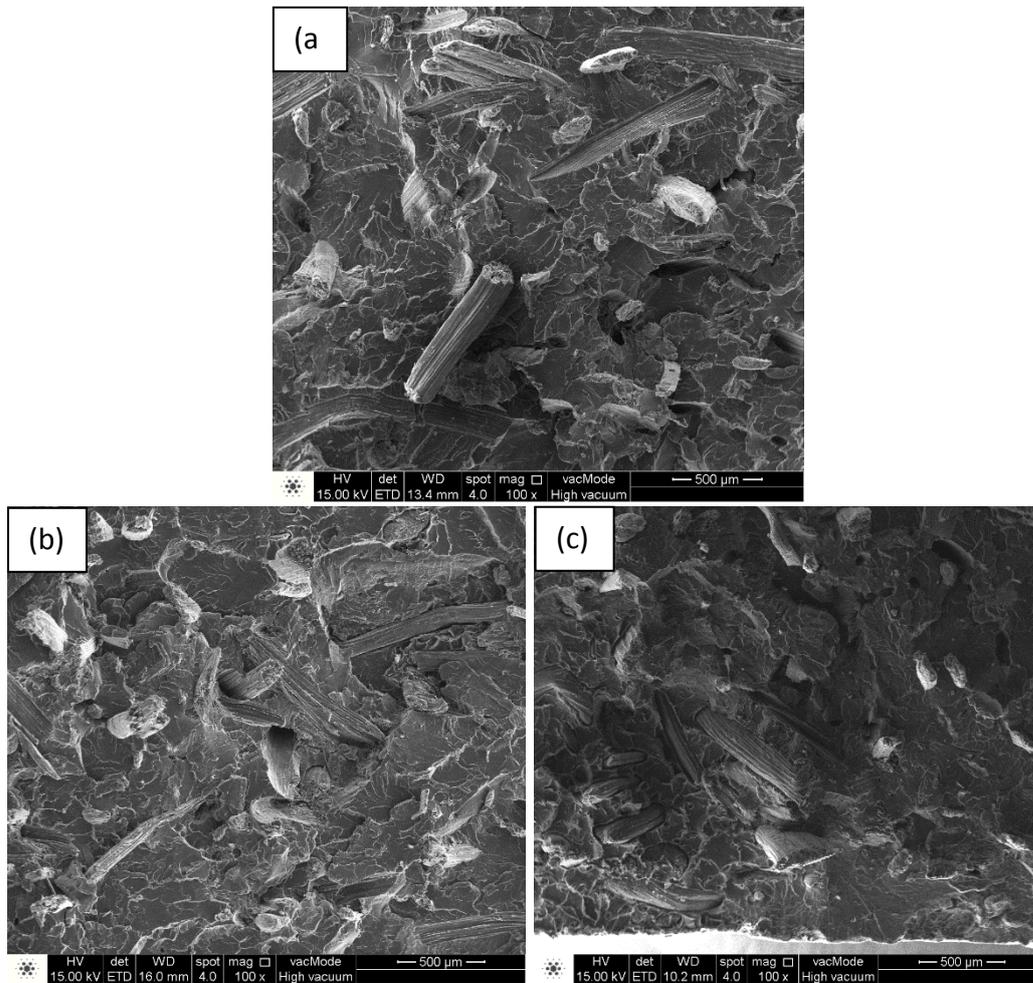


Figura 6.18: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de Varredura de algumas formulações: (a) PLA90FS10, (b) PLA84CB6FS10 e (c) PLA84CC6FS10.

A concentração mássica de 20% de fibras de sisal corresponde a um teor volumétrico de aproximadamente 19%, suficiente para atingir reforço mecânico em matriz de PLA. Todavia, a formulação sem a presença de compatibilizantes apresentou queda em relação à propriedade da matriz. Com a adição dos compatibilizantes, os compósitos preparados com o tipo B alcançam a resistência à tração do PLA individualmente, enquanto os preparados com o tipo C apresentaram valores da propriedade um pouco inferiores. As imagens de MEV das superfícies de fratura obtidas no ensaio de tração (Figura 6.19) das formulações com 20% de fibras de sisal indicam melhoria na adesão interfacial entre os componentes dos compósitos com a inserção dos compatibilizantes e reforçam a dependência da propriedade de

resistência à tração das características da interface entre matriz e agentes de reforço nos compósitos.

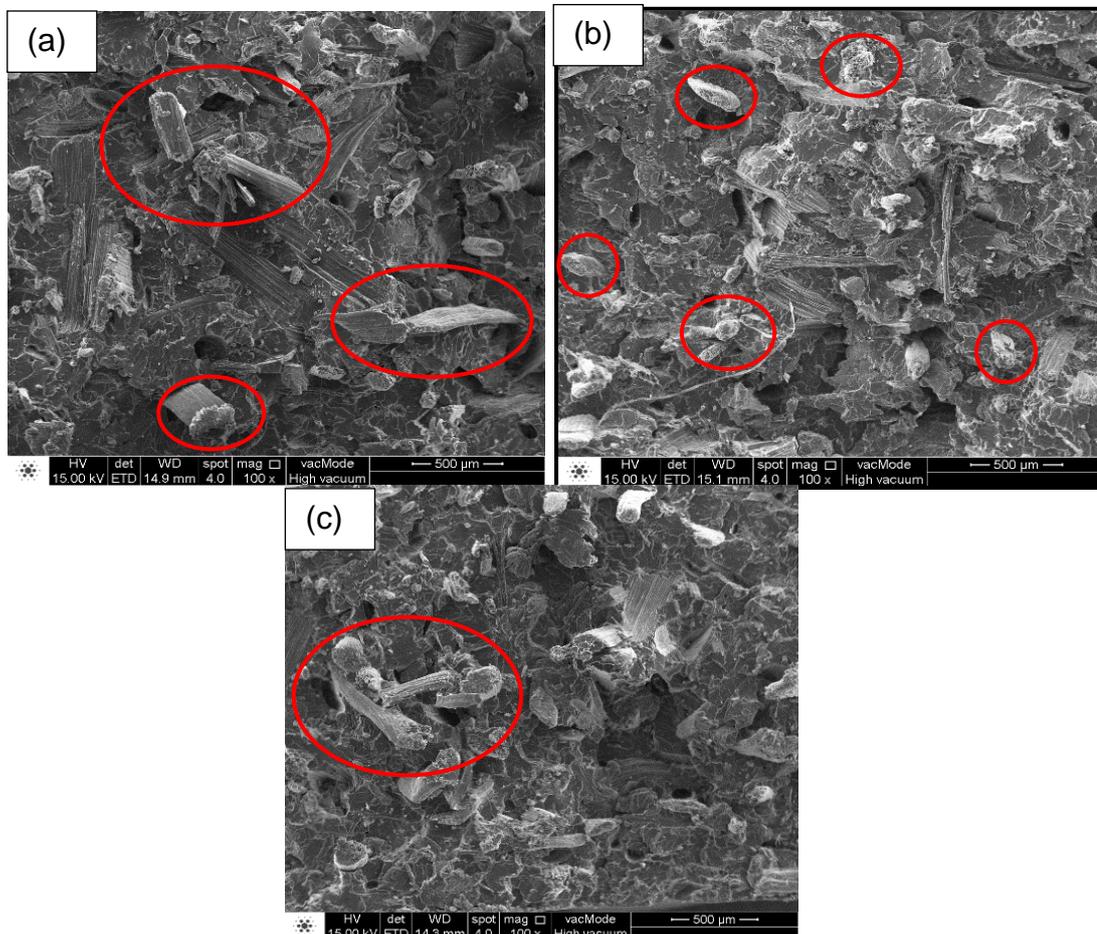


Figura 6.19: Imagens obtidas por microscopia eletrônica das formulações (a) PLA80FS20, (b) PLA76CB4FS20 (1) e (c) PLA76CC4FS20 (1).

A inserção do compatibilizante B aumentou a ocorrência de quebras das fibras rentes à matriz em relação aos mecanismos de fratura apresentados pela formulação sem compatibilizantes, indicando melhoria da adesão entre matriz e reforços, embora a presença de buracos evidencie que os arrancamentos de fibras ainda ocorreram (Figura 6.19 (b)). No caso dos compósitos compatibilizados com o tipo C, as imagens (Figura 6.19 (c)) mostram que fibras arrancadas são bastante frequentes, embora existam várias regiões com fibras que quebraram rente à matriz. De uma maneira geral, o aspecto visual dos compósitos preparados com o compatibilizante B sugerem melhor compatibilização que os compósitos que continham o tipo C, análise que corrobora com os resultados de resistência à tração verificados.

A formulação com 30% de fibras de sisal em que não houve adição de compatibilizantes mantém a resistência do PLA individualmente, mostrando que existem interações entre matriz e reforços que permitem a transferência de tensões. A degradação de processamento, verificada pela análise de SEC, favorece as interações polímero-reforços, pois gera novos grupos ácidos carboxílicos nos finais de cadeias do PLA após as cisões, aumentando tanto a polaridade do polímero como a disponibilidade de grupos reativos com as hidroxilas das fibras de sisal. As imagens de MEV (Figura 6.20(a)) revelam várias regiões com buracos na matriz, assim como fibras arrancadas também são frequentes, indicando que a transferência de tensões não é suficiente para atingir a tensão de ruptura dos reforços.

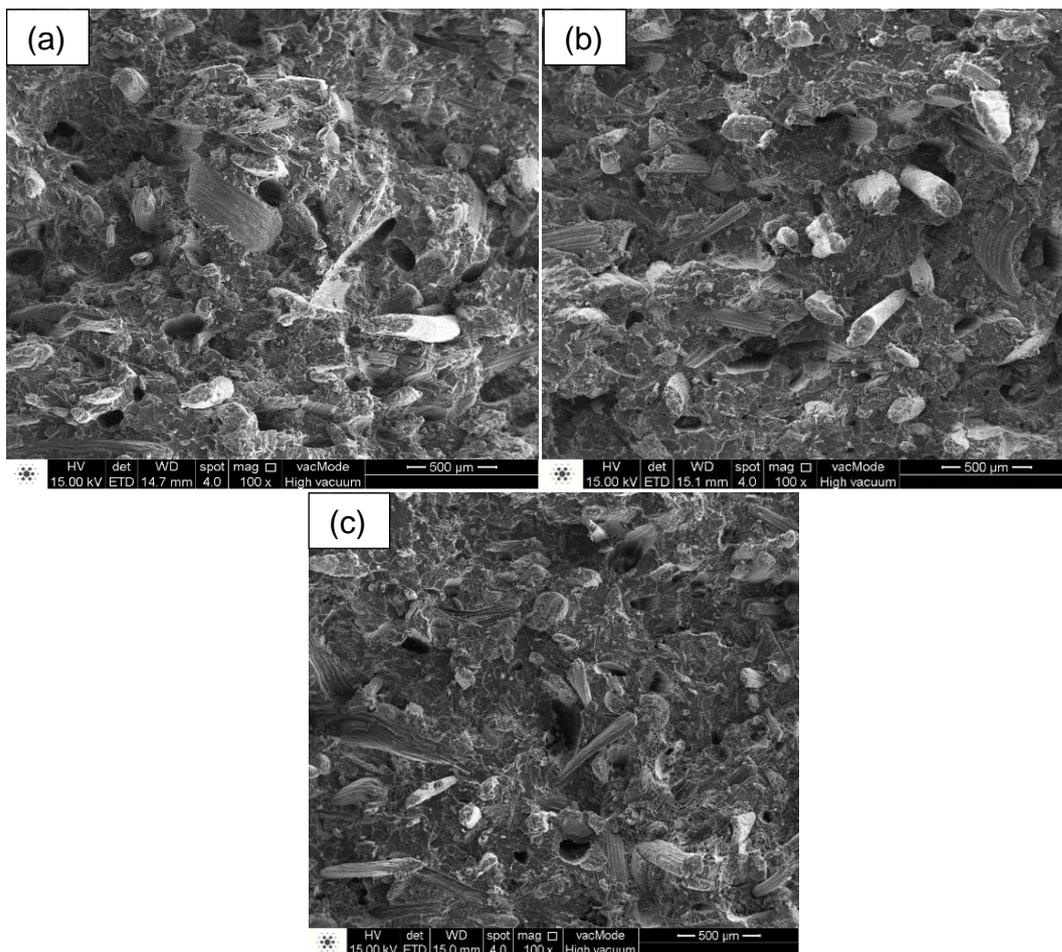


Figura 6.20: Imagens obtidas por microscopia eletrônica das formulações (a) PLA70FS30, (b) PLA68CB2FS30, (c) PLA68CC2FS30.

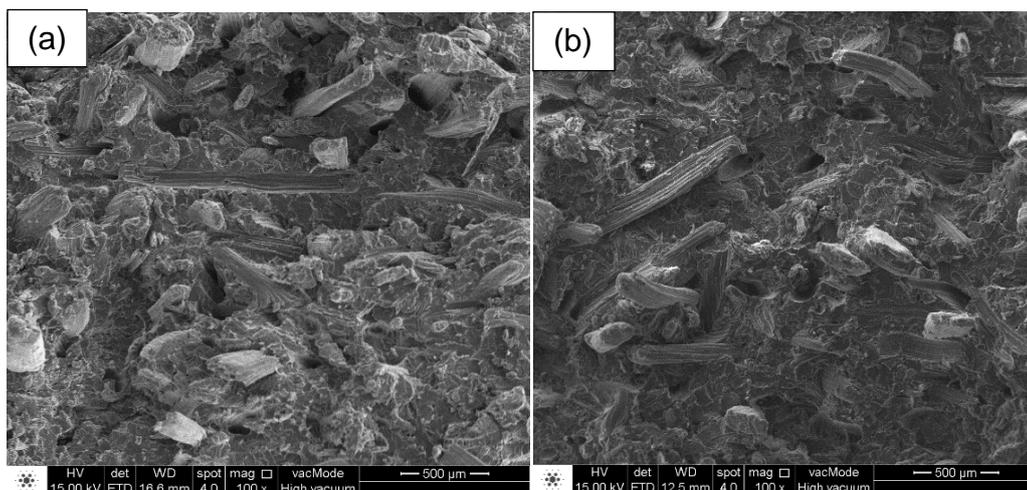


Figura 6.21: Imagens obtidas por microscopia eletrônica das formulações (a) PLA64CB6FS30 e (b) PLA64CC6FS30.

O nível baixo de compatibilizante, tanto para o compatibilizante B como para o C, aparentemente, tem menor capacidade de melhorar a adesão interfacial entre as fases, pois existem muitos buracos na matriz e fibras arrancadas (Figura 6.20(b) e (c)). De acordo com a análise de DSC, as matrizes destas formulações apresentaram graus de cristalinidade elevados, dentre os verificados nos materiais analisados, contribuindo para a resistência à tração destes compósitos.

O nível alto de compatibilizante mostra ser mais efetivo em aumentar a adesão interfacial entre os componentes dos compósitos, pois há uma evidente redução nos mecanismos de fratura que antecedem a ruptura das fibras, que podem ser falha na interface ou escoamento na matriz (Figura 6.21 (a) e (b)). Todavia, embora exista uma tendência de aumento dos valores médios com a inserção dos compatibilizantes, não se obtêm significativos ganhos de resistência à tração dos compósitos com a presença ou com o aumento da concentração dos compatibilizantes, mesmo com a aparente melhoria da adesão entre as fases.

Para análise da propriedade de resistência à tração dos compósitos em presença de compatibilizante, foram realizadas análises estatísticas de variância (ANOVA) para os dois planejamentos fatoriais 2^2 , tanto do compatibilizante B como do tipo C, para análise da influência dos parâmetros

concentração de fibra e concentração de compatibilizante sobre a resistência à tração dos compósitos.

A Tabela 6.13 apresenta os valores de p para os parâmetros avaliados nos testes de hipóteses dos compatibilizantes B (Comp. B) e C (Comp. C) realizados pelo software.

Tabela 6.13: Valores de p dos testes de hipóteses realizados pelo software, para a variável resistência à tração.

	Comp. B	Comp. C
Parâmetros	P	P
Concentração de Fibra	0,0108	0,0084
Concentração de Compatibilizante	0,9836	0,6032
Interação	0,9324	0,3717

De acordo com os valores de p, considerando um nível de significância de 5%, apenas a concentração de fibra possui $p < 0,05$ e, portanto, é a única variável relevante estatisticamente. As variáveis com maiores valores de p foram progressivamente eliminadas para a verificação de alterações na análise de variância. O resultado não se alterou. Os valores de p finais para o teste de hipótese dos compatibilizantes B e C foram 0,0007 e 0,0012, respectivamente.

Foram geradas superfícies de resposta que mostram o comportamento da resistência à tração dos compósitos em função da concentração de fibras e concentração de compatibilizante, para os compatibilizantes B (Figura 6.22) e C (Figura 6.23).

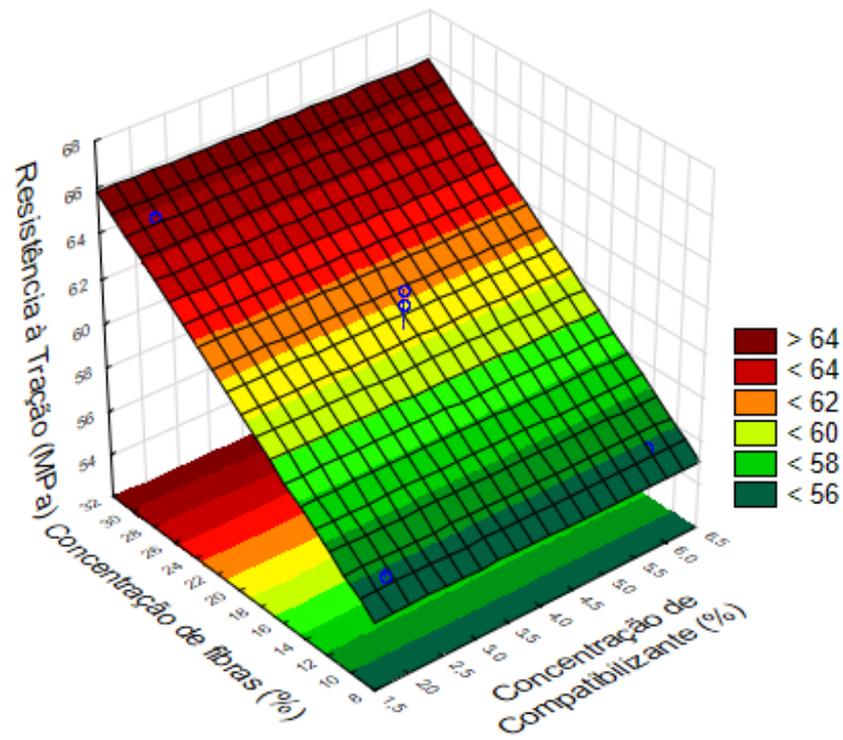


Figura 6.22: Resistência à tração (MPa) de compósitos preparados com o compatibilizante B em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).

A partir dos pontos experimentais, a expressão (Equação 6.4) que melhor se ajusta ao comportamento da resistência à tração (z), com $R^2 = 0,91$, dos compósitos preparados com o compatibilizante B, em função da concentração mássica de fibras de sisal, está a seguir:

$$z = 51,51 + 0,447y \quad (6.4)$$

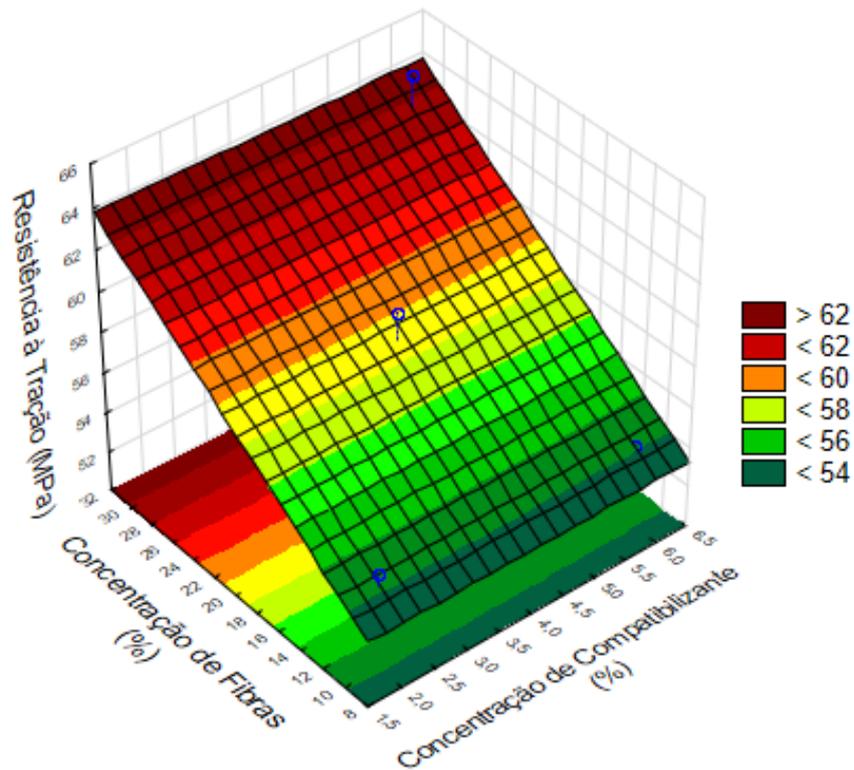


Figura 6.23: Resistência à tração (MPa) de compósitos preparados com o compatibilizante C em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).

A equação 6.5 relaciona o comportamento da propriedade de resistência à tração (z), em GPa, com $R^2 = 0,90$, de compósitos na presença do compatibilizante C, à concentração de fibras (y), em % mássica.

$$z = 49,76 + 0,436y \quad (6.5)$$

Ambas expressões, que descrevem o comportamento da resistência à tração em função da concentração de fibras dos compósitos preparados com os compatibilizantes B e C, possuem elevada precisão em relação ao ajuste aos pontos experimentais e revelam clara dependência da resistência à tração em relação à concentração de fibras de sisal. A concentração de compatibilizante, por outro lado, não resultou em alterações significativas na propriedade mecânica em nenhum dos casos.

A comparação entre os comportamentos mecânicos, em tração, dos compósitos preparados com os dois tipos de compatibilizantes mostra uma

suave superioridade nos valores de resistência à tração dos compósitos em que houve a adição do compatibilizante B. Estes resultados estão de acordo com os esperados, pois a probabilidade de enxertia de grupos anidrido maleico é superior no compatibilizante B, pois foi preparado com maior teor de monômero modificador e mesmas concentrações de iniciador em relação à síntese do tipo C, assim, a disponibilidade de anidrido maleico para a enxertia nos sítios reativos das cadeias de PLA é maior. Conseqüentemente, a capacidade de aumentar as interações polímero-reforço é, teoricamente, maior para o tipo B.

A propriedade de resistência à tração não é dependente apenas de adesão satisfatória entre matriz e fibras de sisal e, portanto, para um melhor entendimento do comportamento desta propriedade mecânica, realizou-se a caracterização dimensional dos reforços presentes nos compósitos, após os processamentos. Estas informações são também interessantes para efeito comparativo com as dimensões das fibras pré-processamentos, pois esta análise fornece uma ideia da intensidade de quebras decorrentes dos ambientes termomecânicos dos processamentos e, por consequência, se houve redução significativa da razão de aspecto média ou se a relação se manteve acima da crítica após a moldagem por injeção.

Foram selecionadas algumas formulações com 30% de fibras de sisal para a realização das medidas dimensionais dos reforços, pois a viscosidade do meio se torna mais elevada durante o processamento e, assim, as tensões cisalhantes se tornam mais elevadas durante o processamento, conseqüentemente, a incidência de quebras das fibras de sisal deve ser maior.

A Tabela 6.14 apresenta os valores dos comprimentos numérico e ponderal médios, e diâmetros numérico e ponderal médios, calculados conforme ao método descrito na seção 5.2.1.2. Também são apresentados os índices de dispersividade das distribuições de comprimentos e diâmetros das formulações. As Figuras 6.24 e 6.25 apresentam histogramas com as distribuições de comprimentos e diâmetros das fibras pré-processamentos e após os processamentos.

Tabela 6.14: Comprimentos numérico e ponderal médios, e diâmetros numérico e ponderal médios das fibras pré-processamentos e após o processamentos das analisadas.

Formulação	\bar{l}_n (mm)	\bar{l}_w (mm)	\bar{l}_w/\bar{l}_n	\bar{d}_n (mm)	\bar{d}_w (mm)	\bar{d}_w/\bar{d}_n
Pré- Processamentos	2,498	3,22	1,28	0,254	0,304	1,20
PLA70FS30	1,014	1,277	1,26	0,135	0,169	1,25
PLA64CBP6FS30	1,086	1,388	1,28	0,134	0,168	1,25
PLA64CCP6FS30	0,831	1,098	1,32	0,116	0,176	1,52
PLA64CC6FS30	0,769	1,196	1,56	0,128	0,22	1,72
PLA64CB6FS30	0,72	1,063	1,48	0,117	0,167	1,43

As caracterizações dimensionais das fibras de sisal revelam significativas reduções dos comprimentos e diâmetros médios após os processamentos, apresentando reduções superiores a 50% em relação às dimensões médias das fibras pré-processamentos, isto é, com as dimensões que foram recebidas. Os histogramas indicam que as quebras ocorrem preferencialmente em fibras com dimensões maiores e as curvas são deslocadas em direção a valores inferiores de diâmetros e comprimentos.

Entre diferentes formulações, existem relevantes diferenças nas dimensões médias das fibras. As distribuições de diâmetros e comprimentos das formulações PLA64CC6FS30 e PLA64CB6FS30 apresentaram aumento de dispersividade em relação às curvas das fibras pré-processamentos, enquanto no caso da formulação PLA64CCP6FS30 verificou-se aumento na dispersividade apenas na distribuição de diâmetros das fibras. As distribuições das outras formulações praticamente mantiveram as dispersividades constantes após os processamentos.

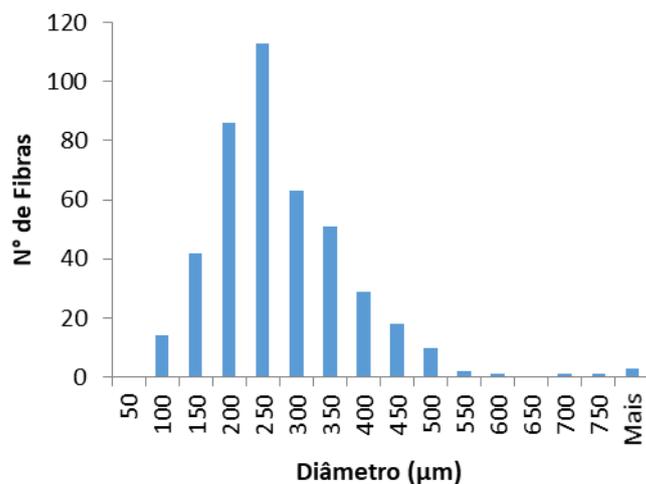
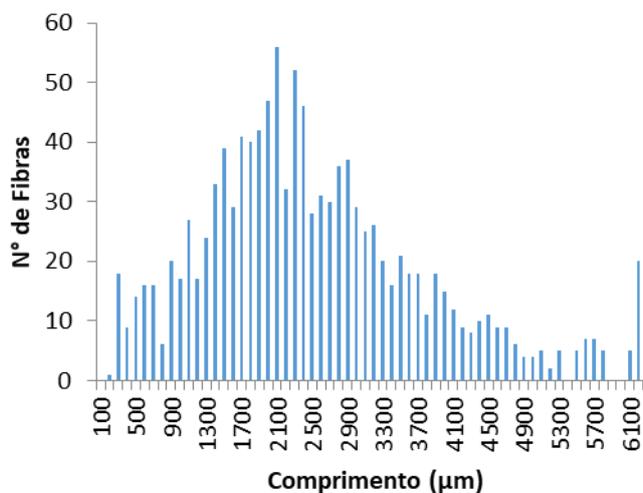
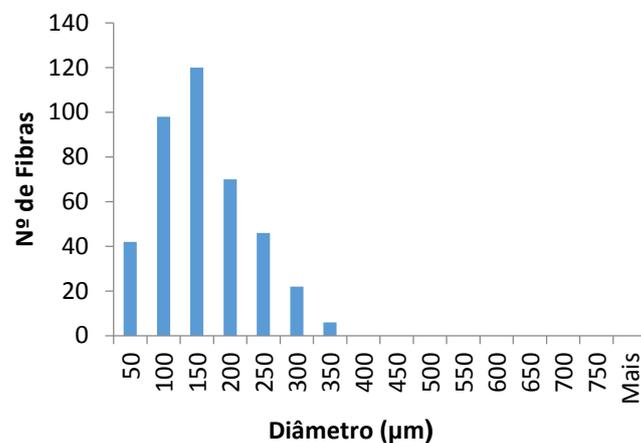
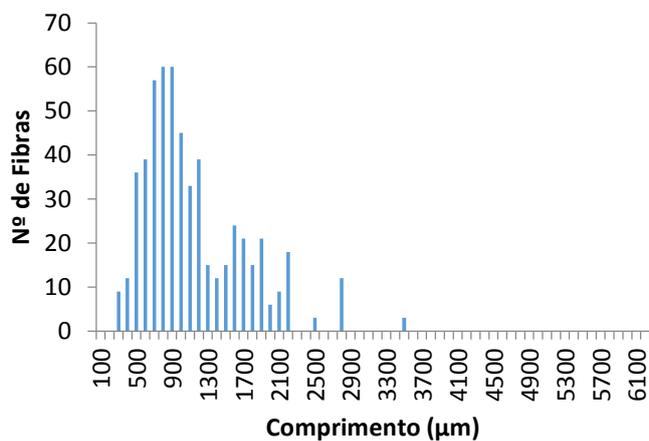
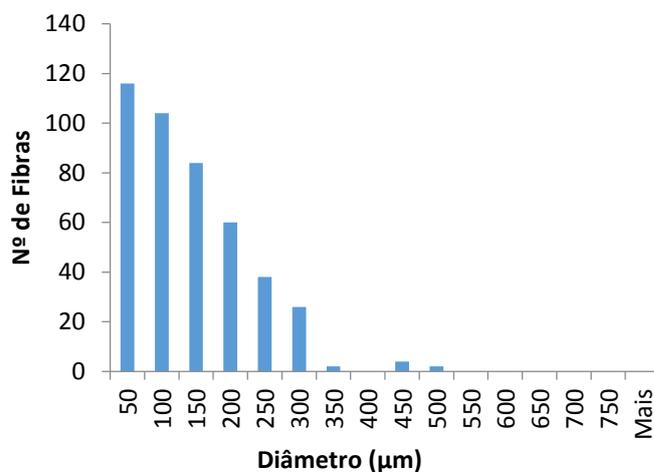
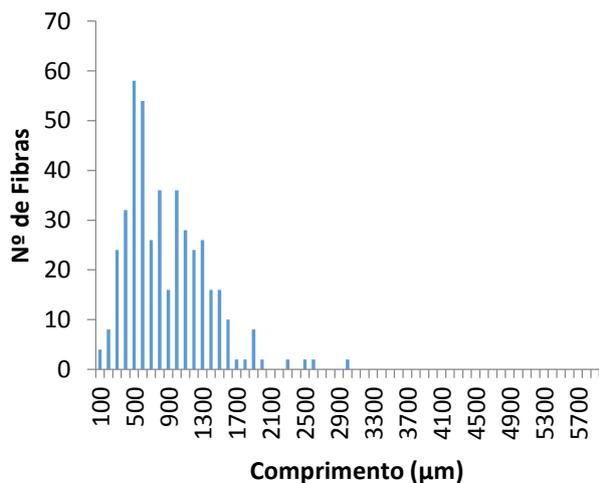
(A) Pré-Processamentos**(B) PLA64CBP6FS30****(C) PLA64CCP6FS30**

Figura 6.24: Distribuições de comprimentos e diâmetros das fibras de sisal (A) pré-processamentos, das formulações (B) PLA64CBP6FS30 e (C) PL64CCP6FS30, após os processamentos.

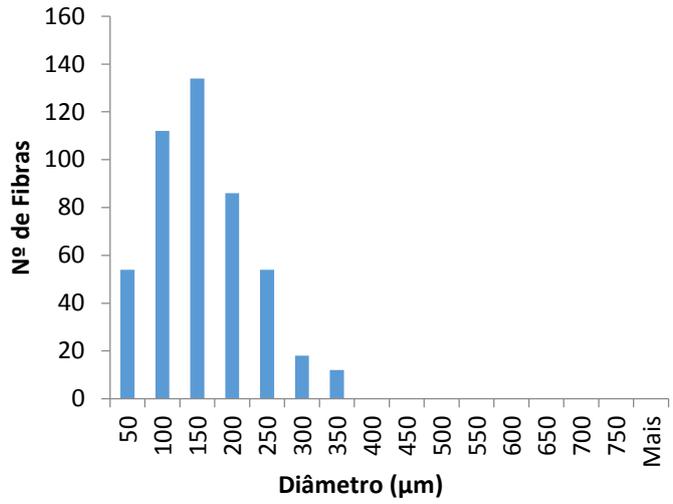
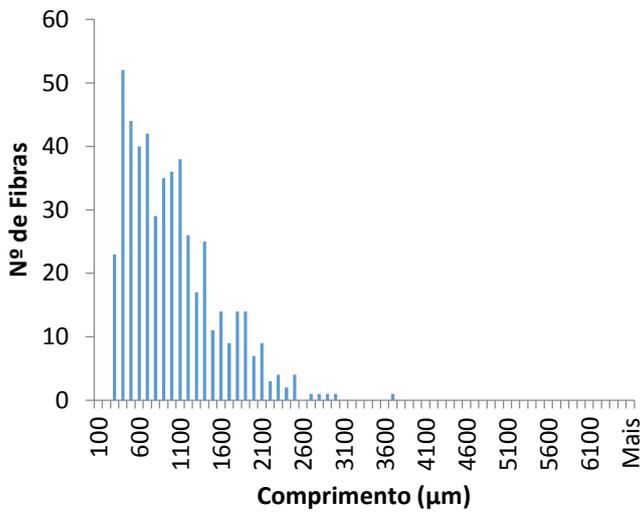
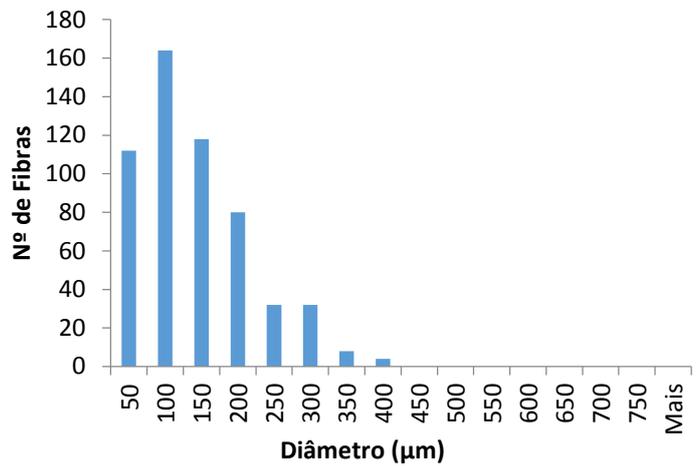
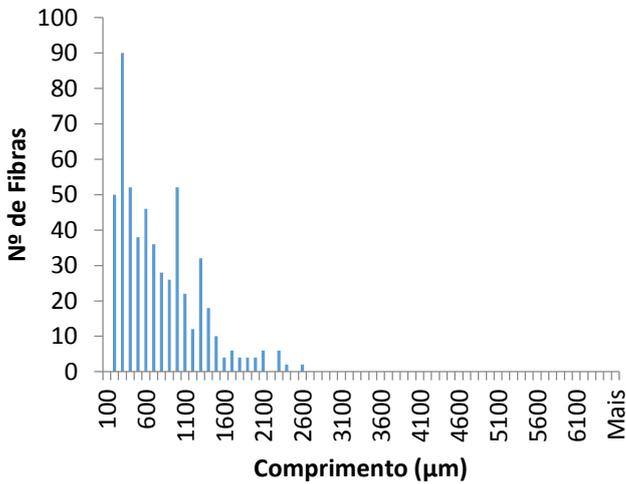
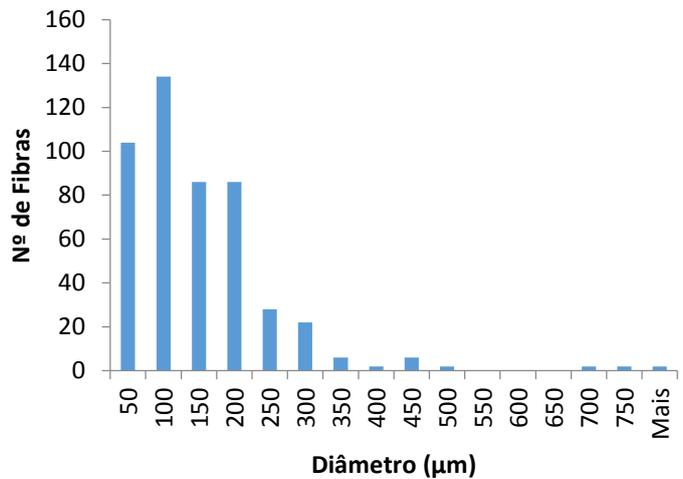
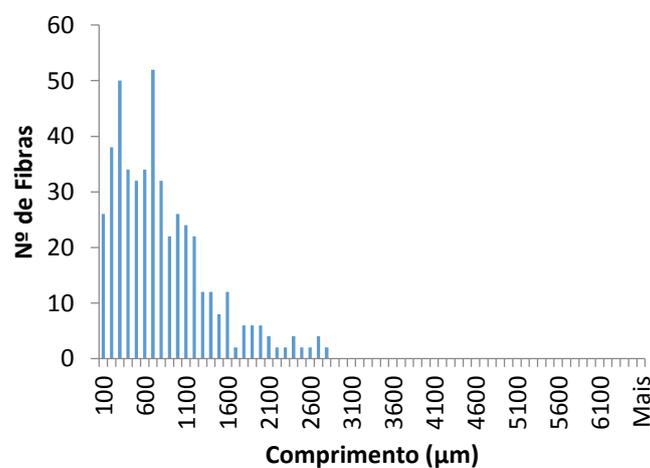
(D) PLA70FS30**(E) PLA64CB6FS30****(F) PLA64CC6FS30**

Figura 6.25: Distribuições de comprimentos e diâmetros das fibras de sisal das formulações (D) PLA70FS30, (E) PLA64CB6FS30 e (F) PL64CC6FS30, após os processamentos.

A partir dos valores de comprimento e diâmetro numéricos médios, foram determinadas as razões de aspecto médias das fibras de todas as formulações, que estão apresentadas na Tabela 6.15.

Tabela 6.15: Comprimentos, diâmetros e razões de aspecto numéricos médios das fibras de sisal pré-processadas e após os processamentos, para algumas formulações selecionadas.

Formulação	Comprimento Médio (mm)	Diâmetro Médio (mm)	Razão de Aspecto Média
Pré-Processamentos	2,498 ± 1,343	0,254 ± 0,113	9,8
PLA70FS30	1,014 ± 0,597	0,135 ± 0,068	7,5
PLA64CCP6FS30	0,831 ± 0,472	0,116 ± 0,084	7,2
PLA64CBP6FS30	1,086 ± 0,574	0,134 ± 0,067	8,1
PLA64CC6FS30	0,769 ± 0,574	0,128 ± 0,109	6,0
PL64CB6FS30	0,720 ± 0,498	0,117 ± 0,076	6,2

Como ambas dimensões médias, comprimento e diâmetro, das fibras de sisal apresentaram reduções significativas de tamanho, a razão de aspecto dos compósitos processados não se tornaram tão inferiores, embora todas tenham diminuído após os processamentos (extrusão e injeção). Todas estão acima da razão de aspecto crítica teórica, que é igual a 5,16, valor calculado conforme ao procedimento descrito na seção 6.1.

Outro parâmetro importante para o desempenho mecânico em compósitos já foi determinado, que é a fração volumétrica real de fibras de sisal em cada formulação.

Para estimativas do potencial de reforço das fibras de sisal em matriz de PLA, com as características dimensionais e concentrações volumétricas reais dos reforços determinadas, é necessário conhecer o comportamento mecânico em tração de cada um dos componentes individualmente. O ensaio de tração na matriz foi realizado e apresentado anteriormente. As fibras de sisal utilizadas neste trabalho foram fornecidas já cortadas, fato que inviabiliza a realização de ensaios mecânicos de tração nos reforços. Uma razoável

aproximação da resistência à tração e módulo elástico das fibras de sisal pode ser realizada a partir de informações retiradas da literatura. Considerou-se resistência à tração de 650 MPa [14].

A partir da equação 3.7, calcula-se a resistência à tração teórica de compósitos. A contribuição da matriz, σ'_m , em cada caso, foi considerada de acordo com a deformação na ruptura verificada no ensaio de tração para cada formulação. Assim, a contribuição da matriz é a resistência da matriz associada à deformação na ruptura do compósito analisado. Os valores de resistência da matriz foram obtidos a partir das curvas do ensaio de tração (Figura 6.1). Os cálculos consideram a adesão interfacial perfeita e, desta maneira, a resistência ao cisalhamento da matriz se torna o fator limitante para a transferência de tensões. Caso a razão de aspecto dos reforços esteja acima da razão de aspecto crítica, calculada nas condições supracitadas, o mecanismo de fratura é a falha nas fibras. Uma vez que existem distribuições de comprimentos e diâmetros das fibras de sisal, os outros mecanismos de falhas também devem estar presentes, mas, para razões de aspecto médias acima da crítica, a ruptura dos reforços deve ser o mecanismo de falha preponderante.

As formulações com 30% de fibras de sisal para as quais a razão de aspecto média não foi medida, considerou-se a média aritmética das outras com mesmo teor de reforços em que houve as medições. Para as formulações com 10 e 20% de fibras considerou-se, a maior razão de aspecto verificada para as formulações com 30% de fibras de sisal.

O valor da resistência à tração dos compósitos é igual ao somatório das contribuições de cada componente, ponderado pelas respectivas frações volumétricas. A contribuição da matriz depende da deformação na ruptura dos compósitos. A inserção das fibras de sisal restringe a deformação da matriz e a deformação na ruptura dos compósitos é inversamente proporcional à concentração de reforços. Portanto, conclui-se que a contribuição da matriz é inversamente proporcional ao teor de fibras.

A contribuição das fibras de sisal, por sua vez, é favorecida se estas apresentarem razões de aspecto mais elevadas, pois favorecem a transferência de tensões da matriz para as fibras. As fibras são anisotrópicas e a orientação em relação à direção de aplicação da tensão aumenta a resistência dos materiais. Foram calculados dois limites de resistência à tração: quando as fibras estão aleatoriamente dispostas em planos paralelos à direção de fluxo do polímero fundido na moldagem por injeção, existe um fator $k=1/3$ que corrige a contribuição das fibras e, então, calcula-se o limite inferior, $\sigma_{mín}$. Por outro lado, quando as fibras estão todas paralelas e orientadas na direção de fluxo da moldagem por injeção, o parâmetro k é igual a 1 e, assim, calcula-se o limite superior de resistência à tração, $\sigma_{máx}$.

A Tabela 6.16 apresenta os valores experimentais e valores teóricos de resistência à tração calculados a partir da fração volumétrica real de fibras de sisal e razão de aspecto média dos reforços.

Tabela 6.16: Valores experimentais e valores teóricos de resistência à tração calculados a partir da fração volumétrica de fibras de sisal e razão de aspecto média dos reforços, para cada formulação.

Formulação	ϕ_f	L/D	σ_{exp}	$\sigma_{mín}$	$\sigma_{máx}$
PLA80FS20	17,64	8,1*	55,91	66,97	123,44
PLA70FS30	28,16	7,5	63,19	68,36	159,59
PLA68CB2FS30	30,32	7*	64,74	68,94	162,77
PLA64CB6FS30	27,44	6,2	64,56	63,39	144,05
PLA76CB4FS20 (1)	23,11	8,1*	62,17	72,23	144,66
PLA76CB4FS20 (2)	18,93	8,1*	61,52	68,21	128,44
PLA76CB4FS20 (3)	17,94	8,1*	58,70	67,25	124,60
PLA64CBP6FS30	30,7	8,1	66,86	72,60	174,10
PLA68CC2FS30	28,52	7*	62,01	67,22	156,37
PLA64CC6FS30	27,44	6	64,30	62,57	141,57
PLA76CC4FS20 (1)	20,95	8,1*	59,78	70,15	136,28
PLA76CC4FS20 (2)	17,09	8,1*	57,96	66,44	121,30
PLA76CC4FS20 (3)	18,62	8,1*	56,58	67,91	127,24
PLA64CCP6FS30	26,35	7,2	64,64	65,73	150,41

*Valores estimados

As estimativas teóricas de propriedades mecânicas não consideram a degradação dos processamentos que as matrizes dos compósitos sofreram, nem a presença de uma fração de compatibilizante, cuja contribuição é, provavelmente, inferior, pois sofreram intensa redução de massas molares na modificação química.

As formulações cuja concentração mássica nominal de reforços é 10% apresentam concentração volumétrica real de fibras de sisal muito próximas da concentração crítica e, portanto, não foram calculadas as estimativas de resistência à tração, pois a equação só é válida para concentrações acima da crítica.

As formulações com concentração com 20% de fibras de sisal apresentam melhoria de resistência à tração com a adição dos compatibilizantes, entretanto, os valores atingidos ainda estão abaixo do potencial teórico. Os resultados corroboram com as imagens de MEV (Figura 6.19), que revelaram melhoria da adesão interfacial entre as fases com a compatibilização. Todavia, mecanismos de fratura que antecedem a falha dos reforços ainda eram frequentes, indicando que não havia se explorado todo o potencial de transferência de tensões da matriz para as fibras de sisal.

No caso das formulações com 30% de fibras de sisal, percebe-se que as estimativas de resistência à tração dos compósitos são próximas ou até inferiores às projeções da propriedade mecânica para os compósitos com 20% de reforços quando se considera $k=1/3$, isto é, quando as fibras estão aleatoriamente dispostas na planos paralelos ao eixo longitudinal dos corpos de prova de tração.

O perfil de orientação dos reforços adquirido por peças moldadas por injeção, devido ao fluxo fonte, é dividido em três regiões (Figura 6.26): a pele, com fibras altamente orientadas na direção longitudinal dos corpos de prova (direção de fluxo), o centro, com orientação preferencial das fibras na direção perpendicular à direção de fluxo, e uma região intermediária, na qual ocorre progressivamente a transição de orientação dos reforços.

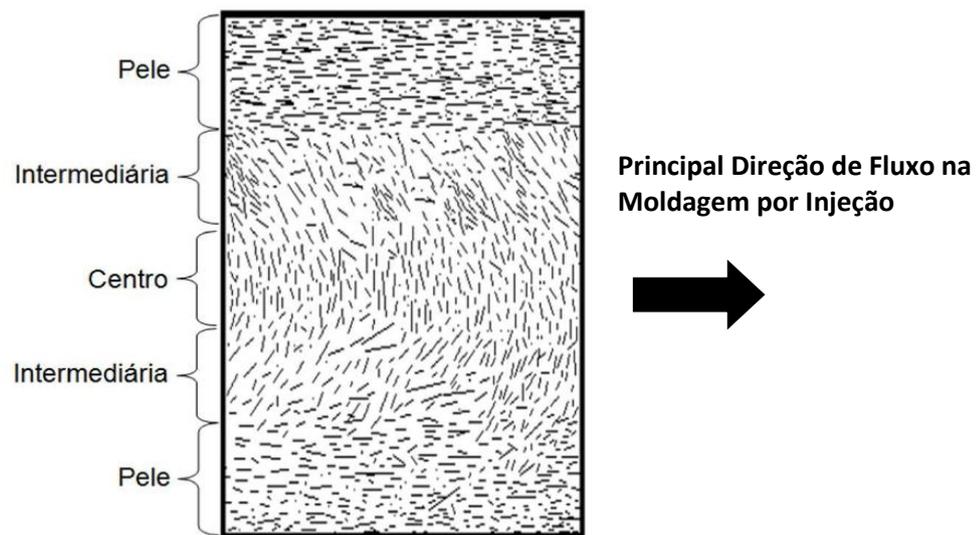


Figura 6.26: Representação esquemática dos perfis de orientação de reforços ao longo da espessura de peças moldadas por injeção [66].

Portanto, embora exista orientação nos reforços advinda da moldagem por injeção, as fibras não estão totalmente orientadas na direção longitudinal do corpo de prova e o balanço de orientação se aproxima mais da situação de orientação aleatória. Nestas condições, o aumento na concentração volumétrica de fibras não traz melhoria teórica de resistência à tração, pois também implica em redução na deformação de ruptura e, conseqüentemente, diminuição da contribuição da matriz para a propriedade mecânica. Além disso, neste nível mais baixo de deformação da ruptura verificado para as formulações com 30% de fibras de sisal, as reforços também não contribuem com todo o potencial da propriedade mecânica, pois a deformação é insuficiente para completa transferência de tensões da matriz para as fibras, pois, de acordo com as informações apresentadas na Tabela 3.2, a tensão de ruptura das fibras de sisal é atingida apenas em deformações entre 2,0 e 2,5%.

A redução da ductilidade, sob tração, dos compósitos com o aumento da concentração de fibras de sisal pode ser conseqüência de altos níveis de degradação dos processamentos verificados nas matrizes. Embora os níveis de redução das massas molares sejam similares, teores mais elevados de fibras têm efeito mais pronunciado de fragilização das matrizes. Massas molares superiores das matrizes seriam interessantes para evitar perda de

ductilidade sob tração dos compósitos, favorecendo o ganho de resistência à tração com a inserção das fibras de sisal.

Além disso, concentrações maiores de reforços aumentam a viscosidade do polímero fundido durante o processamento e, provavelmente, a ocorrência de quebras nas fibras se torna maior. Desta maneira, os ganhos que são obtidos com o aumento do teor de fibras curtas de sisal, neste arranjo em que não há uma orientação dos reforços na direção de solicitação mecânica, apenas compensam as perdas de contribuição da matriz decorrentes da redução na deformação de ruptura e a provável redução na razão de aspecto dos reforços com o meio mais viscoso.

Na realidade, as formulações com 30% de fibras de sisal apresentaram desempenho mecânico, sob tração, levemente superior às formulações com concentração de 20% de reforços. As imagens de MEV revelaram melhoria da adesão com a presença dos compatibilizantes, tanto para as formulações com 20% como para 30% de fibras de sisal, no último caso, principalmente no teor mais elevado de compatibilizante. Entretanto, em todos os casos, existem evidências de fibras arrancadas, demonstrando que não está havendo a transferência de tensões até a ruptura dos reforços em várias regiões. Isto pode ser causado por fibras com razão de inferior à crítica calculada, adesão interfacial insuficiente e/ou redução da resistência ao cisalhamento da matriz, como consequência da intensa degradação de processamentos.

Pode ser que exista alguma orientação preferencial na direção longitudinal dos corpos de prova, uma vez que a espessura das peças é pequena. Assim, a resistência dos compósitos com 30% de fibras é ligeiramente superior às apresentadas pelas formulações com 20% de reforços. Entretanto, provavelmente, se trata de baixos níveis de orientação, pois os valores de resistência para estas duas concentrações de fibras são muito similares, mesmo com a melhoria da adesão interfacial, mostrando que o aumento do teor de fibra não se reflete em expressivos ganhos de resistência à tração.

A formulação com o tipo B purificado apresentou o melhor resultado de resistência à tração, pois as quebras das fibras de sisal foram menos severas e

a razão de aspecto média dos reforços se manteve mais elevada após os processamentos.

Os compósitos preparados com o compatibilizante C apresentam resultados de resistência à tração inferiores aos dos compósitos compatibilizados com o tipo B, provavelmente devido à menor capacidade de compatibilização entre as fases do primeiro tipo, uma vez que foi sintetizado com menor concentração de monômero modificador.

6.6.2.2 Módulo Elástico

6.6.2.2.1 Efeito da adição das fibras

A inserção das fibras de sisal resultou em expressivo aumento do módulo elástico dos materiais compósitos em relação à propriedade do PLA puro. A formulação com 10%, em massa, de reforços obteve aumento de aproximadamente 50% em relação ao módulo elástico do PLA referência. O aumento da concentração de fibras para 20% não provocou alterações na propriedade dos compósitos. Já com 30% de fibras de sisal, o resultado é excelente, obteve-se aumento superior a 100% em relação à propriedade do polímero individualmente.

A Figura 6.27 apresenta o comportamento do módulo elástico em função da concentração de fibras para os compósitos preparados sem a adição de compatibilizantes.

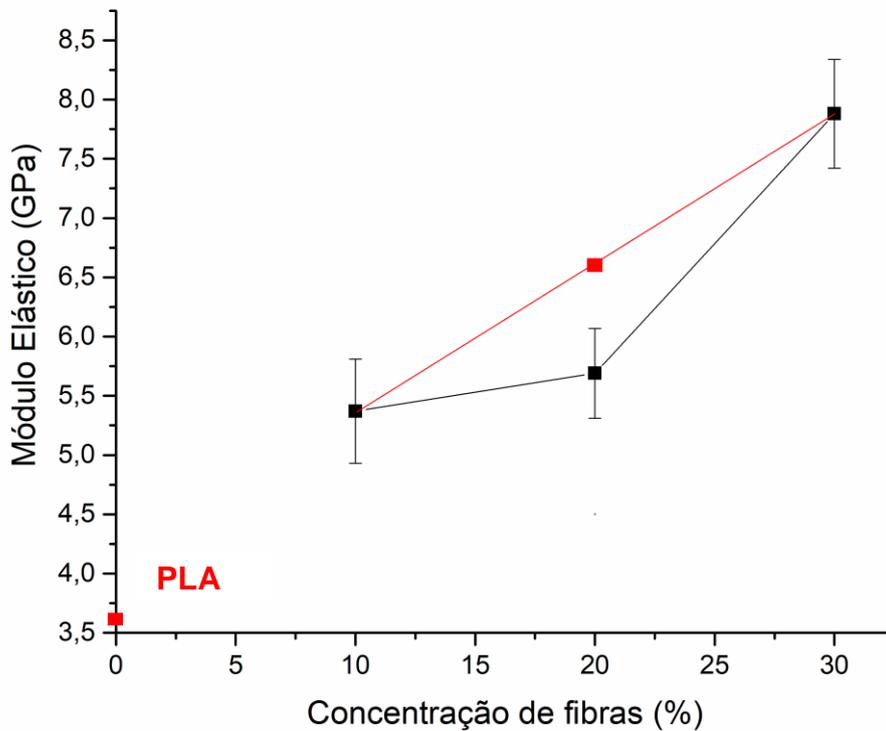


Figura 6.27: Módulo Elástico dos compósitos em função da concentração mássica de fibras de sisal, sem a presença de compatibilizantes. Os pontos experimentais dos compósitos estão em preto, enquanto o valor experimental do PLA está em vermelho. A curva em vermelho é o comportamento teórico esperado para o módulo elástico dos compósitos em função do teor de fibras de sisal.

6.6.2.2.2 Efeito da adição do compatibilizante

Analisando o comportamento do módulo elástico dos compósitos com e sem a adição de compatibilizantes, percebe-se um comportamento linear para o módulo elástico em função do teor de fibras, na presença de compatibilizante. Por outro lado, os módulos dos compósitos em que não houve a adição de compatibilizante têm valores semelhantes aos apresentados pelo compósitos em que foram inseridos compatibilizantes para as concentrações de 10 e 30%, todavia, a formulação com 20% de fibras, PLA80FS20, apresentou valor de

módulo abaixo do valor esperado para um comportamento linear (curva em vermelho). Acredita-se que esta formulação tenha apresentado algum problema experimental, pois o módulo elástico é uma propriedade medida em pequenas deformações, dentro do regime elástico linear da curva tensão-deformação dos materiais. A adição das fibras de sisal, com maior módulo elástico que o da matriz, resulta em maior rigidez dos materiais e o aumento no módulo elástico é linearmente proporcional à fração de reforços.

Para os compósitos em que houve a adição de compatibilizantes, foram realizadas análises estatísticas de variância (ANOVA) para os dois planejamentos fatoriais 2^2 , tanto do compatibilizante B como do tipo C, para análise da influência dos parâmetros concentração de fibra e concentração de compatibilizante sobre o módulo elástico dos compósitos.

A Tabela 6.17 apresenta os valores de p para os parâmetros avaliados nos testes de hipóteses dos compatibilizantes B (Comp. B) e C (Comp. C) realizados pelo software.

Tabela 6.17: Valores de p dos testes de hipóteses realizados pelo software, para a variável módulo elástico.

	Comp. B	Comp. C
Parâmetros	P	P
Concentração de Fibra	0,0049	0,00007
Concentração de Compatibilizante	0,5748	0,3481
Interação	0,7663	0,2489

De acordo com os valores de p, considerando uma significância de 5%, apenas a concentração de fibra possui $p < 0,05$ e, portanto, é a única variável relevante estatisticamente. As variáveis com maiores valores de p foram progressivamente eliminadas para a verificação de alterações na análise de variância. O resultado não se alterou. Os valores de p finais para o teste de hipótese dos compatibilizantes B e C foram 0,000001 e 0,0002, respectivamente.

Foram geradas superfícies de resposta que se ajusta ao comportamento do módulo elástico dos compósitos em função da concentração de fibras e

concentração de compatibilizante, para os compatibilizantes B (Figura 6.28) e C (Figura 6.29).

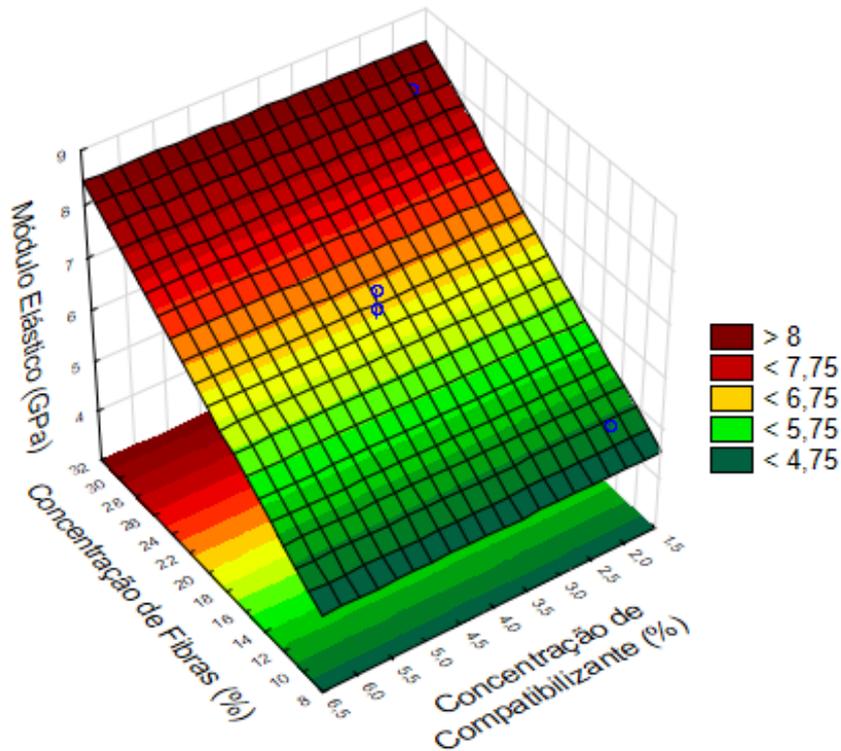


Figura 6.28: Módulo Elástico (GPa) de compósitos preparados com o compatibilizante B em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).

A expressão que descreve o comportamento do módulo elástico (z), em GPa, com $R^2 = 0,99$, de compósitos na presença do compatibilizante B, é dependente apenas da concentração de fibras (y), em % mássica, é apresentada a seguir:

$$z = 3,254 + 0,162y \quad (6.6)$$

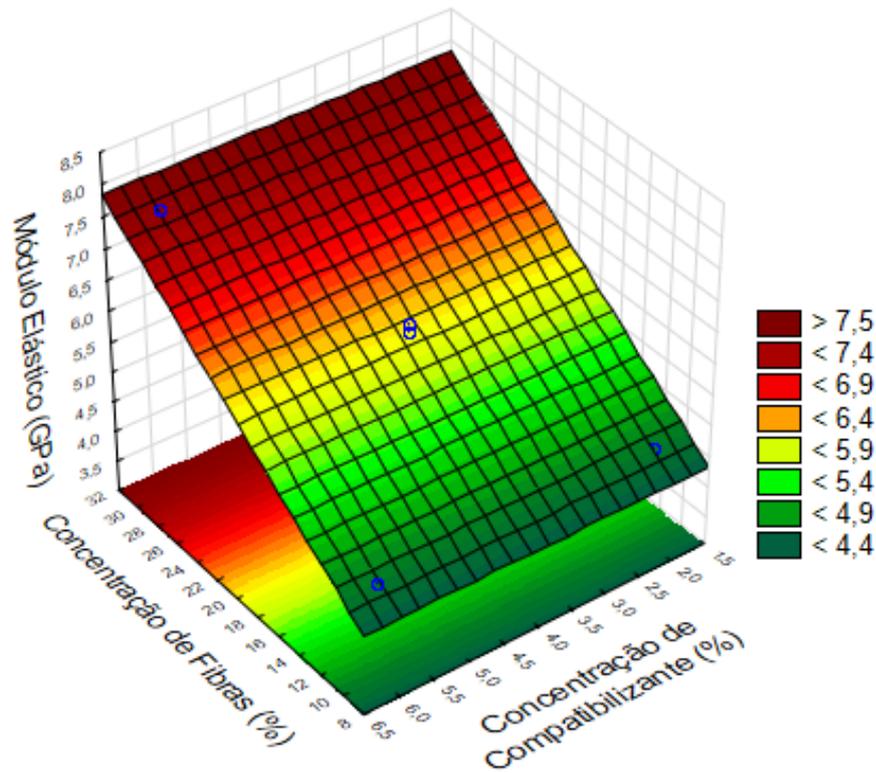


Figura 6.29: Módulo Elástico (GPa) de compósitos preparados com o compatibilizante C em função da concentração de fibras de sisal (%) e concentração de compatibilizante (%).

A função que descreve o comportamento do módulo elástico (z), em GPa, com $R^2 = 0,95$, de compósitos na presença do compatibilizante C, é dependente apenas da concentração de fibras (y), em % mássica, é apresentada na equação 6,7.

$$z = 3,142 + 0,147y \quad (6.7)$$

Comparando os resultados de módulo elástico dos compósitos em presença dos compatibilizantes B e C, os preparados com o primeiro tipo apresentam valores ligeiramente superiores. As dimensões das variações são menores que os desvios apresentados pelas amostras medidas e, portanto, o tipo de compatibilizante não é estatisticamente relevante para a propriedade de módulo elástico dos compósitos.

Tanto a presença como a concentração de compatibilizante também não têm influência significativa sobre esta propriedade, uma vez que não é dependente da adesão interfacial entre os componentes dos compósitos. Conclui-se que a presença e a concentração de fibras, tanto na presença como na ausência de compatibilizantes, são os fatores que apresentam influência relevante sobre o módulo elástico dos materiais avaliados.

Com os reforços dimensionalmente caracterizados, pode-se, a partir dos modelos teóricos de módulo elástico (Halpin-Tsai), fazer estimativas destas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras curtas.

Tabela 6.18: Valores experimentais de módulo elástico e valores teóricos dos módulos elásticos transversal e longitudinal calculados pelo modelo de Halpin-Tsai.

Formulação	\varnothing_f	L/D	E_{cl} (GPa)	E_{ct} (GPa)	E_{exp} (GPa)
PLA90FS10	10,74	8,1*	5,50	4,26	5,37
PLA80FS20	17,64	8,1*	6,74	4,68	5,69
PLA70FS30	28,16	7,5	8,62	5,44	7,88
PLA88CB2FS10	11,56	8,1*	5,65	4,30	5,00
PLA68CB2FS30	30,32	7*	8,93	5,61	8,09
PLA84CB6FS10	11,7	8,1*	5,67	4,31	4,59
PLA64CB6FS30	27,44	6,2	8,22	5,38	7,96
PLA76CB4FS20 (1)	23,11	8,1*	7,76	5,06	7,03
PLA76CB4FS20 (2)	18,93	8,1*	6,98	4,77	6,68
PLA76CB4FS20 (3)	17,94	8,1*	6,79	4,70	6,04
PLA64CBP6FS30	30,7	8,1	9,22	5,64	8,19
PLA88CC2FS10	8,88	8,1*	5,18	4,15	4,59
PLA68CC2FS30	28,52	7*	8,59	5,46	7,40
PLA84CC6FS10	9,68	8,1*	5,32	4,19	4,56
PLA64CC6FS30	27,44	6	8,17	5,38	7,64
PLA76CC4FS20 (1)	20,95	8,1*	7,35	4,91	6,09
PLA76CC4FS20 (2)	17,09	8,1*	6,64	4,65	6,23
PLA76CC4FS20 (3)	18,62	8,1*	6,92	4,75	6,10
PLA64CCP6FS30	26,35	7,2	8,22	5,30	7,30

*Valores estimados

A Tabela 6.18 mostra os valores de módulo elástico transversal (E_{ct}) e longitudinal (E_{cl}) calculados, pelo modelo de Halpin-Tsai, e os valores de módulo elástico obtidos experimentalmente (E_{exp}), para todas as formulações.

Considerou-se o módulo das fibras de sisal igual a 25 GPa, um valor que está dentro dos limites do intervalo, para esta propriedade mecânica, encontrado na literatura para esta variedade de fibras vegetais [14]. As formulações com 30% de fibras para as quais a razão de aspecto média não foi medida, considerou-se a média aritmética das outras com mesmo teor de reforços em que houve as medições. Para as formulações com 10 e 20% de fibras considerou-se, a maior razão de aspecto verificada para as formulações com 30% de reforços.

Comparando os resultados de módulo elástico dos compósitos obtidos no ensaio de tração e os calculados a partir do modelo de Halpin-Tsai, percebe-se que todos os valores experimentais se enquadram no intervalo delimitado pelos módulos elásticos longitudinal (E_{cl}) e transversal (E_{ct}), resultados coerentes com a estruturação decorrente do processamento por injeção das peças analisadas.

6.7 Avaliação das Propriedades Termomecânicas

6.7.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Tabela 6.19 mostra as temperaturas de deflexão térmica de algumas formulações dos compósitos que foram analisadas.

Tabela 6.19: Temperatura de deflexão térmica do PLA e alguns compósitos.

Formulação	HDT (°C)
PLA	52,2 ± 0,1
PLA90FS10	53,2 ± 1,8
PLA80FS20	56,1 ± 2,0
PLA70FS30	54,5 ± 1,3
PLA76CB4FS20 (1)	54,6 ± 4,4
PLA76CC4FS20 (1)	54,0 ± 2,0
PLA68CB2FS30	54,6 ± 2,0
PLA68CC2FS30	54,9 ± 0,6
PLA64CB6FS30	55,6 ± 3,9
PLA64CC6FS30	55,0 ± 1,3
PLA64CBP6FS30	54,8 ± 1,0
PLA64CCP6FS30	55,6 ± 4,2

Os resultados do ensaio revelam uma relativamente baixa temperatura de deflexão térmica (HDT) do PLA, que, de fato, é um dos fatores limitantes para as aplicações do polímero, pois limita o intervalo de temperatura de uso contínuo em que a aplicação do PLA é viável. A adição das fibras de sisal, embora, à temperatura ambiente, resulte em aumento do módulo elástico sob tração, não implica em significativo aumento de HDT dos compósitos, pois, com o aumento da temperatura, a matriz amolece na temperatura de transição vítrea (T_g) e o compósito perde rigidez. A baixa eficiência da inserção das fibras de sisal em aumentar HDT dos materiais é consequência do baixo grau de cristalinidade apresentado pelo polímero, como verificado na análise de calorimetria diferencial exploratória, pois acima da T_g não existe sustentação mecânica da matriz para manter a rigidez e a estabilidade dimensional dos compósitos.

7. CONCLUSÕES

O projeto atingiu seu objetivo, que consistia em preparar compósitos de PLA com até 30% em massa de fibras de sisal e, ao menos, manter as propriedades de tração da matriz individualmente.

Verificou-se que os processamentos por extrusão e injeção causaram reduções de aproximadamente 12% nas massas molares médias numérica e ponderal do PLA. Na presença de fibras de sisal, as reações de hidrólise se intensificaram e as quedas em \bar{M}_n e \bar{M}_w foram da ordem de 35%.

Concentração de fibras de sisal, presença e concentração de compatibilizante não apresentaram influência significativa sobre as massas molares das matrizes dos compósitos medidas após os processamentos. Isto foi atribuído à elevada acidez inicial do PLA, parcialmente degradado, que já catalisa as reações de hidrólise até níveis em que ocorre estabilização e, portanto, incrementos de acidez devido à inserção de compatibilizantes não influenciaram na degradação das matrizes durante os processamentos. A degradação do PLA é autocatalítica, portanto, o nível de acidez inicial do polímero é determinante no comportamento degradativo da matriz no processamento dos compósitos.

Foram obtidos aumentos significativos de módulo elástico e resistência ao impacto nos compósitos, propriedades que apresentaram comportamentos diretamente proporcionais à concentração de fibras de sisal. Verificou-se elevação de até 120% e 90%, no nível mais elevado de teores de reforços, para o módulo elástico e resistência ao impacto, respectivamente. A presença e a concentração de compatibilizantes não resultaram em alterações nestas propriedades mecânicas.

Observou-se o efeito nucleante das fibras de sisal para a cristalização da matriz de PLA nos compósitos. Na cristalização a frio, as reduções de temperatura chegaram 15°C. A compatibilização favoreceu a cristalização das matrizes na moldagem por injeção, entretanto, os graus de cristalinidade ainda

permaneceram em níveis baixos. A presença dos compatibilizantes também aumentou a capacidade de cristalização no aquecimento dos compósitos.

As interações entre fibras de sisal e a matriz de PLA na ausência de compatibilizantes não são tão fracas, pois a degradação de processamentos aumenta a polaridade e a disponibilidade de ácidos carboxílicos, grupos reativos com as hidroxilas das fibras. Assim, a formulação com 30%, em massa, de fibras de sisal e ausência de compatibilizantes já mantém a propriedade da matriz.

É perceptível a melhoria da adesão interfacial entre as fases dos compósitos com a inserção dos compatibilizantes. A compatibilização resulta em aumento da resistência à tração das formulações com 20%, em massa, de fibras de sisal. Entretanto, as formulações com concentração mássica de 30% de fibras de sisal não apresentaram ganhos expressivos de resistência à tração em relação ao PLA individualmente. O arranjo, não orientado, na forma de fibras de sisal curtas e a redução de ductilidade dos compósitos com o aumento do teor de fibras, restringindo tanto a contribuição da matriz como das fibras, dificultam a obtenção de ganhos na propriedade mecânica.

A estabilidade termomecânica dos compósitos, avaliada por análise de HDT, não atingiu avanços significativos em relação ao comportamento do PLA individualmente. Os baixos níveis de cristalinidade levam ao amolecimento da matriz em temperaturas próximas à T_g e, assim, não existe sustentação mecânica para manter a rigidez e a estabilidade dimensional dos compósitos

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios de biodegradação dos compósitos para avaliar os efeitos da presença e concentrações de fibras de sisal e compatibilizantes sobre o potencial de degradação dos materiais. Seria interessante realizar os ensaios simulando tanto as condições convencionais de descarte (aterro sanitário) como a compostagem, que é o método recomendado para os polímeros biodegradáveis.
- Avaliar a influência do grau de acidez inicial do PLA sobre a degradação da matriz no processamento, em compósitos de PLA reforçados com fibras de sisal, na presença e ausência de compatibilizantes.
- Testar compatibilizantes sintetizados com maiores concentrações de anidrido maleico e iniciador, buscando aumentar a enxertia de anidrido maleico nas cadeias do PLA. Intervalos maiores de concentrações de compatibilizantes também são interessantes de serem avaliados. Melhores interações interfaciais entre polímero e reforços são interessantes do ponto de vista de durabilidade dos compósitos, pois, quando a matriz recobre as fibras, a absorção de umidade do ambiente por parte das fibras é minimizada e, assim, provavelmente, a ocorrência das reações de hidrólise na matriz é reduzida, aumentando o tempo de vida útil dos materiais.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AVÉROUS, L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. **Monomers Polym. Compos. Renew. Resour.** v.1, 2008.
2. CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Adv. Drug Deliv. Rev.** v.107, p.333–366, 2016.
3. GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). **J. Polym. Environ.** v.9, p.63–84, 2001.
4. AURAS, R. et al. (Org.). Poly(lactic acid) - *Synthesis, structures, properties, processing and application*. 1a Ed. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
5. ZENKIEWICZ, M.; RICHERT, J.; RYTLEWSKI, P.; MORACZEWSKI, K.; STEPCZYNSKA, M.; KARASIEWICZ, T. Characterisation of multi-extruded poly (lactic acid). **Polym. Test.** v.28, p. 412–418, 2009.
6. WU, C. H. Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability. **Polymer Degradation and Stability.** v.94, p.1076-1084, 2009.
7. FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Review.** v.107, p. 367-392, 2016.
8. BADIA, J. D.; STROMBERG, E.; KITTIKORN, T.; EK, M.; KARLSSON, S.; RIBES-GREUS, A. Relevant factors to the eco-design of polylactide/sisal biocomposites to control biodegradation in soil in an end-of-life scenario. **Polymer Degradation and Satability.** v. 143, p. 9 -19, 2017.
9. **Polylactic Acid Market by Application (Packaging, Agriculture, Automobile, Electronics, Textile), & by Geography - Global Trends & Forecasts to 2020.** Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com>>. Acesso em: 02 fevereiro 2018.

10. SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. **Quimica Nova**. v.32, p.661–671, 2009.
11. FRONE, A. N.; BERLIOZ, S.; CHAILAN, J. F.; PANAITESCU, D. M. Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. **Carbohydr. Polym.** v.91, p.377–384, 2013.
12. GRAUPNER, N.; HERRMANN, A. S.; MÜSSIG, J. Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. **Composites: Part A**. v. 40, p. 810-821, 2009.
13. OKSMAN, K.; SKRIFVARS, M.; SELIN, J.F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Compos. Sci. Technol.** v.63, p.1317–1324, 2003.
14. PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Compos. Part Appl. Sci. Manuf.** v.83, p.98–112, 2016.
15. GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Compos. Part Appl. Sci. Manuf.** v.77, p.1–25, 2015.
16. LOPES, M. S.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. **Procedia Eng.** v.42, p.1402–1413, 2012.
17. LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polym. Degrad. Stab.** v. 59, p.145–152, 1998.
18. LASPRILLA, A. J. R.; MARTINEZ, G. A. R.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. **Biotechnol. Adv.** v.30, p.321–328, 2012.
19. SODEGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Prog. Polym. Sci.** v.27, p.1123–1163, 2002.
20. CHENG, Y.; DENG, S.; CHEN, P.; RUAN, R. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. **Front. Chem. China.** v.4, p.259–264, 2009.

21. JAMSHIDI, K.; HYON, S. H.; YKADA, Y. Thermal characterization of polylactides. **Polymer**. v.29, 1988.
22. SAEIDLOU, S.; HUNEAULT, M. A.; LI, H.; PARK, C. B. Poly(lactic acid) crystallization. **Prog. Polym. Sci.** v.37, p.1657–1677, 2012.
23. RAQUEZ, J. M.; HABIBI, Y.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Prog. Polym. Sci.** v.38, p.1504–1542, 2013.
24. BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. Butterworth-Heinemann, 1999.
25. GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. **Prog. Polym. Sci.** v.32, p.455–482, 2007.
26. LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**. v.73, p.429–442, 2008.
27. OCHI, S. Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mech. Mater.* v.40, p.446–452, 2008.
28. MCLAUGHLIN, E. C.; TAIT, R. A. Fracture mechanism of plant fibres. **J. Mater. Sci.** v.15, p.89–95, 1980.
29. BOURMAUD, A.; MORVAN, C.; BOUALI, A.; PLACET, V.; PERRE, P.; BAILEY, C. Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. **Ind. Crops Prod.** v.44, p.343–351, 2013.
30. DA SILVA, O. R. R. F. et al. Cultivo do Sisal no Nordeste Brasileiro. *EMBRAPA*, 2008.
31. Sisal – safra 2012/2013: comercialização – proposta de ações. Conab, 2012.
32. BANDEIRA, D.A.; SILVA, O.R.R.F. Aproveitamento de resíduos. In: ANDRADE, W. (org.). *O sisal no Brasil*. Salvador: SINDIFIBRAS; Brasília, DF. Apex, 2006. cap.5, p.56-61.
33. Sisal - Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Fibras Naturais 11^a Reunião Ordinária. Conab, 2015.
34. Fibras - Conjuntura Mensal. Conab, 2017.

35. DICKER, M. P. M. *et al.* Green composites: A review of material attributes and complementary applications. **Compos. Part Appl. Sci. Manuf.** v.56, p.280–289, 2014.
36. CHAWLA, K. K. *Composite Materials*. Springer New York, 2012.
37. CHUNG, D. D. L. *Composite Materials*. Springer London, 2010.
38. ILSCHNER, B.; LEES, J. K.; DHINGRA, A. K.; MCCULLOUGH, R. L. Composite materials, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002. p. 657-699.
39. MANAS-ZLOCZOWER, I. *Mixing and compounding of polymers: theory and practice*. Hanser Publications, 2009.
40. XANTHOS, M. *Reactive extrusion: principles and practice*. Hanser Publications, 1992.
41. JANSSEN, L. P. B. M. *Reactive extrusion systems*. Marcel Dekker, 2004.
42. LU, T. *et al.* Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites. **Compos. Part B Eng.** v. 62, p. 191–197, 2014.
43. Callais, P. A.; Kazmierczak, R. T. The Maleic Anhydride Grafting of Polypropylene with Organic Peroxides, 1990.
44. YU, T.; JIANG, N.; LI, Y. Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride. **Compos. Part Appl. Sci. Manuf.** v. 64, p. 139–146, 2014.
45. BAX, B.; MÜSSIG, J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. **Compos. Sci. Technol.** v. 68, p. 1601–1607, 2008.
46. YU, T.; HU, C.; CHEN, X.; LI, Y. Effect of diisocyanates as compatibilizer on the properties of ramie/poly(lactic acid) (PLA) composites. **Compos. Part Appl. Sci. Manuf.** v. 76, p. 20–27, 2015.
47. CSIKOS, A.; FALUDI, G., DOMJAN, A.; RENNER, K.; MOCZO, J.; PUKANSZKY, B. Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites. **European Polymer Journal.** v. 68, p. 592 - 560, 2015.

48. RIGOLIN, T. R. Modificação Química de Poli (ácido láctico) com Anidrido Maleico por Processamento Reativo. 92 f. Dissertação - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2014.
49. RIGOLIN, T. R.; TAKAHASHI, M. C.; KONDO, D. L. BETTINI, S. H. P. Compatibilizer acidity in coir-reinforced PLA composites: matrix degradation and composites properties. **Journal of Polymers and the Environment**. Artigo Submetido Fev.2018.
50. Natureworks LLC. **Ingeo® Biopolymer 7001D Technical Data Sheet**.
51. Akzonobel. **Perkadox® BC-FF Data Sheet**.
52. TAPPI CM-97. Solvent extractives of wood and pulp 1997.
53. ANTUNES, M. C. Durabilidade mecânica de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibra de coco e talco. 2012 158 p. Dissertação - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2012
54. TAPPI T13M-54. Lignin in Wood 1991.
55. TAPPI T19M-54. Holocellulose in Wood 1991.
56. **ASTM D638**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 2010.
57. **ASTMD790**. Standard Test Methods for Flexural Properties of unreinforced and reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials **2007**.
58. **ASTM D256**. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics 2010.
59. **ASTM D648**. Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position 2007.
60. DE SENA NETO, A. R. Estudo de fibras de folhas de abacaxis (gênero *ananas*) e sua utilização em compósitos biodegradáveis com matriz de poli (ácido láctico) (PLA). Tese - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2014.
61. MARTIN, A. R. Caracterização e modificação de fibras de sisal por plasma a frio visando aplicação em compósitos poliméricos biodegradáveis. Tese - De

partamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2001.

62. MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave Sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

63. Detyothin, S.; Selke, S. E. M.; Narayan, R.; Rubino, M.; Auras, R. Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. **Polym. Degrad. Stab.** v. 98, p. 2697-2708, 2013.

64. WANG, Y.; TONG, B.; HOU, S.; LI, M.; SHEN, C. Transcrystallization behavior at the poly(lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface. **Composites: Part A**. v. 42, p. 66-74, 2011.

65. NAGARAJAN, V.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Perspectives on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: focus on toughness and heat resistance. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v.6, p. 2899-2916, 2016.

66. DE SENA NETO, A. R.; DE SOUSA, J. A. Resistência de linha desolda em moldados por injeção de compósitos de polipropileno com talcos e fibra de vidro.

Dissertação - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2014.