

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

AVALIAÇÃO DA AÇÃO DE ESTABILIZANTES ANTI-UV NO DESEMPENHO
DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO, REFORÇADOS COM FIBRAS DE
COCO, SUBMETIDOS A DIFERENTES TÉCNICAS DE ENVELHECIMENTO
ARTIFICIAL

Lucas Henrique Staffa

São Carlos
2016

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

AVALIAÇÃO DA AÇÃO DE ESTABILIZANTES ANTI-UV NO DESEMPENHO
DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO, REFORÇADOS COM FIBRAS DE
COCO, SUBMETIDOS A DIFERENTES TÉCNICAS DE ENVELHECIMENTO
ARTIFICIAL

Lucas Henrique Staffa

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

Orientador: Dr^a. Sílvia Helena Prado Bettini.

Co-orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S779a Staffa, Lucas Henrique
Avaliação da ação de estabilizantes anti-UV no desempenho de compósitos de polipropileno, reforçados com fibras de coco, submetidos a diferentes técnicas de envelhecimento artificial / Lucas Henrique Staffa. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
95 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Compósitos naturais. 2. Fibra de coco. 3. Polipropileno. 4. Estabilizantes. 5. Compatibilização. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este meu trabalho primeiramente a **Deus**, pela graça de poder ter saúde em meu corpo e vigor em meu espírito. Aos meus pais, **Luiz e Sonia**, pela força, compreensão e amor, estímulo único às minhas formações pessoal e profissional. À minha irmã **Gabriela**, pela presença, amizade e apoio nos momentos bons e difíceis de minha vida. À minha noiva **Juliana**, pelo companheirismo, pelos conselhos e por sempre acreditar em mim, fonte maior de inspiração.

*"Somos o que repetidamente fazemos.
A excelência, portanto, não é um efeito,
mas um hábito" Aristóteles*

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos (2013)



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 Lucas Henrique Staffa, realizada em 30/06/2016:

Profa. Drá. Silvia Helena Prado Bettini
UFSCar

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho
UFSCar

Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira
UPM

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer grandemente a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Sílvia Helena Prado Bettini pela paciência, pelas orientações e discussões que permitiram este trabalho acontecer, e por ter contribuído para a minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela atenção que sempre me deu, pela humildade nas conversas e orientações e por sempre estar disposto a me instruir da melhor maneira possível.

A Miguel Luis de Sousa, pela oportunidade que me deu de poder fazer este mestrado, pelos diálogos e pelas orientações na minha vida profissional.

Agradeço ao técnico Osvaldo Junior, pela grande ajuda durante o processamento de extrusão dos meus materiais, pela companhia e pelas orientações. Agradeço aos técnicos Ricardo e Sr. Elias pelo apoio durante a injeção das minhas formulações.

Agradeço a Marcela Antunes e Talita Rocha Rigolin, pelo grande apoio nos ensaios de FTIR e Reometria Rotacional e Marilia Sonego pela ajuda nos ensaios de Reometria de Torque.

E a todos os meus amigos que estiveram comigo desde o início da minha graduação: Ronaldo José de Almeida, Lucas Barcelos Otani, Francisco Coury, Witor Wolf, Wagner Brandão e Guilherme Rompe.

Às empresas Braskem, pela doação do polipropileno, BASF® pela doação do estabilizante a luz do tipo amina estericamente impedida (HALS), CLARIANT® pela doação do absorvedor de luz ultravioleta (UV), *Additivant* pela doação do agente compatibilizante e Inbrasfama pela doação das fibras de coco.

RESUMO

Atualmente, tem-se observado a busca por produtos viáveis economicamente e sustentáveis em vários segmentos do mercado. Materiais mais leves e que possam ser reciclados se tornaram uma questão estratégica para muitas indústrias. Neste contexto, a utilização de fibras lignocelulósicas em compósitos poliméricos, estão se tornando cada vez mais viáveis como substitutas de reforços minerais inorgânicos, como a fibra de vidro. Neste trabalho, compósitos naturais de polipropileno reforçados com fibra de coco (FCo), compatibilizados com polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPMAH) e estabilizados com uma amina estericamente impedida (Tinuvin® 791) e um absorvedor de UV (Hostavin® ARO 8), foram preparados via extrusão. Os efeitos dos aditivos e de suas interações e a influência de 1000 horas de exposição em duas fontes de intemperismo acelerado (ultravioleta B e arco xenônio) dos compósitos de PP/FCo, foram analisados através das propriedades mecânicas, em tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e colorimetria. Os resultados obtidos mostram que a incorporação da fibra de coco, na presença do agente compatibilizante, confere aumentos significativos de resistência à tração, mas que na ausência deste, as fibras de coco se comportam como concentradores de tensões conferindo menor resistência à tração. A presença conjunta de Tinuvin® e agente compatibilizante gera um efeito negativo na resistência à tração e na compatibilidade da fibra natural com a matriz. O absorvedor UV não afetou a compatibilidade dos compósitos PP/FCo. A análise dos resultados pós-intemperismo revelou que a fonte UVB gerou degradação mais intensa que a fonte de arco xenônio. Porém, evidências da diminuição da eficiência do Tinuvin® não foram possíveis de serem confirmadas. Através das micrografias eletrônicas, DSC e ensaios de tração, constata-se o sistema de aditivação composto por Tinuvin®+ Hostavin® como o mais eficaz frente ao intemperismo artificial.

Palavras-chaves: compósitos naturais, fibra de coco, polipropileno, estabilizantes, compatibilização, intemperismo artificial.

**EVALUATION OF ANTI-UV STABILIZERS ACTION IN COIR FIBER
REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES PERFORMANCE,
SUBMITTED TO DIFFERENT TECHNIQUES ARTIFICIAL WEATHERING.**

ABSTRACT

Currently, there has been a search for economically viable and sustainable products in various market segments. Lighter materials that can be recycled have become a strategic issue for many industries. In this sense, the utilization of lignocellulosic fibers in polymeric composites, are becoming increasingly viable as substitutes for inorganic minerals reinforcements, mainly glass fibers. In this study, polypropylene (PP) natural composites reinforced with coir fiber (CF), compatibilized with maleic anhydride grafted polypropylene (PPMAH) and stabilized with a hindered amine (Tinuvin® 791) and UV absorber (Hostavin® ARO 8), were prepared via extrusion. The effect of the additives and their interactions and the influence of 1000 hours exposure in two types of accelerated weathering (Ultraviolet B and xenon arc) in the PP/CF composites were analyzed by mechanical properties (tensile properties), scanning electron microscopy (SEM), differential Scanning Calorimetry (DSC) and colorimetry. The results indicate that the incorporation of coir fiber, in the presence of the compatibilizer, significantly increases tensile strength, but in the absence of the compatibilizer, the coir fiber act as stress concentrators, allowing a lower tensile strength to the sample. The joint presence of Tinuvin® and the compatibilizer has a negative effect on tensile strength and on the compatibility of the natural fiber with the matrix. UV absorber did not affect the compatibility of the PP/CF composites. Post-weathering results indicate that UVB caused more intense degradation than xenon arc. However, decreasing Tinuvin® efficiency evidence were not possible to be confirmed. Through electron micrographs, DSC analysis and tensile tests, it is noted the additive system based on (Tinuvin®+ Hostavin®) as the most effective protection system against the artificial weathering.

Keywords: natural composites, coir fiber, polypropylene, photostabilizers, compatibilization, artificial weathering.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	5
3 FUNDAMENTO TEÓRICOS E REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA.....	7
3.1 POLIPROPILENO.....	7
3.2 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS E FIBRAS DE COCO.....	10
3.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	14
3.4 COMPÓSITOS POLÍMERO/FIBRA NATURAL E COMPÓSITOS PP/FIBRA DE COCO.....	19
3.5 DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO	23
3.5.1 DEGRADAÇÃO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E FIBRAS NATURAIS	29
3.5.2 NORMAS DE INTEMPERISMO ACELERADO	33
3.5.2.1 ASTM G154:12	34
3.5.2.2 SAE J 2527:2004	39
3.5.3 SISTEMA CIELAB	41
4 MATERIAIS	43
4.1 Aditivos fotoestabilizantes.....	43
5 MÉTODOS	45
5.1 PREPARO DOS COMPÓSITOS E REFERÊNCIAS	45
5.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL (INTEMPERISMO)	47
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PP/FC ₀ E REFERÊNCIAS.....	49
5.3.1 Ensaio mecânico de curta duração: Tração	49

x

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
5.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
5.3.4 Colorimetria - Sistema CIELAB	50
5.4 AVALIAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE ADITIVOS	52
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
6.1 ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE OS ADITIVOS - ESTABILIZANTES E AGENTES COMPATIBILIZANTES	53
7 CONCLUSÕES	87
8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	89
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura química do polipropileno.....	7
Figura 2 Diferentes disposições espaciais de grupos laterais.(a) Isotático, (b) sindiotático, (c) atático [6].....	8
Figura 3 Representação esquemática da estrutura da fibra lignocelulósica, S1 - Parede Secundária Externa, S2- Parede Secundária central e S3 - Parede secundária interna. [8,9,10].....	12
Figura 4 Seção de corte de um coco [16].....	13
Figura 5 Variáveis materiais que influenciam a eficiência do reforço mecânico [19].	15
Figura 6 Esquemas de curvas de tensão-deformação para a fibra frágil e matriz dúctil. [7].....	18
Figura 7 Diagrama de níveis com os processos fotoquímicos[27].	25
Figura 8 Comparação de diferentes absorvedores de UV [29].....	27
Figura 9 Mecanismo de absorção da luz da hidroxibenzofenona [27].....	28
Figura 10 Estrutura de alguns HALS [27].....	29
Figura 11 Esquema para o mecanismo de ação do HALS [27].....	29
Figura 12 Distribuição espectral da lâmpada UVA-340 e UVA-351 em relação a luz solar.	36
Figura 13 Distribuição espectral das lâmpadas UVB-313 e FS-40 em relação a luz solar.	36
Figura 14 Luz solar direta e luz solar através da janela de vidro.....	37
Figura 15 Sistema CIELAB de cor.....	42
Figura 16 Estrutura química do (a) Chimassorb® 944 e do (b) Tinuvin 770. ...	44
Figura 17 Estrutura química do Hostavin Aro 8.....	44
Figura 18 Extrusora IMACOM, Modelo DRC 30:40 IF à esquerda e injetora ROMI PRÁTICA 130 à direita.....	46
Figura 19 Corpos-de-prova de tração: (a) PP; (b) PP/Tin; (c) PP/Tin/Hos ; (d) PP/Hos; (e) PP/FCo; (f) PP/FCo/Tin; (g) PP/FCo/Tin/Hos; (h) PP/FCo/Hos; (i) PP/FCo/PPMAH; (j) PP/FCo/PPMAH/Tin; (k) PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos; (l) PP/FCo/PPMAH/Hos.....	47

Figura 20 Equipamento JQ-100X à esquerda e os corpos-de-prova durante o ensaio de intemperismo arco xenônio à direita.	48
Figura 21 Equipamento EQUILAM Modelo: EQUV/Spray/Controle Automático de Irradiação à esquerda e os corpos-de-prova preparados para o ensaio de intemperismo UVB à direita.....	48
Figura 22 Corpos-de-prova durante o ensaio de Tração.....	49
Figura 23 Colorímetro Spectro-Guide 6834 da BYK-Gardner GmbH.....	51
Figura 24 Curva de tensão x deformação para o (a) PP puro, (b) PP+FCo e (c) PP+FCo+PPMAH.....	54
Figura 25 Micrografias no MEV de superfícies criofraturadas das amostras: (a,c) PP/FCo e (b,d) PP/FCo/PPMAH, com diferentes magnificações.....	56
Figura 26 Resistência à Tração (MPa) de amostras (a) não-compatibilizadas e (b) compatibilizadas.	57
Figura 27 Alongamento na Ruptura (MPa) de amostras (a) não-compatibilizadas e (b) compatibilizadas.	58
Figura 28 Módulo em tração (MPa) de amostras (a) não-compatibilizadas e (b) compatibilizadas.....	58
Figura 29 Micrografia no MEV de superfície criofraturadas das seguintes amostras: (a) PP/FCo, sem aditivos; (b) PP/FCo, com Tinuvin 791 (HALS); (c) PP/FCo com Hostavin ARO 8 (absorvedor UV); (d) PP/FCo/PPMAH, sem aditivos; (e) PP/FCo/PPMAH com Tinuvin 791 e (f) PP/FCo/PPMAH com Hostavin ARO 8.....	61
Figura 30 Espectros de FTIR das amostras: PP (linha preta); PP/Tinuvin 791 (linha laranja); PP/PPMAH (linha azul) and PP/PPMAH/Tinuvin 791 (linha violeta).....	64
Figura 31 Gráficos de retenção nas propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura, após 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB, da formulação de PP em diferentes sistemas de aditivação.....	67
Figura 32 Retenção na resistência à Tração (MPa) das formulações de compósitos compatibilizados (e não compatibilizados) após intemperismo arco xenônio e UVB 1000 horas.....	68
Figura 33 Resistência à Tração (MPa) das formulações de PP/Tin, PP/FCo/Tin e PP/FCo/PPMAH/Tin após intemperismo arco xenônio e UVB.	69

Figura 34 Micrografias eletrônicas das formulações: (a) PP - Estado Inicial; (b) PP - Xenon 1000h; (c) PP - UVB 1000h; (d) PP/Tin - Estado Inicial; (e) PP/Tin - Xenon 1000h; (f) PP/Tin - UVB 1000h; (g) PP/Hos - Estado Inicial ; (h) PP/Hos - Xenon 1000h; (i) PP/Hos - UVB 1000h; (j) PP/Tin/Hos - Estado Inicial; (k) PP/Tin/Hos - Xenon 1000h; (l) PP/Tin/Hos - UVB 1000h, com ampliação de 200 x.	70
Figura 35 Micrografias eletrônicas das formulações: (a) PP/FCo - Estado Inicial; (b) PP/FCo - Xenon 1000h; (c) PP/FCo - UVB 1000h; (d) PP/FCo /Tin - Estado Inicial; (e) PP/FCo /Tin - Xenon 1000h; (f) PP/FCo /Tin - UVB 1000h; (g) PP/FCo /Hos - Estado Inicial ; (h) PP/FCo /Hos - Xenon 1000h; (i) PP/FCo /Hos - UVB 1000h; (j) PP/FCo /Tin/Hos - Estado Inicial; (k) PP/FCo /Tin/Hos - Xenon 1000h; (l) PP/FCo /Tin/Hos - UVB 1000h, com ampliação de 200 x.	71
Figura 36 Micrografias eletrônicas das formulações: (a) PP/FCo/PPMAH - Estado Inicial; (b) PP/FCo/PPMAH - Xenon 1000h; (c) PP/FCo/PPMAH - UVB 1000h; (d) PP/FCo/PPMAH/Tin - Estado Inicial; (e) PP/FCo/PPMAH /Tin - Xenon 1000h; (f) PP/FCo/PPMAH /Tin - UVB 1000h; (g) PP/FCo/PPMAH /Hos - Estado Inicial ; (h) PP/FCo/PPMAH /Hos - Xenon 1000h; (i) PP/FCo/PPMAH /Hos - UVB 1000h; (j) PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos - Estado Inicial; (k) PP/FCo/PPMAH /Tin/Hos - Xenon 1000h; (l) PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos - UVB 1000h, com ampliação de 200 x.....	72
Figura 37 Medidas de cor - parâmetro b^* - das formulações PP e PP/Tin após 500 e 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.	76
Figura 38 Medidas de cor - parâmetro ΔE^* - das formulações 1000 horas de intemperismo com lâmpada UVB acima e lâmpada xenônio abaixo.....	77
Figura 39 Medidas de brilho - parâmetro ΔG^* - das formulações 1000 horas de intemperismo com lâmpada UVB acima e lâmpada xenônio abaixo.....	78
Figura 40 Formulações pós-injeção do Grupo 1, após intemperismo em arco-xenônio de 500 e 1000 horas e pós-intemperismo em ultravioleta B de 500 e 1000 horas respectivamente: (a) PP; (b) PP/Tin; (c) PP/Tin/Hos ; (d) PP/Hos.	79
Figura 41 Formulações pós-injeção do Grupo 2 e 3, após intemperismo em arco-xenônio de 500 e 1000 horas e após intemperismo em ultravioleta B de 500 e 1000 horas respectivamente (a) PP/FCo; (b) PP/FCo/Tin; (c)	

PP/FCo/Tin/Hos ; (d) PP/FCo/Hos; (e) PP/FCo/PPMAH; (f) PP/FCo/PPMAH/Tin; (g) PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos; (h) PP/FCo/PPMAH/Hos; 80	
Figura 42 Superfície da amostra PP/FCo, contrastando a região exposta e não exposta à 1000 horas de intemperismo UVB, com 20 vezes de aumento.	81
Figura 43 Medidas de cor - parâmetro ΔE^* - das formulações PP/FCo/Tin e PP/FCo/Tin/PPMAH após 500 e 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.....	82
Figura 44 Temperatura de Fusão (°C) (na segunda curva de aquecimento) das formulações PP, PP+FCo e PP+FCo+PPMAH após 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.	84
Figura 45 Temperatura de Fusão (°C) (na segunda curva de aquecimento) das formulações PP, PP+Tin, PP+Hos e PP+Tin+Hos após 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades físicas e mecânicas do PP[5,7].....	9
Tabela 2 Composição de fibras naturais [9,12].....	13
Tabela 3 Valores de propriedades físicas e mecânicas de diversas fibras naturais [8,12,14].....	13
Tabela 4 Resumo da literatura apresentada no capítulo.....	22
Tabela 5 Resumo da literatura apresentada no capítulo.....	33
Tabela 6 As principais condições de exposição de um corpo-de-prova conforme ASTM G154:12.....	38
Tabela 7 Condições utilizadas no ensaio de intemperismo conforme SAE J 252.....	40
Tabela 8 Condições de temperatura, umidade e irradiação conforme SAEJ 2527.....	40
Tabela 9 Componentes presentes em cada formulação proposta	45
Tabela 10 Composição nominal, em massa, da formulações submetidas ao ensaio de Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	52
Tabela 11 Resultados das propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração dos compósitos de PP.....	53
Tabela 12 Temperatura de Fusão (T _m), Temperatura de Cristalização (T _c) e grau de cristalinidade (%C) das amostras.....	59
Tabela 13 Resultados das propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração dos compósitos de PP.....	65
Tabela 14 Resultados de colorimetria da superfície das formulações pós-intemperismo.....	74
Tabela 15 Temperatura de Fusão (T _m), Temperatura de Cristalização (T _c) e grau de cristalinidade (%C) das amostras após 500 e 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.....	83

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, tem-se observado a busca por produtos viáveis economicamente e sustentáveis em vários segmentos do mercado. Materiais mais leves e que possam ser reciclados se tornaram uma questão estratégica de muitas indústrias, as quais visam o desenvolvimento e produção de produtos que atendam às expectativas econômicas da empresa, além de contribuir com a preservação do meio ambiente. Neste contexto, as fibras naturais e, em especial as fibras lignocelulósicas, têm se destacado, devido ao fato de serem abundantes, não-abrasivas (o que diminui o desgaste em equipamentos de processamento), apresentarem baixa densidade relativa, além serem recicláveis, biodegradáveis e possuírem ótimas propriedades mecânicas específicas, oferecendo uma enorme gama de propriedades de reforço devido a inúmeras fontes de coleta [1-3].

As fibras naturais estão se tornando cada vez mais viáveis como substitutas de reforços minerais inorgânicos, entre os quais encontram-se as fibras de vidro, que são materiais mais densos e provenientes de fontes não renováveis. Embora as fibras naturais não gerem compósitos com o mesmo desempenho que as fibras de vidro, em termos de suas propriedades de reforço mecânico, é possível viabilizar seu uso em algumas especificações cujos requisitos mecânicos sejam menos exigentes.

O estudo de fibras naturais com finalidade de reforço mecânico em matrizes poliméricas começou na Inglaterra em 1970, e atualmente, dentre as fibras naturais mais investigadas no Brasil são as fibras de coco, pó de serra e sisal[4]. A fibra de coco é uma fibra lignocelulósica de alta flexibilidade e deformabilidade e é comumente utilizada para a confecção de cordas, escovas, tapetes, estofamentos automotivos, etc. No Brasil, as fibras de coco podem se apresentar como uma fibra viável, por serem disponíveis em abundância, por envolver baixos custos de produção e propriedades adequadas na fabricação de compósitos poliméricos [4]. As fibras de coco são um subproduto da

indústria alimentícia no Brasil, e desta maneira se torna um importante resíduo com propriedades interessantes para a sua utilização em compósitos.

Justamente devido às características inerentes das fibras naturais, as pesquisas científicas e tecnológicas em fibras naturais têm avançado nas últimas décadas. Tais pesquisas têm demonstrado que, devido às baixas temperaturas de degradação das fibras celulósicas, as matrizes utilizadas devem se restringir a polímeros com temperaturas de fusão abaixo da temperatura de degradação das mesmas (em torno de 200 °C), como por exemplo o polipropileno (PP), polietileno (HDPE ou LDPE), poli(ácido láctico), entre outros.

Em particular, o polímero reforçado com fibras naturais mais utilizado é o polipropileno, devido a sua facilidade de processamento e baixa temperatura de fusão que possibilita o processamento dos compósitos em temperaturas menores que a temperatura de degradação das fibras naturais. No caso dos compósitos de polipropileno e fibras naturais, há diferenças entre as polaridades do polímero (apolar) e das fibras lignocelulósicas (polares). Em função destas diferenças, há necessidade de utilização de agentes compatibilizantes e/ou agentes de acoplagem, ou ainda de tratamentos superficiais nas fibras, para tornar suas fases compatíveis, e desta maneira, a maioria dos estudos envolvendo fibras naturais vem tomando como foco a compatibilização das mesmas em matrizes poliméricas.

A utilização de tais compósitos em aplicações externas (*outdoor*), tanto na área automotiva como na construção civil, exige que tais materiais sejam resistentes às intempéries a longo prazo, principalmente à radiação UV. Desta forma, são necessários resultados mais completos a respeito do comportamento destes compósitos quando submetidos ao intemperismo artificial.

Com o objetivo de avaliar e compreender a influência dos aditivos estabilizantes em compósitos de polipropileno reforçados com fibras de coco, quando submetidos ao envelhecimento artificial, bem como possíveis

interações dos estabilizantes com o agente compatibilizante, um polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPMAH), um estudo sistemático foi realizado, que avalia a influência de uma amina estericamente impedida (HALS) e/ou um absorvedor de UV, na presença e na ausência de PPMAH, nas propriedades mecânicas, morfológicas, ópticas e térmicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto foi estudar compósitos naturais com matriz de polipropileno reforçados com fibra de coco através de um estudo sistemático de estabilização e compatibilização do compósito, tanto antes como após intemperismo artificial acelerado, em duas fontes de radiação (Ultravioleta B e Xenônio) no qual nos permite avaliar diversas formulações e interações entre os aditivos utilizados.

Os comportamentos destes compósitos naturais, frente ao intemperismo foram avaliados por duas metodologias distintas: ASTM G154 e SAEJ 2527, de forma a compreender o efeito de estabilizantes à radiação UV, comumente utilizado em poliolefinas, nas diversas propriedades do material. A avaliação da combinação dos aditivos utilizados e do efeito do intemperismo artificial nos compósitos foram conduzidos a partir de testes de medição de cor (colorimetria) , calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e ensaios mecânicos de curta duração (tração).

3 FUNDAMENTO TEÓRICOS E REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

3.1 POLIPROPILENO

O Polipropileno (PP) é um polímero termoplástico convencional reciclável derivado do monômero propeno, de baixo peso específico e alta resistência química. A sua fórmula molecular é $(C_3H_6)_n$ e sua estrutura química pode ser vista na Figura 1 e algumas de suas propriedades na Tabela 1.

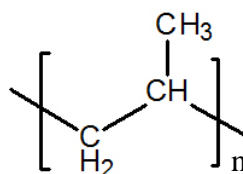


Figura 1 Estrutura química do polipropileno.

O monômero propeno pode dar origem a um homopolímero ou copolímero, cada um com suas aplicações específicas. Suas estruturas moleculares mais comuns são:

- Polipropileno (i-PP): Homopolímero de polipropileno isotático;
- Polipropileno aleatório (*'random'*): copolímero aleatório de i-PP contendo 3-4% de etileno.
- Polipropileno heterofásico: matriz de i-PP com borracha de EPR dispersa, polymerizados em dois estágios.

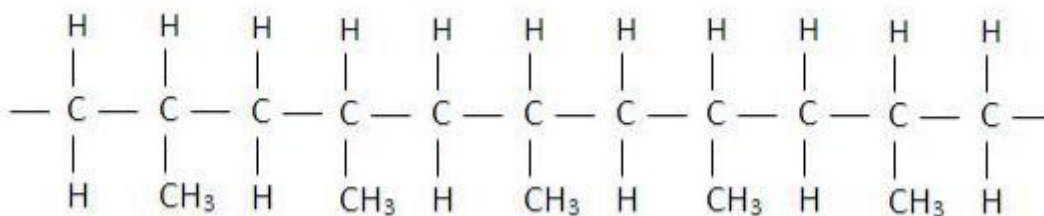
Em relação a estrutura molecular do PP, o encadeamento majoritário é cabeça-cauda, devido ao impedimento estérico do grupo metila ($-CH_3$) na reação de polimerização [5].

Outro aspecto que se pode constatar na estrutura do PP é em relação a sua taticidade, isto é, a regularidade espacial com que os grupos laterais do PP ($-CH_3$) são alocados em relação ao plano definido pela cadeia polimérica [5]. Desta maneira, três tipos de arranjos táticos são observáveis (Figura 2):

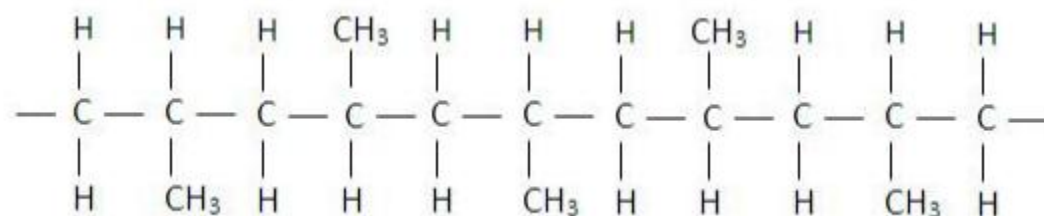
- Polipropileno Isotático: Todos os grupos laterais metila são dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia carbônica principal;

- Polipropileno Sindiotático: Os grupos laterais metila são dispostos espacialmente de maneira alternada, em relação ao plano definido pelos átomos da cadeia carbônica principal;

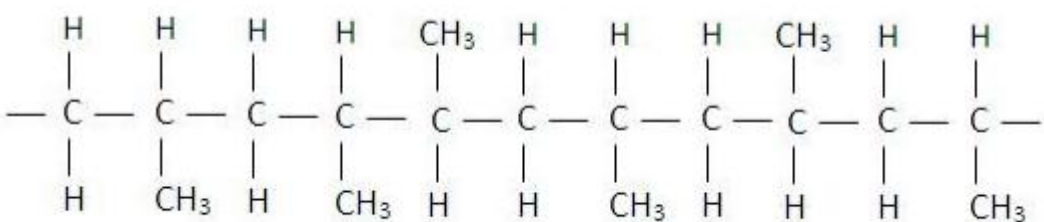
- Polipropileno Atático: Não existe periodicidade e regularidade espacial dos grupos laterais metila do PP em relação ao plano formado pelos átomos da cadeia carbônica principal



(a)



(b)



(c)

Figura 2 Diferentes disposições espaciais de grupos laterais.(a) Isotático, (b) sindiotático, (c) atático [6]

Polipropilenos isotáticos ou sindiotáticos são classificados como estereoregulares ou estereoespecíficos, isto é, apresentam taticidade. Polipropilenos estereoregulares são sintetizados via utilização de catalisadores estereoespecíficos (catalisadores Ziegler-Natta ou metallocênicos). A utilização destes catalisadores é indispensável para se obter um PP rígido e termicamente estável em sua temperatura de uso, devido ao fato de que a regularidade espacial dos grupos laterais permite a cristalização do polipropileno, aumentando propriedades mecânicas como resistência à tração e módulo elástico. Tal catalisador é composto de um metal de transição e de compostos organometálicos.

Como consequência, a maioria dos PP's comercialmente utilizados são polimerizados a partir do propeno, envolvendo reações de poliadição em que são utilizados catalisadores do tipo Ziegler-Natta, atribuindo estereoespecificidade do tipo isotática.

Tabela 1 Propriedades físicas e mecânicas do PP.[5,7]

Propriedades	Valores
Densidade	0,9 g/cm ³
Temperatura de Fusão	165 °C
Temperatura de Transição Vítre	-20 a 0 °C
Resistência a tração	30 a 40 MPa
Alongamento na ruptura	100 a 600 %

No ramo de aplicações, o PP é altamente versátil. Devido à elevada resistência química o PP é aplicado em embalagens e recipientes para diversos ramos, tais como alimentício, cosméticos, indústria farmacêutica e outros produtos químicos. Além disso, o PP é utilizado em filmes, fibras, tubos de saneamento básico, autopeças, brinquedos e etc. Em aplicação de PP no setor automotivo, é importantíssimo o balanço de propriedades mecânicas como rigidez (módulo elástico) e resistência ao impacto. Desta forma, a utilização de reforços pode promover estas alterações nas propriedades dos polímeros quando adicionados em concentrações apropriadas.

Atualmente, o PP pode alcançar aplicações em diversas áreas, a partir de técnicas de formulação e compostagem, utilizando reforços adequados e aditivos especiais.

Para diversos fins de aplicação, é indispensável uma aditivação/estabilização correta e que forneça a manutenção nas propriedades do material polimérico no decorrer do tempo. Desta maneira, é necessário prevenir/controlar que o composto de polipropileno sofra eventuais degradações foto-oxidativas durante o tempo de uso, aditivando-o de maneira correta e controlada.

3.2 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS E FIBRAS DE COCO

As fibras lignocelulósicas podem ser definidas como um segmento ou filamento de longas células de paredes espessas, de procedência natural, com a sua direção principal posicionada paralelamente ao sentido longitudinal (eixo maior), com uma condição geométrica que o comprimento é maior que o seu diâmetro [4,8]. A dimensão e o arranjo das unidades celulares na fibra determinam a estrutura e também influenciam nas propriedades, afetando conseqüentemente as propriedades do compósito polimérico quando estas estão utilizadas como reforço [8].

A quantidade, morfologia e propriedades das fibras lignocelulósicas são dependentes da espécie do vegetal, produção vegetal, da planta, idade da planta, condições do solo e da procedência [8].

As fibras lignocelulósicas, em geral, apresentam grandes quantidades de volumes vazios permeáveis na sua estrutura, o que permite elevada absorção de água. Por outro lado, esta elevada porcentagem volumétrica de vazios contribui para o baixo valor de densidade relativa, elevada absorção acústica e menor condutividade térmica [4].

Quanto a sua constituição, as fibras lignocelulósicas são primordialmente constituídas de celulose, hemicelulose, lignina, pectina e

minerais. Estruturalmente, as fibras são constituídas pela parede celular e pelo lúmen, cavidade central de estrutura oca em um organismo celular, responsável pelo transporte de água e nutrientes. A parede celular é dividida estruturalmente pela lamela média, parede primária e secundária, sendo esta dividida em S1, S2 e S3 conforme a representação esquemática na Figura 3. A lignina não se encontra apenas na camada externa, mas entre as fibras de celulose, fornecendo sustentação as mesmas.

A parede primária é uma camada fina, com arranjo desordenado de celulose disposta em uma matriz de pectina, hemicelulose, lignina e proteína [4-6]. A parede secundária central S2 é a camada responsável por determinar as propriedades mecânicas da fibra, que é composta por uma quantidade de microfibrilas, em uma conformação helicoidal de longas cadeias de celulose. As microfibrilas estão arranjadas em uma região amorfa formada por lignina e hemicelulose. [8,9,10].

A celulose, componente em maior quantidade em fibras vegetais, é um polissacarídeo linear de elevada massa molar, isto é, um polímero de cadeia longa cuja unidade repetitiva é a glicose, que contribui diretamente para a resistência mecânica e estabilidade das fibras. A hemicelulose é outro polissacarídeo oriundo da polimerização de diversos monossacarídeos, como glicose, xilose e galactose que apresenta a função de elemento de ligação entre a celulose e a lignina [8,11].

A lignina é um polímero amorfo, altamente reticulado, constituída por estruturas alifáticas e aromáticas, que tem por função unir as fibras celulósicas, formando a parede celular, conferindo às fibras resistência à compressão, enrijecendo a estrutura e protegendo os polissacarídeos. A lignina é composta basicamente por unidades de fenilpropanóides, tendo vários grupos funcionais substituintes, em forma de uma macromolécula tridimensional e amorfa. A concentração de lignina interfere diretamente na estrutura, propriedades, morfologia e a flexibilidade da fibra lignocelulósica [11,12,8].

A pectina é um outro polissacarídeo de função aglutinante presente nas paredes celulares [11]. Os minerais são os responsáveis pelas cinzas e resíduos resultantes da incineração das fibras lignocelulósicas.

A composição química e estrutural de fibras vegetais podem variar muito de acordo com o tipo de fibra, procedência e condições climáticas, mas em geral são compostas pelos constituintes citados na Tabela 2.

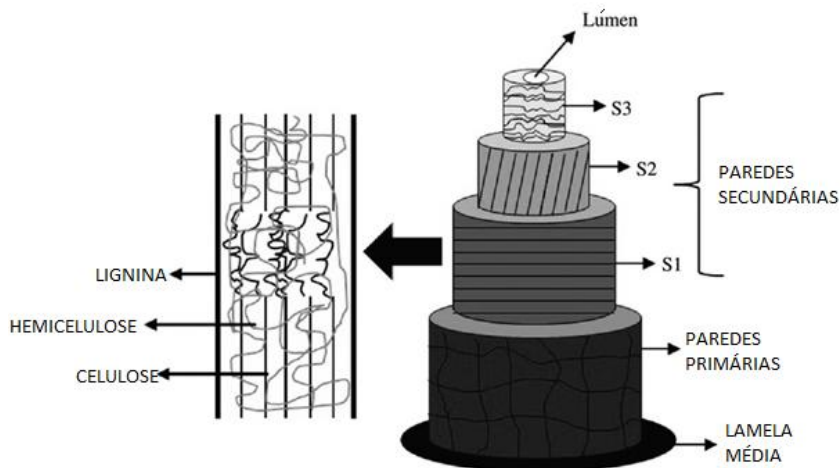


Figura 3 Representação esquemática da estrutura da fibra lignocelulósica, S1 - Parede Secundária Externa, S2- Parede Secundária central e S3 - Parede secundária interna. [8,9,10]

A fibra de coco (Figura 4) é uma fibra nativa brasileira e, em geral, apresenta baixos valores de densidade, abaixo do algodão, sisal, curauá e juta. A fibra de coco é proveniente do mesocarpo *cocos nucifera*, espécie existente em todos os países tropicais, em inúmeras variedades [10,11].

As fibras de coco apresentam um alongamento na ruptura em torno de 30%, superior ao alongamento de outras fibras naturais, como fibras de juta, sisal, linho, rami, além das fibras de vidro inorgânicas. Em relação à tensão na ruptura e ao módulo elástico, a fibra de coco apresenta valores inferiores em relação a maioria das fibras naturais e inorgânicas, como é possível observar na Tabela 3 [13-15].

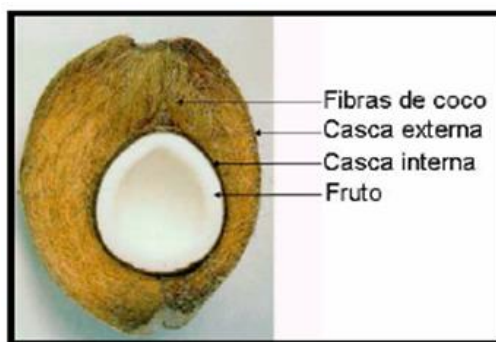


Figura 4 Seção de corte de um coco [16].

Tabela 2 Composição de fibras naturais [9,12]

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Cinzas (%)	Água (%)
Coco	35-43	0,15 – 0,25	20 - 45	3	2,7 – 10,2	10 – 12
Algodão	82,7	5,7	-	5,7	NA	10
Juta	64,4	12,0	11,8	0,2	NA	10
Linho	64,1	16,7	2,0	1,8	NA	10
Rami	68,6	13,1	0,6	1,9	NA	10
Sisal	65,8	12,0	9,9	0,8	NA	10
Forragem de milho	38 - 40	28	7 - 21	NA	3,6 – 7,0	9
Folha de abacaxi	70 - 82	18	5 - 12	NA	0,7 – 0,9	10 – 13
Bagaço de cana	32 - 48	19 - 24	23 - 32	NA	1,5 - 5	8,8
Folha da bananeira	60 - 65	6 - 8	5 - 10	NA	4,7	10-15

Tabela 3 Valores de propriedades físicas e mecânicas de diversas fibras naturais [8,12,14]

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Algodão	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
Juta	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
Sisal	1,5	2,0 – 2,5	411 – 635	9,4 – 22
Fibra de Côco	1,2	30	175	4,0 – 6,0
Vidro – E	2,5	2,5	2000-3500	70,0
Vidro – S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida (normal)	1,4	3,3 – 3,7	3000-3150	63,0 – 67,0
Carbono (padrão)	1,4	1,4 – 1,8	4000	230,0 – 240,0
Curauá	1,4	4,2	890 - 4200	50,4

Devido ao fato do coco verde ser um fruto popular na maioria das regiões do país, a sua procura e o seu consumo vem aumentando ao longo dos anos, e a quantidade resíduos também. Estima-se que, de acordo com IBGE (2014), o Brasil produz 2 bilhões de frutos de coco, em média, o que gera aproximadamente 850.000 toneladas de resíduos [17]. Segundo Senhoras (2004), cerca de 85% da estrutura do coco são resíduos, e o processamento destes geram a fibra de coco, que pode ser utilizada na indústria de tintas, automobilísticas, cargas para preparação de cimentos e capachos para utilização em portas de residências (indústria civil), na indústria do papel e em matrizes poliméricas[18].

A utilização de fibras de coco em matrizes poliméricas, como agentes de reforço, têm sido proposta com o objetivo de aumentar as propriedades mecânicas de polímeros convencionais bem como reaproveitá-las para reduzir a geração de resíduos de produção de indústrias alimentícias.

3.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos são materiais que possuem pelo menos dois constituintes (i.e, misturas polifásicas), de propriedades físicas e químicas distintas, insolúveis entre si e de diferentes geometrias e formas. Por exemplo, um agente de reforço em uma matriz polimérica com o objetivo de melhorar e otimizar determinadas propriedades mecânicas, conferindo ao conjunto formado um desempenho superior à matriz polimérica [19].

Compósitos podem ser fibrosos (fibras/matriz), laminares, particulados (partículas/matriz) ou híbridos (uma combinação das anteriores) [19] .

Comumente, um compósito polimérico consiste em uma associação de uma matriz polimérica e um reforço, e permite uma combinação de alto desempenho e versatilidade. A matriz polimérica é a responsável pela transferência da sollicitação mecânica para o reforço que aumenta a resistência

do compósito. Esta transferência da solicitação mecânica ocorre através de uma interface definida entre os constituintes [19].

A eficiência do reforçamento mecânico de uma matriz polimérica depende principalmente da escolha do tipo do reforço. Os reforços mais comuns em polímeros são fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de poliaramida (fibras de reforço), talco, mica e sílica (cargas reforçantes). De maneira geral, a utilização de reforço visa aumentar a rigidez do compósito, aumentar a resistência mecânica, aumentar a estabilidade dimensional e modificação de características reológicas [19].

Dentre as principais geometrias de reforço, as fibras têm se destacado. As propriedades de compósitos reforçados com fibras descontínuas (ou curtas) dependem diretamente da razão de aspecto das fibras (comprimento da fibra(l)/diâmetro da fibra(d)), na qual existe uma razão de aspecto crítica (l/d)_c em que ocorre completa transferência de tensão da matriz para a fibra. Além da razão de aspecto, outras variáveis do compósito que afetarão as propriedades mecânicas serão a concentração, orientação e dispersão destas fibras, assim como a interface fibra-polímero (adesão interfacial) [15,19].

Na Figura 5, podemos verificar a influência dos principais parâmetros materiais que controlam a eficiência do reforço de polímeros com fibras descontínuas (ou curtas), equivalente para qualquer conjunto polímero-fibra.

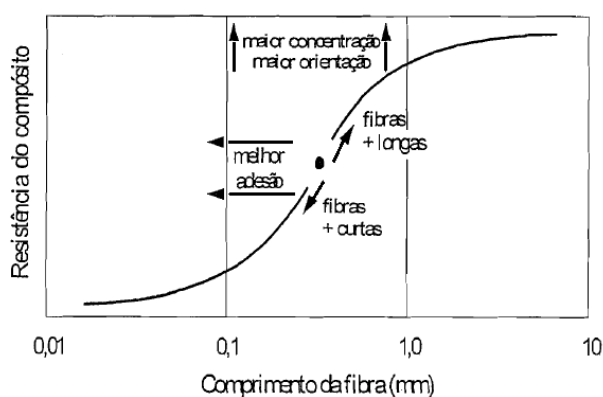


Figura 5 Variáveis materiais que influenciam a eficiência do reforço mecânico [19].

Através desta curva sigmoideal, pode-se avaliar a influência de diversos fatores na resistência do compósito. Inicialmente é possível verificar que o aumento do comprimento da fibra gera um aumento na resistência do compósito até um certo ponto. Além do comprimento, existem outros fatores, tais como a concentração, orientação da fibra e a adesão interfacial polímero-fibra que influenciam em maior ou menor grau a eficiência do reforçamento de polímeros com fibras curtas [19].

Como exemplo, temos o polipropileno (PP), um polímero apolar sem grupos funcionais reativos, que quando reforçado por fibras polares, apresenta baixa eficiência do reforço no compósito. Esta ineficiência é decorrente da incompatibilidade entre os componentes do compósito, tendo como consequência fases não aderidas e a atuação das fibras como concentradores de tensão. Desta maneira, é imprescindível a utilização de um agente compatibilizante, com o objetivo de incrementar a adesão interfacial, que promove o deslocamento da curva em "S" para a esquerda propiciando um desempenho superior do compósito. O descolamento horizontal à esquerda para comprimentos menores da fibra significa aumento da adesão interfacial fibra-polímero e a capacidade de se trabalhar com fibras de menor comprimento e se obter uma determinada propriedade. Uma vez as fibras aderidas ao polímero, o aumento da concentração da fibra no compósito promove o deslocamento vertical da curva, no qual é possível obter maiores valores de resistência do compósitos para o mesmo comprimento de fibra [19].

A rigidez mecânica de um compósito pode ser quantificada através do módulo de elasticidade ou módulo de *Young*. Tal propriedade depende dos valores individuais do reforço, da matriz e da composição do compósito.

Existe um modelo que estima os valores dos módulo de elasticidade (E_c) e resistência à tração de compósitos (σ_c) na direção longitudinal (paralela a orientação das fibras), para as seguintes condições [19]:

- Força aplicada na direção longitudinal das fibras;
- Mesmo nível de estiramento dos componentes;

- Fibras contínuas;
- Alinhamento paralelo entre as unidades do reforço;
- Adesão interfacial perfeita (sem vazios);
- Reforço e matriz que seguem a Lei de Hooke;
- Reforço e matriz com a mesma razão de Poisson;
- Não existe mudança no formato geométrico.

A equação que descreve o módulo elástico e a resistência do compósito é baseada na "Regra de mistura simples", em que o módulo longitudinal e a resistência à tração do compósito, paralelamente as fibras, são dados por:

$$E_{cl} = E_f \varphi_f + E_m (1 - \varphi_f) \quad (1)$$

$$\sigma_{cl} = \sigma_f \varphi_f + \sigma'_m (1 - \varphi_f) \quad (2)$$

onde, E_{cl} é o módulo de elasticidade do compósito na direção longitudinal à aplicação da força, E_f é o módulo da fibra, φ_f é a fração volumétrica da fibra presente no compósito, E_m o módulo da matriz, σ_{cl} é a resistência à tração do compósito na direção longitudinal, σ_f é a resistência à tração da fibra e σ'_m é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra.

Se as fibras estiverem direcionadas transversalmente em relação à direção da força aplicada, o modelo é descrito pela seguinte equação [20]:

$$E_{ct} = \frac{E_m E_f}{E_m \varphi_f + E_f \varphi_m} \quad (3)$$

onde, E_{ct} é o módulo de elasticidade do compósito na direção transversal.

Devido ao fato de haver fibras orientadas tanto na direção longitudinal quanto na direção transversal, o módulo de elasticidade do compósito (E_c), está entre os valores determinados via E_{cl} e E_{ct} , ou seja, $E_{ct} < E_c < E_{cl}$.

A teoria da micromecânica de reforço constata que a transferência de tensão aplicada no compósito só será eficiente se o comprimento médio das fibras forem superiores ao comprimento médio crítico das fibras, segundo a equação de Kelly-Tyson (4) [20],

$$L_c = \frac{\sigma_{fu} d_f}{2\tau_i} \quad (4)$$

onde, σ_{fu} é a resistência da fibra sob tração, d_f é o diâmetro médio da fibra e τ_i equivale a resistência ao cisalhamento da interface fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz, a que for alcançada primeiro [20].

A equação de Kelly-Tyson constata que quanto maior o valor de τ_i , ou seja, quanto maior for a adesão interfacial, menor será a razão de aspecto crítica da fibra ((comprimento da fibra(l)/diâmetro da fibra(d)) necessária para um reforço eficiente, e portanto, promoverá o deslocamento da curva sigmoideal (Figura 5) para menores valores de comprimento médio de fibra, e assim, reforçará mais eficientemente a matriz polimérica [20].

Quando um compósito reforçado com fibras é solicitado uniaxialmente, tanto a matriz quanto a fibra se deformam elasticamente no início da solitação mecânica (Estágio I) (geralmente, esta parte da curva é linear). Com o aumento da tensão a matriz escoar e se deforma plasticamente, enquanto que as fibras permanecem alongando elasticamente, já que o limite de resistência à tração das fibras é muito maior do que da matriz (Estágio II). Neste ponto, a proporção da carga aplicada que é suportada pelas fibras aumenta significativamente. A falha do compósito inicia quando as fibras começam a fraturar, em uma deformação específica bem menor que a da matriz [7]. Desta maneira, as propriedades mecânicas do compósito estarão em uma região intermediária, entre a fibra e a matriz, de tensão e deformação, conforme Figura 6.

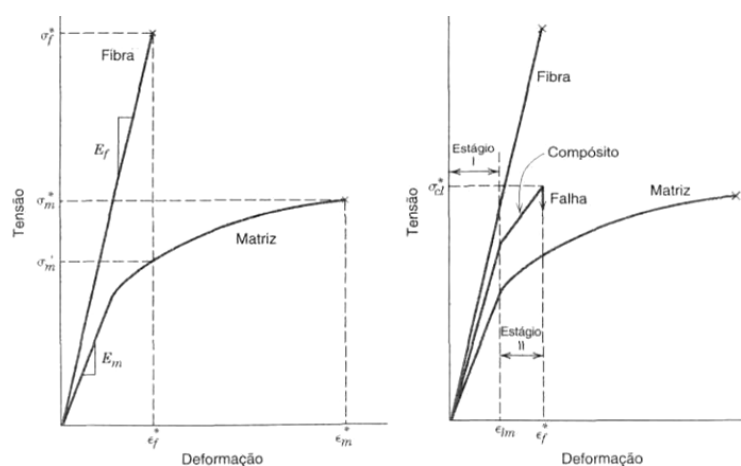


Figura 6 Esquemas de curvas de tensão-deformação para a fibra frágil e matriz dúctil. [7].

3.4 COMPÓSITOS POLÍMERO/FIBRA NATURAL E COMPÓSITOS PP/FIBRA DE COCO

Devido aos problemas ambientais, questões relacionadas à sustentabilidade e à demanda por técnicas mais avançadas de reciclagem de materiais pós-consumo, é verificada uma tendência de substituição de reforços inorgânicos por fibras naturais, como por exemplo, fibras de madeira, fibras de coco, curauá, entre outras. [13]

As fibras celulósicas degradam em temperaturas próximas a 200°C, o que limita a temperatura de processamento, e por consequência, os polímeros aos quais as fibras podem se incorporar. Desta maneira, matrizes poliolefínicas se destacam, principalmente o polipropileno.

Para utilizar a fibra natural como reforço em uma matriz polimérica, é necessário um beneficiamento bem controlado do reforço natural, envolvendo etapas de melhoria de colheita da planta, moagem e lavagem, que atendam à razão de aspecto crítica necessária, assim como o estudo da fração volumétrica adequada destes no compósito, já que o comprimento crítico (ou razão de aspecto crítica) das fibras é dependente desta fração volumétrica. [21]

O desempenho de um compósito pode ser melhorado aumentando a transferência de solicitação mecânica da matriz polimérica para a fibra, que possui maior resistência mecânica e reforçará, portanto, o polímero. Desta maneira, um dos principais desafios na tecnologia de obtenção de materiais compósitos é a obtenção de uma adequada interface entre reforço e matriz, devido à incompatibilidade da fibra, material polar, como o polipropileno, material apolar. Os métodos mais estudados para obter tal interface são: [11,22]

1. Adição de agentes compatibilizantes (polipropileno enxertado com anidrido maleico ou com ácido acrílico), com o objetivo de promover interação e/ou reações químicas entre o polímero e a fibra. Dentre os agentes compatibilizantes mais utilizados estão os copolímeros enxertados como o polipropileno enxertado com anidrido maleico;

2. Modificação da fibra via tratamentos físicos (plasma e descarga elétrica) ou químicos (agentes de acoplagem, esterificação e mercerização) - ,que através do tratamento, aumentam a molhabilidade das fibras e a adesão com a matriz polimérica, além de aumentar a área superficial efetiva da fibra devido ao efeito de desagregação, aumentando a qualidade do contato com a matriz polimérica

Ou seja, ao incorporar a fibra natural à matriz poliolefínica sem um agente compatibilizante (ou sem um tratamento especial), o compósito pode ter suas propriedades mecânicas reduzidas, devido à incompatibilidade entre as fases presentes no compósito. A adição de agentes compatibilizantes pode ainda facilitar o processamento do compósito e melhorar a dispersão das fibras na matriz polimérica, além de reduzir a absorção de água pelo mesmo [23]. Porém, aumentar a concentração de agentes compatibilizantes não é suficiente para aumentar as propriedades mecânicas, chegando a uma porcentagem ótima limite, dependendo da matriz e do reforço, conforme a literatura [24].

A extrusão é o método mais utilizado de incorporação de fibras naturais em polímeros. Durante este processo, é indispensável adaptar o perfil da rosca com o perfil de temperatura adequado e com abertura para voláteis (degazagem). Estes ajustes visam a adequada mistura, com baixo aquecimento viscoso e minimização da quebra das fibras. Extrusoras com degazagem são recomendadas, devido à natureza higroscópica das fibras naturais lignocelulósicas, que pode, durante o processamento, gerar vapores e comprometer, desta forma, o produto final. Especificamente à compósitos de polipropileno e fibras de coco, estudos têm demonstrado a necessidade da utilização de agentes compatibilizantes para a adequada transferência de esforços entre o polímero e a fibra [19,23,24]. Na ausência destes componentes, as fibras tendem a agir como concentradores de tensão em razão da não aderência à matriz. A presença do agente compatibilizante ao compósito proporciona uma transferência adequada da solicitação mecânica da matriz à fibra de coco, o que resultará em um aumento da resistência

mecânica, proporcionada pelas fibras. Em relação à concentração do reforço vegetal na matriz de PP, quanto maior a concentração de fibra de coco, em um sistema devidamente compatibilizado, maiores valores de resistência à tração.

Abu-Sharkh e Hamid (2004) realizaram um estudo [23] no qual formulações de PP reforçadas com fibras de palmeira não compatibilizadas e compatibilizadas com polipropileno enxertado com anidrido maleico (Epolene E-43) foram submetidas a ensaios mecânicos e térmicos. Os resultados mostraram que as formulações compatibilizadas apresentaram maiores resultados de temperatura de fusão e tensão na carga máxima em relação à amostras não-compatibilizadas.

BETTINI e colaboradores [24] investigaram as propriedades mecânicas de compósitos de PP/fibras de coco, através de um planejamento estatístico composto central, nos quais foram variadas as concentrações das fibras (20, 30 e 40%) e do agente compatibilizante (polipropileno compatibilizado com anidrido maleico) (4, 6 e 8%). Os pesquisadores constataram que a incorporação da fibra de coco sem a devida compatibilização, promovida pelo agente compatibilizante (PPMAH), resulta em uma redução nas propriedades mecânicas, tornando o compósito menos resistente mecanicamente em relação à amostra-controle (matriz de PP). Uma vez adicionado o agente compatibilizante, as propriedades mecânicas se tornaram superiores à matriz de PP. Entretanto, o aumento da concentração do agente compatibilizante não permitiu um aumento ainda maior nas propriedades mecânicas, indicando que existe uma concentração ótima e suficiente para compatibilizar os compósitos.

Bonse e colaboradores [25] investigaram o efeito do agente compatibilizante de polipropileno enxertado com anidrido maleico em propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto Charpy de compósitos de PP e fibras de bambu. Os resultados constataram que todas as propriedades testadas (resistência à tração, alongamento na ruptura em tração, resistência ao impacto, resistência à flexão) demonstraram ser positivamente afetadas pela presença do agente compatibilizante.

Como mencionado, é possível obter uma adequada interface entre reforço natural e a matriz através da modificação na fibra mediante tratamento químico. Islam e colaboradores realizaram um estudo [26] no qual as fibras de coco foram tratadas quimicamente com o-hidroxibenzenocloreto de diozônio, com o objetivo de reduzir a natureza hidrofílica da celulose, tornando-a quimicamente mais semelhante ao polipropileno, para melhorar a adesão interfacial entre a fibra e o PP. Os resultados mostraram que os compósitos reforçados com fibras de coco previamente tratadas quimicamente demonstraram maiores valores de módulo, resistência à tração, resistência à flexão e menor absorção de água em relação aos compósitos com fibras de coco não tratadas quimicamente.

O resumo da literatura apresentada neste capítulo pode ser conferida na Tabela 4.

Tabela 4 Resumo da literatura apresentada no capítulo.

Autores	Material	Resumo
Abu-Sharkh e Hamid (2004)	PP reforçadas com fibras de palmeira	Formulações compatibilizadas apresentaram maiores resultados de temperatura de fusão e tensão na carga máxima em relação à amostras não-compatibilizadas.
BETTINI e colaboradores (2010)	PP reforçados com fibra de coco	Utilização de fibras de coco sem a devida compatibilização, resulta em uma redução nas propriedades mecânicas do compósito. Uma vez adicionado o agente compatibilizante, as propriedades mecânicas se tornaram superiores, porém, existe uma concentração ótima do agente compatibilizante, sendo que acima deste não há incremento nas propriedades mecânicas.
Bonse e colaboradores (2010)	PEAD reforçados com fibra de madeira	Resistência à tração, alongamento na ruptura em tração, resistência ao impacto e resistência à flexão demonstraram ser positivamente afetadas pela presença do agente compatibilizante
Islam e colaboradores (2010)	PP reforçados com fibra de coco	Compósitos com fibras de coco tratadas quimicamente com o-hidroxibenzenocloreto de diozônio demonstraram maiores valores de módulo, resistência à tração, resistência à flexão e menor absorção de água.

3.5 DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO

A degradação, do ponto de vista da ciência dos polímeros, é toda reação química que modifica uma propriedade-alvo (i.e, propriedade/qualidade inerente do material, de interesse de aplicação) de um polímero em questão. A operação que inibe e/ou retarda este processo de degradação é denominado de estabilização.[27]

A degradação pode gerar reações químicas como despolimerização, reticulação, cisão de ligações químicas(na cadeia principal e/ou em grupos laterais), reações químicas de oxidação (auto-oxidação) e outras reações intra e inter-moleculares. O mecanismo de degradação predominante do polipropileno é o de cisão de cadeias (observado pela redução da massa molar) e o processo de iniciação destas reações podem ocorrer de diversas maneiras, como processos térmicos (termólises), fotoquímicos (fotólises), mecânicos (rompimento mecânico), radiação de alta energia (radiólises), química ou *stress-cracking*. Em relação às reações fotoquímicas, estas ocorrem na presença de uma espécie química em um estado eletrônico excitado que podem ser gerados pela absorção de luz ou pela energia gerada em reações químicas [27].

A degradação pode ser avaliada através do acompanhamento de mudanças estruturais, que refletirão em propriedades específicas do polímero. Existem diversos métodos de controle e aceleração da degradação, dentre as principais podemos citar o intemperismo natural e o intemperismo artificial. As condições de intemperismo devem simular as condições de uso do material polimérico.

O intemperismo artificial consiste em submeter corpos de provas ou peças específicas a ciclos de exposição à radiação, gerada por uma determinada fonte (lâmpada de xenônio, ultra violeta (UV) ou arco-carbono) em condições controladas de temperatura, radiância e umidade, segundo normas específicas. Tem-se por objetivo, principalmente, comparar formulações

quando expostas a tempos elevados de envelhecimento. Não há uma correlação exata entre os tempos de envelhecimento acelerado com o tempo de envelhecimento ambiental, no entanto, comparativamente, pode-se prever o comportamento dos materiais diferentes sob as mesmas condições de envelhecimento, fornecendo informações importantes para previsão de seus desempenhos em longo prazo.

Durante o envelhecimento acelerado, a radiação incidente no material polimérico pode ser absorvida por espécies químicas, denominadas cromóforos, que podem ser de dois tipos [27]:

- **Intrínsecos:** Grupos químicos presentes na cadeia polimérica que absorvem a luz do espectro solar ou do espectro de radiação das lâmpadas, e assim sofrem transições eletrônicas. Os principais cromóforos intrínsecos estão presentes nas ligações C=C e C=O (carbonila);
- **Extrínsecos:** Contaminações ou defeitos na cadeia responsáveis por absorver luz na região do espectro solar, causadores do processo de iniciação fotoquímica;

Os principais fenômenos que ocorrem durante a absorção da luz e após o aparecimento dos estados excitados podem ser observados na **Figura 7**:

- I. **Absorção do fóton:** Uma molécula no estado fundamental (1M) é excitada para níveis de energia mais altos, denominados estado singleto ($^1M^*$) (processo fotoquímico a).
- II. **Transições não radiativas:** Nesta etapa, pode ocorrer uma *conversão interna*, em que o primeiro estado excitado singleto retorna a um estado fundamental, emitindo energia na forma de calor (processo fotoquímico b). Outra possível transição denomina-se *cruzamento inter-sistema*, no qual é gerado o estado excitado tripleto ($^3M^*$), que é o estado excitado mais reativo e de maior tempo de vida, no qual ocorrerá a maioria das reações fotoquímicas (processo fotoquímico d). Por fim, outra possível

transição é o estado excitado tripleto retornar a um estado fundamental e emitir energia na forma de calor (processo fotoquímico f).

- III. Luminescência ou Transições Radiativas: Nesta etapa, pode ocorrer fluorescência ou fosforescência, no qual ocorre emissão de luz. Na fluorescência, o estado excitado singleto retorna ao estado fundamental, mas ocorre emissão de energia luminosa (processo fotoquímico c). Na fosforescência, o estado excitado tripleto decai ao estado fundamental, emitindo energia luminosa (processo fotoquímico e).

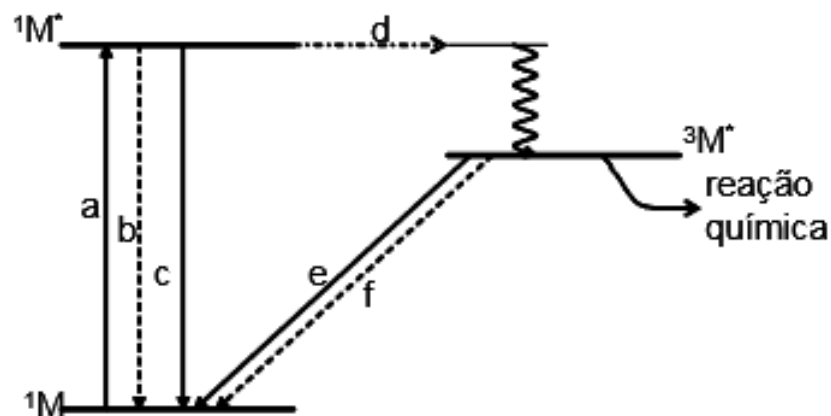


Figura 7 Diagrama de níveis com os processos fotoquímicos[27].

Em relação a polímeros em geral, o mecanismo de degradação principal em resposta à exposição a luz solar ocorre via:

- Fotólise: dissociação de moléculas orgânicas complexas por efeito da radiação eletromagnética. A fotólise vai gerar radicais livres que irão iniciar o processo auto-catalítico de degradação, seja por radicais livres ou por oxidação.;
- Foto-oxidação: Degradação que ocorre na superfície do polímero na presença de oxigênio ou ozônio. Tal processo é facilitado pela energia radiante que gera um estado excitado. A absorção da luz ocorre pelo grupo

cromóforo (como insaturações e anéis aromáticos) e tal mecanismo conduz à formação de cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos [27].

Muitos estudos propõem que grupos carbonilas (extrínsecos ou intrínsecos) são as fontes principais de absorção de luz UV e responsáveis pelas reações de foto-iniciação, isto é, o início dos processos fotoquímicos de degradação. A degradação dos grupos carbonilas podem prosseguir de acordo com as reações fotoquímicas Norrish Tipo I ou Norrish Tipo II [27]. Para a reação Norrish Tipo I, ocorre formação de radicais livres, envolvendo as carbonilas em cadeias principais ou laterais, que poderão reagir com o oxigênio presente ou então, para se estabilizar, iniciarão processos de quebra ou reticulação de cadeia, dependendo da estrutura química do polímero [27]. Para o polipropileno, na presença de oxigênio o processo de cisão de cadeias se iniciará. Já na reação Norrish Tipo II, haverá a formação de insaturações na extremidade da cadeia e a reação de oxidação (ou cisão) de polímeros insaturados será favorecida. Como visto, a presença de grupos carbonila, mesmo em baixas concentrações, torna o polímero fotoquimicamente instável [27].

No caso do polipropileno, cuja estrutura é constituída apenas de carbono e hidrogênio, não se esperaria uma degradação fotoquímica muito intensa visto que este polímero não apresenta grupos cromóforos intrínsecos como duplas ligações e grupos carbonilas. No entanto, a presença de monômeros residuais, que apresentam duplas ligações, contaminantes e defeitos em sua estrutura, entre outros, absorverão radiação e a fotodegradação terá prosseguimento. Como grupos carbonilas são gerados pela degradação fotooxidativa, novos grupos cromóforos serão gerados, catalisando a degradação.

Desta maneira, para tornar os polímeros resistentes a exposições prolongadas à radiação luminosa, é necessário utilizar métodos de estabilização pela adição de aditivos foto-estabilizantes. Os principais tipos aditivos foto-estabilizantes são [24] :

- Absorvedores de UV: Absorvem a energia luminosa na região do ultravioleta, dissipando-a na forma de energia térmica via reações químicas dos estados excitados que proporciona a regeneração do estado fundamental da molécula absorvedora de ultravioleta. Um exemplo de compostos absorventes de luz ultravioleta (UV) são os compostos a base de 1-hidroxibenzotriazol (HOBT) e hidroxibenzofenona.

Uma comparação entre os diferentes tipos de absorvedores de UV e sua relação com a absorção de ultravioleta pode ser observado na **Figura 8**.

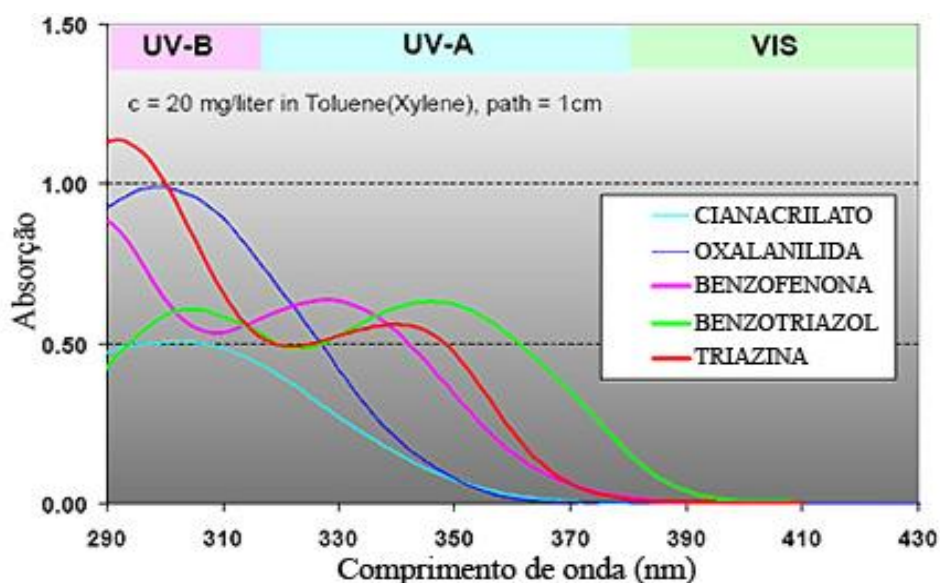


Figura 8 Comparação de diferentes absorvedores de UV [29].

O mecanismo de absorção de luz da molécula de hidroxibenzofenona inicia-se com a formação de um estado excitado tripleto na carbonila, que leva a formação do *enol*, que é menos estável termodinamicamente que a cetona e, desta forma, voltará ao estado eletrônico fundamental (Figura 9) [27].

Outra molécula que atua como absorvedor de UV é o hidroxifenilbenzotriazol, que possui um mecanismo similar à hidroxibenzofenona, com a formação de um estado excitado e o decaimento por uma reação térmica, desenvolvendo formas mesoméricas que absorvem luz

para formar um estado excitado, que por sua vez, também decai para um estado fundamental por um processo térmico que não afeta o polímero [27].

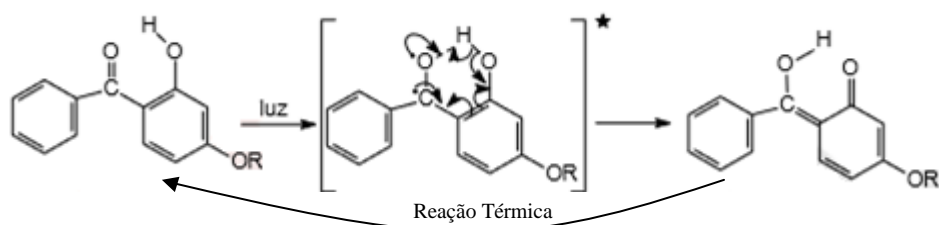


Figura 9 Mecanismo de absorção da luz da hidroxibenzofenona [27].

- Filtros ou agentes de ocultação: São aditivos que filtram a radiação nos comprimentos de luz responsáveis por provocar possíveis reações fotoquímicas no polímero. Estes aditivos absorvem ou refletem a radiação, proveniente da radiação UV, impedindo ou reduzindo que a radiação atinja o polímero, evitando o início das reações que geram os radicais livres. Um exemplo de um material utilizado para tal fim é o dióxido de titânio(rutilo) e negro de fumo.

- Supressores de estado excitados (ou “quencher”): Responsável por suprimir o estado excitado (que pode reagir gerando radicais livres, iniciando o processo degradativo) via transferência de energia entre o supressor (que possui um estado excitado de menor energia) e o estado excitado no polímero, desativando o estado excitado localizado no cromóforo do polímero. A estabilização é basicamente um processo fotofísico

- HALS (estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas): Estes aditivos tem por finalidade suprimir os radicais livres gerados durante a degradação do polímero. A ação das HALS é ativada pela presença de radiação e, seu mecanismo de estabilização é auto-regenerativo. Esses foto-estabilizantes agem por supressão de radicais livres como os anti-oxidantes. Possíveis estruturas de HALS são apresentadas na Figura 10.

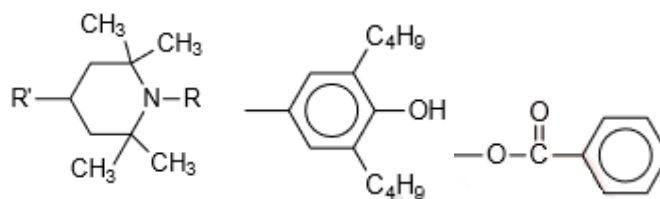


Figura 10 Estrutura de alguns HALS [27].

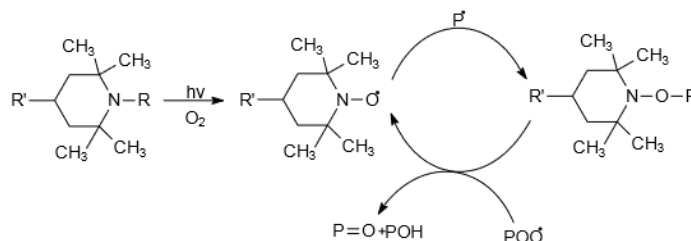


Figura 11 Esquema para o mecanismo de ação do HALS [27].

Uma proposição do mecanismo de atuação das HALS, é apresentada na Figura 11. O mecanismo de atuação para as HALS é baseada na formação da nitroxila pela ação da luz, na presença de oxigênio, na qual esta é regenerada pela reação do produto final com radicais peroxila. É o impedimento estérico exercido pelos grupos metila que favorece a estabilidade ao radical nitroxila formado durante o ciclo de desativação dos macroradicaís alquila ou peroxila [27].

Os HALS são indicados para usos em aplicações de exposição contínua de luz, muitas vezes associados a um absorvedor de UV.

3.5.1 DEGRADAÇÃO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E FIBRAS NATURAIS

Em relação aos compósitos naturais, o intemperismo pode gerar a degradação do polímero, do reforço ou do compósito como um todo, isto é, a degradação do compósito pode ocorrer devido não a apenas degradação dos constituintes individuais, matriz e fibra, mas também devido à perda de interação entre estes.

A fotodegradação de fibras naturais é atribuída à degradação de componentes como celulose, hemicelulose, lignina e etc. Segundo Abu-Shark e Hamid [23], a primeira etapa da fotodegradação de fibras ocorre na lignina, devido sua maior sensibilidade à radiação, decorrente da presença de duplas ligações em sua estrutura molecular, que quando submetida à fotodegradação, conduz à formação de grupos cromóforos de cor amarela. A causa da descoloração tem sido atribuída à quebra da lignina, que gera grupos funcionais cromóforos como ácidos carboxílicos, quinonas e radicais hidroperóxidos [23].

Um dos mecanismos mais notáveis para a fotodegradação da lignina é o "*Ciclo Redox Fenóxi-Quinona*", no qual o processo se inicia com a oxidação das hidroquinonas formando paraquinona, estrutura cromófora, que são reduzidas a hidroquinonas [27]. Em contrapartida, a celulose e a hemicelulose por não apresentar dupla ligação são menos sensíveis a radiação UV.

Abu-Shark e Hamid [23] comprovaram que propriedades mecânicas de compósitos naturais são deterioradas com o aumento do tempo de irradiação UV, avaliando a degradação de compósitos de PP (com e sem agentes compatibilizantes) com 30% de fibra de palmeira, 0,2% de Irgastab FS 410 FF (blenda de hidroxilamina e amina estericamente impedida) e 0,5% de Tinuvin 783 (mistura de aminas oligoméricas estericamente impedidas). Tais formulações foram expostas ao intemperismo natural por 9 meses e ao intemperismo artificial ($Xenotest\ 45W/m^2$) por 2000h e acompanharam as propriedades mecânicas em tração (resistência à tração e alongamento) e temperatura de fusão.

Os resultados coletados mostraram que, tanto no intemperismo artificial quanto no natural, ao comparar a estabilidade do PP puro com o compósito de PP/Fibra de palmeira não compatibilizado, este apresentou maior estabilidade devido a presença de fibras lignocelulósicas em relação ao PP puro. Os autores atribuíram os resultados obtidos à presença de antioxidantes naturais, como por exemplo, a lignina, que é constituída por fenóis propanóides e podem

atuar como antioxidantes primários [12,23]. Além da ação do antioxidante, os autores atribuíram a maior resistência ao intemperismo à cor escura e a presença de fibras na camada superficial de compósitos com fibra vegetal, que podem também atuar como uma camada protetora que previne a penetração da radiação UV na amostra minimizando a degradação da massa ('*bulk*') [23]. As mesmas constatações foram observadas sob condições severas de envelhecimento, tanto no envelhecimento natural como acelerado. Um importante resultado, apresentado pelos autores, foi que os compostos não compatibilizados apresentaram maior estabilidade que aqueles compatibilizados com PPMAH (polipropileno enxertado com anidrido maleico). Os estabilizantes avaliados mostraram-se eficientes estabilizantes [23].

O sistema de estabilização proposto pelos autores [23], se mostrou mais eficaz para o intemperismo artificial que para o natural, isto pode ser atribuído ao fato que a fonte UV no intemperismo artificial não reproduz integralmente o espectro da luz solar.

Nos resultados referentes às propriedades térmicas (temperatura de fusão) após intemperismo natural, constatou-se que o sistema de estabilização foi eficaz durante os 6 primeiros meses, porém, após este período, ocorreu uma queda acentuada da temperatura de fusão apenas na amostra compatibilizada, que de acordo com os autores, está relacionado diretamente com grupos mais suscetíveis à oxidação presentes no PP enxertado com anidrido maleico [23].

Sain e Muasher [28] compararam o desempenho de diferentes aminas estericamente impedidas e absorvedores de UV como fotoestabilizantes em compósitos de polietileno de alta densidade, PEAD, reforçados com fibras de madeira quando submetidos ao envelhecimento natural por 2000 h. A avaliação da fotodegradação foi baseada em medidas de colorimetria. Os resultados apresentaram alterações de cor, que foram atribuídas à formação de paraquinonas, formadas a partir de reações *redox* da lignina, e a sua conversão em hidroquinonas seriam as possíveis causas da maior

fotodegradação dos compósitos. Como resultado, os compósitos sofreram alteração de cor. Segundo os autores, as aminas estericamente impedidas (HALS) baseadas em diésteres não teriam ação inicial na supressão dos grupos cromóforos paraquinona mas seriam efetivas em capturar os radicais livres formados e assim, capazes de reduzir a formação de hidroquinonas e conseqüentemente o fotobranqueamento. Observou-se um efeito sinérgico na diminuição do desbotamento (*fading*) da cor, quando ambos estabilizantes, absorvedores UV e HALS baseados em diésteres, foram adicionados aos compósitos.

Hyvärinen e colaboradores [30] constataram que, compósitos naturais de PP e fibra de madeira também demonstraram elevada resistência frente ao intemperismo artificial em arco xenônio nas primeiras 500h, resultando em reduzidos desbotamento da cor e decréscimo em propriedades de resistência ao impacto *Charpy*. Os autores destacaram a utilização de pigmentos em compósitos de PP e fibra de madeira, dentre os quais o negro de fumo se destacou como o mais eficiente. Segundo os autores, tais aditivos mostraram efetiva ação estabilizante na matriz polimérica, não apresentando efeito na degradação das fibras naturais.

Stark e Matuana (2006) [31] avaliaram o efeito da adição de absorvedores de UV e pigmento (a base de zinco e ferro) na cor e propriedades mecânicas em flexão, quando compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com farinha de madeira foram submetidos ao envelhecimento acelerado de arco xenônio. Segundo os autores, a adição de ambos os aditivos estabilizantes protegeram os compósitos contra o aumento do esbranquiçamento e perda das propriedades mecânicas.

Butylina e colaboradores (2012) avaliaram vários tipos de pigmentos como agentes de ocultação (filtros) frente ao intemperismo em compósitos de polipropileno reforçados com farinha de madeira, compatibilizados com PPMH. Tais compósitos, contendo pigmentos mais escuros, apresentaram maior resistência ao desbotamento e, aqueles com maiores quantidades de

farinha de madeira, mostraram uma maior deterioração superficial, observadas por microscopia eletrônica de varredura, no qual constatou fissuras superficiais causadas pelo intemperismo. Segundo os autores, a exposição de compósitos de PP reforçados com farinha de madeira, sem pigmentação, durante 2000 horas em intemperismo UV é suficiente para resultar no desaparecimento da camada superficial de polipropileno e a revelação das fibras naturais [32,33]. O resumo da literatura apresentada neste capítulo pode ser verificada na Tabela 5.

Tabela 5 Resumo da literatura apresentada no capítulo.

Autores	Material	Resumo
SAIN e MUASHER, (2005)	PEAD reforçados com fibra de madeira	Efeito sinérgico na diminuição do desbotamento (<i>fading</i>) da cor quando ambos estabilizantes, absorvedores UV e HALS, são adicionados aos compósitos.
HYVÄRINEN e colaboradores (2013)	PP reforçados com fibra de madeira	Dentre os pigmentos para proteção, o negro de fumo se destacou como o mais eficiente, não apresentando degradação das fibras naturais.
STARK e MATUANA (2006)	PEAD reforçados com fibra de madeira	A adição de absorvedor de UV e pigmento protegeram os compósitos frente ao aumento do esbranquiçamento e perda de propriedades mecânicas
BUTYLINA e colaboradores (2012)	PP reforçados com farinha de madeira	Compósitos com maior quantidade de pigmentos mais escuros apresentaram maior resistência ao desbotamento. Materiais com maior porcentagem de fibras de madeira apresentaram maior deterioração superficial frente ao intemperismo.

3.5.2 NORMAS DE INTEMPERISMO ACELERADO

A prática do intemperismo artificial é muito utilizada para prever o comportamento de um determinado material frente a anos de exposição às intempéries naturais e também para estudar o efeito de aditivos e sistemas de estabilização.

Neste presente trabalho serão abordadas as normas de intemperismo xenônio e ultravioleta mais utilizadas, SAE J 2527 (ou ASTM G155) e ASTM G154, respectivamente.

3.5.2.1 ASTM G154:12

A prática referente a norma “ASTM G154 – 12: *Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials*” abrange os princípios básicos e procedimentos de operação para o uso de luz fluorescente ultravioleta (UV). Tal procedimento, tem por objetivo, reproduzir os efeitos do intemperismo que ocorrem quando os materiais são expostos a luz solar e umidade. [34]

A radiação ultravioleta é uma radiação eletromagnética com um comprimento de onda menor que o da luz visível e maior que os raios X. Classifica-se como UVA, a faixa de radiação ultravioleta de comprimento 400 a 320 nm, UVB de 320 a 280 nm e UVC de 280 a 100 nm. Radiação ultravioleta do tipo UVC é absorvida pelo ozônio da atmosfera, enquanto a radiação UVB é parcialmente absorvida e UVA é totalmente transmitida. De acordo com a equação (3.3), é possível verificar que, pelo fato da radiação UVA envolver maiores comprimentos de onda, a sua energia é menor e assim tem menor probabilidade de degradar o polímero. Analogamente ao UVB, por envolver menores comprimentos de onda, a energia associada é maior e assim possui maior probabilidade de degradar o polímero.

$$E = hf = \frac{vh}{\lambda} \quad (3.3)$$

onde, E é a energia, h a constante de Planck, f a frequência da onda luminosa, v a velocidade de propagação da luz e λ o comprimento de onda

A radiação UVA tipicamente não apresenta (ou apresenta pouco) comprimentos de onda inferiores a 300nm, e portanto, usualmente não degradam materiais tão rapidamente como as lâmpadas UVB. Testes utilizando radiação UV, com faixas de comprimento de onda UVA, têm sido úteis para

comparação de diferentes materiais não-metálicos como polímeros, tecidos e estabilizantes UV. Estes comprimentos de onda podem produzir acentuada degradação no polímero. Lâmpadas UV fluorescentes emitem, relativamente, menos radiação infravermelho que fontes de arco-xenônio e arco-carbono.

Em relação à metodologia de exposição para simulação de condições de uso, corpos-de-prova são expostos a ciclos repetitivos de luz e umidade, sob condições ambientais controláveis. A umidade é usualmente produzida por condensação de vapor d'água no corpo-de-prova ou por *spray* de água deionizada.

O intemperismo sofrido pelo corpo-de-prova, pode variar conforme: envelhecimento da lâmpada, nível de irradiação, acúmulo de sujeira ou outros resíduos nas lâmpadas, espessura do vidro usado como tubo para a lâmpada, uniformidade e durabilidade do revestimento de fósforo, tipo de exposição da umidade, o tempo da exposição da luz e da umidade, a temperatura da exposição da luz e o tempo do ciclo claro/escuro.

É altamente recomendado que um tipo de material de comportamento conhecido e controlado possa ser exposto, simultaneamente com o corpo-de-prova, para fornecer um padrão para propósitos comparativos, por exemplo, a utilização de tecido de escala azul conforme ISO 105-B08:1995.

Lâmpadas fluorescentes de UVA são disponíveis com a escolha da distribuição espectral de intensidade. As mais comuns são identificadas como UVA-340 e UVA-351. Estes números representam a característica nominal do comprimento de onda (em nm) do pico de emissão para cada tipo de lâmpada. A principal aplicação para as lâmpadas UVA-340 é simular as regiões de comprimentos de onda ultravioleta da luz solar direta. Em relação ao UVA-351, a principal aplicação é simular as regiões de comprimento de onda UV curtos e médios da luz do dia filtrada através de uma janela de vidro. Segue na Figura 12 os espectros das lâmpadas em questão.

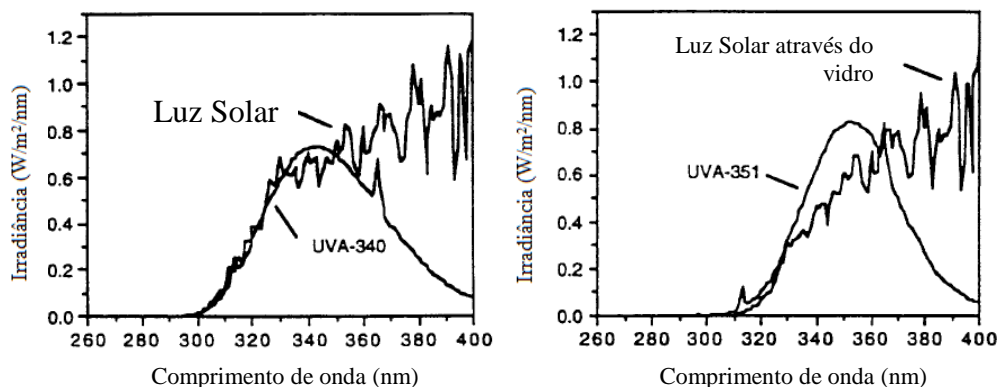


Figura 12 Distribuição espectral da lâmpada UVA-340 e UVA-351 em relação a luz solar.

Há dois tipos comumente disponíveis de lâmpadas UVB: UVB- 313 e FS-40 (Figura 13). Estas lâmpadas emitem diferentes quantidades de energia total, mas ambos possuem o pico a 313 nm. Menores tempos para falhas são observados quando a lâmpada com irradiância UV superior é utilizada.

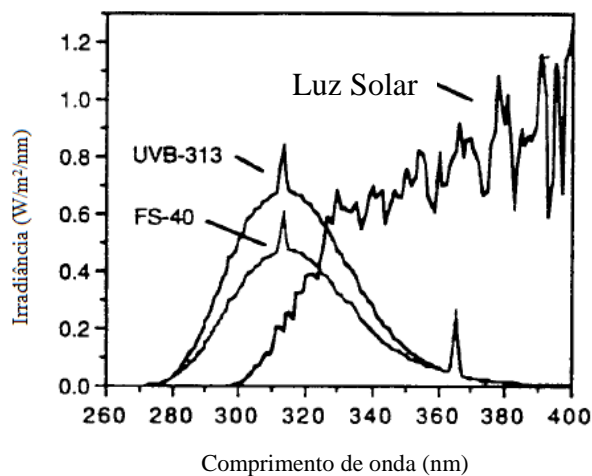


Figura 13 Distribuição espectral das lâmpadas UVB-313 e FS-40 em relação a luz solar.

Vidros agem como um filtro para o espectro da luz solar. Vidros comuns são essencialmente transparentes à luz com comprimentos de onda acima de 370 nm. Porém, o efeito de filtragem se torna mais pronunciado com a redução do comprimento de onda. Janela de vidro filtra a maioria dos comprimentos de onda abaixo de 310 nm, como é possível verificar na Figura 14, e portanto

utilizar lâmpadas UVB não são recomendadas para simular luz solar através de janelas de vidro.

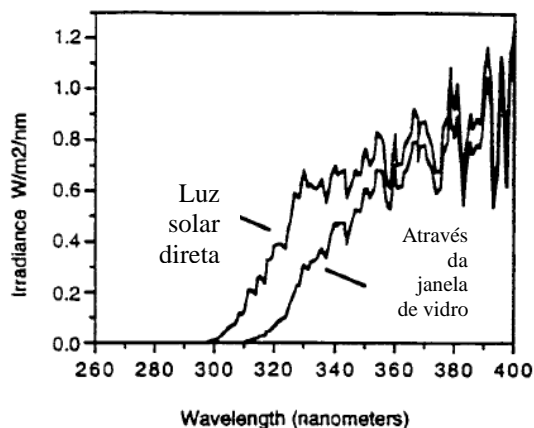


Figura 14 Luz solar direta e luz solar através da janela de vidro.

A câmara de ensaio deve permitir um meio de controlar a temperatura e umidade relativa. Os corpos-de-prova podem ser expostos à umidade por diversas maneiras: *spray* de água, condensação ou umidade alta. No caso de *spray* de água, a câmara deve estar equipada com um sistema intermitente de *spray* d'água, que deve estar uniformemente distribuído sob os corpos-de-prova. No caso de condensação, a câmara deve estar equipada com um meio capaz de gerar condensação na superfície exposta dos corpos-de-prova. Vapores de água devem ser gerados por aquecimento de água, no qual devem condensar na superfície dos corpos-de-prova.

É aconselhável reposicionar, periodicamente, os corpos-de-prova durante a radiação para assegurar que cada um receba a quantidade igual de exposição de radiação. As principais condições de exposição podem ser encontradas na Tabela 6:

Tabela 6 As principais condições de exposição de um corpo-de-prova conforme ASTM G154:12

Ciclo	Lâmpada	Irradiância Total	Comprimento de Onda aproximado	Ciclo de exposição	Aplicação
1	UVA-340	0,89 W/m ² /nm	340 nm	8 h UV a 60 (±3) °C. 4 h de condensação a 50(±3) °C.	Revestimento e plásticos
2	UVB-313	0,71 W/m ² /nm	310 nm	4h UV a 60 (±3) °C. 4 h de condensação a 50(±3) °C.	Revestimentos e materiais de interiores
3	UVB-313	0,49 W/m ² /nm	310 nm	8 h UV a 70 (±3) °C. 4 h de condensação a 50(±3) °C.	Materiais automotivos exteriores
4	UVA-340	1,55 W/m ² /nm	340 nm	8 h UV a 70 (±3) °C. 4 h de condensação a 50(±3) °C.	Materiais automotivos exteriores
5	UVB-313	0,62 W/m ² /nm	310 nm	20 h UV a 80 (±3) °C. 4 h de condensação a 50(±3) °C.	Materiais de exposição
6	UVA-340	1,55 W/m ² /nm	340 nm	8 h UV a 60 (±3) °C. 4 h de condensação a 50(±3) °C.	Exposição de alta irradiação para revestimentos e plásticos
7	UVA-340	1,55 W/m ² /nm	340 nm	8 h UV a 60 (±3) °C. 0,25 h spray de água (sem luz), 3,75 h de condensação a 50(±3) °C.	Choque térmico e testes de erosão para revestimentos de madeira
8	UVB-313	28 W/m ²	270 a 700 nm	8 h UV a 70 (±3) °C. 4 h de condensação a 50(±3) °C.	

3.5.2.2 SAE J 2527:2004

A prática referente à norma “SAE J 2527-04: Performance Based Standard for Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Xenon-Arc Apparatus” especifica o procedimento de operação para um instrumento à base de arco xenônio com irradiância controlada usado para exposição acelerada de vários materiais, principalmente para exteriores de veículos automotivos. [35]

Este método foi criado para simular uma condição ambiental extrema, encontrada no exterior de veículos, como luz solar, calor e umidade (na forma de condensação ou chuva), com o propósito de prever o desempenho dos materiais automotivos frente ao intemperismo.

Existem três tipos de filtros mais comuns em equipamentos de intemperismo de arco-xenônio. A escolha do filtro depende do material a ser testado e da sua aplicação final. Dentro de cada categoria, pode haver diversos tipos diferentes de filtros. Cada filtro é uma peça vítrea especificamente produzida para ter uma transmissão especial.

- Filtros Luz do Dia (*Spectral Irradiance of Xenon Arc with Day light Filters*): Filtros são usados para filtrar as emissões e simular a luz solar terrestre. Exemplos de filtros comerciais: *Daylight-Q* e o *Daylight-B/B (Q-LAB)*;
- Filtros Vidro de Janela (*Spectral Irradiance of Xenon Arc With Window Glass Filters*): Filtros utilizados para filtrar as emissões da lâmpada de arco xenônio e simular a luz solar filtrada pelo vidro da janela. Exemplo de filtro comercial: *Window-Q*, o *Window-B/SL* e o *Window-IR (Q-LAB)*;
- Filtros UV estendido (*Spectral Irradiance of Xenon Arc With Extended UV*): Filtros que transmitem comprimentos curtos de luz UV e são usados para acelerar os resultados do teste. Embora este tipo de filtro tenha sido especificado em alguns testes, eles transmitem significativamente energia radiante abaixo 300nm e podem resultar em envelhecimento que não ocorre em ar livre. Exemplo de filtro comercial: *Extended UV-Q/B* e *Extended UV-*

Quartz(Q-UV). É possível observar que os filtros de UV estendido permitem uma transmissão em menores comprimentos de onda em relação a luz solar direta, e por isso, são geralmente utilizados para produzir rápida degradação e para reproduzir espectro extraterrestre para aplicações aeroespaciais.

O instrumento emprega uma lâmpada de arco xenônio como fonte de radiação e deve ter uma maneira de controlar, simultaneamente e automaticamente, a irradiância, a temperatura do painel preto, a umidade relativa e a temperatura da câmara. Para atender à distribuição espectral pretendida, é indispensável utilizar os filtros ópticos apropriados.

Nas Tabelas 7 e 8, apresentadas a seguir é possível verificar qual a condição de ensaio mais utilizada para as peças sujeitas ao intemperismo conforme SAE J 2527

Tabela 7 Condições utilizadas no ensaio de intemperismo conforme SAE J 252.

<i>Segmento</i>	<i>Luz</i>	<i>Escurecimento</i>	<i>Spray</i>
1	Nenhum	60 minutos.	Frontal e traseiro
2	40 min/ 1,32 kJ.m-2.nm-1	Não aplicável	Nenhum
3	20 min/ 0,66 kJ.m-2.nm-1	Não aplicável	Frontal
4	60 min/ 1,98 kJ.m-2.nm-1	Não aplicável	Nenhum

Tabela 8 Condições de temperatura, umidade e irradiação conforme SAEJ 2527.

Controles	Escurecimento (Segmento 1)		Luz (Segmento 2,3,4)	
	Valor	Tolerância	Valor	Tolerância
Irradiância(W/m ²)	Nenhum	---	0,55	---
Temperatura Painel Preto(°C)	38	±3	70	±3
Temperatura da câmara(°C)	38	±3	47	±3
Umidade Relativa (%)	95	±5	50	±5

Esta norma orienta que se escolha um ciclo que forneça 120 minutos de luz e 60 minutos de escurecimento. Inicia-se com 60 minutos de escurecimento com

spray frontal e traseiro e, em seguida 40 minutos de luz sem *spray*. A seguir 20 minutos de luz com *spray* frontal e por fim, mais 60 minutos de luz sem *spray*. A dosagem de radiação é baseada na SAE J1960 que especifica uma radiação de 0,55 W/m² a 340 nm.

3.5.3 SISTEMA CIELAB

Uma das maneiras de avaliar um intemperismo artificial é via medição de cor e brilho. Um dos sistemas mais utilizados na colorimetria é o sistema CIELAB [36].

CIELAB é um dos sistemas mais populares de colorimetria para medição de cor. No sistema L*a*b*, o L* corresponde a luminosidade, enquanto o eixo a* é referente ao verde/vermelho e o eixo b* é referente ao amarelo/azul, conforme Figura 15. Os ensaios do sistema CIELAB podem apresentar valores positivos ou negativos. Em relação ao eixo a*, a tendência a valores positivos está relacionada a cor vermelha, enquanto que os valores negativos estão relacionados com a cor verde. No que se refere ao eixo b*, a tendência a valores positivos relaciona-se com a cor amarela, e a tendência a valores negativos relaciona-se com a cor azul.

Quando comparamos a amostra com o padrão (que poderia ser aquela não submetida ao intemperismo), calcula-se alguns parâmetros de variação de cor. O Δa diz respeito a variação de cor na escala verde/vermelho, ou seja, se Δa é positivo, a amostra é mais vermelha, e por conseguinte menos verde, em relação a um padrão. O Δb diz respeito à variação de cor na escala azul/amarela, ou seja, se Δb é positivo, a amostra é mais amarela, e por conseguinte menos azul, em relação a um padrão. E por fim, o ΔL , diz respeito à variação de luminosidade na escala claro/escuro, ou seja, se ΔL é positivo, a amostra é mais clara em relação a um padrão.

A diferença total de cor entre duas amostras, ou entre uma amostra e seu padrão, ΔE , é calculado pela equação $\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$ [32]. O ΔE é

um parâmetro muito utilizado para aprovação de uma cor ou no comportamento de uma amostra frente ao intemperismo artificial.

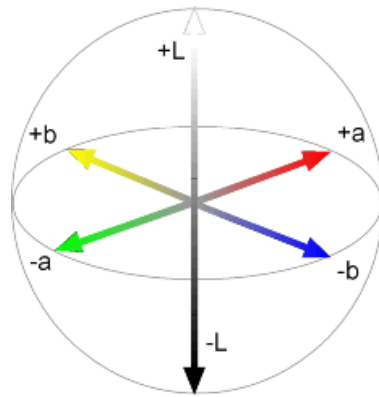


Figura 15 Sistema CIELAB de cor.

4 MATERIAIS

A matriz utilizada foi o Polipropileno homopolímero, sob o código HP550K, Índice de Fluidez (IF) = 3.5g/10min, produzido pela empresa Braskem. Todas as formulações foram estabilizadas com 0.2% de Irganox B 215, uma mistura 2:1 de Irgafos 168 (estabilizante secundário) e Irganox 1010 (estabilizante primário).

A fibra de coco, doada pela empresa Inbrasfama, foi fornecida em condição moída, distribuição de tamanho adequada ao processamento ($L_w/L_n=1,6$). A fibra de coco em questão será utilizada sem tratamento químico.

O agente compatibilizante utilizado foi o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPMAH) de nome comercial Polybond3200, fornecido pela empresa Chemtura Corporation (Addivant). O aditivo possui índice de fluidez de 115 g/10min conforme ASTM D1238(190°C/2.16kg), densidade de 0.91g/cm³ conforme ISO 1183 (23°C), com ponto de fusão entre 160 e 170°C e teor nominal de anidrido maleico de 1.0% em massa.

4.1 Aditivos fotoestabilizantes

O aditivo estabilizante à luz à base de aminas estericamente impedidas utilizado foi o Tinuvin 791 fornecido pela empresa BASF®, que é uma mistura comercial de duas aminas estericamente impedidas (HALS), com massas molares diferentes: Chimassorb® 944 ($M_n = 2000-3100$ g/mol) e Tinuvin 770 ($M_n = 481$ g/mol) (Figura 16), uma mistura que visa a sinergia entre uma amina estericamente impedida de alta massa molar e outra de e baixa massa molar, que permite proteção do polímero frente a fotodegradação UV e a exposição ao calor em longa duração.

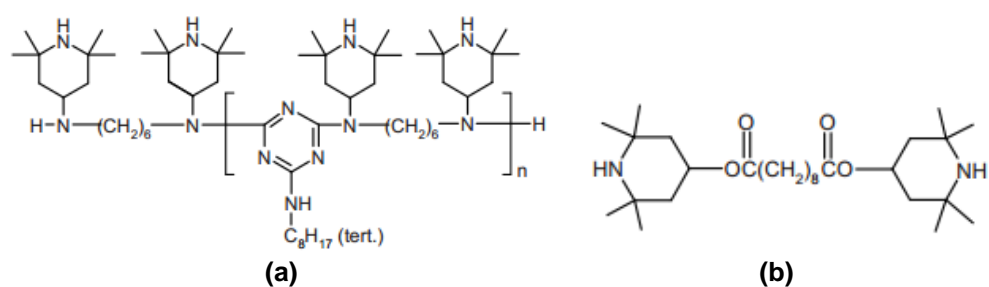


Figura 16 Estrutura química do (a) Chimassorb® 944 e do (b) Tinuvin 770.

O aditivo “absorvedor UV” que utilizado foi o HOSTAVIN ARO 8 (2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone) (Figura 17) fornecido pela empresa Clariant®, baseado em benzofenona. De acordo com a Figura 8, aditivos estabilizantes baseados em benzofenona apresentam picos de absorção na região do UVB (~290nm) e UVA(330 - 350 nm).

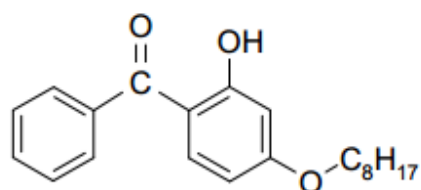


Figura 17 Estrutura química do Hostavin Aro 8.

5 MÉTODOS

5.1 PREPARO DOS COMPÓSITOS E REFERÊNCIAS

As composições das amostras adotadas neste trabalho baseiam-se em 3 grupos basilares:

- Grupo 1: Polipropileno homopolímero;
- Grupo 2: Polipropileno homopolímero + 30% de fibra de coco sem a adição de agente compatibilizante;
- Grupo 3: Polipropileno + 30% de fibra de coco + 3% de PP enxertado com anidrido maleico (agente compatibilizante - PPMAH).

Cada sistema acima será subdividido em 4 sub-sistemas, no qual será baseado na aditivação:

- Sem aditivação;
- Tinuvin 791[®] (Tin);
- Hostavin ARO 8[®] (Hos);
- Tinuvin 791[®] + Hostavin ARO 8[®].

Desta maneira, teremos as seguintes formulações conforme Tabela 9.

Tabela 9 Componentes presentes em cada formulação proposta.

Grupos	Nomenclatura das composições	PP (%)	FCo (%)	Irganox B215 (%)	PPMAH (%)	Tinuvin 791 (%)	Hostavin ARO 8 (%)
1	PP	99,8	-	0,2	-	-	-
	PP/Tin	99,6	-	0,2	-	0,2	-
	PP/Tin/Hos	99,4	-	0,2	-	0,2	0,2
	PP/Hos	99,6	-	0,2	-	-	0,2
2	PP/FCo	69,8	30	0,2	-	-	-
	PP/FCo/Tin	69,6	30	0,2	-	0,2	-
	PP/FCo/Tin/Hos	69,4	30	0,2	-	0,2	0,2
	PP/FCo/Hos	69,6	30	0,2	-	-	0,2
3	PP/FCo/PPMAH	66,8	30	0,2	3	-	-
	PP/FCo/Tin/PPMAH	66,6	30	0,2	3	0,2	-
	PP/FCo/Tin/Hos/PPMAH	66,4	30	0,2	3	0,2	0,2
	PP/FCo/Hos/PPMAH	66,6	30	0,2	3	-	0,2

Os compósitos foram preparados em uma extrusora de dupla rosca co-rotacional IMACOM, Modelo DRC 30:40 IF, com $L/D = 40$ e diâmetro de rosca de 30 mm, Figura 18, utilizando elementos que proporcionam um perfil de médio cisalhamento para mistura, com rotação de 200 rpm e vazão mássica total de 12kg/h. As fibras de coco foram previamente secas à temperatura de 80°C por 4h e o perfil de temperatura utilizado foi o seguinte: 110°C - 130°C - 180°C - 185°C - 190°C - 190°C - 190°C - 185°C - 185°C - 190°C. A escolha de um perfil mais brando de temperatura baseou-se na resistência térmica da fibra natural.

Corpos-de-prova de tração tipo 1 foram injetados (Figura 19) segundo ASTM D638:2014, em uma injetora ROMI PRÁTICA 130 com 50mm de diâmetro, força de fechamento de 130 t, 420 mm de curso máximo de abertura e torque máximo de 80kgf.m, acoplada a uma unidade de resfriamento, degasagem e aquecimento de molde. Os compostos foram secos por 4h à temperatura de 80°C e injetados nas seguintes condições: 175°C - 180°C - 180°C - 190°C - 190°C, pressão de injeção de 80 bar, vazão volumétrica de injeção de 30 cm³/s, temperatura de molde de 50°C, tempo de resfriamento de 25 segundos e 6 bar de contra-pressão.



Figura 18 Extrusora IMACOM, Modelo DRC 30:40 IF à esquerda e injetora ROMI PRÁTICA 130 à direita.

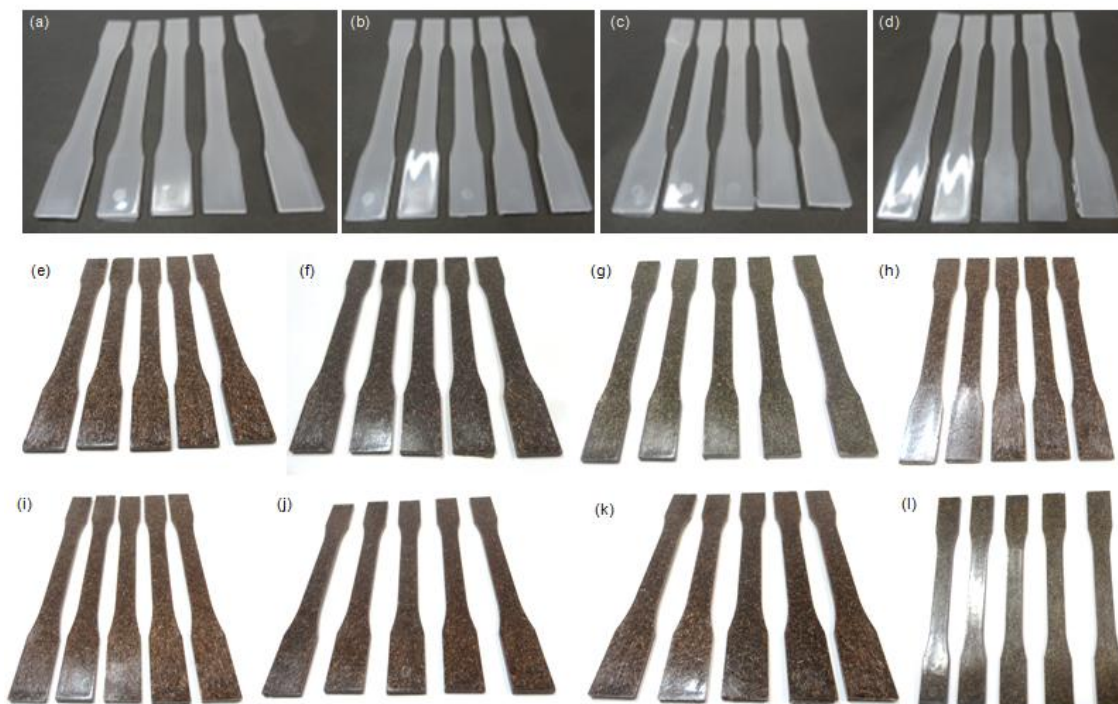


Figura 19 Corpos-de-prova de tração: (a) PP; (b) PP/Tin; (c) PP/Tin/Hos ; (d) PP/Hos; (e) PP/FCo; (f) PP/FCo/Tin; (g) PP/FCo/Tin/Hos; (h) PP/FCo/Hos; (i) PP/FCo/PPMAH; (j) PP/FCo/PPMAH/Tin; (k) PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos; (l) PP/FCo/PPMAH/Hos.

5.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL (INTEMPERISMO)

Cada formulação da Tabela 07 foi submetida a dois métodos de intemperismo artificial, segundo as seguintes normas:

- SAE J 2527 (ou ASTM G155 ciclo 7A) (Lâmpada de Xenônio): Irradiância de $0,55 \text{ W/m}^2$ a 340nm com 60 minutos de escuridão, *spray* a 38°C de temperatura da câmara, 38°C de temperatura do painel preto e 95% de umidade relativa, 120 minutos de luz a 47°C de temperatura da câmara, 70°C de temperatura do painel preto e 50% de umidade relativa, com 40 minutos iniciais sem *spray*, seguido de 20 minutos com *spray* e finalizando com 60 minutos sem *spray*. Filtro de borossilicato/borossilicato. O equipamento utilizado foi o JQ-100X da fabricante Dongguan Jianqiao Testing Equipment

CO, Figura 20. Os corpos de prova, submetidos a estas condições, foram retirados nos tempos de 500 e 1000 horas para posterior análises.

- ASTM G154 (Ciclo 3) (Lâmpada UVB): Irradiância 0,49 W/m²/nm a 310 nm de "comprimento de onda aproximado", sendo que cada ciclo de 12 horas é composto por 8 horas de luz UV a 70°C de temperatura do painel preto e 4 horas de condensação a 50°C de temperatura do painel preto. O equipamento utilizado é da marca EQUILAM, modelo EQUV/Spray/Controle Automático de Irradiação, Figura 21. Os corpos de prova, submetidos a estas condições, foram retirados nos tempos de 500 e 1000 horas para posterior análises.



Figura 20 Equipamento JQ-100X à esquerda e os corpos-de-prova durante o ensaio de intemperismo arco xenônio à direita.



Figura 21 Equipamento EQUILAM Modelo: EQUV/Spray/Controle Automático de Irradiação à esquerda e os corpos-de-prova preparados para o ensaio de intemperismo UVB à direita.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PP/FC_o E REFERÊNCIAS

5.3.1 Ensaio mecânico de curta duração: Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios EMIC DL 10000, segundo norma ASTM D638:2014, com velocidade de 5 mm/min, distância entre garras de 115 mm e sem a utilização de extensômetro, vide Figura 22. O ensaio mecânico foi realizado em todas as formulações, no estado inicial (sem envelhecimento) e após 500 e 1000 horas de intemperismo artificial em lâmpadas de xenônio e UVB.



Figura 22 Corpos-de-prova durante o ensaio de Tração.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a eficácia da compatibilização, promovida pelo agente compatibilizante, e as possíveis interações entre os estabilizantes e o agente compatibilizante, as amostras reforçadas com fibra de coco, no estado inicial (não envelhecido), foram submetidas à análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV). As superfícies das secções transversais crio-fraturadas foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro e avaliadas no microscópio eletrônico FEI Inspect S 50.

Visando avaliar a eficácia do sistema de estabilização das formulações e o efeito do intemperismo nas mesmas, as superfícies de cada formulação, no estado inicial e após 1000 horas no intemperismo arco xenônio e UVB, foram recobertas com ouro para posterior avaliação no microscópio eletrônico previamente citado.

5.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Todas as formulações, no estado inicial e após 1000 horas de intemperismo artificial em lâmpadas de xenônio e UVB, foram submetidas ao ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial no equipamento DSC Q100 da marca TA *Instruments* sob a seguinte programação térmica: estabilização térmica a 30°C; aquecimento de 30°C até 190°C a 10°C/min; isoterma de 3 minutos; resfriamento de 190°C até 30°C a 10°C/min; aquecimento de 30°C a 190°C a 10°C/min. Este ensaio teve por objetivo determinar as porcentagens de cristalinidade (%), as temperaturas de fusão e as temperaturas de cristalização (°C) das formulações. A porcentagem de cristalinidade (%) foi determinada pela razão do calor de fusão da amostra (ΔH_f) pelo calor de fusão do polipropileno hipoteticamente 100% cristalino (ΔH_f°), este considerado como 209 J/g de acordo com a literatura [5], segundo a equação seguinte:

$$X (\%) = \frac{(\Delta H_f) \cdot 100}{\Delta H_f^\circ \cdot X_{pp}} \quad (5)$$

No cálculo, o valor ΔH_f considerado foi aquele obtido, multiplicando o valor determinado na integral do "pico de fusão" pela proporção do polipropileno na formulação (X_{pp}).

5.3.4 Colorimetria - Sistema CIELAB

Visando constatar a eficácia do sistema de estabilização e o efeito do intemperismo artificial na alteração de cor das formulações, as amostras,

envelhecidas em equipamentos com lâmpadas de xenônio e UVB, após 500 e 1000 horas, foram submetidas a medidas de cor e brilho através do equipamento Spectro-Guide 6834 da BYK-Gardner GmbH, Figura 23. A medição de cor foi conduzida sob iluminante de D65/10° e geometria de cor d/8 *spin*, com abertura de 11 mm de acordo com a metodologia ASTM D 2240:2015 e a medição de brilho foi conduzida com geometria de 60° e abertura 5x10 mm.



Figura 23 Colorímetro Spectro-Guide 6834 da BYK-Gardner GmbH.

As conclusões tomadas com base na alteração de cor foram conduzidas a partir da interpretação dos parâmetros Δa^* , Δb^* , ΔL^* e ΔE^* e, em relação ao brilho, foram obtidas a partir do parâmetro ΔG^* , conforme no item 3.5.3.

A variação no eixo a, Δa , foi obtida a partir da subtração da coordenada a^* depois do intemperismo em relação a coordenada a^* da amostra padrão, não exposta ao intemperismo. Analogamente para a coordenada b^* , L^* e G^* .

5.4 AVALIAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE ADITIVOS

Como os resultados mecânicos indicaram possíveis interações entre os aditivos, formulações de polipropileno com aditivos, sem a fibra de coco, foram processadas em reômetro de torque, conforme Tabela 10. Utilizou-se um reômetro de torque HaakePolylab QC ThermoScientific, com câmara de mistura Rheomix600 QC/610 QC, com rotores do tipo Roller, nas seguintes condições: rotação de 100 rpm, 180 °C de temperatura e tempo de mistura de 2 minutos. A avaliação de possíveis reações/interações foi conduzida por análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no equipamento Nicolet 4700 espectrofotômetro (ThermoScientific), por transmitância em filmes, conforme ASTM D5477-11, obtidos por prensagem a quente a 200°C e 2,5 ton de pressão durante 45 segundos. Os espectros foram obtidos nas seguintes condições: 128 *scans* e resolução de 2 cm⁻¹.

Tabela 10 Composição nominal, em massa, da formulações submetidas ao ensaio de Espectroscopia na Região do Infravermelho.

Nomenclatura das composições	% de PP	% de PPMAH	% de Tinuvin791	Espessura do filme (µm)
PP	100	-	-	273 - 320 µm
PP/Tin	99,8	-	0,2	275 - 310 µm
PP/Tin/PPMAH	96,8	3	0,2	260 - 313 µm
PP/PPMAH	97	3	-	260 - 320 µm

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

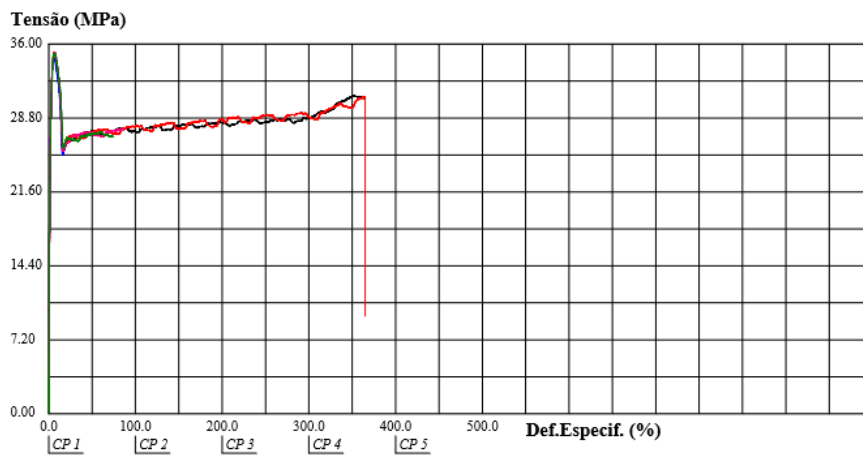
6.1 ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE OS ADITIVOS - ESTABILIZANTES E AGENTES COMPATIBILIZANTES

Esta etapa teve por objetivo a avaliação de possíveis interações entre os diversos aditivos empregados em compósitos de polipropileno e fibras de coco, fotoestabilizantes e agente compatibilizante.

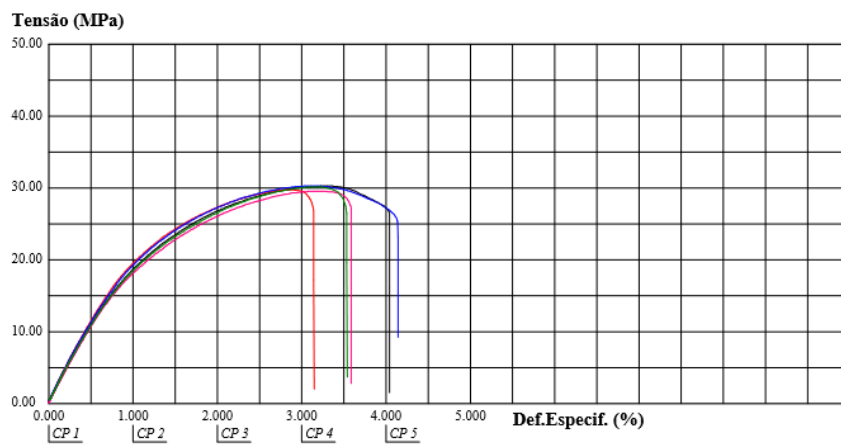
A Tabela 11 apresenta os resultados dos ensaios de tração, após o processo de composição na extrusora, dos polipropilenos (Grupo 1) e dos compósitos de PP reforçados com fibras de coco, não compatibilizados (Grupo 2) e compatibilizados com PPMAH (Grupo 3).

Tabela 11 Resultados das propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração dos compósitos de PP.

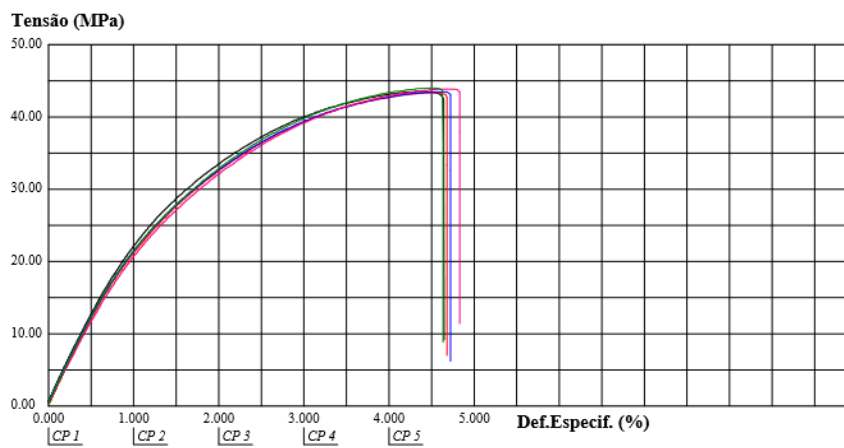
Grupos	Composições	Alongament o na ruptura (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo em Tração (MPa)
1	PP	> 350	35,06±0,24	1788±64
	PP/Tin	> 350	33,63 ± 0,86	1647 ± 104
	PP/Hos	> 350	32,43 ± 0,31	1583 ± 27
	PP/Tin/Hos	> 350	32,08 ± 0,20	1511 ± 80
2	PP/FCo	3,69 ± 0,40	30,03 ± 0,33	2288 ± 88
	PP/FCo/Tin	3,47 ± 0,12	30,19 ± 0,40	2288 ± 107
	PP/FCo/Hos	3,61 ± 0,33	29,11 ± 0,06	2193 ± 54
	PP/FCo/Tin/Hos	3,75 ± 0,29	30,10 ± 0,74	2289 ± 110
3	PP/FCo/PPMAH	4,71 ± 0,08	43,69 ± 0,26	2418 ± 68
	PP/FCo/Tin/PPMAH	3,50 ± 0,14	37,53 ± 0,25	2361 ± 77
	PP/FCo/Hos/ PPMAH	4,53 ± 0,19	42,68 ± 0,31	2210 ± 172
	PP/FCo/Tin/Hos/ PPMAH	3,67 ± 0,25	36,35 ± 0,36	2185 ± 186



(a)



(b)



(c)

Figura 24 Curva de tensão x deformação para o (a) PP puro, (b) PP+FCo e (c) PP+FCo+PPMAH.

Como pode ser observado pela Tabela 11 e na Figura 24 , a incorporação de fibras de coco ao polipropileno, na ausência de agente compatibilizante, causa reduções nas propriedades de resistências à tração e alongamento na ruptura e o aumento no módulo elástico. Apesar das fibras de coco apresentarem maior resistência que a matriz de PP, as diferenças químicas e de polaridade entre os componentes não permitem a adequada transferência de esforços entre as fases e desta forma, as fibras atuam como concentradores de tensão, como pode ser verificado pela redução da resistência à tração. Quanto ao módulo elástico, a inclusão das fibras reduz a mobilidade das cadeias de PP, tornando-as mais rígidas, independentemente se há ou não adesão entre as fases.

Como pode ser observado pela comparação das amostras do Grupo 2 com o Grupo 3 da Tabela 11, a inclusão do agente compatibilizante (PPMAH) no composto de PP/FCo, aumenta a adesão entre as fases de PP e as fibras de coco, e como consequência, aumenta a resistência à tração, devido à adequada transferência de esforços entre as fases, gerada por tal aditivo, visto que o mesmo é um polipropileno enxertado com anidrido maleico, cuja fase de anidrido pode reagir e/ou interagir com as hidroxilas da superfície das fibras.

Tais resultados reforçam a importância da incorporação de agentes compatibilizantes em sistemas incompatíveis tendo o PP como matriz, como têm sido extensivamente apresentado na literatura [3,37,38,39]. Estes fatos podem ser corroborados por imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentados na Figura 25. Como pode ser observado pelas micrografias (a) e (b) (Figura 25), compósitos de PP/FCo não compatibilizados, apresentam vazios causados pela remoção das fibras, já que as mesmas estão pouco aderidas à matriz (evidenciadas pelas fibras fora do plano de ruptura) devido a inadequada adesão entre as fibras de coco e a matriz de polipropileno. Em contraposição, compósitos de PP/FCo, compatibilizados com PPMAH (micrografias (b) e (d), da Figura 25), apresentam fibras bem aderidas à matriz,

com ruptura rente à matriz, confirmando os resultados de resistência à tração gerados pela transferência adequada entre as fases.

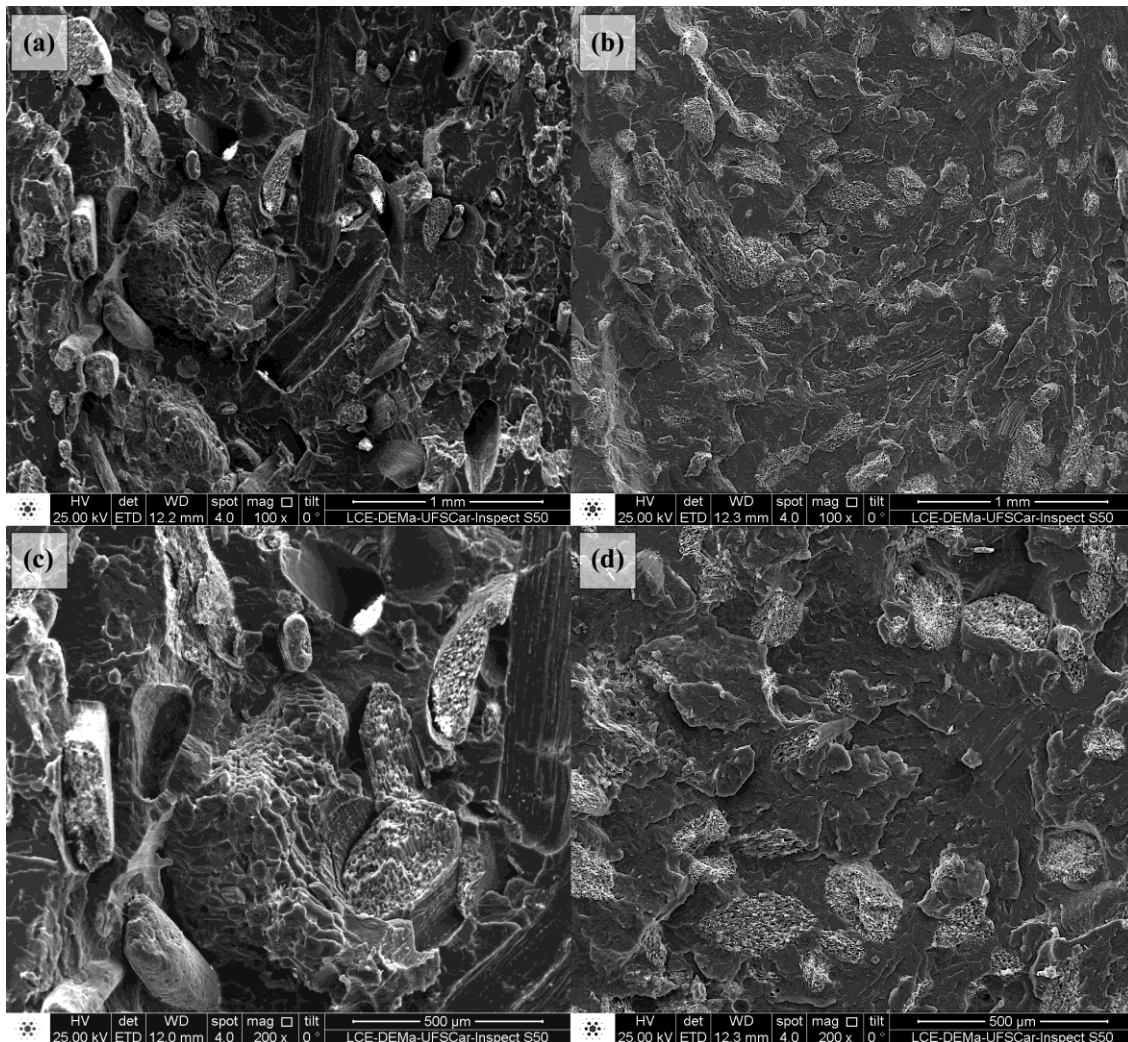


Figura 25 Micrografias no MEV de superfícies crioquebradas das amostras: (a,c) PP/FCo e (b,d) PP/FCo/PPMAH, com diferentes ampliações.

Quanto ao módulo elástico, observa-se que, quando se adiciona o PPMAH, o módulo elástico em tração não sofre alteração significativa. Este resultado está em acordo com estudos prévios [24,37,38] que constatam que a rigidez de tais compósitos não é significativamente afetada pela adesão entre as fases.

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam os resultados de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico, em tração, dos compósitos de PP/FCo, não compatibilizados (a) e compatibilizados (b), na presença e ausência dos aditivos fotoestabilizantes (HALS e absorvedor de UV). Observa-se pela Figura 26(a) que a adição de estabilizantes HALS e/ou absorvedores de UV aos compósitos de PP/FCo não compatibilizados não alteram significativamente a resistência à tração dos compósitos. No entanto, quando se analisa os compósitos de PP/FCo, compatibilizados com PPMAH (Figura 26b), verifica-se que a presença da amina estericamente impedida (HALS, Tinuvin® 791) reduz a resistência à tração em cerca de 14 % e 17 %, quando a HALS é o único aditivo e quando a HALS e o absorvedor de UV são incorporados ao compósito, respectivamente. Com relação às demais propriedades, o alongamento na ruptura quanto é também reduzido quando as aminas são incorporadas aos compósitos compatibilizados (Figuras 27 e 28). Apesar destas alterações serem pequenas, são significativas estatisticamente.

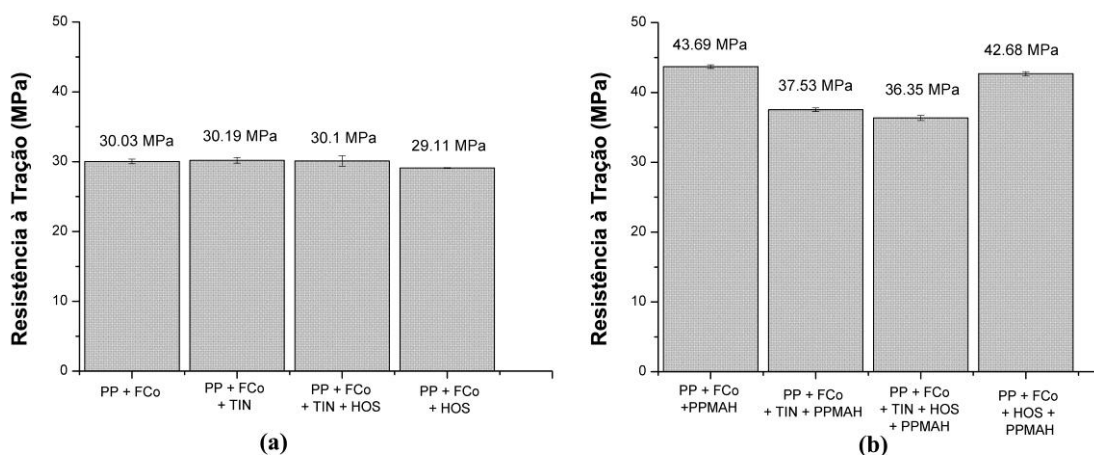


Figura 26 Resistência à Tração (MPa) de amostras (a) não-compatibilizadas e (b) compatibilizadas.

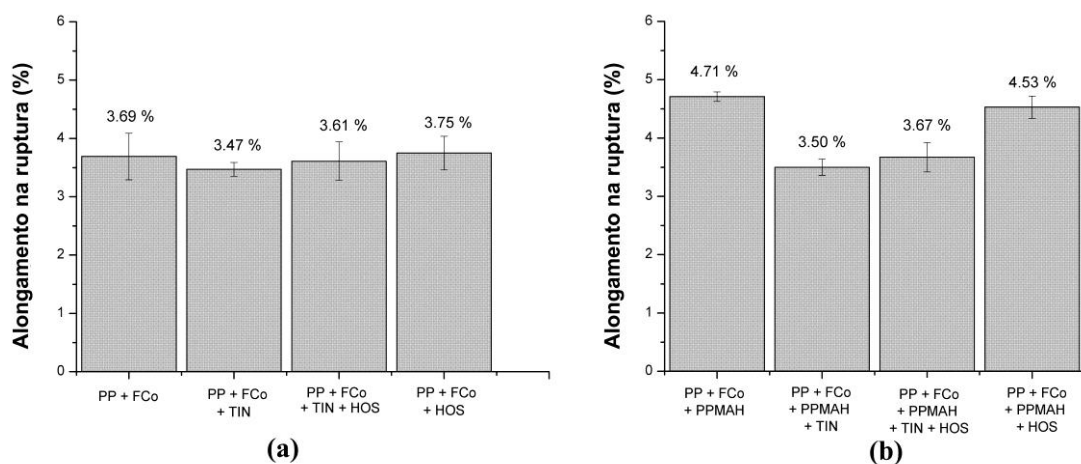


Figura 27 Alongamento na Ruptura (MPa) de amostras (a) não-compatibilizadas e (b) compatibilizadas.

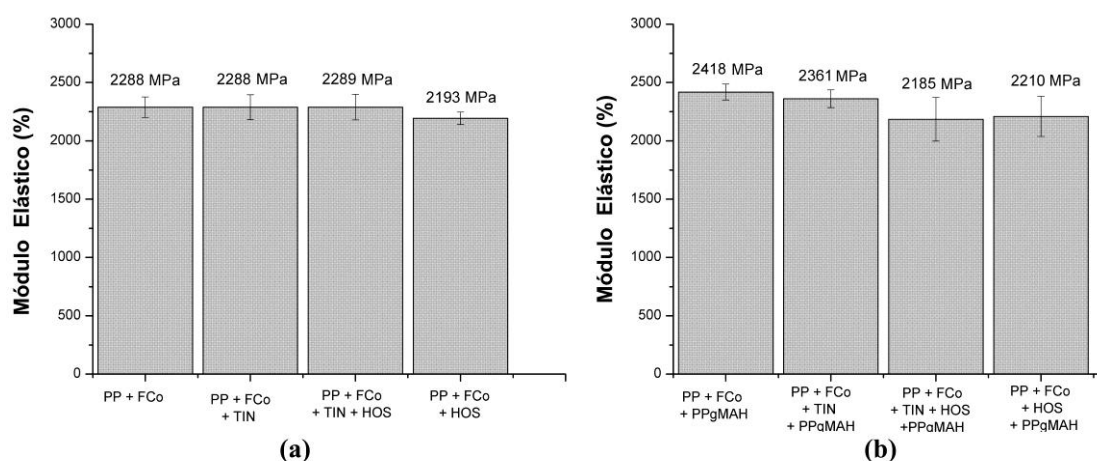


Figura 28 Módulo em tração (MPa) de amostras (a) não-compatibilizadas e (b) compatibilizadas.

Para compreender as razões das alterações nas propriedades mecânicas, investigou-se duas hipóteses: (a) a mudança de propriedades seriam decorrentes de alterações na % de cristalinidade dos compósitos na presença dos aditivos ou (b) reações e/ou interações entre o agente compatibilizante e a amina estericamente impedida estariam reduzindo o efeito compatibilizante por inativação de parte do último, reduzindo assim a adesão entre as fases.

Para análise da primeira hipótese, análises de DSC foram conduzidas e os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 Temperatura de Fusão (T_m), Temperatura de Cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (%C) das amostras.

Grupos	Composições	Primeiro aquecimento		Resfriamento T_c (°C)	Segundo aquecimento	
		T_m (°C)	%C		T_m (°C)	%C
1	PP	167.7	40.3	119,0	166.0	49.8
	PP/Tin	166.5	43.0	118.1	164.9	47.9
	PP/Hos	166.6	43.5	119.6	165.1	52.6
	PP/Tin/Hos	168.4	39.3	117.3	166.3	47.2
2	PP/FCo	166.7	36.4	120.1	165.7	49.1
	PP/FCo/Tin	166.1	39.2	119.7	164.1	51.4
	PP/FCo/Hos	166.7	37.3	120.6	165.0	55.7
	PP/FCo/Tin/Hos	165.1	38.3	120.3	163.5	51.4
3	PP/FCo/PPMAH	166.2	44.5	120.9	164.6	57.8
	PP/FCo/Tin/PPMAH	164.1	43.5	119.9	164.1	54.4
	PP/FCo/Hos/PPMAH	166.1	41.5	120.7	164.2	57.0
	PP/FCo/Tin/Hos/PPMAH	166.3	42.8	119.8	164.8	60.4

%C = Cristalinidade

Para avaliar se possíveis variações na % de cristalinidade teriam efeito nas propriedades em tração das formulações estudadas com a adição dos vários tipos de aditivos, as análises foram, primeiramente avaliadas no primeiro aquecimento. Como pode ser observado, as variações da % de cristalinidade, dentro dos grupos (com a variação do tipo de aditivo), são muito pequenas, e não podem ser responsáveis pelas alterações nas resistências à tração verificadas na Tabela 11. Portanto, esta hipótese foi descartada.

Para avaliação da influência da incorporação de fibras, agente compatibilizante e aditivos na porcentagem de cristalinidade e T_m , análises destas quantidades no segundo aquecimento também foram avaliadas. Através da análise da Tabela 12, observa-se que, para os níveis de significância de 5 %, a temperatura de fusão não sofreu alteração significativa entre as formulações estudadas. Observa-se um leve aumento da temperatura de

cristalização do compósito quando se adiciona a fibra de coco e o agente compatibilizante. Além disso, tanto compósitos não compatibilizados como aqueles compatibilizados, apresentaram maiores % de cristalinidade em relação ao polipropileno, sendo que estes aumentos foram superiores para os compósitos compatibilizados.

Vários estudos [40-43] têm demonstrado que adição de fibras naturais ao PP aumentam a temperatura de cristalização (T_c) e a porcentagem de cristalinidade do PP, devido à nucleação heterogênea, que induz cristalização na matriz polimérica. A cristalização do polímero na superfície da fibra é denominada transcristalinidade. Este tipo de efeito é mais acentuado em compósitos compatibilizados, principalmente como consequência do aumento das interações entre a fibra e a matriz.

Quando se observa as porcentagens de cristalinidade dos compósitos de PP/FCo/PPMAH, sem aditivos e com o aditivo tipo HALS, verifica-se que na presença do aditivo há uma pequena redução da % de cristalinidade, quando avaliada no segundo aquecimento. Esta pequena diferença poderia contribuir para a menor resistência do compósito. No entanto, o mesmo comportamento não foi observado quando as análises foram conduzidas no corpo de prova injetado, durante o primeiro aquecimento, que seria a análise adequada quando se avaliam propriedades em tração.

Para avaliação da hipótese de que a redução da resistência à tração poderia estar associada a alguma reação e/ou interação entre a HALS, que é uma amina estericamente impedida, e o agente compatibilizante PPMAH, que é um polipropileno enxertado com anidrido maleico, reduzindo a ação do mesmo, foi realizado análises de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MEV foi realizado visando verificar a adesão entre as fases por análises de das superfícies de fraturas de compósitos não compatibilizados e compatibilizados.

As micrografias, obtidas por MEV, são apresentadas na Figura 28. Como pode ser observado, a inclusão de Tinuvin® 791 (HALS), diminui a adesão

entre as fases de PP e fibras de coco (Figuras 28 b e 28e). Apesar da presença de agente compatibilizante (PPMAH) causar uma melhora significativa na adesão entre as fases (Figuras 29; d, e, f), observa-se que a inclusão da amina (HALS) no compósito compatibilizado, PP/FCo/PPMAH (Figura 29e), reduz a adesão das fibras na matriz de PP, evidenciada pela presença de vazios entre as fibras e PP e pelo arrancamento de algumas fibras da matriz. Quando o aditivo absorvedor de UV é adicionado ao compósito PP/FCo compatibilizado com PPMAH, este não afeta a adesão, como verificado pela Figura 29f quando esta é comparada com a o compósito PP/FCo/PPMAH, sem aditivos (Figura 29d).

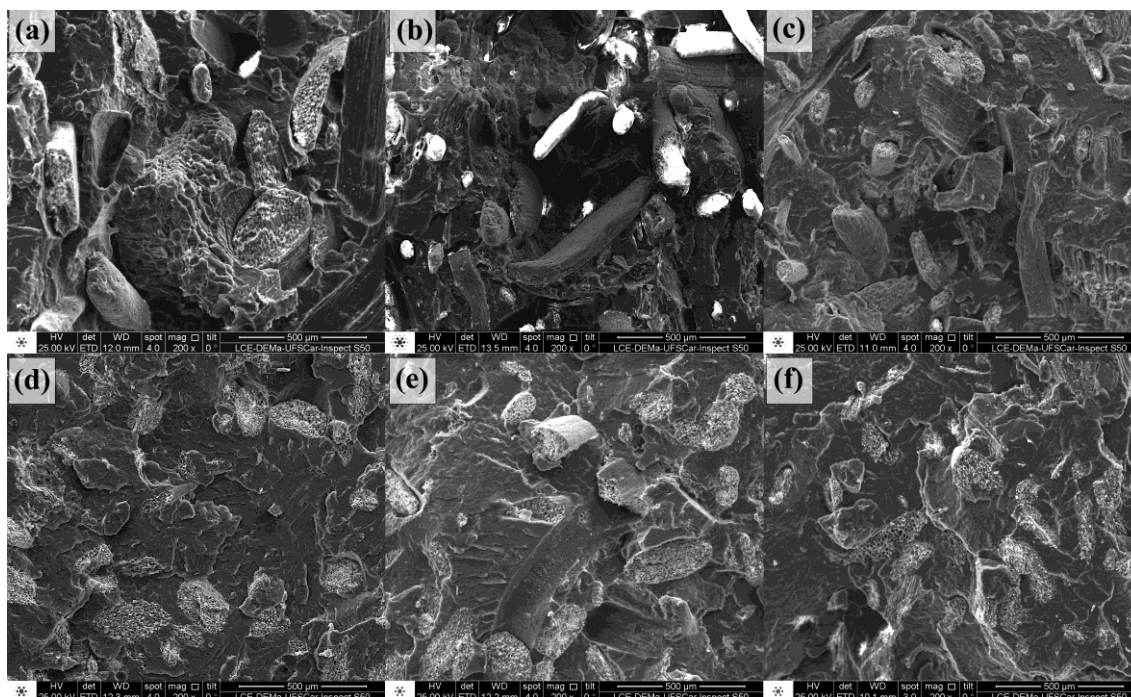


Figura 29 Micrografia no MEV de superfície criofaturadas das seguintes amostras: (a) PP/FCo, sem aditivos; (b) PP/FCo, com Tinuvin 791 (HALS); (c) PP/FCo com Hostavin ARO 8 (absorvedor UV); (d) PP/FCo/PPMAH, sem aditivos; (e) PP/FCo/PPMAH com Tinuvin 791 e (f) PP/FCo/PPMAH com Hostavin ARO 8.

Desta forma, supõe-se que a redução da resistência à tração nos compósitos compatibilizados é principalmente decorrente de prováveis interações e/ou reações do agente compatibilizante, PP-g-MAH, com a amina estericamente impedida.

Reações entre o grupamento amina do estabilizante (Tinuvín®) e grupamentos carboxílicos do agente compatibilizante (polipropileno enxertado com anidrido maleico) são possíveis em temperaturas elevadas como aquelas nas quais a preparação dos compósitos foram conduzidas. Estas reações ou mesmo interações entre tais grupamentos poderiam reduzir a efetividade de ambos aditivos, reduzindo a adesão devido à redução da concentração efetiva do agente compatibilizante como a eficiência da amina como estabilizante às intempéries.

Com o objetivo de buscar evidências de reações e/ou interações entre os grupamentos químicos, amostras de PP, PP/PPMAH, PP/TIN (HALS) e PP/PPMAH/TIN (HALS) foram processadas em reômetro de torque *Haake* na mesma temperatura do processamento e nas mesmas concentrações utilizadas. Filmes destas amostras foram obtidas por prensagem e analisadas por infravermelho. A Figura 30 apresenta o espectro de infravermelho para as formulações processadas, na região de interesse (1860 cm^{-1} e 1515 cm^{-1}). Como pode ser observado, os espectros de infravermelho das diversas amostras são muito semelhantes, diferenciando-se principalmente pela absorção de carbonila em 1737 cm^{-1} e um pico em 1633 cm^{-1} . Absorbância no número de onda de 1737 cm^{-1} refere-se às vibrações por estiramento de carbonila de ésteres e aparecem nas amostras PP+Tinuvín e PP+Tinuvín+PPMAH. Como apresentado na Figura 16, o Tinuvín 770 é uma amina estericamente impedida que apresenta ligação éster e, portanto, o espectro das amostras nas quais este aditivo está presente, apresenta a vibração de carbonila de ésteres. No espectro que contém ambos aditivos, Tinuvín (HALS) e agente compatibilizante (polipropileno enxertado com anidrido maleico, PPMAH), observa-se absorção em 1633 cm^{-1} , que não aparece nas

demais formulações. Apesar desta variação ser pequena, este pode ser um indício de formação de amida terciária.

As aminas estericamente impedidas são aditivos eficientes pois apresentam o H lábil, ligado ao N, que é facilmente abstraído por energia térmica ou radiação. Na presença de oxigênio, formam radicais nitroxilas que são hábeis para capturar radicais poliméricos gerados durante a degradação.

A afirmação de que grupamos químicos do PPMAH possa ter reagido com grupamentos químicos do HAL é de difícil confirmação visto que o sistema é complexo, no qual há, além dos aditivos e materiais envolvidos, anidrido maleico e oligômeros de anidrido maleico residuais, decorrentes de uma reação pouco eficiente de enxertia de anidrido maleico em PP, por extrusão reativa, para a produção de PPMAH [44]. A presença de ácido/anidrido maleico pode catalisar possíveis reações de hidrólise de ésteres e, portanto, reduzir as massas molares do Tinuvin, o que pode conduzir a outras reações paralelas entre os ácidos gerados durante a hidrólise com o grupamento amina do aditivo.

Além disso, é importante ressaltar que nas formulações preparadas no reômetro de torque, foram utilizadas às mesmas concentrações que aquelas durante a extrusão (0,2 % de HALS e 3 % de PPMAH), o que gera grande dificuldade na obtenção de espectros mais intensos. Portanto, há uma sugestão de reação ou mesmo interação entre os componentes.

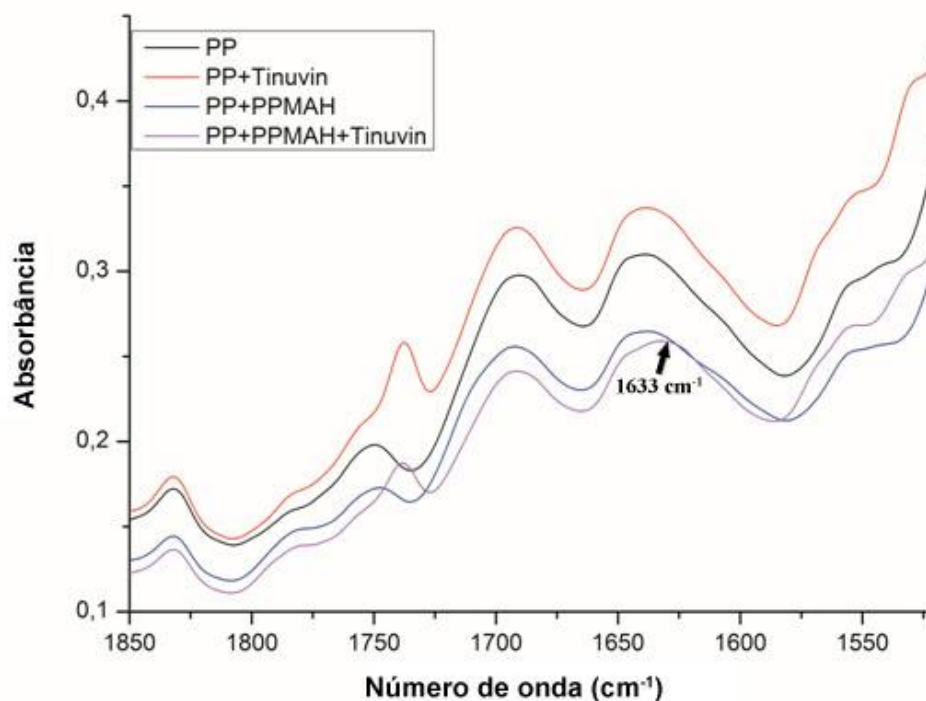


Figura 30 Espectros de FTIR das amostras: PP (linha preta); PP/Tinuvin 791 (linha laranja); PP/PPMAH (linha azul) and PP/PPMAH/Tinuvin 791 (linha violeta)

6.2 EFEITO DO INTEMPERISMO

Neste item, tem-se por objetivo avaliar a influência dos aditivos no envelhecimento acelerado, tanto em equipamento com lâmpadas de xenônio como em equipamento com lâmpada de UVB.

A Tabela 13 apresenta os resultados dos ensaios de tração das formulações estudadas, após intemperismo arco xenônio e UVB, por 500 e 1000 horas.

Tabela 13 Resultados das propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração dos compósitos de PP.

Grupo	Composições	Condição	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo em Tração (MPa)
1	PP	Estado Inicial	> 350	35,06 ± 0,24	1788 ± 64
		Xenon 500h	> 350	35,04 ± 0,38	1801 ± 58
		Xenon 1000h	13,44±1,50	33,47±0,30	1593 ± 58
		UVB 500h	7,91 ± 1,59	29,10 ± 0,33	1722 ± 71
		UVB 1000h	6,12 ± 0,16	20,47 ± 0,29	1362 ± 50
	PP/Tin	Estado Inicial	> 350	33,63 ± 0,86	1647 ± 104
		Xenon 500h	> 350	35,06 ± 0,40	1773 ± 61
		Xenon 1000h	> 350	35,26 ± 0,18	1655 ± 29
		UVB 500h	> 350	34,28 ± 0,18	1617 ± 39
		UVB 1000h	0,98 ± 0,01	13,20 ± 0,52	1872 ± 35
	PP/Hos	Estado Inicial	> 350	32,43 ± 0,31	1583 ± 27
		Xenon 500h	> 350	34,01 ± 0,28	1730 ± 42
		Xenon 1000h	> 350	35,43 ± 0,26	1621 ± 39
		UVB 500h	> 350	33,74 ± 0,17	1667 ± 54
		UVB 1000h	12,78 ± 2,85	33,83 ± 0,94	1654 ± 32
	PP/Tin/Hos	Estado Inicial	> 350	32,08 ± 0,20	1511 ± 80
		Xenon 500h	> 350	34,60 ± 0,39	1763 ± 86
		Xenon 1000h	> 350	34,68 ± 0,24	1627 ± 61
		UVB 500h	> 350	33,70 ± 0,38	1608 ± 78
		UVB 1000h	> 350	34,54 ± 0,63	1610 ± 82
2	PP/FCo	Estado Inicial	3,69 ± 0,40	30,03 ± 0,33	2288 ± 88
		Xenon 500h	3,61 ± 0,14	28,97 ± 0,16	2136 ± 44
		Xenon 1000h	3,42 ± 0,11	29,59 ± 0,20	2154 ± 38
		UVB 500h	3,42 ± 0,12	27,76 ± 0,21	2105 ± 54
		UVB 1000h	3,28 ± 0,13	26,92 ± 0,41	2080 ± 79
	PP/FCo/Tin	Estado Inicial	3,47 ± 0,12	30,19 ± 0,40	2288 ± 107
		Xenon 500h	3,64 ± 0,12	29,36 ± 0,33	2172 ± 83
		Xenon 1000h	3,36 ± 0,31	29,78 ± 0,27	2244 ± 202
		UVB 500h	3,43 ± 0,21	28,42 ± 0,28	2175 ± 37
		UVB 1000h	3,26 ± 0,13	27,86 ± 0,16	2063 ± 71
	PP/FCo/Hos	Estado Inicial	3,61 ± 0,33	29,11 ± 0,06	2193 ± 54
		Xenon 500h	3,69 ± 0,28	28,90 ± 0,34	2093 ± 65
		Xenon 1000h	3,72 ± 0,17	29,11 ± 0,22	2100 ± 48
		UVB 500h	3,75 ± 0,35	28,34 ± 0,61	2046 ± 95
		UVB 1000h	3,57 ± 0,18	29,22 ± 0,62	2125 ± 58
	PP/FCo/Tin/Hos	Estado Inicial	3,75 ± 0,29	30,10 ± 0,74	2289 ± 110
		Xenon 500h	3,81 ± 0,23	29,04 ± 0,31	2101 ± 70
		Xenon 1000h	3,66 ± 0,18	29,61 ± 0,38	2202 ± 74
		UVB 500h	3,82 ± 0,29	29,13 ± 0,13	2141 ± 55

		UVB 1000h	$3,76 \pm 0,14$	$29,53 \pm 0,26$	2112 ± 70
3	PP/FCo/PPMAH	Estado Inicial	$4,71 \pm 0,08$	$43,69 \pm 0,26$	2418 ± 68
		Xenon 500h	$4,82 \pm 0,21$	$42,75 \pm 0,22$	2134 ± 161
		Xenon 1000h	$4,44 \pm 0,25$	$43,47 \pm 0,29$	2260 ± 40
		UVB 500h	$4,71 \pm 0,08$	$39,30 \pm 0,49$	2176 ± 67
		UVB 1000h	$4,34 \pm 0,21$	$38,80 \pm 0,33$	2057 ± 75
	PP/FCo/Tin/ PPMAH	Estado Inicial	$3,50 \pm 0,14$	$37,53 \pm 0,25$	2361 ± 77
		Xenon 500h	$3,63 \pm 0,13$	$36,32 \pm 0,18$	2187 ± 13
		Xenon 1000h	$3,37 \pm 0,15$	$37,74 \pm 0,35$	2289 ± 39
		UVB 500h	$3,50 \pm 0,16$	$35,14 \pm 0,35$	2135 ± 79
		UVB 1000h	$3,47 \pm 0,29$	$34,77 \pm 0,33$	2164 ± 84
	PP/FCo/Hos/ PPMAH	Estado Inicial	$4,53 \pm 0,19$	$42,68 \pm 0,31$	2210 ± 172
		Xenon 500h	$4,72 \pm 0,31$	$41,79 \pm 0,44$	2029 ± 85
		Xenon 1000h	$4,51 \pm 0,41$	$42,78 \pm 0,78$	2180 ± 41
		UVB 500h	$4,79 \pm 0,26$	$41,49 \pm 0,36$	2178 ± 73
		UVB 1000h	$4,64 \pm 0,40$	$43,66 \pm 1,65$	2238 ± 103
	PP/FCo/Tin/Hos/ PPMAH	Estado Inicial	$3,67 \pm 0,25$	$36,35 \pm 0,36$	2185 ± 186
		Xenon 500h	$3,82 \pm 0,18$	$36,64 \pm 0,21$	2182 ± 62
		Xenon 1000h	$3,59 \pm 0,19$	$36,45 \pm 0,30$	2159 ± 145
		UVB 500h	$3,66 \pm 0,13$	$35,29 \pm 0,24$	2144 ± 58
		UVB 1000h	$3,77 \pm 0,11$	$35,92 \pm 0,32$	2140 ± 38

Analisando os resultados provenientes dos ensaios de tração após intemperismo artificial, é possível observar através da Tabela 13, que 1000 horas de intemperismo em arco xenônio não é suficiente para gerar uma redução significativa na resistência à tração, tanto para as formulações do Grupo 1, quanto nas formulações do Grupo 2 e Grupo 3 (vide Tabela 9) , ao contrário para o intemperismo UVB, que 1000h em exposição é suficiente para gerar uma redução na propriedade de resistência à tração de aproximadamente 42% para a formulação de PP, 10% para o PP+FCo e 11% para o PP+FCo+PPMAH (formulações não-aditivadas), evidenciando que as formulações reforçadas com fibra de coco, compatibilizadas ou não, demonstraram maior retenção em relação à propriedade de resistência à tração frente ao intemperismo *Xenon* e UVB em relação ao PP.

A ação conjunta do Tinuvin® e Hostavin® se mostra como o sistema mais eficaz de proteção nos três grupos de formulação (Tabela 9), possibilitando maior retenção nas propriedades mecânicas de resistência à

tração e alongamento na ruptura, conforme pode ser verificado na Figura 31, que evidencia o comportamento da formulação naturalmente menos resistente ao intemperismo artificial frente aos sistemas de aditivação utilizados.

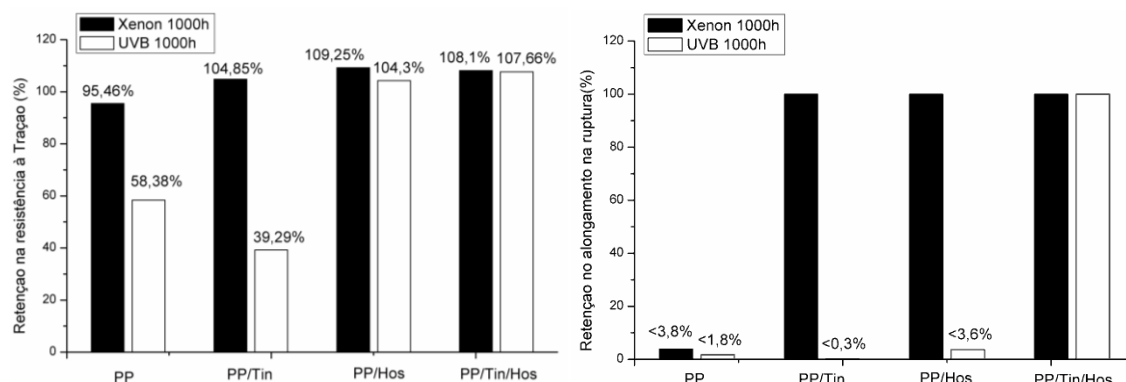


Figura 31 Gráficos de retenção nas propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura, após 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB, da formulação de PP em diferentes sistemas de aditivação.

Uma maneira de corroborar com as constatações realizadas no capítulo 6.1, na qual possíveis interações/reações entre a amina estericamente impedida (HALS - Tinuvin®) com o agente compatibilizante poderiam culminar na diminuição da eficiência de ambos, e desta maneira, teoricamente, compósitos compatibilizados aditivados com Tinuvin® teriam menor resistência ao intemperismo, e por conseguinte, menor retenção da resistência à tração em comparação aos compósitos não-compatibilizados aditivados com Tinuvin®, seria através da análise da retenção da propriedade de resistência à tração da formulação PP/FCo/Tin em relação a PP/FCo/Tin/PPMAH. Tal comparação pode ser averiguada na Figura 32, e como pode ser verificado, não foi possível constatar um efeito significativo na redução da eficiência do Tinuvin® devido a prováveis interações/reações entre a amina estericamente impedida e o polipropileno enxertado com anidrido maleico, já que a diferença entre valores encontrados de retenção das propriedades, nas duas formulações, são insignificantes. Portanto, pela avaliação da propriedades

resistência à tração, não há diferenças significativas de ação dos aditivos estabilizantes. No entanto, é importante ressaltar que a resistência à tração é uma propriedade que leva em consideração a massa (*bulk*) do corpo de prova e a radiação promovida pelo envelhecimento afeta a superfície do mesmo. Esta superfície, se fissurada, poderia reduzir a iniciação da ruptura.

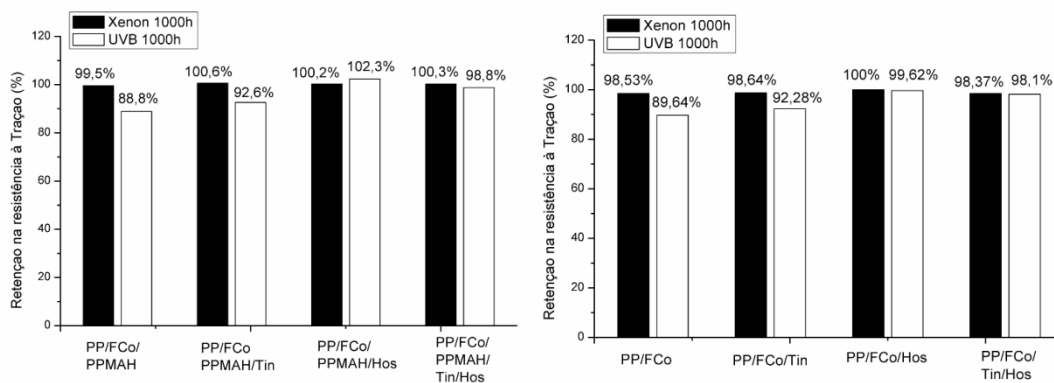


Figura 32 Retenção na resistência à Tração (MPa) das formulações de compósitos compatibilizados (e não compatibilizados) após intemperismo arco xenônio e UVB 1000 horas.

A adição de Tinuvin® no PP puro foi suficiente para proteger a formulação frente a 500 e 1000 horas de exposição ao intemperismo arco xenônio e 500 horas de intemperismo UVB, mas não frente a 1000 horas de exposição à radiação ultravioleta, conforme pode ser verificado na Figura 33. As formulações reforçadas com fibra de coco, compatibilizadas ou não, demonstraram boa estabilidade das propriedades mecânicas em relação ao intemperismo artificial em lâmpada *Xenônio* e UVB, mesmo em 1000 horas de exposição, corroborando com as constatações realizadas por Morandim-Giannetti e colaboradores (2011) [12] e Abu-Sharkh e Hamid (2003) [23], que compósitos naturais intrinsecamente apresentam maior estabilidade devido a presença de fibras lignocelulósicas, as quais possuem em sua composição antioxidantes naturais, como por exemplo, a lignina, que possui os fenóis propanóides que podem atuar como antioxidantes primários, protegendo o PP,

além de absorverem parte da radiação para si. A causa da descoloração tem sido atribuída à quebra da lignina, que gera grupos cromóforos como ácidos carboxílicos, quinonas e radicais hidroperóxidos.

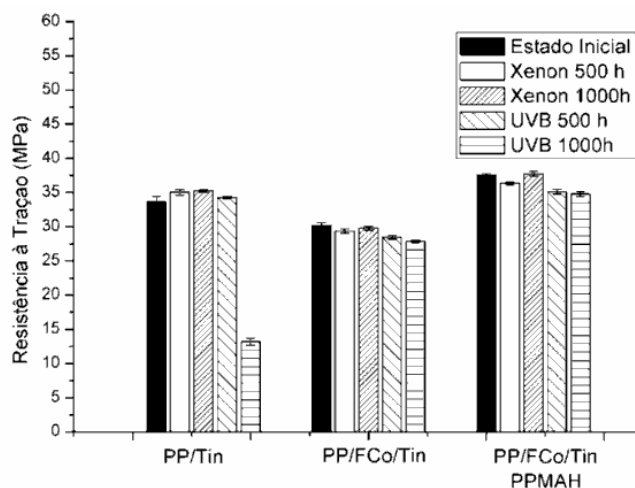


Figura 33 Resistência à Tração (MPa) das formulações de PP/Tin, PP/FCo/Tin e PP/FCo/PPMAH/Tin após intemperismo arco xenônio e UVB.

Em relação à propriedade de módulo elástico, é possível constatar que o efeito do intemperismo artificial com lâmpadas de xenônio e com lâmpadas UVB não foram suficientes para gerar efeito significativo em relação a esta propriedade. Para verificar o efeito destes tipos de intemperismos artificiais nas presentes formulações, foram realizados vários ensaios de microscopia eletrônica nas superfícies das amostras e os resultados estão presentes na Figura 34-36.

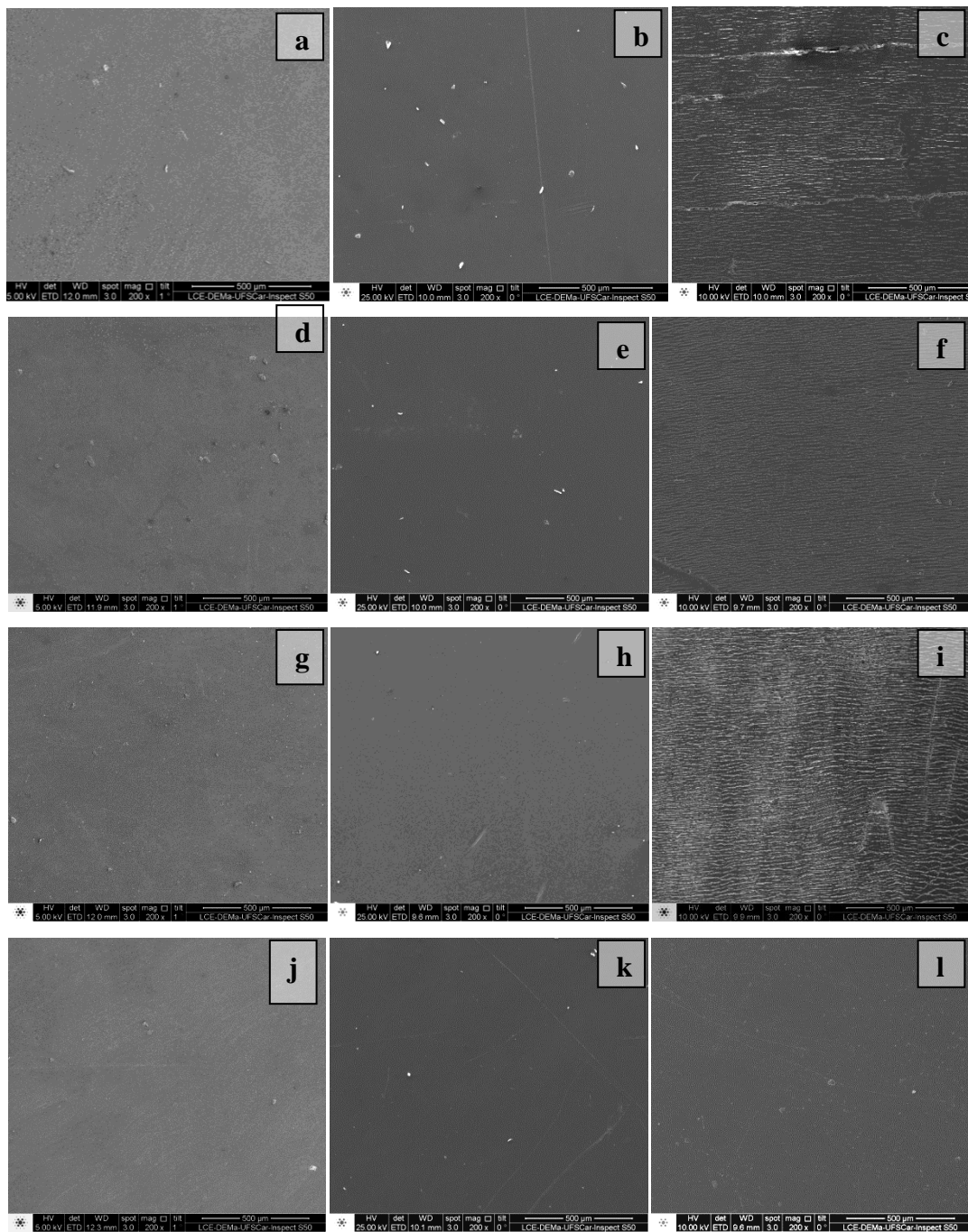


Figura 34 Micrografias eletrônicas das formulações: (a) PP - Estado Inicial; (b) PP - Xenon 1000h; (c) PP - UVB 1000h; (d) PP/Tin - Estado Inicial; (e) PP/Tin - Xenon 1000h; (f) PP/Tin - UVB 1000h; (g) PP/Hos - Estado Inicial ; (h) PP/Hos - Xenon 1000h; (i) PP/Hos - UVB 1000h; (j) PP/Tin/Hos - Estado Inicial; (k) PP/Tin/Hos - Xenon 1000h; (l) PP/Tin/Hos - UVB 1000h, com ampliação de 200 x.

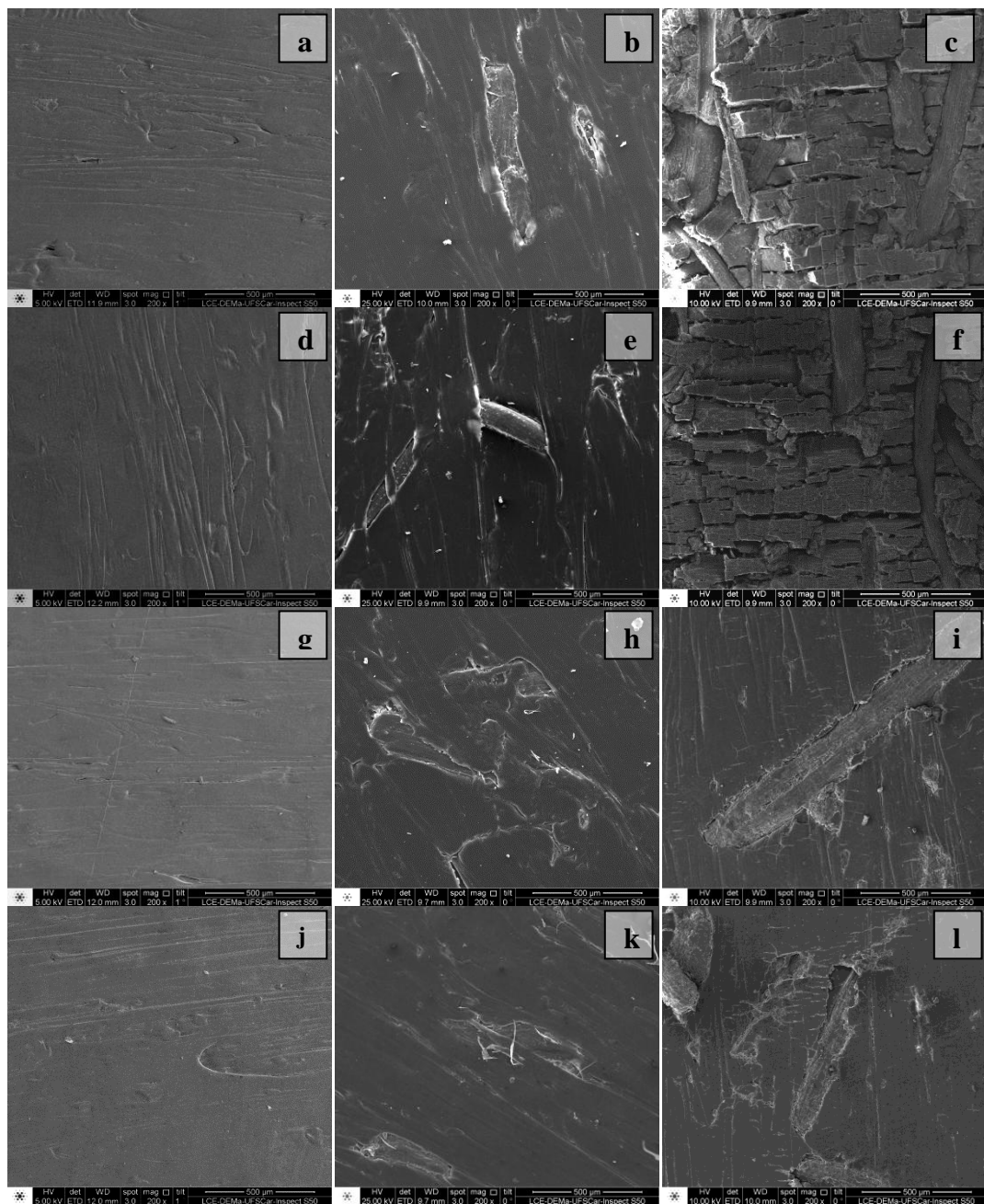


Figura 35 Micrografias eletrônicas das formulações: (a) PP/FCo - Estado Inicial; (b) PP/FCo - Xenon 1000h; (c) PP/FCo - UVB 1000h; (d) PP/FCo /Tin - Estado Inicial; (e) PP/FCo /Tin - Xenon 1000h; (f) PP/FCo /Tin - UVB 1000h; (g) PP/FCo /Hos - Estado Inicial ; (h) PP/FCo /Hos - Xenon 1000h; (i) PP/FCo /Hos - UVB 1000h; (j) PP/FCo /Tin/Hos - Estado Inicial; (k) PP/FCo /Tin/Hos - Xenon 1000h; (l) PP/FCo /Tin/Hos - UVB 1000h, com ampliação de 200 x.

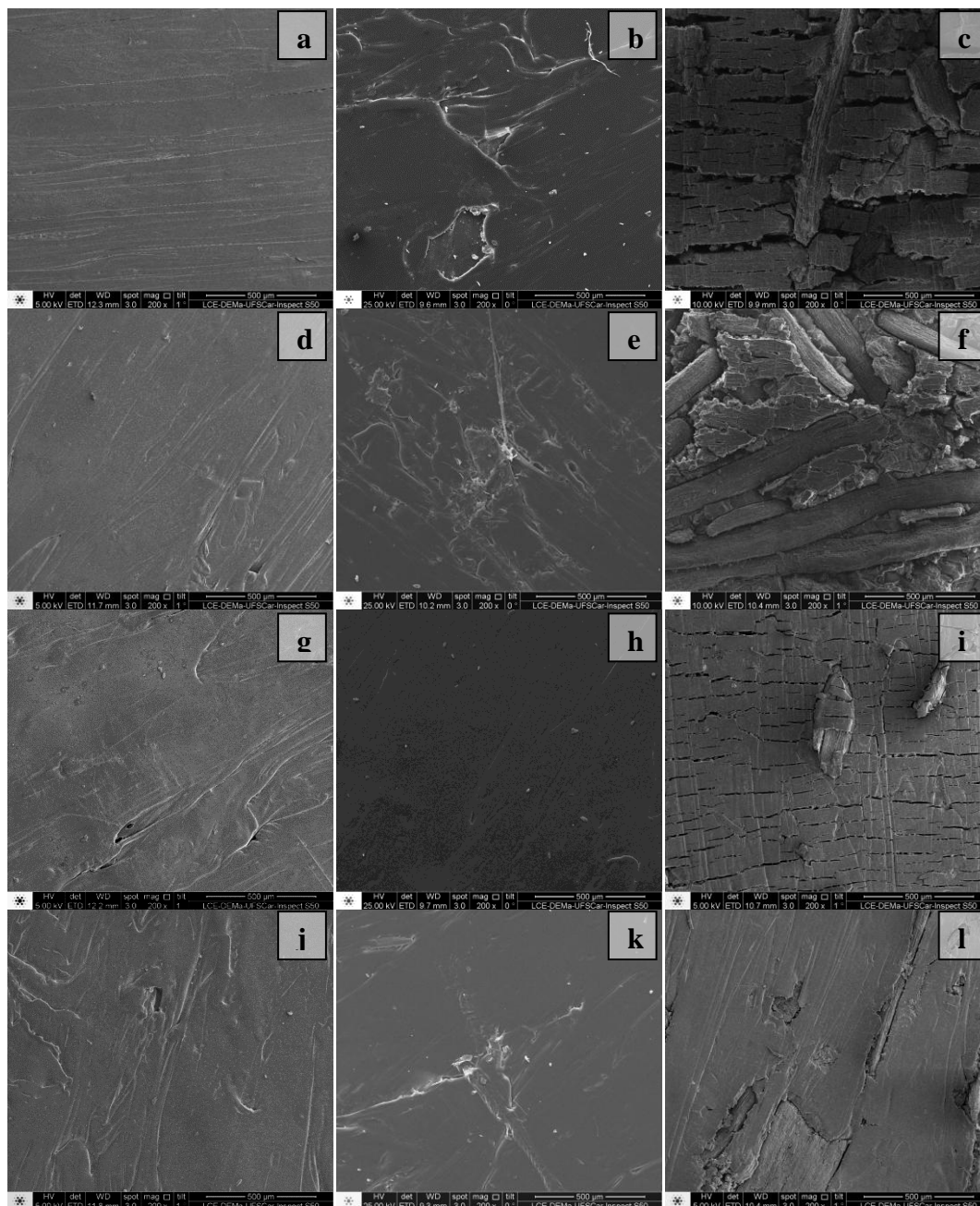


Figura 36 Micrografias eletrônicas das formulações: (a) PP/FCo/PPMAH - Estado Inicial; (b) PP/FCo/PPMAH - Xenon 1000h; (c) PP/FCo/PPMAH - UVB 1000h; (d) PP/FCo/PPMAH/Tin - Estado Inicial; (e) PP/FCo/PPMAH /Tin - Xenon 1000h; (f) PP/FCo/PPMAH /Tin - UVB 1000h; (g) PP/FCo/PPMAH /Hos - Estado Inicial ; (h) PP/FCo/PPMAH /Hos - Xenon 1000h; (i) PP/FCo/PPMAH /Hos - UVB 1000h; (j) PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos - Estado Inicial; (k) PP/FCo/PPMAH /Tin/Hos - Xenon 1000h; (l) PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos - UVB 1000h, com ampliação de 200 x.

Através das micrografias eletrônicas é possível corroborar com os resultados do ensaio de tração, na qual confirma que o sistema de aditivação Tinuvin®+ Hostavin® como a maneira mais eficaz de proteger os compósitos frente ao intemperismo. Através da comparação da superfície das formulações aditivadas com Tinuvin® + Hostavin® pós-intemperismo UVB em relação às formulações aditivadas com apenas Tinuvin® ou apenas Hostavin® é perceptível a melhor aparência superficial daquela aditivada com ambos estabilizantes em comparação a estas, com uma menor incidência de fissuras e exposição das fibras de coco, decorrentes da degradação da camada de PP.

Após o intemperismo acelerado, foram avaliadas as propriedades ópticas das amostras, alterações de cor (Δa^* , Δb^* , ΔL^* e ΔE^*) e de brilho (ΔG^*) de todas as formulações. Os resultados compilados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 Resultados de colorimetria da superfície das formulações pós-intemperismo.

Composições	Condição	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	ΔE^*	ΔG^*
PP	Xenon 500h	-0,81±0,1	1,52±0,3	-1,96±0,35	2,61±0,40	-9,48 ± 1,93
	Xenon 1000h	-2,31±0,76	0,68±0,35	-2,31±0,76	2,65±0,65	-11,55±2,5
	UVB 500h	-1,75±0,11	4,91±0,29	-2,42±0,35	5,75±0,17	-5,26±1,30
	UVB 1000h	-2,19±0,06	3,83±0,73	-2,50±0,89	5,14±0,68	-49,96±7,51
PP/Tin	Xenon 500h	-0,29±0,05	1,56±0,19	-2,10±1,30	2,75±0,98	-12,20±12,59
	Xenon 1000h	-0,46±0,08	1,30±0,16	-1,43±0,17	1,99±0,12	1,37±4,87
	UVB 500h	-2,14±0,18	11,99±1,24	-1,54±0,23	12,27±1,27	4,65±2,75
	UVB 1000h	-0,77±0,25	2,67±0,41	-4,18±0,49	5,05±0,27	-43,80±0,87
PP/Hos	Xenon 500h	-0,08±0,09	1,16±0,59	-0,89±0,54	1,60±0,40	11,47 ± 4,20
	Xenon 1000h	-0,01±0,2	1,72±0,3	-0,17±1,0	1,95±0,4	0,45±5,4
	UVB 500h	-0,06±0,04	0,83±0,18	-1,42±1,26	1,73±1,12	-5,75±3,24
	UVB 1000h	-0,11±0,10	1,35±0,27	-1,57±0,25	2,09±0,13	-16,02±4,01
PP/Tin/Hos	Xenon 500h	-0,22±0,12	1,49±0,19	0,71±0,36	1,69±0,21	-17,92±12,59
	Xenon 1000h	0,08±0,20	1,39±0,04	1,01±0,4	1,77±0,3	1,79±3,3
	UVB 500h	-0,11±0,09	1,98±0,45	0,01±0,87	2,14±0,32	-3,95±4,17
	UVB 1000h	-0,13±0,17	3,00±0,36	0,77±0,50	2,13±0,72	-7,77±2,38
PP/FCo	Xenon 500h	0,70±0,47	2,41±0,88	3,41±0,51	4,28±0,87	-5,56±7,47
	Xenon 1000h	0,39±0,47	2,98±0,46	4,38±1,32	5,37±1,21	5,43±6,00
	UVB 500h	-1,36±0,36	-0,72±0,71	18,60±4,11	18,68±4,11	-21,10±2,21
	UVB 1000h	-0,93±0,67	1,42±0,92	25,37±2,59	25,44±2,59	-29,02±1,19
PP/FCo/Tin	Xenon 500h	-0,05±0,33	2,02±0,86	5,02±1,49	5,43±1,66	-1,29±4,86
	Xenon 1000h	0,04±0,36	3,11±0,67	4,44±1,26	5,50±1,05	5,41±3,00
	UVB 500h	-0,45±0,46	1,18±0,72	10,47±4,22	10,59±4,14	-11,69±4,82
	UVB 1000h	-2,53±0,31	-2,17±1,47	30,75±2,57	30,97±2,51	-27,04±0,43
PP/FCo/Hos	Xenon 500h	0,19±0,36	1,23±0,79	2,51±0,83	3,11±1,41	-2,70±6,38
	Xenon 1000h	0,53±0,59	2,68±0,95	3,38±1,00	4,43±1,19	2,32±3,76
	UVB 500h	0,08±0,42	1,01±0,66	8,07±1,88	8,18±1,79	-6,85±5,79
	UVB 1000h	0,92±0,39	3,18±0,81	7,91±1,61	8,65±1,34	-11,87±5,78
PP/FCo/Tin/Hos	Xenon 500h	-0,35±0,22	-0,24±0,42	1,72±0,92	1,92±0,69	-17,58±1,94
	Xenon 1000h	0,59±0,38	2,64±0,80	3,75±0,91	4,64±1,16	-4,18±3,19
	UVB 500h	0,30±0,48	1,45±0,98	7,74±0,67	7,94±0,58	-2,05±4,91
	UVB 1000h	-0,59±0,48	0,18±1,12	7,67±4,15	7,79±4,12	-15,28±3,54
PP/FCo/PPMAH	Xenon 500h	0,26±0,52	2,51±1,43	3,55±1,31	4,40±1,87	5,50±5,12
	Xenon 1000h	0,19±0,54	3,03±1,22	3,79±1,22	4,89±1,68	11,23±4,58
	UVB 500h	-2,08±0,38	-1,26±1,16	26,78±1,99	26,91±2,01	-19,29±1,71
	UVB 1000h	-1,45±0,41	3,04±1,23	30,65±3,26	30,87±3,14	-26,04±0,89
PP/FCo/Tin/PPMAH	Xenon 500h	-0,24±0,51	1,28±0,97	2,63±0,54	3,09±0,64	-4,92±2,53
	Xenon 1000h	-1,02±0,56	1,19±1,23	4,91±1,81	5,33±1,73	2,51±2,50
	UVB 500h	-1,64±0,48	-1,54±1,01	9,74±1,84	10,03±1,93	-10,49±4,10
	UVB 1000h	-2,77±0,50	-2,76±1,33	27,46±5,07	27,75±5,18	-34,25±1,43
PP/FCo/Hos/PPMAH	Xenon 500h	0,27±0,57	2,44±1,46	2,26±1,24	3,43±1,82	-4,78±4,57
	Xenon 1000h	0,16±0,52	2,91±1,09	2,59±1,25	4,00±1,43	1,49±3,30
	UVB 500h	-0,30±0,70	0,91±1,21	9,17±2,99	9,37±2,71	-3,88±3,15
	UVB 1000h	-0,59±0,98	1,36±2,47	13,26±2,98	13,54±3,01	-23,36±4,00
PP/FCo/Tin/Hos/PPMAH	Xenon 500h	-0,37±0,33	1,05±1,28	2,85±1,54	3,32±1,47	-8,37±3,37
	Xenon 1000h	-0,70±0,54	1,63±1,08	4,17±1,10	4,67±1,05	1,57±2,91
	UVB 500h	-0,92±0,33	-1,26±0,53	5,80±1,36	6,01±1,44	-7,67±2,22
	UVB 1000h	-1,73±0,99	-2,42±1,98	9,35±2,21	9,95±2,53	-18,23±6,84

Através da análise da Tabela 14, é possível confirmar que o intemperismo UVB gera alterações de cor e brilho mais agressivas, evidenciadas através dos maiores valores nos parâmetros ΔE^* e ΔG^* em relação ao intemperismo em arco xenônio..

Em relação as formulações do Grupo 1, o intemperismo tanto em lâmpada de xenônio quanto UVB tornaram as amostras mais verdes ($\Delta a^* < 0$), amarelas ($\Delta b^* > 0$) e escuras ($\Delta L^* < 0$), em relação a amostra padrão não exposta ao intemperismo, com exceção na formulação PP/Tin/Hos que na média demonstrou clareamento ($\Delta L^* > 0$). Majoritariamente, as amostras pós-intemperismo demonstraram perda de brilho ($\Delta G^* < 0$).

Curiosamente, as formulação PP e PP/Tin demonstraram um amarelamento evidente com 500 horas de UVB, porém com 1000 horas ficaram menos amarelas (diminuição no Δb^*) com perda de brilho intensa e notório fissuramento da superfície. Conforme pode ser observado na Figura 37 ,as formulações de PP e PP/Tin após 500 horas de UVB se mostram mais amarelas ($\Delta b^* > 0$) do que as formulações após 1000 horas de intemperismo UVB, cujos parâmetros Δb^* diminuíram drasticamente, principalmente na formulação PP/Tin. Tal comportamento pode corroborar com os resultados de tração, na qual constatam que a formulação aditivada com Tinuvin® só é suficiente na proteção da formulação por 500 horas frente ao intemperismo UVB.

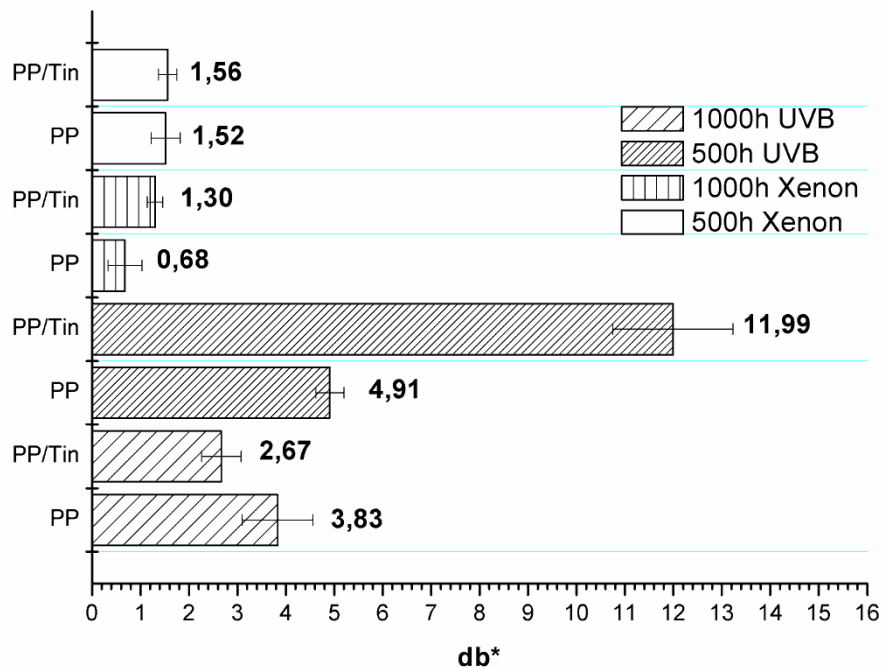


Figura 37 Medidas de cor - parâmetro b^* - das formulações PP e PP/Tin após 500 e 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.

Em geral, a aditivação do PP puro com o sistema Tinuvin791[®] + Hostavin ARO 8[®] demonstrou a melhor proteção frente a 1000 horas de intemperismo artificial UVB, assegurando resistência da amostra em relação ao aumento na alteração total de cor (ΔE^*) e na diminuição do brilho (ΔG^*), conforme Figura 38 e Figura 39. A mesma constatação é análoga às formulações reforçadas com a fibra natural, compatibilizadas ou não (i.e, grupos 2 e 3). Tal verificação corrobora com estudos de Muasher e Sain (2005) no qual constata que a adição de um absorvedor UV a base de benzotriazol e um HALS baseado em diéster em compósitos de HDPE reforçados com madeira demonstram um efeito sinérgico na redução do desbotamento de cor [28]. Este comportamento não é bem visualizado após 1000 horas de intemperismo artificial em lâmpada xenônio.

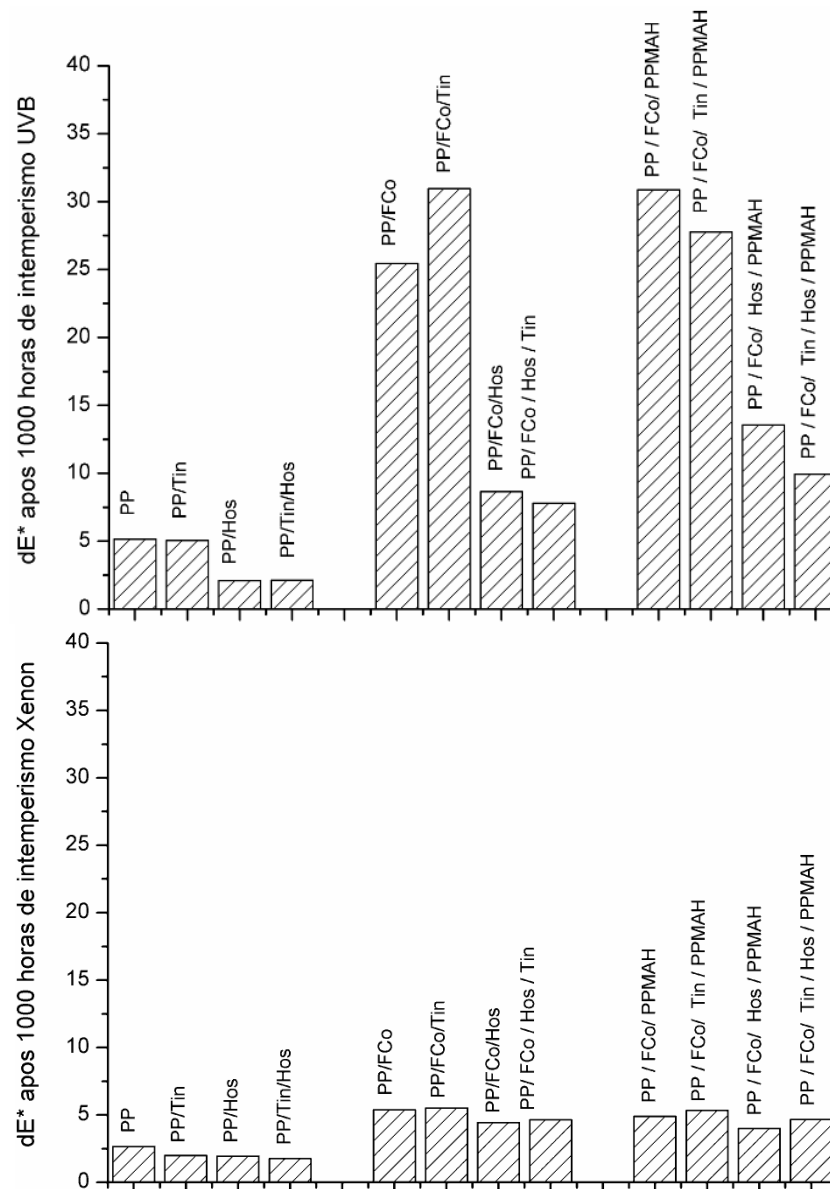


Figura 38 Medidas de cor - parâmetro ΔE^* - das formulações 1000 horas de intemperismo com lâmpada UVB acima e lâmpada xenônio abaixo.

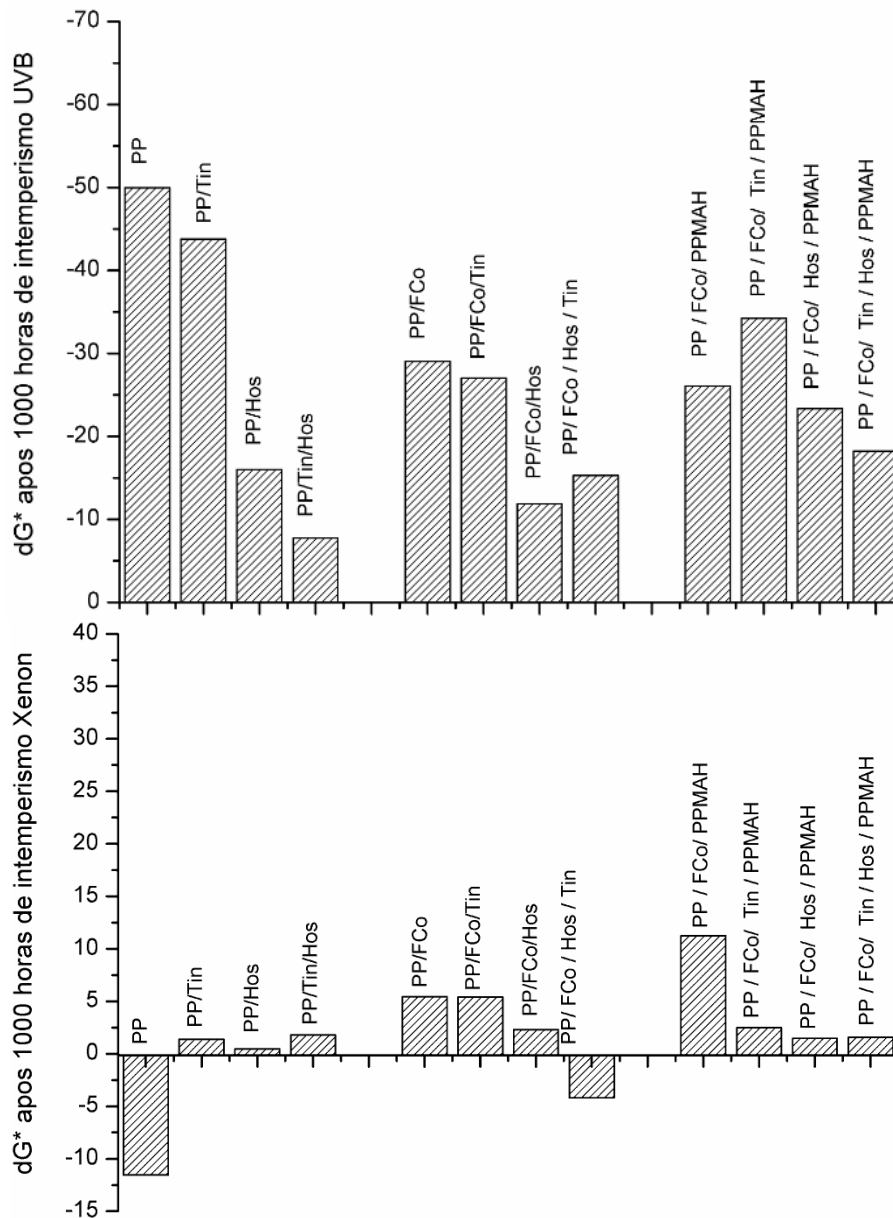


Figura 39 Medidas de brilho - parâmetro ΔG^* - das formulações 1000 horas de intemperismo com lâmpada *UVB* acima e lâmpada xenônio abaixo.

Quando avaliamos a alteração do parâmetro ΔG^* pós-intemperismo em lâmpada *UVB*, pode-se verificar que os valores de ΔG^* são maiores nos compósitos compatibilizados aditivados com Tinuvin® em relação aos compósitos não-compatibilizados e aditivados com Tinuvin®. Neste caso o efeito do Tinuvin® pode ter sido afetado pela presença do PPMAH.

Em relação às formulações reforçadas com fibra de coco, pode-se observar que o efeito do intemperismo UVB é drástico, principalmente nas formulações sem aditivação e após 1000 horas de exposição, na qual os corpos-de-provas alteram radicalmente de cor e brilho, tornando-se mais fosco. Os corpos-de-prova após intemperismo podem ser visualizados na Figura 40 e 41.

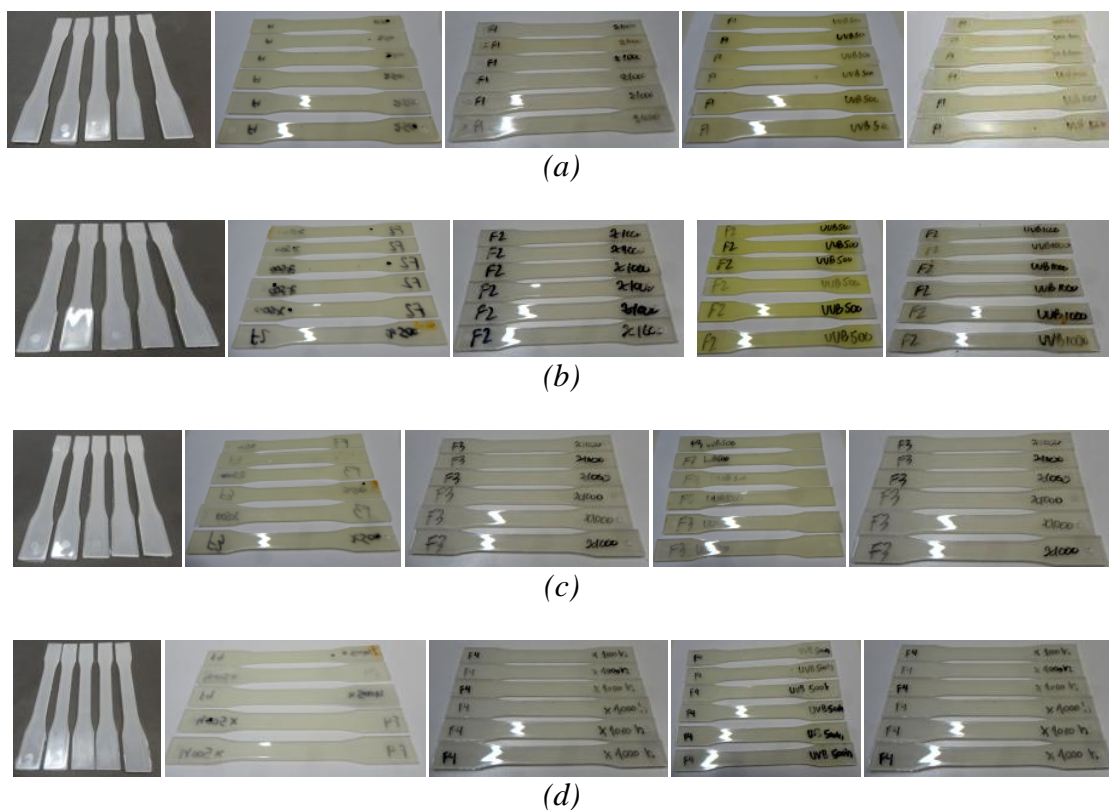


Figura 40 Formulações pós-injeção do Grupo 1, após intemperismo em arco-xenônio de 500 e 1000 horas e pós-intemperismo em ultravioleta B de 500 e 1000 horas respectivamente: (a) PP; (b) PP/Tin; (c) PP/Tin/Hos ; (d) PP/Hos.

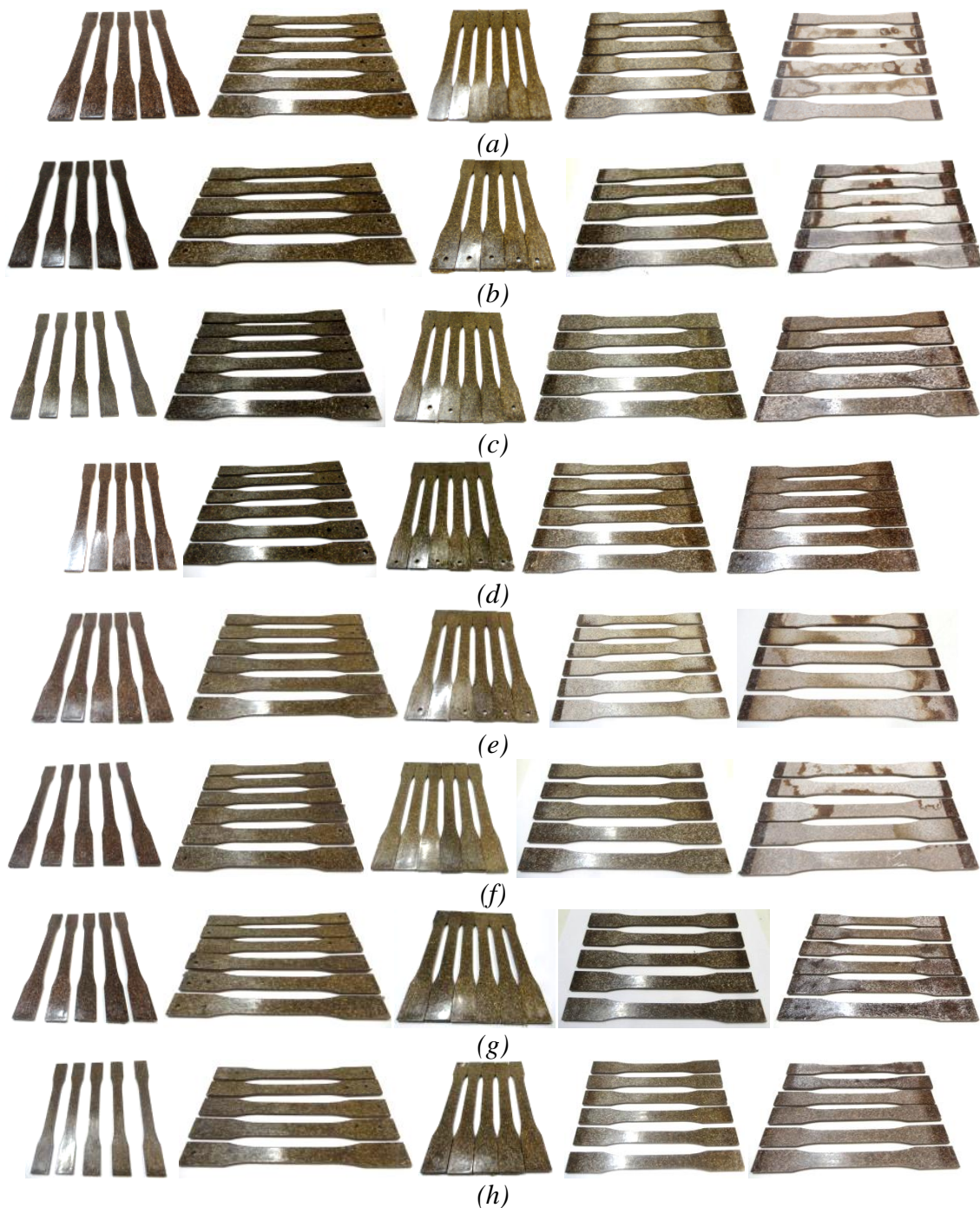


Figura 41 Formulações pós-injeção do Grupo 2 e 3, após intemperismo em arco-xenônio de 500 e 1000 horas e após intemperismo em ultravioleta B de 500 e 1000 horas respectivamente (a) PP/FCo; (b) PP/FCo/Tin; (c) PP/FCo/Tin/Hos ; (d) PP/FCo/Hos; (e) PP/FCo/PPMAH; (f) PP/FCo/PPMAH/Tin; (g) PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos; (h) PP/FCo/PPMAH/Hos;

Em relação as propriedades mecânicas, houve uma alteração máxima de 11% em relação ao estado inicial para a formulação de PP/FCo compatibilizada sem aditivação. Quando aditivada com Hostavin®, os compósitos apresentaram desempenho melhor em relação ao Tinuvin®, pois aquele absorve a energia luminosa na região do ultravioleta enquanto este tem por finalidade suprimir os radicais livres gerados durante a degradação do polímero e sua ação só é ativada pela presença da radiação.

Através do tato é possível certificar que ocorre esfarelamento da superfície e aumento da aspereza para as amostras de PP/FCo compatibilizadas(ou não), aditivadas(ou não) apenas com Tinuvin®. A olho nu é possível examinar a presença de fissuras, conforme pode ser observado na Figura 42.

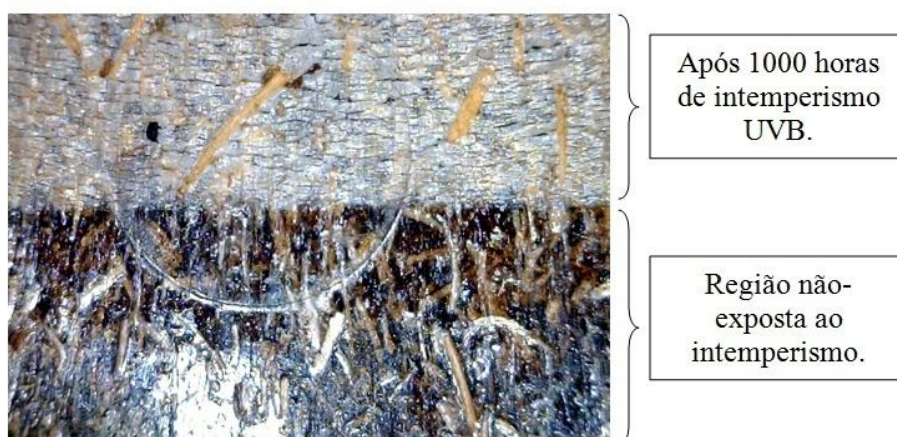


Figura 42 Superfície da amostra PP/FCo, contrastando a região exposta e não exposta à 1000 horas de intemperismo UVB, com 20 vezes de aumento.

Contrastando o comportamento verificado no Grupo 1, as formulações do Grupo 2 e Grupo 3, após intemperismo arco xenônio e UVB, apresentaram majoritariamente clareamento ($\Delta L^* > 0$) em relação à respectiva formulação não-envelhecida.

Através dos resultados coletados de cor e brilho apresentados na Tabela 14 e Figuras 38, 39 e 43, não foi possível corroborar com as discussões apontadas no capítulo 6.1, a respeito do efeito da interação entre o aditivo

estabilizante a base de amins estericamente impedidas (Tinuvin®) e o agente compatibilizante a base de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPMAH), no qual as formulações que apresentam estes dois aditivos conjuntamente demonstrariam redução na eficiência de ambos.

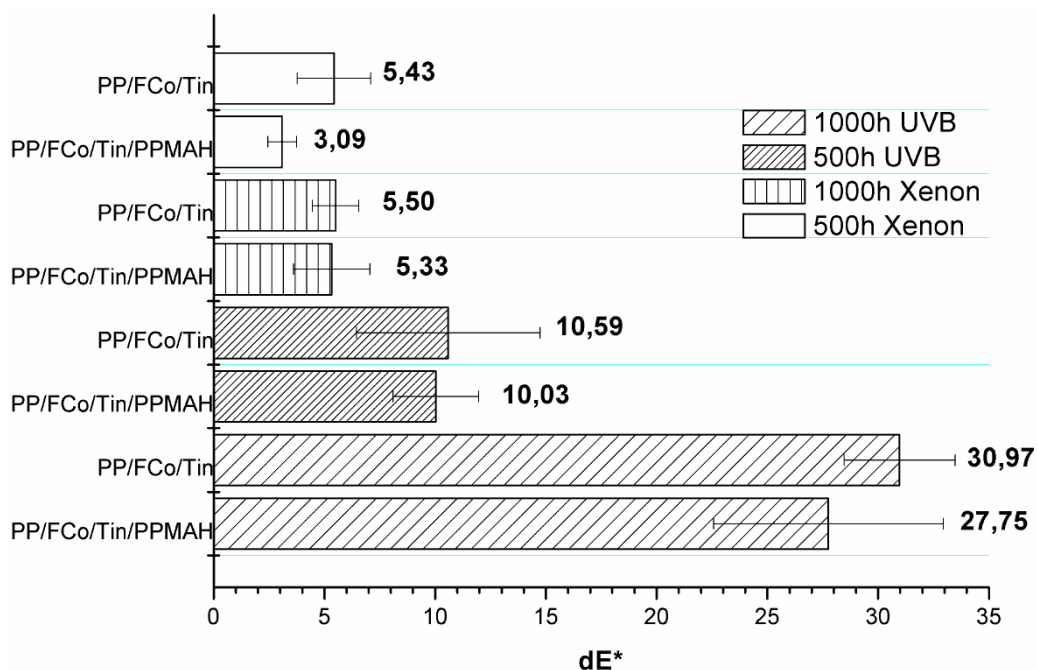


Figura 43 Medidas de cor - parâmetro ΔE^* - das formulações PP/FCo/Tin e PP/FCo/Tin/PPMAH após 500 e 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.

Com o objetivo de verificar as alterações nas propriedades térmicas com o intemperismo, ensaios de DSC foram realizados nas amostras pós-intemperismo, e podem ser conferidos na Tabela 15.

Tabela 15 Temperatura de Fusão (T_m), Temperatura de Cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (%C) das amostras após 500 e 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.

Composições	Condições	Primeiro aquecimento		Resfriamento T_c (°C)	Segundo aquecimento	
		T_m (°C)	%C		T_m (°C)	%C
PP	Estado Inicial	167,7	40,3	119,0	166,0	49,8
	Xenon 1000 horas	165,7	37,4	119,0	164,0	45,6
	UVB 1000 horas	164,2	38,0	118,1	162,2	45,8
PP/Tin	Estado Inicial	166,5	43,0	118,1	164,9	47,9
	Xenon 1000 horas	166,4	40,1	118,2	164,7	46,3
	UVB 1000 horas	161,7	42,7	117,3	158,8	46,4
PP/Hos	Estado Inicial	166,6	43,5	119,6	165,1	52,6
	Xenon 1000 horas	167,0	39,6	119,0	165,0	49,2
	UVB 1000 horas	166,1	39,1	119,2	164,4	48,5
PP/Tin/Hos	Estado Inicial	168,4	39,3	117,3	166,3	47,2
	Xenon 1000 horas	167,0	38,3	117,4	164,7	46,4
	UVB 1000 horas	166,6	38,3	117,5	164,4	48,2
PP/FCo	Estado Inicial	166,7	36,4	120,1	165,7	49,1
	Xenon 1000 horas	166,3	35,0	120,0	164,1	39,0
	UVB 1000 horas	165,8	34,4	118,6	163,9	47,7
PP/FCo/Tin	Estado Inicial	166,1	39,2	119,7	164,1	51,4
	Xenon 1000 horas	167,2	32,7	118,8	163,9	50,9
	UVB 1000 horas	166,0	35,9	119,1	163,8	50,5
PP/FCo/Hos	Estado Inicial	166,7	37,3	120,6	165,0	55,7
	Xenon 1000 horas	166,6	35,3	119,3	165,4	41,6
	UVB 1000 horas	165,0	29,7	118,9	163,2	42,9
PP/FCo/Tin/Hos	Estado Inicial	165,1	38,3	120,3	163,5	51,4
	Xenon 1000 horas	167,2	30,7	118,5	166,0	38,2
	UVB 1000 horas	166,2	35,0	119,7	163,8	47,0
PP/FCo/PPMAH	Estado Inicial	166,2	44,5	120,9	164,6	57,8
	Xenon 1000 horas	166,2	34,0	120,9	163,8	48,0
	UVB 1000 horas	166,2	37,6	120,6	163,3	51,6
PP/FCo/PPMAH/Tin	Estado Inicial	164,1	43,5	119,9	164,1	54,4
	Xenon 1000 horas	166,2	36,0	120,0	163,9	50,9
	UVB 1000 horas	166,2	40,6	119,4	164,6	50,2
PP/FCo/PPMAH/Hos	Estado Inicial	166,1	41,5	120,7	164,2	57,0
	Xenon 1000 horas	166,4	35,4	120,7	164,2	48,2
	UVB 1000 horas	166,2	33,9	120,8	164,0	45,4
PP/FCo/PPMAH/Tin/Hos	Estado Inicial	166,3	42,8	119,8	164,8	60,4
	Xenon 1000 horas	166,6	34,8	119,2	164,8	47,8
	UVB 1000 horas	165,6	35,2	120,3	163,4	46,0

%C = Cristalinidade

De modo geral, após intemperismo artificial em lâmpada de xenônio e UVB as formulações demonstram diminuição na cristalinidade e na temperatura de fusão, tanto no primeiro aquecimento quanto no segundo. Esta tendência é branda e as diferenças são pequenas. Menores temperaturas de fusão normalmente refletem uma menor perfeição dos cristais, que pode ter sido causada pela degradação. A temperatura de cristalização (T_c) (°C) não teve

alteração significativa entre as diferentes formulações e entre as diferentes condições de intemperismo acelerado.

Comparando a estabilidade do PP com as formulações que contém fibras de coco (Figura 44), podemos concluir que a presença de fibras lignocelulósicas concede maior estabilidade ao compósito, isto pode ser devido a presença de anti-oxidantes naturais, como a lignina. Além do mais, a superfície mais escura e a camada de fibras na superfície pode também agir como uma camada protetiva que previne a penetração da irradiação UV de degradar a massa [23]. Os compósitos compatibilizados e não-compatibilizados demonstram estabilidades similares.

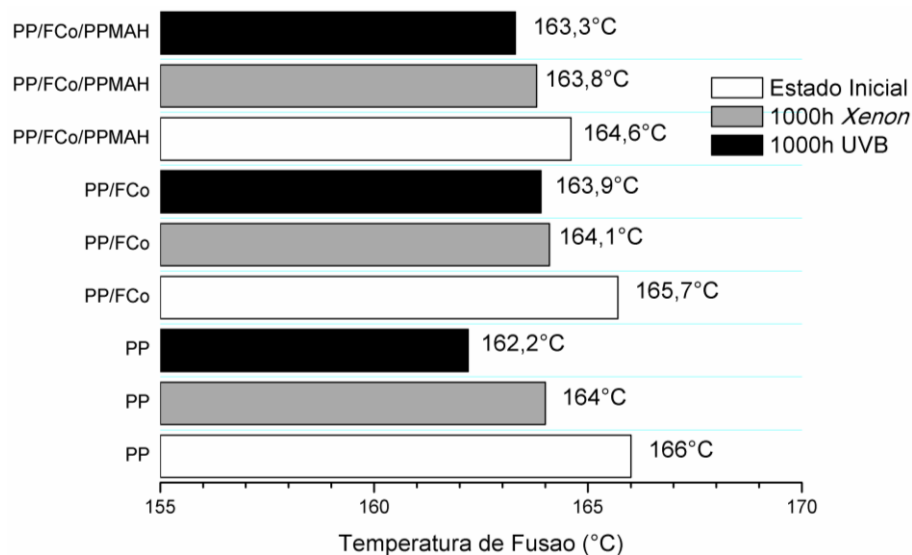


Figura 44 Temperatura de Fusão (°C) (na segunda curva de aquecimento) das formulações PP, PP+FCo e PP+FCo+PPMAH após 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.

Em relação ao efeito do sistema de aditivação nas formulações de PP frente ao intemperismo artificial, através da Figura 45 podemos verificar que de fato o Tinuvin® não é suficiente para proteger a formulação frente a 1000 horas de intemperismo UVB, demonstrando uma redução mais acentuada na

temperatura de fusão, corroborando com os resultados verificados no ensaio de tração.

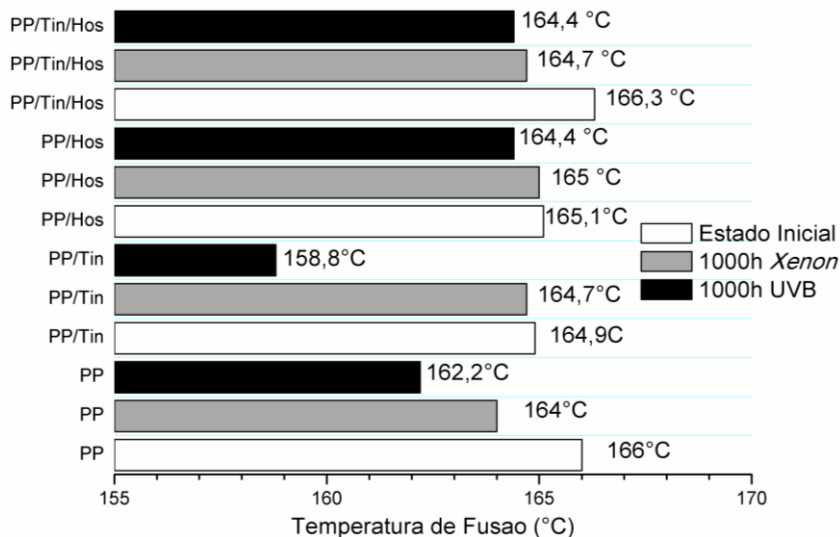


Figura 45 Temperatura de Fusão (°C) (na segunda curva de aquecimento) das formulações PP, PP+Tin, PP+Hos e PP+Tin+Hos após 1000 horas de intemperismo arco xenônio e UVB.

Através dos resultados da Tabela 15 e da Figura 45, podemos confirmar mais uma vez que os sistemas de aditivação composto por Hostavin® e Hostavin®+Tinuvin® demonstram-se como os melhores na estabilidade da temperatura de fusão frente ao intemperismo acelerado. Ambos os sistemas demonstram estabilidades similares.

7 CONCLUSÕES

A utilização de agentes compatibilizantes em compósitos de PP e fibras de coco é imprescindível para a geração de adesão entre as fases dos compósitos e aumento de suas resistências à tração. Na ausência deste aditivo, as fibras naturais atuam como concentradores de tensão, reduzindo a resistência à tração do compósito em relação ao PP puro. A compatibilização de compósitos de PP permite aumentar aproximadamente em 20% os valores de resistência à tração em relação ao PP puro e 30% em relação a compósitos de PP não compatibilizados, em formulações sem aditivos de proteção.

A inclusão de aditivos fotoestabilizantes, tipo HALS, pode comprometer as propriedades mecânicas de compósitos de PP/FCo, compatibilizados com polipropileno enxertado com anidrido maleico, PPMAH, gerando compósitos com resistências inferiores àsquelas obtidas sem a incorporação de tais aditivos. O mesmo comportamento não é observado quando os compósitos PP/FCo não são compatibilizados. As análises das propriedades mecânicas e morfológicas, obtidas por MEV, indicam a redução de adesão das fibras com a matriz quando o aditivo tipo HALS é incorporado na formulação. A presença da amina estericamente impedida em conjunto com o PPMAH, agente compatibilizante que contem grupos anidridos e/ou ácidos, podem reduzir a eficiência do último por inativação de parte dos seus grupos, que deveriam estabelecer reações e/ou interações com as hidroxilas das fibras.

A adição de absorvedores de UV, tipo hidroxibenzofenona, no entanto, não interfere na adesão de compósitos de PP/FCo, compatibilizados ou não compatibilizados com PPMAH, mantendo as propriedades mecânicas nos mesmos níveis que em sua ausência.

A escolha de aditivos em sistemas multifásicos deve, portanto, levar em consideração outros possíveis constituintes do sistema com o objetivo de manter suas ações.

O intemperismo *UVB* resultou em desbotamento (*fading*) significativo de cor, ao contrário do intemperismo arco xenônio que não resultou alteração

significativa. A análise através da microscopia eletrônica de varredura após 1000 horas de UVB revelou deterioração da superfície do polímero em todas as formulações estudadas. As formulações com sistema de aditivação baseado em Tinuvin® + Hostavin® foram as menos deterioradas.

Ao analisarmos os resultados provenientes do ensaio de tração pós-intemperismo, é possível verificar que o efeito constatado de reação/interação entre o HALS e o agente compatibilizante se mantêm após 1000 horas de intemperismo UVB e arco xenônio, evidenciando redução da eficiência do agente compatibilizante. Porém, evidências da diminuição da eficiência do Tinuvin®, como redução na retenção das propriedades após intemperismo acelerado não foi possível averiguar, assim como os resultados de cor, na qual não foram conclusivos para evidenciar indícios de redução da eficiência do Tinuvin®.

Em relação a eficiência dos sistemas de estabilização, os resultados de tração e DSC corroboram que a adição de Tinuvin® no PP puro é suficiente para proteger a formulação frente a 500 e 1000 horas de exposição ao intemperismo arco xenônio e 500 horas de intemperismo UVB, mas não frente a 1000 horas de exposição à radiação UVB. Através das micrografias eletrônicas e DSC, corrobora-se com os resultados do ensaio de tração, no qual confirma o sistema de aditivação composto por (Tinuvin®+ Hostavin®) como o modo mais eficaz de proteger os compósitos frente ao intemperismo artificial.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudo da influência da interação entre o agente compatibilizante com base em polipropileno enxertado com anidrido maleico com outros tipos de aminas estericamente impedidas, por exemplo, que não sejam blendas.

Estudo do intemperismo em arco xenônio e/ou ultravioleta B com 2000 horas de exposição, para verificar se a ineficiência do HALS pôde ser verificada com tempos maiores de exposição ao intemperismo.

Repetição dos testes de FTIR preparando novas formulações no reômetro de torque com porcentagens maiores dos aditivos, visando evidenciar os picos de absorção de maneira mais clara e conclusiva.

Verificar a influência da interação entre os aditivos e do intemperismo na resistência ao impacto do compósito.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]BODÍRLAU, R.; TEACA, C.A.; SPIRIDON, I.; **Preparation and Characterization of Composites Comprising Modified Hardwood and Wood Polymers/Poly(vinyl chloride)**. BioResources 4(4), 1285-1304, 2009.
- [2]BUTYLINA, S.; HYVARINEN, M.; KARKI, T.; **Accelerated Weathering of wood-polypropylene composites containing minerals**. Composites: Part A 43 (2012) 2087-2094.
- [3]LEI, Y., WU, Q., YAO,F.; XU, Y.; **Preparation and Properties of recycled HDPE/natural fiber composites**. Composites: Part A 38 (2007) 1664-1674.
- [4] DUARTE, D., IMAI, E.M., MEGUMI, P.; **Fibras Naturais e sua aplicação na arquitetura**.Disponível em:
<http://www.usp.br/fau/cursos/graduacao/arg_urbanismo/disciplinas/aut0221/Trabalhos_Finais_2009/Fibras_Naturais.pdf> Acesso dia 21/02/2015
- [5]CANEVAROLO JR., S.V.; **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora, 2002.
- [6]THOMPSON, C. **Avaliação da Contração e do Coeficiente de Expansão Térmico Linear em Compómeros Heterofásicos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [7]CALLISTER, JR., W.D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC, Quinta edição.
- [8]PEREIRA, P.H.F., ROSA, M.F., CIOFFI, M.O.H., BENINI, K.C.C.C., MILANESE, A.C., VOORWALD, H.J.C., MULINARI, D.R.; **Vegetal Fibers in polymeric composites: a review**. Polímeros, 25(1), 9-22, 2015.
- [9]SILVA, R., HARAGUCHI, S.K., MUNIZ, E.C., & RUBIRA,A.F **Aplicações de Fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, 32(3), 661-671, 2009
- [10]PIETAK,A., KORTE, S., TAN,E., DOWNARD,A., & STAIGER, M.P.; **Atomic Force Microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres**. Applied Surface Science, 253(7), 3627-3635, 2007.
- [11] PASSOS, P. R. A. **Destinação Sustentável de Cascas de Coco Verde: Obtenção de Telhas e Chapas de Partículas**. Rio de Janeiro, 2005. 166 f.

Tese (Doutorado em ciências em planejamento estratégico) – Programa de pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[12]MORANDIM-GIANNETTI, A.A., AGNELLI, J.A.M., LANÇAS, B.Z.; MAGNABOSCO, R., CASARIN, S.A., BETTINI, S.H.P.; **Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties**. 2011.

[13]ESPERT, A., CAMACHO, W., KARLSON, S. **Thermal and Thermomechanical Properties of Biocomposites Made from Modified Recycled Cellulose and Recycled Polypropylene**. Department of Polymer Technology, Royal Institute of Technology, SE-10044 Stockholm, Sweden, 2002.

[14]CLÍMACO, A.R., BECKER, D., BALZER, P.S.; **Compósitos de polipropileno e fibra de bananeira: estudo da influência do tratamento alcalino das fibras de bananeira nas propriedades do compósito**. Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

[15]ANTUNES, M.C.; **Durabilidade Mecânica de Compósitos de Polipropileno com Reforço Híbrido de Fibra de Coco e Talco**. Teste de Mestrado, São Carlos, 2012.

[15]PASSOS, P.R.A.; **“DESTINAÇÃO SUSTENTÁVEL DE CASCAS DE COCO (Cocos nucifera) VERDE:OBTENÇÃO DE TELHAS E CHAPAS DE PARTÍCULAS”**.Tese de doutorado, Rio de Janeiro, 2005.

[16]Van DAM J.E.G.;VAN DEN OEVER M.J.A.; KEUSERS E.R.P.; VAN DER PUTTEN, J.C.; ANAYRON C.; JOSOL F.; PERALTA A. **Process for production of high density/high performance binderless board from whole coconut husk. Part II: Coconut husk morphology, composition and properties**. *Industrial Crops and Products*, in press.

[17]INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE: Levantamento sistemático da produção agrícola - LSPA. Rio de Janeiro: v.27 n.11 p.1-86.Nov.2014.

- [18] SENHORAS, E. M. **Oportunidades da Cadeia Agroindustrial do Coco Verde: do coco verde nada se perde, tudo se desfruta.** Revista Urutágua, Maringá, n.5, 2004.
- [19] SOUSA, J.A., HAGE JR., E.; **COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS.** Tecnologia de Plásticos - Módulo 7. Nucleo de Excelência em Reologia e Processamento de Polímeros, 2012.
- [20] CHAWLA, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering.** 2nd ed. N.Y.:Springer-Verlag, 1998.
- [21] PUKÁNZKY, B.. **European Polymer Journal**, n. 41, p. 645 – 662, 2005.
- [22] CLÍMACO, A.R., BECKER, D., BALZER, P.S.; **Compósitos de polipropileno e fibra de bananeira: estudo da influência do tratamento alcalino das fibras de bananeira nas propriedades do compósito.** Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.
- [23] ABU-SHARKH B.F., HAMID, H. **Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis.** *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 967-973, 2003.
- [24] BETTINI, S.H.P.; BICUDO, A.B.L.C.; AUGUSTO, I.S, ANTUNES, L.A., MORASSI, P.L., CONDOTTA, R., BONSE, B.C.; **Investigation on the Use of Coir Fiber as Alternative Reinforcement in Polypropylene** – Wiley InterScience, June 2010 www.interscience.wiley.com
- [25] BONSE, B.C., MAMEDE, M.C.S., da COSTA, R.A., BETTINI, S.H.P. **Effect of Compatibilizer and Bamboo Fiber Content on the Mechanical Properties of PP-G-MA Compatibilized Polypropylene/Bamboo Fiber Composites.** Proceedings of the Polymer Society 26th Annual Meeting ~ PPS-26~July 4-8, 2010 Banff (Canada)
- [26] ISLAM, M.N.; RAHMAN, M.R.; HAQUE, M.M.; HUQUE, M.M. **Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, p. 192-198, 2010.

[27] PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão online, 2008, Chemkeys

[28] SAIN, M.; MUASHER, M. **The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites**. *Polymer Degradation and Stability*, 2005.

[29] BASF. Dispersion & Pigments - Light Stabilizers. Disponível em: <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_556325>. Acesso em 16 de agosto de 2016.

[30] HYVÄRINEN, M., Väntsi, O, Butylina, S, Kärk, T.; **Ultraviolet Light Protection of Wood-Plastic Composites. A Review of the Current Situation**, 2013.

[31] STARK, N.M, MATUANA, L.M. **Influence of photostabilizers on wood flour - HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray**. *PolymDegrad Stab*. 2006 Dec; 91 (12):3048-56.

[32] BUTYLINA S, HYVÄRINEN M, KÄRKI T. **Accelerated weathering of wood-polypropylene composites containing minerals**. *Compos Part ApplSci Manuf*. 2012 Nov;43(11):2087-94.

[33] BUTYLINA S, HYVÄRINEN M, KÄRKI T. **A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering**. *PolymDegrad Stab*. 2012 Mar;97(3):337-45.

[34] AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **G154**. 2012

[35] SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **2527**. 2004

[36] CONSELHO REGIAL DE QUÍMICA – IV REGIÃO (SP) – **Cor e Colorimetria**. [Projeção visual] [2009].

Acessível em http://www.crq4.org.br/sms/files/file/apostila_cor_site.pdf

[37] BETTINI S.H.P., BONSE B.C, MELO E.A, MUÑOZ P.A.R. **Effect of sawdust surface treatment and compatibilizer addition on mechanical behavior, morphology, and moisture uptake of polypropylene/sawdust composites**. *PolymEng Sci*. 2010 May;50(5):978-85.

- [38]KEENER T., STUART R., BROWN T. **Maleated coupling agents for natural fibre composites**. Compos Part ApplSci Manuf. 2004 Mar;35(3):357–62.
- [39]ANTUNES M.C, MORAES D.V.O, MAGNABOSCO R., Bonse B.C, Bettini SHP. **Fatigue life of coir fiber reinforced PP composites: Effect of compatibilizer and coir fiber contents**. PolymEng Sci. 2013;n/a – n/a.
- [40]PRACELLA M., HAQUE M., ALVAREZ, V. **Functionalization, compatibilization and properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers**. Polymers 2010, 2, 554-574; doi: 10.3390/polym2040554.
- [41]NDIAYE D., MATUANA L.M., MORLAT-THERIAS, S., VIDAL, L., TIDJANI, A, GARDETTE, J. **Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/wood-flour composites**. J ApplPolym Sci [0021-8995] Ndyaye, Diee yr: 2011 vol:119 iss:6 p. 3321-3328
- [42]JOSEPH, P.V., JOSEPH, K., THOMAS, S., PILLAI, C.K.S., PRASAD, V.S., GROENINCKX, G., SARKISSOVA, M. **The Thermal and Crystallisations Studies of Short Sisal Fibre Reinforced Polyprylene Composites**. Composites: Part A 34 (2003) 253-266.
- [43]JOSEPH, P.V., JOSEPH, K., THOMAS, S., PILLAI, C.K.S., PRASAD, V.S., GROENINCKX, G., SARKISSOVA, M. **The Thermal and Crystallisations Studies of Short Sisal Fibre Reinforced Polyprylene Composites**. Composites: Part A 34 (2003) 253-266.
- [44]BETTINI, S.H.P., AGNELLI J.A.M., **Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing. I. Effect of Maleic Anhydride and Peroxide Concentrations on the Reaction**. J ApplPolym Sci. 1999;74:247–55.