

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS COM MANTAS ALEATÓRIAS
DE FIBRAS VEGETAIS DE SISAL E DE COCO**

Andressa Bella Darros

Sorocaba/SP
Março de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS COM MANTAS ALEATÓRIAS
DE FIBRAS VEGETAIS DE SISAL E DE COCO**

Andressa Bella Darros

Dissertação de mestrado do Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
como requisito à obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Agência Financiadora: CAPES

Sorocaba-SP
Março de 2013

Darros, Andressa Bella
D225c Compósitos de matrizes poliméricas com mantas aleatórias de fibras vegetais de sisal e de coco / Andressa Bella Darros. -- Sorocaba, 2013.
133 f. : il. (color.) ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2013
Orientador: Jane Maria Faulstich de Paiva
Banca examinadora: Sandro Donnini Mancini, Vagner Roberto Botaro
Bibliografia

1. Materiais compósitos. 2. Polímeros. 3. Fibras. I. Título. II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.197

Dedico este trabalho

Aos meus pais por me amarem incondicionalmente e me apoiarem nas minhas decisões.

VITAE DO CANDIDATO

Licenciatura e Bacharel em Química e Bacharel em Química Tecnológica pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC – Florianópolis (2010).

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANDRESSA BELLA DARROS

**“COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS COM MANTAS ALEATÓRIAS
DE FIBRAS VEGETAIS DE SISAL E DE COCO”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 15 de março de 2013.

Orientador(a)



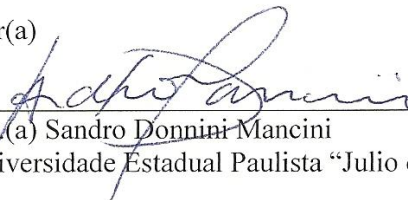
Prof (a). Dr.(a) Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Vagner Roberto Botaro
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Sandro Donnini Mancini
Unesp - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba



Agradecimentos

A Deus por permitir mais uma vitória na minha vida.

Aos meus familiares por todo amor e carinho, principalmente, a minha avó, meus pais (Manoela e Ivo Junior), irmãos (Heloiza e Ivo Neto) e ao meu sobrinho Gabriel, o maior presente que Deus nos deu nos últimos 8 meses.

A minha amiga Hérica, que apesar da distância, está sempre comigo, nas horas boas e ruins, amiga para toda a vida!

A todos os meus colegas do mestrado, em especial as minhas amigas: Natália, Ariane e Patrícia. Vocês são muito importantes na minha vida. Foram tantas emoções que passamos juntas e que só fez aumentar a nossa amizade, jamais esquecerei vocês, AMIGAS!

A Miriam e a Silvia, pessoas que me ajudaram a lidar com a minha parte emocional e a me manter focada ao meu objetivo.

A minha orientadora Jane, por todo o aprendizado nestes dois anos de mestrado. Obrigada!

Aos membros da banca, Prof^o Vagner Botaro e Prof^o Sandro Mancini, por aceitarem fazer parte da minha banca.

Aos técnicos da UFSCar que me ajudaram muito no meu trabalho, em especial ao Lúcio, Isis, Lucas e Flávio.

A Capes e FAPESP pelo apoio financeiro.

“Saber não é o bastante, é preciso aplicar. Querer não é o bastante, é preciso fazer”.
Albert Einstein

RESUMO

DARROS, A. B. **Compósitos de matrizes poliméricas com mantas aleatórias de fibras vegetais de sisal e de coco**. 2013. 120 f. (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

A busca por novos materiais visando amenizar os problemas ambientais têm incentivado a utilização de matérias-primas de origem natural em substituição, pelo menos parcial, às sinteticamente produzidas. As fibras vegetais podem ser utilizadas para incorporação em compósitos de matrizes poliméricas, por serem de fontes renováveis, biodegradáveis e não tóxicas. Entretanto, geralmente, as fibras vegetais apresentam propriedades mecânicas e térmicas inferiores devido aos componentes presentes na fibra (celulose, hemicelulose e lignina), quando comparadas às fibras de alto desempenho, como fibras de vidro e de carbono. Em geral, as matrizes poliméricas podem ser de três tipos; termorrígida, termoplástica e termoplástica biodegradável. Neste trabalho, matrizes poliméricas e compósitos de matrizes poliméricas foram obtidos com a utilização de mantas aleatórias de fibras de coco e de fibras de sisal através da moldagem por compressão em prensa hidráulica. Assim, este trabalho envolveu um estudo comparativo dos compósitos moldados com suas respectivas matrizes poliméricas (resina epóxi, polipropileno (PP), e polihidroxibutirato (PHB)). Foram realizados alguns tipos de análises térmicas e ensaios mecânicos para todos os materiais moldados. As técnicas utilizadas foram a calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) no modo de flexão, e ensaios mecânicos de flexão e de tração antes e pós-condicionamento em câmara de climatização, com temperatura e umidade. Os resultados dos ensaios mecânicos de flexão à temperatura ambiente dos compósitos de resina epóxi e do PHB obtiveram valores similares nas resistências dos materiais quando comparados às respectivas matrizes poliméricas, sem fibras vegetais. O compósito de PP/Fibras de sisal apresentou uma resistência mais elevada quando comparado ao PP sem fibras, relacionado a uma boa interação fibra-matriz. Os ensaios de flexão e de tração de corpos-de-prova após o condicionamento em câmara de climatização apresentaram decréscimos nas resistências de todos os materiais, sendo mais acentuados para os compósitos devido a elevada absorção de umidade das fibras vegetais. Os resultados de DMTA antes do condicionamento apresentaram aumento no E' dos compósitos de resina epóxi em comparação com a resina epóxi sem fibras, devido às fibras limitarem a movimentação das cadeias moleculares localizadas na região interfacial. Em relação ao PP, o compósito PP/fibras de sisal apresentou um E' mais elevado. O PHB sem fibras apresentou um módulo maior que os compósitos contendo mantas de fibras de coco e de fibras de sisal. As análises de DMTA realizadas nos materiais pós-condicionamento apresentaram decréscimos nos módulos, devido ao enfraquecimento das interações fibra-matriz.

Palavras-chave: compósitos, polímeros, fibras vegetais, análises, ensaios mecânicos.

ABSTRACT

Darros, A. B. **POLYMERIC MATRICES COMPOSITES WITH VEGETABLE FIBERS RANDOM MAT OF SISAL AND COCONUT**. 2013. 120p. (Master of Materials Science) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

The search for new materials in order to alleviate the environmental problems have encouraged the use of raw materials of natural origin to replace, at least partially, to synthetically produced. Vegetable fibers may be used for incorporation into composites of polymer matrices, being renewable, biodegradable and non-toxic. However, generally vegetable fibers exhibit lower mechanical and thermal properties due to the components present in the fiber (cellulose, hemicellulose and lignin) when compared with high performance fibers such as glass fibers and carbon. In general, polymeric matrices can be of three types; thermoset, thermoplastic and thermoplastic biodegradable. In this paper, polymeric matrices and composites of polymer matrices were obtained with the use of random webs of coconut fibers and sisal fibers by compression molding in a hydraulic press. This study involved a comparative study of composites molded polymer matrices with their epoxy resin, polypropylene (PP), and polyhydroxybutyrate (PHB) without fiber. Were performed some types of thermal and mechanical tests for all molded materials. The techniques used were differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) in bending mode, and mechanical tests of flexural and tensile before and after conditioning in air chamber, with temperature and humidity. The results of flexural tests to room temperature for composites of epoxy resin and PHB values were similar in the resistance of materials when compared to the respective polymer matrix without fibers. The composite of PP / sisal fibers showed a higher resistance when compared to PP without fiber, related to good fiber-matrix interaction. Flexural and tensile tests of specimens after the conditioning chamber for acclimatization showed decreases in resistance of all materials, being more pronounced for composites due to high moisture absorption of natural fibers. The results of DMTA before conditioning showed an increase in E' of the composites of epoxy resin as compared to the epoxy resin without fibers, because the fibers restrict the movement of the molecular chains located at the interfacial region. Relative to PP, composite PP / sisal fibers had an E' greater. The PHB without fibers showed a modulus greater than the composites containing coconut fiber and sisal fibers. DMTA analyzes performed on materials post conditioning decreased in modules, due to weakening of the fiber-matrix interactions.

Keywords: composites, polymers, natural fibers, analysis, mechanical tests.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| RESUMO | viii |
| ABSTRACT | ix |
| SUMÁRIO | x |
| LISTA DE TABELAS | xii |
| LISTA DE FIGURAS | xiv |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | xix |
| 1. INTRODUÇÃO | 20 |
| 1.1. OBJETIVOS | 22 |
| 1.1.1. Objetivo Geral | 22 |
| 1.1.2. Objetivos Específicos | 22 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 23 |
| 2.1. Compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais | 23 |
| 2.2. Reforço - Fibras vegetais | 24 |
| 2.2.1. Fibras Lignocelulósicas | 25 |
| 2.2.1.1. Fibras de Sisal | 27 |
| 2.2.1.2. Fibras de Coco | 27 |
| 2.3. Matrizes poliméricas | 29 |
| 2.3.1. Resina Epóxi | 30 |
| 2.3.2. Polihidroxibutirato (PHB) | 32 |
| 2.3.3. Polipropileno (PP) | 34 |
| 2.4. Adesão na interface matriz/ fibra | 35 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 37 |
| 3.1. Matrizes poliméricas e fibras vegetais | 37 |
| 3.2. Moldagem por compressão em prensa hidráulica | 38 |
| 3.2.1. Moldagem da Resina Epóxi e compósitos | 39 |
| 3.2.2. Moldagem do Polipropileno (PP) e compósitos | 40 |
| 3.2.3. Moldagem do Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos | 40 |
| 3.3. Análises Térmicas e Mecânicas | 41 |
| 3.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 41 |
| 3.3.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) | 42 |
| 3.3.3. Termogravimetria (TGA) | 43 |
| 3.3.4. Ensaio de Flexão | 44 |
| 3.3.5. Ensaio de Tração | 45 |
| 3.3.6. Ensaio de Condicionamento ou Climatização em Câmara Úmida | 46 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1. Análises Térmicas e Mecânicas | 47 |
| 4.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial | 47 |
| 4.1.1.1. Resina Epóxi e compósitos | 48 |
| 4.1.1.2. Polipropileno (PP) e compósitos | 52 |
| 4.1.1.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos | 56 |
| 4.1.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) | 60 |
| 4.1.2.1. Resina Epóxi e compósitos | 61 |
| 4.1.2.2. Polipropileno (PP) e compósitos | 72 |
| 4.1.2.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos | 77 |
| 4.1.3. Termogravimetria (TG) | 81 |
| 4.1.3.1. Resina Epóxi e compósitos | 84 |
| 4.1.3.2. Polipropileno (PP) e compósitos | 87 |
| 4.1.3.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos | 91 |
| 4.1.4. Ensaio de Condicionamento e Climatização | 95 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.1.4.1. | Resina Epóxi e compósitos | 95 |
| 4.1.4.2. | Polipropileno (PP) e compósitos | 98 |
| 4.1.4.3. | Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos | 100 |
| 4.1.5. | Ensaio de Flexão | 102 |
| 4.1.5.1. | Resina epóxi e compósitos | 102 |
| 4.1.5.2. | Polipropileno (PP) e compósitos | 107 |
| 4.1.5.3. | Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos | 110 |
| 4.1.6. | Ensaio de Tração..... | 114 |
| 4.1.6.1. | Resina epóxi e compósitos | 114 |
| 4.1.6.2. | Polipropileno (PP) e compósitos | 117 |
| 4.1.6.3. | Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos | 120 |
| 5. | CONCLUSÕES | 124 |
| 6. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 126 |
| 7. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 127 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Valores de densidade e propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos. | 24 |
| Tabela 2: Parâmetros de composição e estrutura química de algumas fibras naturais | 25 |
| Tabela 3: Dados das análises de DMA da resina epóxi e dos compósitos com tratamentos térmicos antes e pós-condicionamento..... | 62 |
| Tabela 4: Dados do Módulo de Armazenamento E' (MPa) e Módulo de Perda E'' (MPa) obtidos pela análise de DMTA do PP sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal antes e pós-condicionamento. | 72 |
| Tabela 5: Dados do Módulo de Armazenamento E' (MPa) e Módulo de Perda E'' (MPa) obtidos a 30°C pela análise de DMTA do PHB sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal antes e pós-condicionamento. | 77 |
| Tabela 6: Valores de temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura do pico (Tpico) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II e III das fibras de coco e das fibras de sisal. | 82 |
| Tabela 7: Valores de temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura do pico (Tpico) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I e II da resina epóxi e dos compósitos com tratamentos térmicos antes e pós-condicionamento..... | 84 |
| Tabela 8: Valores de temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura do pico (Tpico) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I e II do PP e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal. | 89 |
| Tabela 9: Valores de temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura do pico (Tpico) e a porcentagem de perda de massa dos eventos do PHB e dos compósitos reforçados com mantas de fibras de coco e fibras de sisal pós-condicionamento. | 93 |
| Tabela 10: Teor de umidade dos corpos de prova de flexão e de tração da resina epóxi sem reforço e dos compósitos com mantas de fibras de sisal e fibras de coco a temperatura ambiente, e pós-condicionamento em câmara úmida..... | 96 |
| Tabela 11: Teor de umidade dos corpos de prova de flexão e de tração do PP/10% PP-g-AM sem reforço e dos compósitos com mantas de fibras de sisal e fibras de coco pós-condicionamento em câmara úmida. | 98 |
| Tabela 12: Teor de umidade dos corpos de prova de flexão e de tração do PHB sem reforço e dos compósitos com mantas de fibras de sisal e mantas de fibras de coco pós-condicionamento em câmara úmida. | 100 |
| Tabela 13: Dados médios de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (GPa) dos ensaios de flexão dos materiais ensaiados. | 102 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 14: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de flexão do PP sem fibras e dos compósitos contendo fibras de coco e fibras de sisal. | 107 |
| Tabela 15: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de flexão do PHB sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal..... | 111 |
| Tabela 16: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de tração da resina epóxi sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal..... | 114 |
| Tabela 17: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de tração do PP sem fibras e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal..... | 118 |
| Tabela 18: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de tração do PHB sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal..... | 121 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Unidade repetitiva da celulose: a celobiose..... | 26 |
| Figura 2: Seção de corte do coco maduro..... | 28 |
| Figura 3: Estrutura química de uma resina epóxi DGEBA. | 30 |
| Figura 4: Reação entre os grupos epóxi iniciada pela amina terciária. | 31 |
| Figura 5: Reação de cura da amina primária em (A) e da amina secundária em (B) com o grupo epóxi..... | 31 |
| Figura 6: Representação da estrutura tridimensional após cura com amina primária. . | 31 |
| Figura 7: Fórmula estrutural do PHB. | 32 |
| Figura 8: Reação de polimerização por adição do polipropileno..... | 35 |
| Figura 9: Mantas aleatórias de fibras de sisal (à esquerda) e de fibras de coco (à direita)..... | 38 |
| Figura 10: (A) Prensa hidráulica e (B) molde com a placa moldada utilizados na Moldagem por Compressão. | 39 |
| Figura 11: Imagens do Equipamento de DSC utilizado (A) Vista geral do equipamento do DSC e (B) Vista do forno do módulo de DSC. | 41 |
| Figura 12: (A) Imagem do equipamento de DMTA utilizado e (B) Dispositivo metálico 3-point bending, no modo de flexão..... | 42 |
| Figura 13: Fotografia de algumas amostras utilizadas na análise de DMTA. Em (A) tem-se os corpos de prova dos compósitos de resina epóxi com fibras de sisal, com fibras de coco e a resina epóxi sem reforço. Em (B) os corpos de prova dos compósitos de PHB com fibras de sisal, o PHB sem reforço e o PHB com fibras de coco e em (C) os corpos de prova de PP com fibras de coco, o PP sem reforço e o PP com fibras de sisal..... | 43 |
| Figura 14: Fotografia da máquina universal de ensaios mecânicos, marca EMIC, contendo o dispositivo de ensaio de flexão (A). Alguns corpos de prova utilizados para o ensaio de flexão. Corpos de prova do PP/Fibras de Coco (B) e PHB/Fibras de Coco (C)..... | 44 |
| Figura 15: Fotografia da máquina universal de ensaios mecânicos, marca EMIC, contendo o dispositivo de ensaio de tração (A). Alguns corpos de prova utilizados para o ensaio de tração. Corpos de prova da Epóxi/Fibras de Sisal em (B) e PHB/Fibras de Sisal em (C). | 45 |
| Figura 16: Fotografia da câmara úmida utilizada..... | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 17: Curvas de DSC das fibras de coco e fibras de sisal. | 48 |
| Figura 18: Curva de DSC da resina epóxi até aproximadamente 130°C. | 49 |
| Figura 19: Curva de DSC da resina epóxi até aproximadamente 340°C. | 50 |
| Figura 20: Curvas de DSC dos compósitos de resina epóxi com fibras de coco e com fibras de sisal, até aproximadamente 350°C. | 51 |
| Figura 21: Curvas de DSC dos compósitos de resina epóxi com fibras de coco e com fibras de sisal, até aproximadamente 130 °C. | 51 |
| Figura 22: Curva de DSC do Polipropileno (PP) e do PP-g-AM antes do processamento..... | 52 |
| Figura 23: Curvas de DSC do PP/ 10% PP-g-AM pós-moldagem e dos compósitos de PP/Fibras de Coco e PP/Fibras de Sisal. | 54 |
| Figura 24: Curvas de DSC até 500°C do PP/10% PP-g-AM pós-moldagem e dos compósitos de PP/Fibras de Coco e PP/Fibras de Sisal. | 55 |
| Figura 25: Curva de DSC do polihidroxibutirato (PHB) antes do processamento. | 56 |
| Figura 26: Curva de DSC do PHB até 400°C antes do processamento..... | 58 |
| Figura 27: Curvas de DSC do PHB pós-moldagem e dos compósitos de PHB/Fibras de Coco e PHB/Fibras de Sisal. | 59 |
| Figura 28: Curvas de DSC até 325°C do PHB pós-moldagem e dos compósitos de PHB/Fibras de Coco e PHB/Fibras de Sisal. | 60 |
| Figura 29: Curvas do Módulo de Armazenamento (E') da Resina Epóxi (A), Epóxi/Fibras de Coco (B) e Epóxi/Fibras de Sisal (C) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora e a 90°C por 2 horas antes e pós-condicionamento. | 64 |
| Figura 30: Curvas do Módulo de Perda (E'') da Resina Epóxi (A), Epóxi/Fibras de Coco (B) e Epóxi/Fibras de Sisal (C) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora e a 90°C por 2 horas antes e pós-condicionamento. | 66 |
| Figura 31: Curvas do Tan Delta da Resina Epóxi (a), Epóxi/Fibras de Coco (b) e Epóxi/Fibras de Sisal (c) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora e a 90°C por 2 horas antes e pós-condicionamento. | 67 |
| Figura 32: Comparação das curvas de DMA da Resina Epóxi e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento (E') (A), Módulo de Perda (E'') (B) e do Tan Delta (C) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora sem condicionamento em câmara úmida. | 69 |
| Figura 33: Comparação das curvas de DMA da Resina Epóxi e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento E' (A), Módulo de Perda E'' (B) e do Tan | |

| | |
|---|----|
| Delta (C) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora pós-condicionamento em câmara úmida. | 71 |
| Figura 34: Comparação das curvas de DMA do PP e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento (E') (A), Módulo de Perda (E'') (B) e do Tan Delta (C) no modo de flexão utilizando o dispositivo 3-point bending, sem condicionamento em câmara úmida. | 75 |
| Figura 35: Comparação das curvas de DMA do PP e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento (E') (A), Módulo de Perda (E'') (B) e do Tan Delta (C) no modo de flexão utilizando o dispositivo 3-point bending, pós-condicionamento em câmara úmida. | 76 |
| Figura 36: Comparação das curvas de DMA do PHB e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento (E') (A), Módulo de Perda (E'') (B) e do Tan Delta (C) no modo de flexão utilizando o dispositivo 3-point bending, sem condicionamento em câmara úmida. | 79 |
| Figura 37: Comparação das curvas de DMA do PHB e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento E' (A), Módulo de Perda E'' (B) e do Tan Delta (C) no modo de flexão utilizando o dispositivo 3-point bending, pós-condicionamento em câmara úmida. | 81 |
| Figura 38: Curva de TGA e DTG das fibras de coco (A) e das fibras de sisal (B). Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min..... | 84 |
| Figura 39: Curva de TG (A) e DTG (B) da resina epóxi e dos compósitos reforçados com fibras de coco e sisal. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min..... | 87 |
| Figura 40: Curvas de TG (A) e DTG (B) dos polímeros PP e do PP-g-AM antes do processamento. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min. | 89 |
| Figura 41: Curvas de TG e DTG do PP processado com 10% de PP-g-AM e os compósitos de PP/Fibras de Coco e PP/Fibras de Sisal. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min..... | 91 |
| Figura 42: Curvas de TG e DTG do PHB em pó. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min. | 93 |
| Figura 43: Curvas de TG e DTG do PHB plastificado com 10% de glicerol. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min..... | 93 |
| Figura 44: Curvas de TG (A) e DTG (B) do PHB plastificado com Glicerol e os compósitos de PHB/Fibras de Coco e PHB/Fibras de Sisal. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min..... | 95 |
| Figura 45: Fotografia dos corpos de prova de tração a temperatura ambiente e pós-condicionamento. Em (A) tem-se os corpos de prova da resina epóxi a temperatura | |

ambiente e em (B) da resina epóxi pós-condicionamento. Em (C) os corpos de prova do compósito de epóxi/fibras de coco a temperatura ambiente e em (D) da epóxi/fibras de coco pós-condicionamento. Em (E) os corpos de prova do compósito epóxi/fibras de sisal a temperatura ambiente e em (F) da epóxi/fibras de sisal pós-condicionamento.98

Figura 46: Fotografia dos corpos de prova de tração a temperatura ambiente e pós-condicionamento. Em (A) tem-se os corpos de prova do PP/10% (m/m) PP-g-AM a temperatura ambiente e em (B) do PP/10% (m/m) PP-g-AM pós-condicionamento. Em (C) os corpos de prova do compósito de PP/fibras de coco a temperatura ambiente e em (D) do PP/fibras de coco pós-condicionamento. Em (E) os corpos de prova do compósito de PP/fibras de sisal a temperatura ambiente e em (F) do PP/fibras de sisal pós-condicionamento.100

Figura 47: Fotografia dos corpos de prova de tração a temperatura ambiente e pós-condicionamento. Em (A) tem-se os corpos de prova do PHB a temperatura ambiente e em (B) do PHB pós-condicionamento. Em (C) os corpos de prova do compósito de PHB/fibras de coco a temperatura ambiente e em (D) do PHB/fibras de coco pós-condicionamento. Em (E) os corpos de prova do compósito de PHB/fibras de sisal a temperatura ambiente e em (F) do PHB/fibras de sisal pós-condicionamento.102

Figura 48: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de resina epóxi com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e a resina epóxi sem reforço, ensaiados a temperatura ambiente.104

Figura 49: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de resina epóxi com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e a resina epóxi sem reforço, ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida.105

Figura 50: Fotografia de um corpo de prova de flexão da resina epóxi sem fibras após o ensaio.106

Figura 51: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de PP com manta de fibras de sisal, com manta de fibras de coco e o PP sem fibras ensaiados a temperatura ambiente.109

Figura 52: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de PP com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PP sem reforço ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida.111

Figura 53: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de PHB com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PHB sem reforço ensaiados a temperatura ambiente.113

Figura 54: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de PHB com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PHB sem fibras ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida.114

| | |
|--|-----|
| Figura 55: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de resina epóxi com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e a resina epóxi sem fibras, ensaiadas a temperatura ambiente..... | 116 |
| Figura 56: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de resina epóxi com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e a resina epóxi sem fibras, ensaiadas pós-condicionamento em câmara úmida. | 117 |
| Figura 57: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de PP com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PP sem fibras ensaiados a temperatura ambiente. | 119 |
| Figura 58: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de PP com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PP sem reforço ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida. | 120 |
| Figura 59: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de PHB com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PHB sem fibras ensaiados a temperatura ambiente. | 122 |
| Figura 60: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de PHB com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PHB sem fibras ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida. | 123 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|----------------|--|
| ATBC | Acetil tributil citrato |
| ΔH_0 | Entalpia de fusão por unidade de massa teórica |
| ΔH_m^* | Entalpia de fusão por unidade de massa experimental |
| DGEBA | Diglicidil éter do bisfenol A |
| DMTA | Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>) |
| DOA | Diocetil adipato |
| DOP | Diocetil ftalato |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>) |
| E' | Módulo de Armazenamento |
| E'' | Módulo de Perda |
| PA | Poliadipato |
| PHB | Polihidroxitirato |
| PP | Polipropileno |
| PP-g-AM | Polipropileno graftizado com anidrido maleico |
| TAG | Triacetil glicerol |
| T_c | Temperatura de cristalização |
| T_g | Transição vítrea |
| TG | Termogravimetria (<i>Thermogravimetry Analysis</i>) |
| T_m | Temperatura de fusão |
| W_{ar} | Massa inicial da amostra |
| W_i | Massa da amostra após o condicionamento |
| W_o | Massa da amostra seca em estufa |
| X_c (%) | Grau de cristalinidade |

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos são obtidos pela combinação de dois ou mais constituintes e, portanto, são materiais multifásicos produzidos artificialmente. Os compósitos possuem duas fases, uma é a matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de reforço ou fase dispersa. A maioria dos compósitos é criada visando obter um material com características específicas e propriedades mecânicas e/ou térmicas superiores às dos materiais individuais (CALLISTER, 2008).

A fase matriz pode ser um metal, um polímero ou uma cerâmica. (CALLISTER, 2008). A vantagem dos compósitos poliméricos em relação aos metais ocorre devido a sua elevada resistência à corrosão e a fadiga, além da redução de peso (PAIVA et al., 2006b).

Este trabalho envolveu o uso de três tipos de matrizes poliméricas; um polímero termoplástico convencional, o qual funde por aquecimento e solidifica por resfriamento em um processo reversível (reciclável); um polímero termorrígido, que por aquecimento assume estrutura reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se infusível (não-reciclável) e por último um polímero termoplástico biodegradável, que apresenta potencial para se degradar por meio da ação de microrganismos de ocorrência natural (MANO e MENDES, 1999).

Há alguns anos, devido à grande preocupação com o meio ambiente, os polímeros biodegradáveis apresentaram um maior interesse pelos cientistas, possibilitando a substituição parcial dos materiais sinteticamente produzidos por materiais sustentáveis (CARASCHI et al., 2002).

Os reforços mais empregados em compósitos apresentam-se na forma de fibras contínuas, picadas e na forma de partículas. Estas fibras não possuem utilidade estrutural se não forem aglutinadas por uma matriz. A mais utilizada é a fibra de vidro devido, principalmente, ao seu baixo custo e alta resistência a tração (NETO e PARDINI, 2006).

Entretanto, a busca por novos materiais visando amenizar os impactos ambientais, tem incentivado os cientistas a utilizar matérias primas de origem

natural em substituição aos sinteticamente produzidos. As fibras vegetais vêm sendo utilizadas por serem de fontes renováveis, biodegradáveis, recicláveis e não tóxicas. Além disso, estas possuem baixo custo quando comparadas às fibras de alto desempenho (MOTHÉ e ARAUJO, 2004; ISHIZAKI et al, 2006; SANTOS et al, 2010).

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais encontram aplicações na indústria automobilística, na construção civil e na produção de artefatos em geral (solados de calçados, pentes, utensílios domésticos e outros) (SANTOS et al, 2010).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo comparativo de algumas propriedades térmicas e mecânicas de algumas matrizes poliméricas e seus respectivos compósitos reforçados com mantas aleatórias de fibras de coco e de fibras de sisal moldados por compressão em prensa hidráulica.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Moldar os compósitos por compressão utilizando três tipos de polímeros (dois termoplásticos sendo um biodegradável e outro termorrígido) com dois tipos de mantas aleatórias de fibras vegetais (fibras de coco e fibras de sisal);
- Utilizar, quando necessário, um agente de acoplamento para melhorar a adesão na interface matriz/fibra, nos casos de falta ou falha de adesão entre o polímero e a fibra vegetal;
- Realizar as análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG)/ termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica dinâmica mecânica (DMTA) a fim de determinar as transições térmicas existentes, avaliar a estabilidade e a decomposição térmica dos compósitos e obter informações sobre as propriedades termomecânicas de todos os polímeros e compósitos moldados, respectivamente;
- Executar ensaios mecânicos de flexão e de tração nas amostras dos compósitos poliméricos para avaliar o comportamento tensão-deformação e determinar propriedades mecânicas de resistência.
- Realizar ensaio de climatização em câmara úmida para os corpos de prova de tração, flexão e DMTA a fim de verificar o comportamento dos materiais submetidos à temperatura e umidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais

Para se obter um bom desempenho nas propriedades termomecânicas de um compósito é necessária uma combinação adequada das propriedades da matriz polimérica com o reforço utilizado, sendo que ambos devem manter suas características físicas e químicas quando no compósito, a fim de alcançar melhores propriedades comparadas aos constituintes isolados (PAIVA et al., 2006b).

Materiais compósitos avançados contendo matrizes poliméricas derivadas do petróleo têm uma grande variedade de aplicações devido a sua elevada resistência e módulo específico quando comparados aos materiais convencionais como os metais e suas ligas. Porém, o elevado custo dos compósitos avançados, juntamente com os problemas ambientais decorrentes da sua utilização tem incentivado a busca por matéria prima de origem natural para uma possível substituição, quando não há necessidade de propriedades de altos valores mecânicos (SATYANARAYANA et al., 2009). O desenvolvimento de compósitos com polímeros e diversos tipos de fibras vegetais colabora com a redução da quantidade de matriz a ser utilizada e com o reaproveitamento de resíduos ao se utilizar as fibras que são recursos renováveis disponíveis na natureza (BONELLI et al., 2005) e, em alguns casos, descartados.

Os compósitos formados por matrizes poliméricas e fibras vegetais são materiais de interesse desde a década de 90, quando houve uma maior conscientização quanto ao uso e destino final das fibras sintéticas e resinas derivadas do petróleo. Assim, com a necessidade da preservação do meio ambiente, a fim de minimizar o uso de recursos finitos, a utilização de fibras naturais, polímeros termoplásticos e biodegradáveis tornaram-se alvo na pesquisa científica (KALIA et al., 2009; SATYANARAYANA et al., 2009).

2.2. Reforço - Fibras vegetais

As fibras vegetais são empregadas como reforço em compósitos visando melhorar as propriedades do polímero e reduzir os custos das composições poliméricas e/ou a geração de resíduos. Além disso, estas proporcionam a obtenção de materiais de baixa densidade, menor abrasão e desgaste de equipamentos e moldes durante o processamento. Inclusive, algumas fibras apresentam elevado módulo específico e também possibilitam um aumento na rigidez em comparação com alguns polímeros sem reforço (LEMES et al, 2010; NETO e PARDINI, 2006). Porém, possuem algumas desvantagens como baixas temperaturas de processamento, variações nas propriedades mecânicas, alta sensibilidade a efeitos ambientais e propriedades mecânicas modestas quando comparadas as fibras de alto desempenho (vidro, carbono e aramida) (NETO e PARDINI, 2006).

As propriedades das fibras vegetais irão depender da natureza da fibra, assim como da localidade, idade da planta e do método de extração utilizado (JOSEPH et al., 1999). Na Tabela 1 tem-se uma comparação entre as densidades e as propriedades mecânicas de fibras vegetais e fibras sintéticas.

Tabela 1: Valores de densidade e propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos.

| Fibra | Densidade (g/cm³) | Alongamento (%) | Tensão na ruptura (MPa) | Módulo de Young (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 |
| Rami | - | 3,6-3,8 | 400-938 | 61,4-128,0 |
| Linho | 1,5 | 2,7-3,2 | 345-1035 | 27,6 |
| Sisal | 1,5 | 2,0-2,5 | 511-635 | 9,4-22,0 |
| Curauá | 1,4 | 4,2 | 890-4200 | 50,4 |
| Coco | 1,2 | 3,0 | 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 | 1,4 | 3,3-3,7 | 3000-3150 | 63,0-67,0 |
| Carbono | 1,4 | 1,4-1,8 | 4000 | 230,0-240,0 |

Fonte: Marinelli et al., 2008

2.2.1. Fibras Lignocelulósicas

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e utilizadas “in natura” ou após beneficiamento. Estas se dividem em três tipos de fibras: animal, vegetal e mineral. No Brasil, as principais fibras vegetais com propriedades físicas, químicas e mecânicas interessantes são: sisal, coco, juta, curauá, soja, rami e bagaço de cana de açúcar (MARINELLI et al., 2008).

Os principais componentes das fibras vegetais são a celulose, hemicelulose (polioses) e lignina. A quantidade de celulose em sistemas lignocelulósicos pode variar dependendo da espécie e idade da planta (MOHANTY et al., 2000). Na Tabela 2 têm-se os parâmetros de composição química de algumas fibras naturais.

As fibras lignocelulósicas são hidrofílicas e, por isso, absorvem umidade. O teor de umidade da fibra pode variar entre 8 e 13% (JOSEPH et al., 1999). Isso pode levar a variações dimensionais e também a redução das propriedades mecânicas dos compósitos. A presença de água absorvida pode agravar a degradação térmica do material celulósico (SAHEB e JOG, 1999).

Tabela 2: Parâmetros de composição e estrutura química de algumas fibras naturais

| Tipo de fibra | Celulose % massa | Lignina % massa | Hemicelulose % massa | Teor de umidade % massa |
|---------------|---------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------|
| Juta | 61,0 - 71,5 | 12,0 - 13,0 | 13,6 - 20,4 | 12,6 |
| Linho | 71,0 | 2,2 | 18,6 - 20,6 | 10,0 |
| Cânhamo | 70,2 - 74,4 | 3,7 - 5,7 | 17,9 - 22,4 | 10,8 |
| Rami | 68,6 - 76,2 | 0,6 - 0,7 | 13,1 - 16,7 | 8,0 |
| Kenaf | 31,0 - 39,0 | 15 - 19 | 21,5 | - |
| Sisal | 67,0 - 78,0 | 8,0 - 11,0 | 10,0 - 14,2 | 11,0 |
| Algodão | 82,7 | - | 5,7 | - |
| Coco | 36,0 - 43,0 | 41,0 - 45,0 | 0,15 - 0,25 | 8,0 |

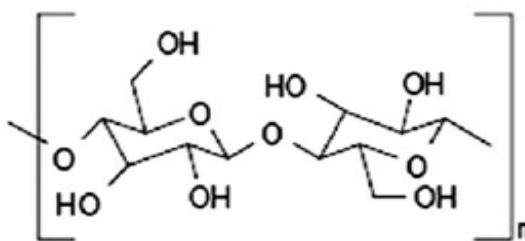
Fonte: MOHANTY et al., 2000

As fibras vegetais também podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas sob uma matriz constituída de lignina e hemicelulose. A função dessa matriz é agir como barreira natural a degradação

microbiana e dar sustentação aos vegetais (SILVA et al., 2009; RONG et al., 2001).

A celulose é constituída por unidades repetitivas da celobiose, composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 1), considerada um polímero natural semi-cristalino. Possui a tendência em formar cristais devido às ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre os grupos hidroxilas. Na parte amorfa, também há ligações de hidrogênio, porém com baixo grau de organização (SILVA et al., 2009; CHERIAN et al., 2011).

Figura 1: Unidade repetitiva da celulose: a celobiose.



Fonte: CHERIAN et al., 2011

A hemicelulose é composta por polissacarídeos, sendo amorfa e hidrofílica. É a maior responsável pela absorção de umidade da fibra, e também, pela sua biodegradação e degradação térmica (SILVA et al., 2009; SAHEB e JOG, 1999). A temperatura de degradação da celulose e da hemicelulose se encontra na faixa de 200 a 370 °C (CAMPOS et al., 2011).

A lignina é uma macromolécula natural que apresenta estrutura tridimensional, altamente ramificada (SILVA et al., 2009; SAHEB e JOG, 1999). A temperatura de degradação da lignina está na faixa de 370 a 500 °C, sendo este um composto mais difícil de ser decomposto (CAMPOS et al., 2011).

Além dos três constituintes principais, são encontrados compostos inorgânicos (sais minerais, óxidos de sílica) e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (SILVA et al., 2009; MOHANTY et al., 2000).

2.2.1.1. Fibras de Sisal

As fibras de sisal são obtidas das folhas da planta *Agave sisalana*. Há vários anos, esta planta é cultivada na África, Brasil, Haiti, Índia e Indonésia. As vantagens do cultivo das plantas de *Agave sisalana* ocorrem por estas necessitarem de um curto período de crescimento e serem facilmente cultivadas em diversas condições climáticas, principalmente, em regiões com baixa precipitação pluviométrica e solos arenosos ou similares. Suas principais aplicações estão em produtos artesanais como, estofamento, redes de pesca, artigos como bolsas e tapeçarias (JOSEPH et al., 1999; LI et al., 2000).

Além disso, as fibras de sisal têm despertado o interesse das indústrias devido ao seu baixo custo, por serem ecologicamente corretas e possuírem algumas propriedades mecânicas comparadas com as fibras de vidro (MARTINS et al., 2004).

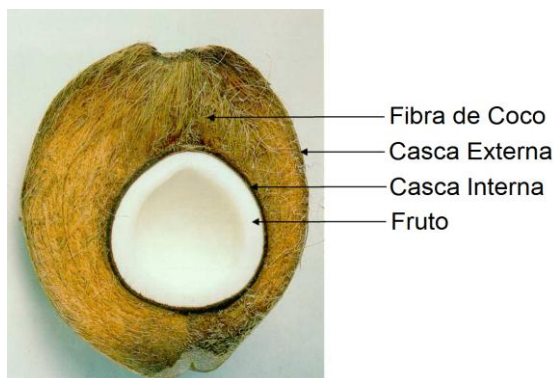
O alto teor de celulose juntamente com um elevado grau de polimerização oferece boas propriedades às fibras de sisal (RONG et al., 2001; THOMAS et al., 2011), que por sua vez, possuem uma elevada resistência ao impacto, além de moderadas propriedades de tração e flexão que são, na maioria das vezes, superiores a outras fibras lignocelulósicas (JOSEPH et al., 1999; MOHANTY et al., 2004). Devido a estas propriedades, as fibras de sisal têm sido muito utilizadas como reforço em compósitos poliméricos (RONG et al., 2001; LI et al., 2000; IDICULA et al., 2010).

2.2.1.2. Fibras de Coco

As fibras de coco são obtidas do mesocarpo fibroso do coco, fruto do coqueiro, conhecido cientificamente como *Cocos nucifera*, cultivado abundantemente em países tropicais (MONTEIRO et al., 2006; VAN DAM et al., 2004; ISHIZAKI et al., 2006). Geralmente, cerca de 30% em peso do coco são utilizados como alimento, sendo a água de coco e a polpa do fruto. As cascas do coco, quando não aproveitadas, são descartadas como resíduos sólidos e chegam a levar mais de oito anos para serem decompostas (VAN

DAM et al., 2004; ISHIZAKI et al., 2006; CARRIJO et al., 2002). As fibras são extraídas da casca (interna e externa) como ilustrado na Figura 2, e são utilizadas para a produção de tapetes, materiais de preenchimento de automóveis (estofados), cordas e fios (VAN DAM et al., 2004).

Figura 2: Seção de corte do coco maduro.



Fonte: VAN DAM et al., 2004

Uma das principais características das fibras de coco está relacionada à sua durabilidade. Esta vantagem pode ser explicada pela grande quantidade de lignina e celulose e pouca quantidade de hemicelulose, que é um constituinte facilmente atacado por microrganismos (LACERDA et al., 2006; CARRIJO et al., 2002). Além disso, as fibras de coco apresentam elevada resistência ao desgaste (SALAZAR et al., 2005).

As fibras de coco (ricas em ligninas) apresentam propriedades mecânicas inferiores quando comparadas às fibras vegetais ricas em celulose como, por exemplo; fibras de sisal, juta e abacaxi. Porém, o alto teor de lignina confere as fibras de coco um elevado percentual de deformação quando utilizado como reforço em matriz polimérica. Além disso, as fibras de coco possuem uma fina camada superficial de um composto alifático, que consiste de cadeias longas de ácidos graxos, ou seja, uma camada de cera. Essa característica, geralmente, a torna menos hidrofílica, porém, não o suficiente para garantir uma boa interface em compósitos de matrizes poliméricas hidrofóbicas (BRAHMAKUMAR et al., 2005; WANJALE e JOG, 2011).

A utilização das fibras de coco como reforço em compósitos poliméricos tem, além da importância econômica, como a obtenção de produtos com um alto valor agregado, também contribuem com a redução de resíduos de casca de coco no meio ambiente.

2.3. Matrizes poliméricas

Nos compósitos polímero-fibra vegetal, a matriz polimérica é responsável pela distribuição da carga mecânica aplicada ao compósito e sua escolha é limitada, principalmente, pela temperatura necessária ao processamento (ISHIZAKI et al., 2006). Além disso, é importante que seja verificada a temperatura máxima de utilização da matriz, que pode ser baseada na temperatura de transição vítrea (T_g). Na T_g , o polímero passa do estado vítreo (mobilidade limitada) para um grau de energia suficiente, para que as cadeias atinjam um estado de mobilidade (PAIVA et al., 2006a).

Existem três tipos principais de matrizes poliméricas e neste trabalho foi escolhida uma matriz de cada tipo sendo estas, a matriz de resina epóxi (termorrígida), o polipropileno (termoplástica convencional) e o polihidroxibutirato (termoplástica biodegradável).

A resina epóxi é um polímero termorrígido, este tipo de matriz possui ligações cruzadas covalentes entre as cadeias adjacentes. No processo de cura (polimerização), essas ligações “prendem” as cadeias umas as outras e somente temperaturas relativamente altas (em torno 300°C) irão causar a degradação do polímero (CALLISTER, 2008). A grande desvantagem encontrada nos polímeros termorrígidos é a sua não reciclagem convencional, contribuindo, neste caso, para o aumento na geração de resíduos. Porém, há possibilidade deste tipo de polímero ser submetido a processos de moagem e ser, posteriormente, utilizado como carga em compósitos.

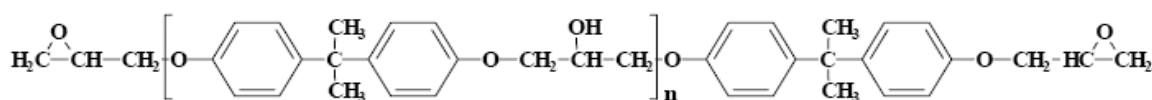
O polipropileno (PP) e o polihidroxibutirato (PHB) são polímeros termoplásticos, sendo o PP geralmente obtido de fontes não renováveis e o PHB de origem natural. Ambos amolecem sob efeito de temperatura e/ou pressão e quando resfriados, endurecem, em um processo reversível.

Possuem estruturas lineares ou com algumas ramificações e são recicláveis e biodegradáveis, respectivamente (AKCELRUD, 2007).

2.3.1. Resina Epóxi

As resinas epóxi mais utilizadas são sintetizadas a partir da reação da epícloridrina e o bisfenol-A com a formação da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), apresentando uma estrutura com dois grupos epóxi nas extremidades (Figura 3) (NETO e PARDINI, 2006; GONÇALVES, 2010). Esses grupos terminais são reativos, e através de reações com um agente de polimerização ou cura (denominado comercialmente de endurecedor) é formada uma rede tridimensional insolúvel e infusível, resultando no polímero termorrígido (NASCIMENTO, 2010).

Figura 3: Estrutura química de uma resina epóxi DGEBA.



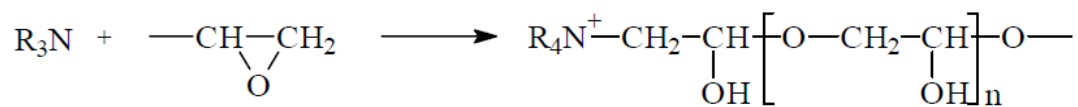
Fonte: GONÇALVES, 2010

Na polimerização de uma resina termorrígida ocorrem alterações irreversíveis nas propriedades químicas, passando por dois estágios; gelificação e vitrificação. Na gelificação, o sistema passa de um líquido viscoso a um gel elástico, conhecido como o ponto de gel, onde há diminuição da mobilidade das cadeias devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas e na vitrificação é formado o sólido vítreo. A determinação do tipo de reação de polimerização ou cura (reação exotérmica), as propriedades do material curado e o grau de reticulação irão depender do agente de cura (COSTA et al., 1999; ALMEIDA, 2005).

O agente de cura pode ser catalítico; quando somente funciona como iniciador do processo de homopolimerização da resina, tendo como exemplo, aminas terciárias (Figura 4). Quando o agente de cura é coreativo, atua como um monômero no processo de polimerização, como no caso de aminas

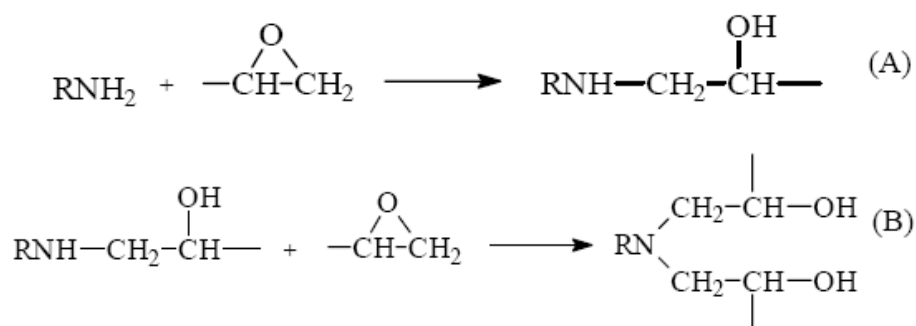
primárias e secundárias (Figura 5) (COSTA et al., 1999). Na Figura 6 tem-se a representação da estrutura tridimensional após cura com amina primária.

Figura 4: Reação entre os grupos epóxi iniciada pela amina terciária.



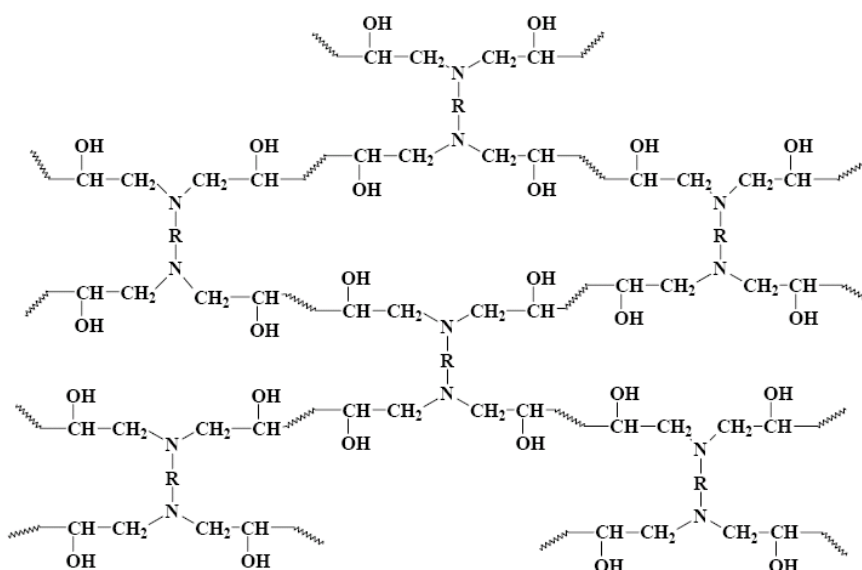
Fonte: ALMEIDA, 2005

Figura 5: Reação de cura da amina primária em (A) e da amina secundária em (B) com o grupo epóxi.



Fonte: COSTA et al., 1999

Figura 6: Representação da estrutura tridimensional após cura com amina primária.



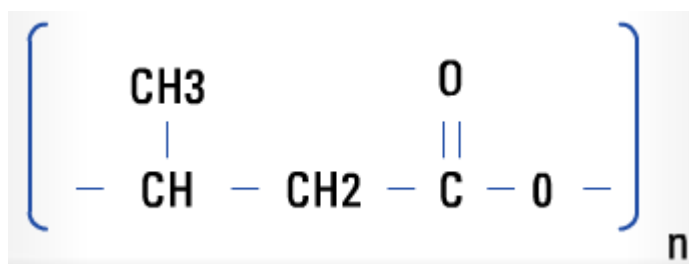
Fonte: ALMEIDA, 2005

A resina epóxi é uma matriz polimérica termorrígida que apresenta elevada resistência à deformação sob carregamento ou esforços, alta estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento térmico e elétrico, baixa absorção de umidade e elevada rigidez. (CALLISTER, 2008; PAIVA et al., 2006a). Devido às propriedades térmicas e mecânicas, geralmente, este tipo de resina possui aplicações na indústria automobilística, aeronáutica e em pás de turbinas eólicas.

2.3.2. Polihidroxiacetato (PHA)

O polihidroxiacetato (PHA) é um polímero natural do tipo poliéster pertencente à família dos polihidroxiácidoatatos (Figura 7). No Brasil, o biopolímero é produzido pela empresa *Biocycle* por meio da fermentação aeróbica da sacarose da cana-de-açúcar por microrganismos naturais, sendo purificado através de solvente natural (SHANKS et al, 2004). Porém, pode também ser produzido por plantas geneticamente modificadas como a batata (*Solanum tuberosum*) e o tabaco (*Nicotiana tabacum*) (CARASCHI et al, 2002; COUTINHO et al., 2004).

Figura 7: Fórmula estrutural do PHB.



Fonte: www.biocycle.com.br

O PHB é completamente biodegradável, com decomposição final em água e dióxido de carbono pela ação de microrganismos em ambientes naturais, é um material termoplástico com característica hidrofóbica e altamente cristalino (ERCEG et al., 2005). Apresenta resistência mecânica e módulo comparável ao polipropileno, porém, a sua aplicação em larga escala é

limitada devido à baixa taxa de deformação, rápida degradação térmica e, principalmente, o alto custo em relação aos polímeros termoplásticos convencionais (JANIGOVÁ et al., 2002; ERCEG et al., 2005; CHOI et al., 2003).

Além do mais, a alta rigidez e a fragilidade mecânica do PHB é um dos problemas que dificultam o seu processamento. Para facilitar a moldagem do PHB é indispensável adicionar um plastificante, que serve para aumentar o volume livre entre as cadeias poliméricas, dando maior flexibilidade para as cadeias e diminuindo a sua rigidez, e como consequência, levando a uma redução na temperatura de fusão e na transição vítrea do polímero (SATYANARAYANA et al., 2009; CALLISTER, 2008).

Diversos tipos de plastificantes têm sido utilizados com esse intuito. No trabalho de Baltiere (2003) foi realizado um estudo comparativo do PHB plastificado com dioctil ftalato (DOP), dioctil adipato (DOA), triacetil glicerol (TAG) e poliadipato (PA) em concentrações de 5 a 30%. Nesse estudo verificou-se que o DOA não apresentou mudança significativa na melhoria das propriedades térmicas e mecânicas do PHB. Os outros plastificantes (DOP, TAG e PA) apresentaram maiores influências nessas propriedades, com a diminuição da T_g, T_m e do grau de cristalinidade.

Janigová (2002) e Fernandes e Chiellini (2004) reportaram a adição de plastificantes a base de glicerol ao PHB e perceberam uma diminuição na estabilidade térmica deste polímero atribuída as reações de alcóólise. Erceg (2005) utilizou o acetil tributil citrato (ATBC) e conseguiu uma redução na T_m, porém o grau de cristalinidade não apresentou alteração relevante quanto a rigidez do PHB. Além disso, a adição de ATBC conduziu a um início precoce da degradação térmica.

O PHB vem sendo aplicado em pequenas quantidades para fins especiais, como na fabricação de embalagens e materiais descartáveis em substituição aos polímeros convencionais tais como o polipropileno, polietileno e poliestireno. A vantagem em utilizar um polímero biodegradável em materiais de pouco tempo de uso está na redução de resíduos plásticos no meio ambiente (ERCEG et al., 2005; CARASCHI et al, 2002). Além disso, por ser um

material biocompatível pode ser empregado na área médico-farmacêutica, como, por exemplo, em suturas cirúrgicas (CHOI et al., 2003; COUTINHO et al., 2004).

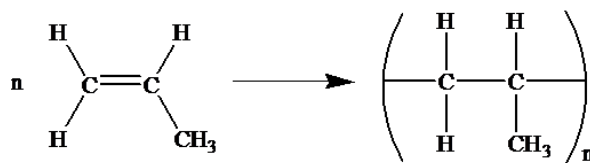
Uma maneira de tentar melhorar as propriedades mecânicas e reduzir os custos do PHB pode ser a incorporação de fibras vegetais. Muitos biocompósitos formados por polímeros biodegradáveis e fibras naturais têm demonstrado degradação completa no solo sem a emissão de substâncias tóxicas ou nocivas ao meio ambiente. Por exemplo, os polímeros termoplásticos convencionais, como o PP, necessitam de cem ou até milhares de anos para se degradar. Já o PHB pode se degradar naturalmente em poucos anos e, dependendo das condições climáticas, até mesmo em cerca de dois a três meses. Por isso, o interesse comercial nos polímeros biodegradáveis vem aumentando (SU e WU, 2010).

2.3.3. Polipropileno (PP)

O polipropileno pertence à família das poliolefinas, sendo sintetizado a partir do monômero propeno (Figura 8). A polimerização desse polímero ocorre por adição. Esse tipo de reação em cadeia é um processo que acontece em três etapas: iniciação, propagação e terminação.

Na etapa de iniciação ocorre uma reação entre o catalisador e o monômero (propeno) criando um centro ativo (um radical devido à quebra da ligação dupla) que a partir do mesmo haverá a propagação em cadeia. A terminação da polimerização é possível quando duas cadeias que se propagam, reagem entre si através de reações químicas para formar uma única molécula ou duas moléculas que não possuam centros ativos para a continuação das cadeias poliméricas (CALLISTER, 2008; CANEVAROLO, 2002).

Figura 8: Reação de polimerização por adição do polipropileno.



Fonte: Adaptado de Callister (2008)

O PP é considerado um polímero “commodity”, pois este é produzido em larga escala, possui um baixo valor agregado e apresenta uma ampla aplicação. Este polímero tem obtido um crescente uso na indústria automobilística devido a sua baixa densidade, alta resistência química e a solventes, um baixo custo e a facilidade de moldagem (MANO e MENDES, 1999; HEMAIS, 2003).

Além das propriedades citadas, o PP possui a vantagem de ser reciclável e, apesar de apresentar propriedades mecânicas inferiores quando reciclado, na indústria automobilística este vem sendo misturado ao PP virgem no processamento. Esta inserção é realizada em pequenas porcentagens para não prejudicar as propriedades da peça acabada, e possui a finalidade de diminuir os custos de produção e poupar o meio ambiente com a reutilização da matéria prima que é proveniente de recursos não renováveis (FERNANDES, 2007)

2.4. Adesão na interface matriz/ fibra

As propriedades dos compósitos reforçados com fibras vegetais dependem do tipo de fibra, orientação e dispersão na matriz polimérica utilizada e também da interface fibra-matriz, sendo que algumas vezes uma melhoria nas propriedades interfaciais pode ser necessária (CHATTOPADHYAY et al., 2010; PAIVA e FROLLINI, 2006; BONELLI et al., 2005). As fibras vegetais são hidrofílicas e exibem pouca resistência a umidade, sendo incompatíveis com as matrizes poliméricas hidrofóbicas. Quando incorporadas a polímeros sem grupos polares, formam sistemas

heterogêneos na qual as propriedades são, geralmente, inferiores devido à falta de adesão entre a fibra e a matriz (SAHEB e JOG, 1999).

A adesão entre a matriz e a fibra vegetal hidrofílica é um fator crítico para o desempenho final do compósito, sendo que a presença de grupos polares na matriz aumenta a interação na interface formando ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas da superfície da fibra. Esse fator pode garantir boas propriedades aos compósitos poliméricos (CHATTOPADHYAY et al., 2010; PAIVA e FROLLINI, 2006).

Para melhorar a adesão na interface, geralmente, se torna necessário modificar a superfície da fibra vegetal ou adicionar agentes de acoplamento (ou adesão) à matriz. Chattopadhyay (2010) relatou em seu artigo as propriedades térmicas e mecânicas do compósito de PP com 5% em peso de PP-g-AM (polipropileno graftizado com o anidrido maleico) reforçados com fibras de banana. As propriedades de impacto, resistência a tração e a flexão foram aumentadas em relação ao PP puro. Nayak (2010) utilizou o PP com 2% em peso de PP-g-AM para a moldagem de um compósito híbrido reforçados com fibras de banana (15% em peso) e fibras de vidro (15% em peso). Os resultados obtidos apresentaram um aumento nas propriedades mecânicas e na estabilidade térmica dos compósitos.

No estudo da adesão na interface matriz/ reforço deve ser considerada a microestrutura dos materiais envolvidos na formação do compósito e, com isso, são propostos vários modelos para descrever o mecanismo de adesão. A teoria de ligação química é utilizada, principalmente, em compósitos poliméricos, pois envolve a utilização de agentes de acoplamento ou tratamentos superficiais nas fibras com a formação de reações químicas na interface. Outra teoria é da adesão mecânica que, geralmente, possui baixa resistência quando submetida a esforços de tensão transversal. Essa resistência pode ser ampliada junto com o grau de rugosidade do reforço. Além disso, as forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio estão envolvidas na adesão (NETO e PARDINI, 2006).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matrizes poliméricas e fibras vegetais

Este trabalho envolveu o uso de três tipos de matrizes poliméricas; um polímero termoplástico convencional, o qual funde por aquecimento e solidifica por resfriamento em um processo reversível (reciclável); um polímero termorrígido, que por aquecimento assume estrutura reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se infusível (não-reciclável) e por último um polímero termoplástico biodegradável, que apresenta potencial para se degradar por meio da ação de microrganismos de ocorrência natural.

A resina epóxi e o agente de cura (endurecedor) utilizados nesse trabalho foram gentilmente cedidos pela Empresa Tecsis situada na cidade de Sorocaba. A matriz polimérica é do tipo DGEBA – Diglicidil éter do Bisfenol A, 134i (MGS), marca *Epikote*, *Hexion Momentive* com densidade $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ e o agente de cura RIMH137 (amina primária), marca *Epikure* na proporção de 100:35(m/m).

O polipropileno (PP) foi obtido da Braskem e o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) com densidade $0,90 \text{ g.cm}^{-3}$ foi fornecido pela empresa Chemtura, USA, com a adição de 10% (m/m) em relação a quantidade de PP. A adição do PP-g-AM foi necessária para tentar melhorar a interface fibra-matriz.

O polihidroxibutirato (PHB) utilizado foi cedido pela Biocycle (PHB Industrial S/A), com densidade $1,20 \text{ g/cm}^3$ e massa molar de aproximadamente 600000 g/mol . O plastificante utilizado foi o Glicerol purificado (VETEC Química Fina, Brasil) com a adição de 10% (m/m). Foi escolhido o plastificante glicerol por ser um material de baixo custo e que, geralmente, pode ser obtido como subproduto da fabricação de sabão e de biodiesel, após a purificação.

Para a moldagem dos compósitos foram utilizadas mantas não-tecidas (aleatórias), sem tratamento ou secagem, de fibras de coco (gramatura de aproximadamente $567,0 \text{ g.m}^{-2}$) e de fibras de sisal (gramatura de

aproximadamente $370,0 \text{ g.m}^{-2}$). O teor de fibra nos compósitos ficou entre 10% e 15% em relação à massa do polímero.

As mantas de fibras vegetais não foram secas antes da utilização com a intenção de evitar mais uma etapa no processo de moldagem. Portanto, as mantas de fibras vegetais estavam em umidade ambiente. Na Figura 9 têm-se as mantas aleatórias de fibras de sisal e de fibras de coco.

Figura 9: Mantas aleatórias de fibras de sisal (à esquerda) e de fibras de coco (à direita).



3.2. Moldagem por compressão em prensa hidráulica

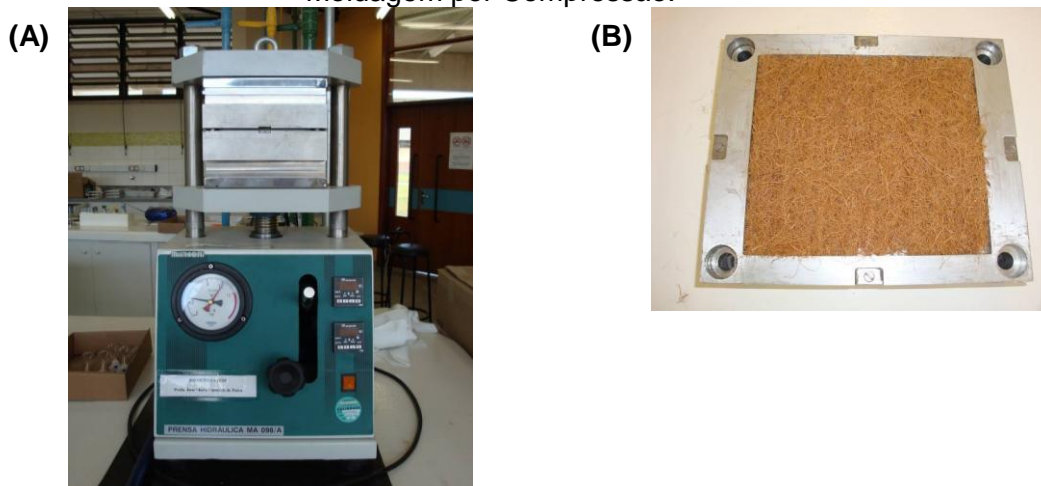
A moldagem por compressão foi utilizada para o processamento das matrizes poliméricas e dos respectivos compósitos. A Resina Epóxi encontrava-se no estado líquido (viscoso) e passou por um processo de polimerização em temperatura ambiente. Neste trabalho foram também utilizadas matrizes que inicialmente estavam no estado sólido, como o PP e o PHB, sendo que foi necessário fundir os polímeros durante o processamento.

Para a moldagem foi utilizada uma prensa hidráulica de laboratório, marca Marconi, modelo MA 098/A, juntamente com um molde usinado em liga de alumínio (Figura 10), nas dimensões aproximadas de (25 x 13 x 0,4) cm.

No início do processo foi necessário realizar a limpeza do molde utilizando álcool isopropílico ou acetona. Antes de inserir a matriz polimérica e as mantas de fibras, foi aplicado um desmoldante contendo mistura de cera de

carnaúba e solventes derivados de petróleo para facilitar, posteriormente, a desmoldagem.

Figura 10: (A) Prensa hidráulica e (B) molde (contendo a placa moldada); utilizados na Moldagem por Compressão.



As mantas aleatórias de fibras de coco e de fibras de sisal foram previamente cortadas nas dimensões do molde, para serem utilizadas nas moldagens dos compósitos de matrizes poliméricas.

3.2.1. Moldagem da Resina Epóxi e compósitos

Para a moldagem da matriz polimérica de Resina Epóxi com as mantas de fibras vegetais foi preparada uma mistura da resina epóxi/agente de cura ou polimerização, na razão de 100:35 (m/m), e ambos foram adicionados ao molde. Após atingir o tempo de gel, a moldagem foi realizada por compressão em prensa hidráulica, a temperatura ambiente, com força de moldagem de 5 toneladas, resultando em uma pressão de $17,4 \text{ Kgf.cm}^{-2}$.

A desmoldagem foi realizada após 24 horas de polimerização e a pós-cura do material compósito foi feita com um tratamento térmico em estufa a temperatura de 90°C durante 1 ou 2 horas para a realização de algumas análises.

3.2.2. Moldagem do Polipropileno (PP) e compósitos

Para a moldagem do PP com 10% (m/m) PP-g-AM e dos compósitos reforçados com fibras de coco e com fibras de sisal foi necessário realizar um aquecimento até 190°C para garantir que o polímero estivesse totalmente fundido. Esta temperatura foi mantida por 5 minutos com força de moldagem de 5 toneladas, resultando em uma pressão de 17,4 Kgf.cm⁻². Este aquecimento de quase 30°C acima do ponto de fusão do PP foi necessário devido a perda de calor por condução pela espessura do molde. Em seguida, deixou-se esfriar e a placa foi desmoldada. No caso dos compósitos, as fibras previamente cortadas foram colocadas dentro do molde juntamente com o polímero.

3.2.3. Moldagem do Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos

A matriz do PHB foi moldada com 10% (m/m) de glicerol, utilizado como plastificante. Porém, antes de fazer a mistura do polímero-plastificante foi necessário colocar a massa de PHB na estufa a 103°C por 1 hora para a retirada da água. Em seguida, o polímero com o plastificante foram colocados dentro do molde e prensados com uma força de moldagem de 5 toneladas, resultando em uma pressão de 17,4 Kgf.cm⁻², a temperatura foi de 180°C por 5 minutos.

Para o PHB a temperatura do aquecimento ficou somente 10°C acima da temperatura de fusão, pois este polímero é facilmente degradado com a temperatura, sendo necessário um maior cuidado no processamento. Após o resfriamento, a placa foi desmoldada. No caso dos compósitos, as fibras previamente cortadas foram colocadas dentro do molde juntamente com o polímero.

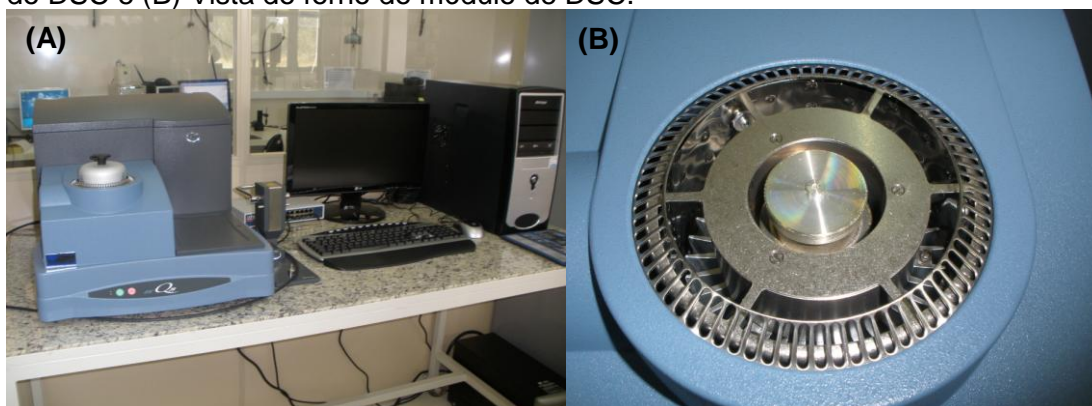
3.3. Análises Térmicas e Mecânicas

3.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Essa técnica é utilizada para caracterizar os materiais quanto as suas transições térmicas medindo-se o fluxo de calor ($J.s^{-1}.g^{-1}$) em função da temperatura ($^{\circ}C$). Essas transições envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (perda de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; LUCAS et al., 2001).

A análise por DSC foi realizada no equipamento DSC modelo Q20 (TA Instruments, USA), conforme Figura 11.

Figura 11: Imagens do Equipamento de DSC utilizado (A) Vista geral do equipamento do DSC e (B) Vista do forno do módulo de DSC.



A análise de DSC foi utilizada para obter informações como: as temperaturas de fusão, cristalização, transição vítrea, entalpia de fusão, entalpia de cristalização e a estabilidade térmica dos materiais.

Antes de iniciar as moldagens dos compósitos foram realizadas as análises de DSC para as matrizes poliméricas de resina epóxi, PP, PHB e das fibras de coco e fibras de sisal, e após as moldagens, os compósitos de resina epóxi, de PP e do PHB foram analisados.

As condições de análises envolveram uma programação térmica inicial, em atmosfera de nitrogênio (fluxo de $50 mL.min^{-1}$), com razão de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ e $20^{\circ}C/min$, dependendo do material, sendo a programação de

temperatura ajustada conforme a matriz, o compósito ou a fibra analisada. Todas as análises foram realizadas em duplicata para garantir a repetitividade.

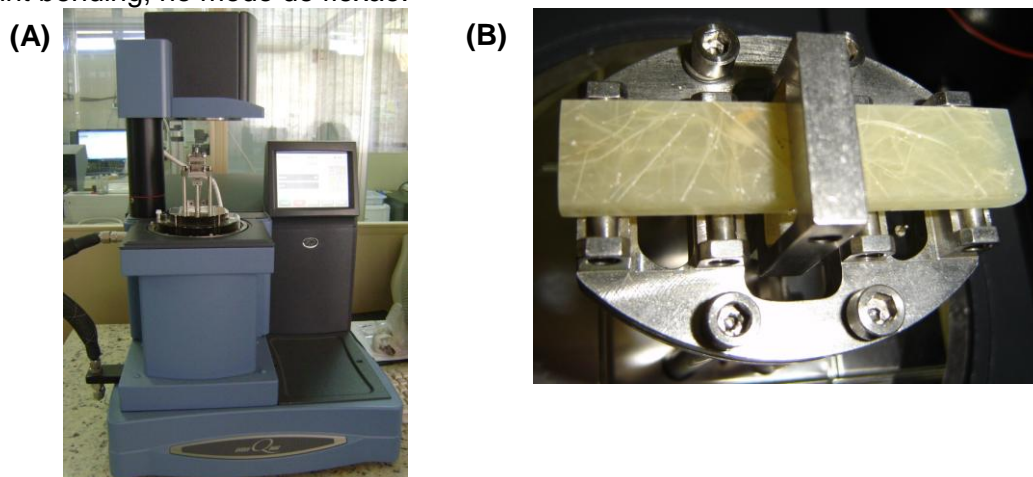
3.3.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Essa técnica fornece informações sobre as propriedades termomecânicas dos materiais (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; LUCAS et al., 2001) e também informações sobre os valores de transição vítrea.

Para a realização das análises térmicas dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizado o equipamento DMTA (modelo Q 800, TA Instruments, USA) apresentado na Figura 12 (A).

Todas as análises foram realizadas utilizando-se o dispositivo de flexão 3-point bending, com uma amplitude de $20\mu\text{m}$ e uma pré-carga de $0,01\text{N}$. O método utilizado foi de aquecimento com razão de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ para os polímeros e compósitos.

Figura 12: (A) Imagem do equipamento de DMTA utilizado e (B) Dispositivo metálico 3-point bending, no modo de flexão.



Para as análises foi utilizado um dispositivo metálico no modo de flexão, com corpos de prova nas dimensões de $(60 \times 12,7 \times 5)$ mm (Figura 12, (B)) das matrizes poliméricas e dos compósitos contendo manta de fibras de coco e manta de fibras de sisal, em duplicata. Os corpos de provas (Figura 13) foram submetidos a uma programação de temperatura, que variou da temperatura

ambiente ($\pm 30^{\circ}\text{C}$) até 120°C para a resina epóxi e compósitos sem condicionamento em câmara úmida e 90°C para a resina epóxi e compósitos pós-condicionamento. Já para os polímeros de PP e PHB e os compósitos de ambos, as temperaturas de análise chegaram até 150°C para as amostras antes e pós-condicionamento.

Figura 13: Fotografia de algumas amostras utilizadas na análise de DMTA. Em (A) tem-se os corpos de prova dos compósitos de resina epóxi com fibras de sisal, com fibras de coco e a resina epóxi sem reforço. Em (B) os corpos de prova dos compósitos de PHB com fibras de sisal, o PHB sem reforço e o PHB com fibras de coco e em (C) os corpos de prova de PP com fibras de coco, o PP sem reforço e o PP com fibras de sisal.



3.3.3. Termogravimetria (TG ou TGA)

Esta análise é utilizada para determinar a perda de massa de materiais, a estabilidade térmica e a temperatura de degradação dos compósitos. O equipamento mede continuamente a variação da massa de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; LUCAS et al., 2001).

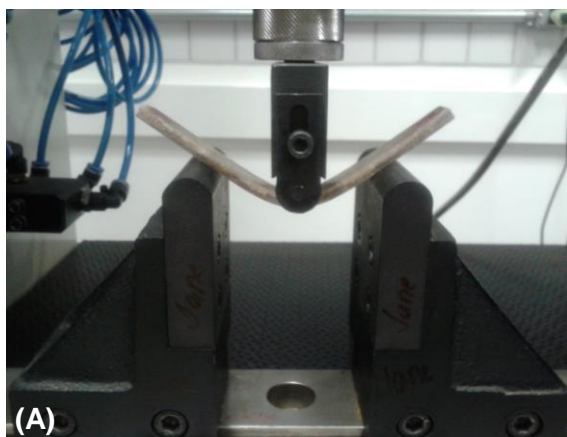
Nas amostras das matrizes poliméricas, dos compósitos moldados e também das fibras de coco e das fibras de sisal foram realizadas as curvas termogravimétricas (TG/DTG). As condições de análises foram: razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera inerte de nitrogênio $50\text{mL}/\text{min}$, intervalo de análise de 30 até 700°C . As amostras foram encaminhadas para análise no IQSC USP/São Carlos, em equipamento da marca Shimadzu.

3.3.4. Ensaio de Flexão

Os ensaios foram realizados em máquina universal de ensaios mecânicos (marca EMIC, modelo DL 10000 – Figura 14 (A)) com uma programação do ensaio de flexão em três pontos segundo a norma ASTM D790-02, procedimento A.

Os corpos de prova (Figura 14 (B) e (C)) foram cortados com utilização de serra meia esquadria e lixados com as seguintes dimensões (127 x 12,7 x 5) mm. Para cada placa moldada foram utilizados de 8-10 corpos de prova para o ensaio a temperatura ambiente. Além disso, mais 8-10 corpos de prova foram submetidos ao condicionamento na câmara úmida e ensaiados com a mesma programação. Este ensaio foi realizado para as matrizes de resina epóxi, PP e PHB e para seus respectivos compósitos.

Figura 14: Fotografia da máquina universal de ensaios mecânicos, marca EMIC, contendo o dispositivo de ensaio de flexão (A). Alguns corpos de prova utilizados para o ensaio de flexão. Corpos de prova do PP/Fibras de Coco (B) e PHB/Fibras de Coco (C).

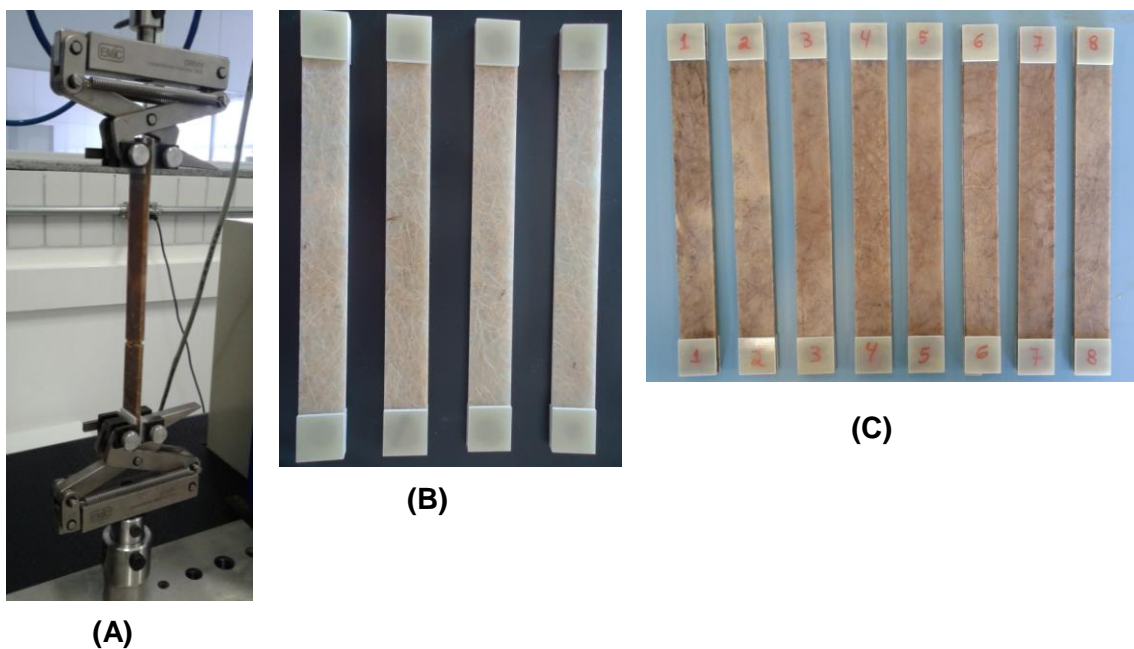


3.3.5. Ensaio de Tração

Foram realizados ensaios de tração das matrizes poliméricas e dos compósitos moldados. Os testes foram realizados utilizando a máquina universal de ensaios mecânicos (marca EMIC, modelo DL 10000 – Figura 15 (A)), baseando-se na norma D 3039/D 3039M-08.

Os corpos de prova (Figura 15 (B) e (C)) foram enviados para o corte nas seguintes dimensões: 250 x 25 x 3 mm. Para cada material moldado foram utilizados 8 corpos de prova para o ensaio a temperatura ambiente. Além disso, mais 8 corpos de prova foram submetidos ao condicionamento na câmara úmida e em seguida foram ensaiados com a mesma programação. Antes de serem ensaiados em tração, as extremidades dos corpos de prova foram lixadas para a colagem dos “tabs” de resina epóxi contendo tecido de fibras de vidro. Esses “tabs” foram colados com adesivo do tipo cianoacrilato (marca Loctite). A utilização de “tab” é importante para diminuir a tensão da garra no corpo de prova.

Figura 15: Fotografia da máquina universal de ensaios mecânicos, marca EMIC, contendo o dispositivo de ensaio de tração (A). Alguns corpos de prova utilizados para o ensaio de tração. Corpos de prova da Epóxi/Fibras de Sisal em (B) e PHB/Fibras de Sisal em (C).



3.3.6. Ensaios de Condicionamento ou Climatização em Câmara Úmida

A absorção em água ou o condicionamento em câmara de climatização foi realizado adaptando-se a norma ASTM D5229M-92. Ressalta-se que nenhum corpo de prova foi selado e as fibras ficaram expostas a umidade, portanto, as condições simuladas foram as mais drásticas possíveis.

Os corpos de prova de flexão, tração e DMTA da resina epóxi e dos seus compósitos foram colocados na estufa a temperatura de 55°C e pesados periodicamente até que a massa ficasse constante. Em seguida, os corpos de prova foram condicionados na câmara de climatização (marca EQUILAM, modelo KEQUN 300– Figura 16) na temperatura de 60°C em umidade saturada durante 7 dias. Após o ensaio de absorção em água, foram pesados novamente para obter o resultado da umidade média de cada material.

Os corpos de prova de PP e PHB e seus compósitos foram pesados e colocados diretamente na câmara de climatização nas mesmas condições citadas acima.

Após o ensaio de umidade os corpos de prova foram ensaiados no modo flexão (item 3.3.4 da metodologia), tração (item 3.3.5 da metodologia) e DMTA (item 3.3.2 da metodologia), a fim de avaliar a influência de temperatura e umidade nas propriedades.

Figura 16: Fotografia da câmara úmida utilizada.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análises Térmicas e Mecânicas

4.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

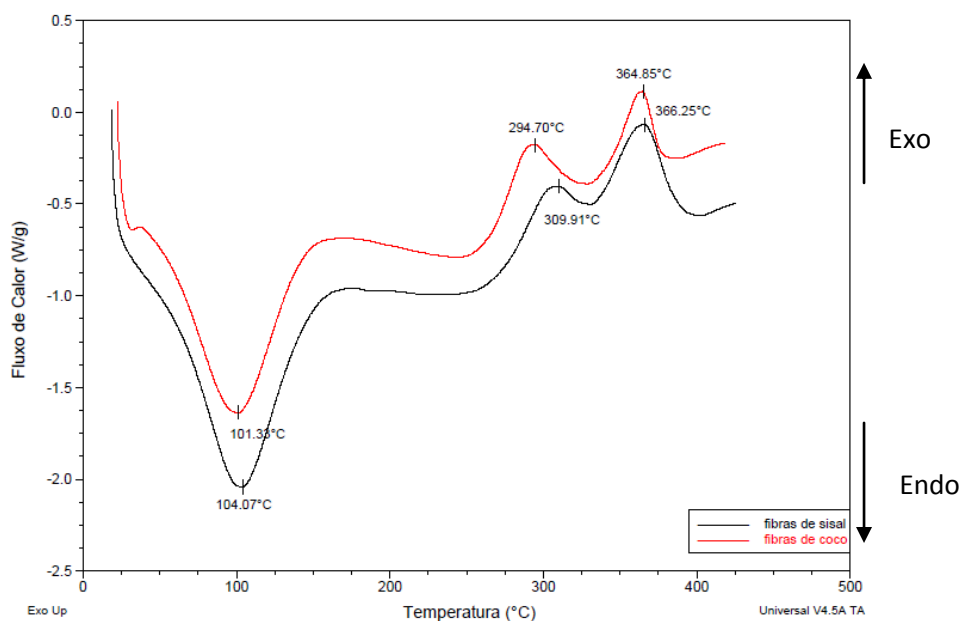
Foram realizadas as análises de DSC das matrizes poliméricas e das mantas aleatórias de fibras vegetais utilizadas como reforço nos compósitos poliméricos, a fim de identificar as possíveis temperaturas de processamento aos quais esses polímeros podem ser submetidos e analisar as suas respectivas transições.

A informação a respeito das temperaturas de processamento das fibras vegetais também é um fator importante para a obtenção de um compósito com boas propriedades mecânicas. Por isso, foram realizadas curvas de degradação para as fibras de coco e para as fibras de sisal (Figura 17) com uma razão de aquecimento de 20°C/min até 400°C. As curvas de DSC das fibras de coco e das fibras de sisal apresentaram perfis similares. Em ambas as análises foram possíveis visualizar uma banda em torno de 100°C referente à eliminação de água, devido ao caráter hidrofílico das fibras.

A temperatura de degradação da celulose e da hemicelulose está no intervalo de 200 a 370°C e da lignina no intervalo de 370 a 500°C (CAMPOS et al., 2011). Nas curvas, observam-se dois picos de degradação, em torno de 290°C e 360°C. Provavelmente está ocorrendo a decomposição da celulose e da hemicelulose. A lignina deve permanecer na amostra neste intervalo de temperatura, pois geralmente inicia a decomposição a partir de 370°C. Análises de TG foram realizadas para verificar os eventos térmicos das fibras analisadas.

Com as análises de DSC das fibras foi possível ter uma ideia que até próximo a 200°C há possibilidade de se utilizar as fibras para a moldagem, e posterior utilização, de compósitos com matrizes poliméricas de PHB e PP, que possuem temperatura de fusão em torno de 170°C e 164°C, respectivamente.

Figura 17: Curvas de DSC das fibras de coco e fibras de sisal.

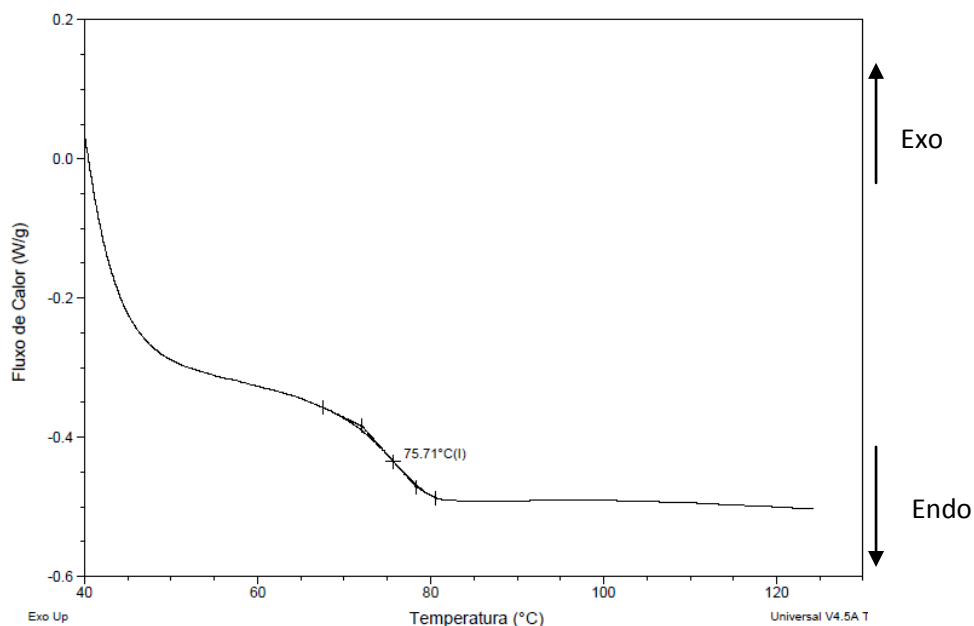


4.1.1.1. Resina Epóxi e compósitos

Na Figura 18 e Figura 19 estão apresentadas as curvas de DSC realizadas para a matriz polimérica de resina epóxi. Na Figura 18 pode ser observada a temperatura de transição vítrea (T_g) da resina epóxi utilizada como matriz nos compósitos.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida na Figura 18 realizando-se um tratamento térmico no próprio equipamento como uma tentativa de fazer uma pós-cura. A amostra foi submetida a uma análise com razão de aquecimento de 10°C/min de 40°C até 130°C, pois de acordo com a ficha técnica da Epikote Resin (*Momentive*), a temperatura de transição vítrea pode variar de 50°C sem tratamento térmico a 80°C depois de um tratamento térmico. Em seguida, foi realizada uma segunda análise, com razão de aquecimento de 20°C/min, da temperatura de 40°C até 130°C, na qual foi observada a T_g por volta de 76°C (valor médio). O tratamento térmico realizado na primeira análise fez com que aumentasse a quantidade de reticulação (polimerização) da resina epóxi observando-se o aumento na T_g na segunda análise.

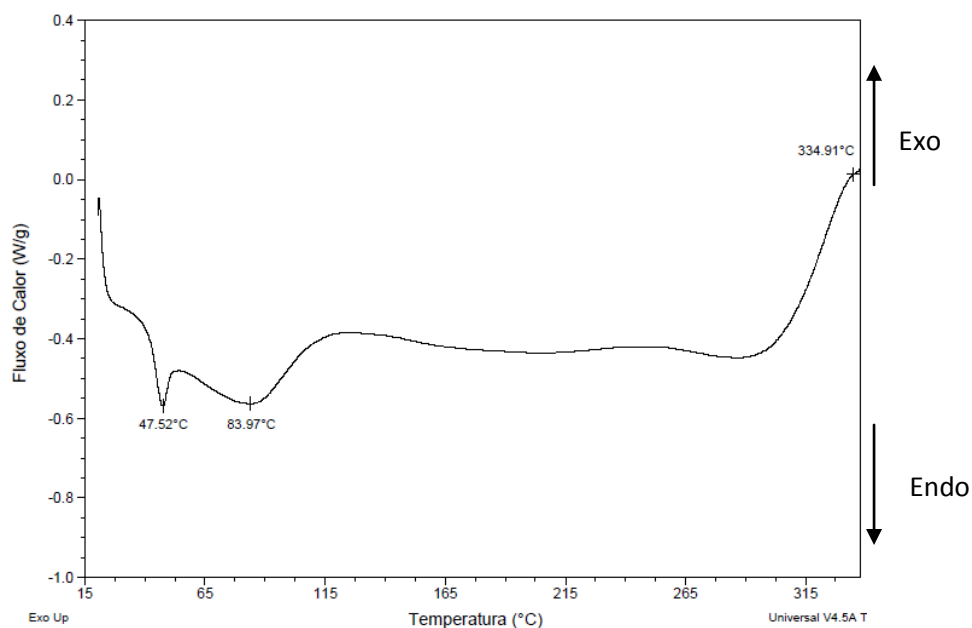
Figura 18: Curva de DSC da resina epóxi até aproximadamente 130°C.



A resina epóxi é um polímero termorrígido que não apresenta temperatura de fusão e de cristalização, pois apresenta alto grau de reticulação após o processo de polimerização ou cura. Portanto, com uma razão de aquecimento de 10°C/min até 340°C foi possível notar a formação do pico de degradação do polímero, com início em cerca de 300°C (Figura 19). Este pico não pôde ser visualizado até o final devido à pressão existente dentro do porta-amostra, resultante da eliminação de voláteis, fazendo com que a cápsula de alumínio (porta-amostra) abrisse durante a análise.

Na Figura 19 também podem ser observados outros eventos térmicos, por exemplo, em cerca de 47,5°C pode ter ocorrido vaporização de voláteis (provavelmente do catalisador) ainda presentes na matriz epóxi, e em 84°C a evaporação de água.

Figura 19: Curva de DSC da resina epóxi até aproximadamente 340°C.



Os compósitos moldados com a matriz de resina epóxi e mantas aleatórias de fibras de coco e de fibras de sisal também foram analisados pela técnica de DSC.

Na Figura 20 observa-se que aproximadamente até 100°C ou 110°C ocorre a evaporação de moléculas de água, devido a presença de umidade nas amostras. Ambas as análises (Figura 20) apresentaram valores similares ao identificado para a resina epóxi sem reforço, em relação à determinação da temperatura de degradação. Dessa forma, pode-se verificar que não ocorreram mudanças nas propriedades térmicas, até aproximadamente 230 °C, com a utilização de reforços de fibras vegetais.

O valor médio de Tg para a resina epóxi/ manta de fibras de coco foi de 72°C (Figura 21), e para a resina epóxi/ manta de fibras de sisal o valor médio de Tg foi de 75°C (Figura 21), sendo que as análises foram realizadas nas mesmas condições da resina epóxi sem reforço (Figura 18).

Figura 20: Curvas de DSC dos compósitos de resina epóxi com fibras de coco e com fibras de sisal, até aproximadamente 350°C.

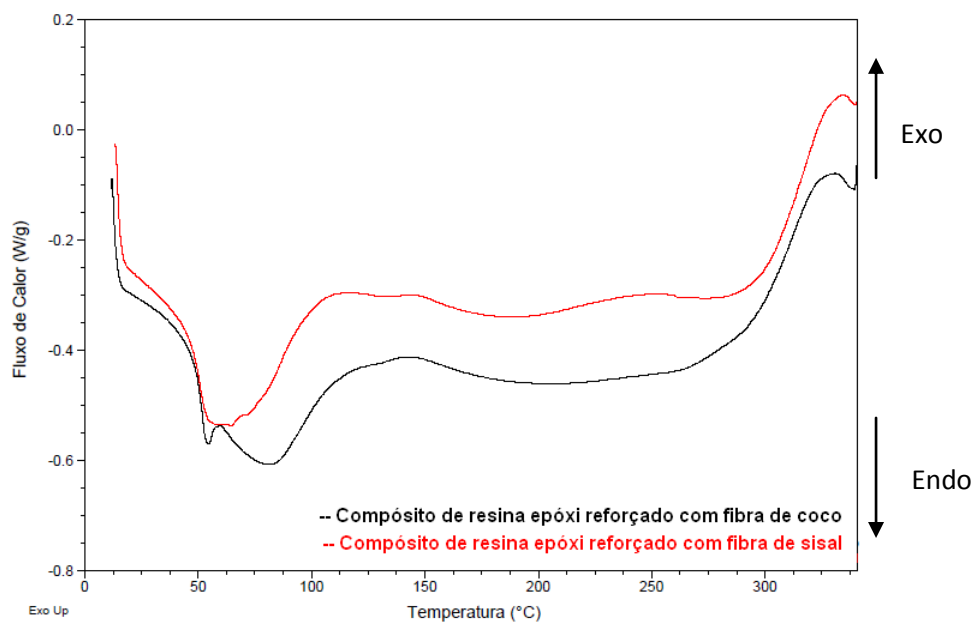
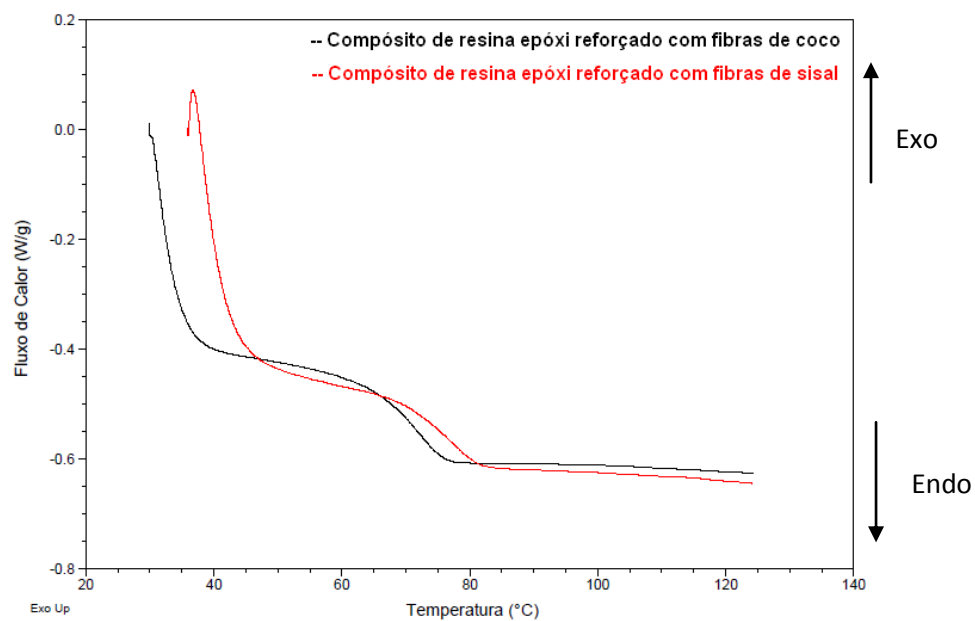


Figura 21: Curvas de DSC dos compósitos de resina epóxi com fibras de coco e com fibras de sisal, até aproximadamente 130 °C.

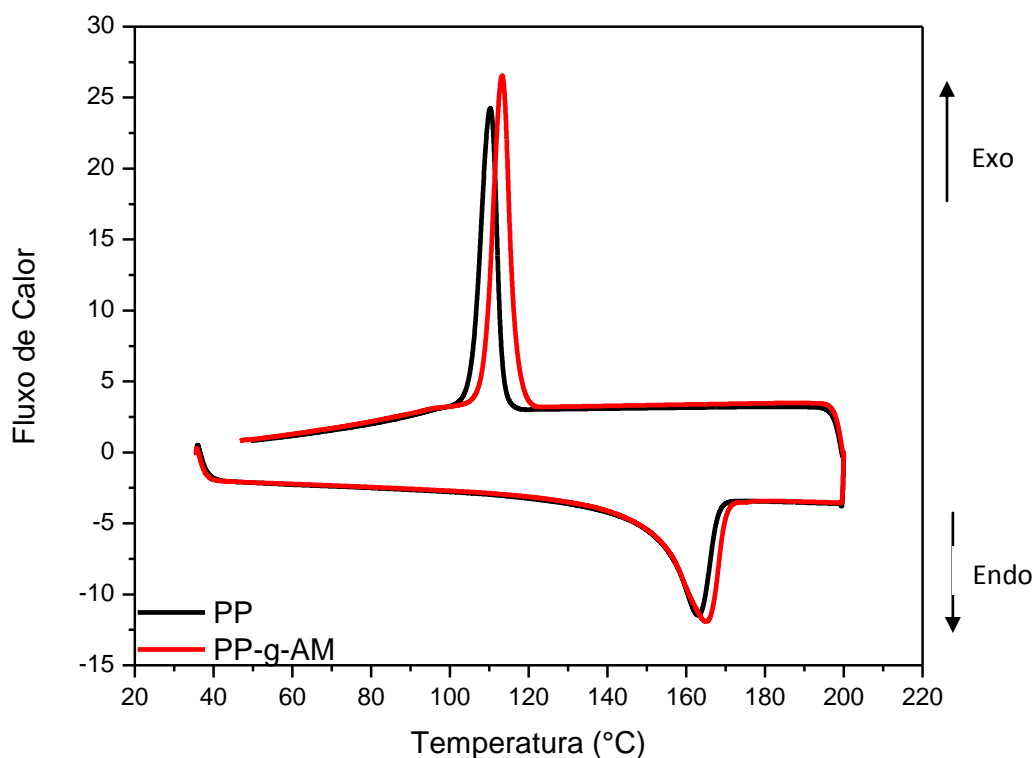


4.1.1.2. Polipropileno (PP) e compósitos

Na Figura 22 têm-se a curva de DSC da matriz polimérica termoplástica de polipropileno (PP) e do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) analisada a uma razão de aquecimento de 10°C/min até 200°C, sendo utilizada a mesma razão para o resfriamento. A curva apresentou um pico referente à temperatura de fusão (T_m) em 164°C para o PP e 165°C para o PP-g-AM e a temperatura de cristalização (T_c) em torno de 110°C e 113°C, respectivamente.

Porém, não foi possível observar a temperatura de transição vítrea (T_g) porque o seu valor encontra-se abaixo da temperatura ambiente, e o acessório de resfriamento do equipamento de DSC não estava acoplado e em funcionamento durante a análise.

Figura 22: Curva de DSC do Polipropileno (PP) e do PP-g-AM antes do processamento.



Com auxílio das análises de DSC foi calculado o grau de cristalinidade (X_c (%)) do PP de acordo com a equação (1):

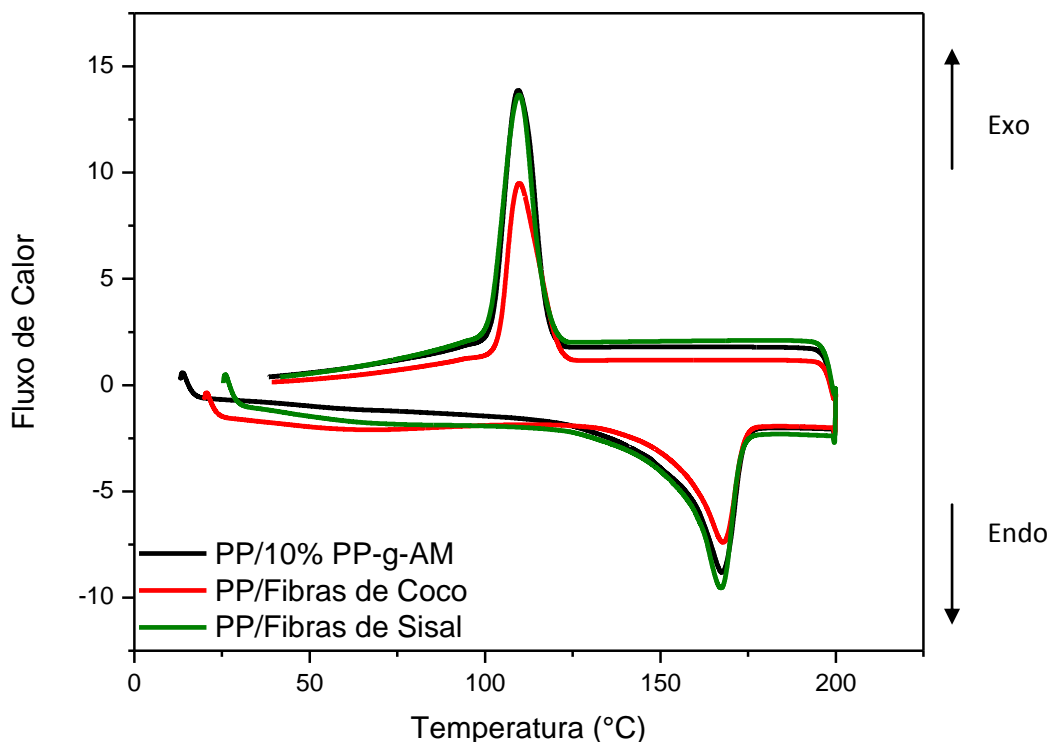
$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m^*}{\Delta H_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde ΔH_0 é a entalpia de fusão por unidade de massa do PP 100% cristalino, no qual o valor de referência é de 190 J/g (AMASH e ZUGENMAIER, 2000; OTAGURO et al., 2004), e ΔH_m^* a entalpia de fusão por unidade de massa do PP obtido da integral do pico da temperatura de fusão da análise.

Assim, de acordo com as análises de DSC, a entalpia de fusão do PP foi de 47,4 J/g e do PP-g-AM foi de 49,3 J/g. O índice de cristalinidade calculado foi de 24,9% para o primeiro e 25,9% para o último, ambos os valores estão abaixo do esperado na literatura que variam de 30 a 50% (AMASH e ZUGENMAIER, 2000; OTAGURO et al., 2004; NAYAK et al., 2010).

As análises de DSC foram realizadas também para o PP/10% (m/m) PP-g-AM e para os compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal. As curvas estão representadas na Figura 23.

Figura 23: Curvas de DSC do PP/ 10% PP-g-AM pós-moldagem e dos compósitos de PP/Fibras de Coco e PP/Fibras de Sisal.



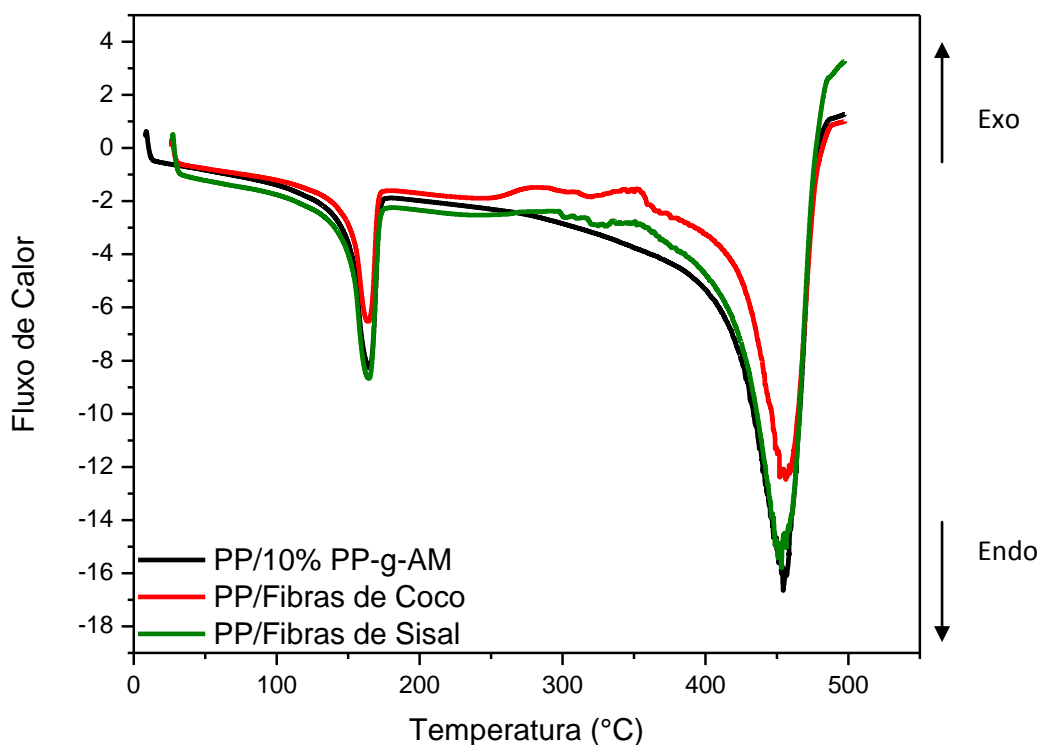
A temperatura do pico de fusão do PP/10% PP-g-AM e dos compósitos de PP/Fibras de coco e PP/Fibras de sisal foi de 168°C. Este valor ficou um pouco acima dos valores individuais de temperatura de fusão do PP (164°C) e do PP-g-AM (165°C). Porém, houve um decréscimo na entalpia de fusão dos materiais moldados, que foi maior para o PP/Fibras de Sisal (37,5 J/g ($X_c = 19,7\%$)) e para o PP/10% (m/m) PP-g-AM (41,9 J/g ($X_c = 22,0\%$)). Somente o PP/Fibras de Coco manteve um valor de entalpia de fusão próximo do obtido para o PP, que foi de 47,0 J/g ($X_c = 24,7\%$). Estas reduções de entalpia estão relacionadas à diminuição do grau de cristalinidade dos materiais após a moldagem.

A temperatura do pico de cristalização teve um valor constante para os três materiais, que foi de 109°C. O valor da entalpia de cristalização (T_c) foi maior para o PP/10% (m/m) PP-g-AM (85,1 J/g) comparado com os compósitos PP/Fibras de Coco (60,0 J/g) e o PP/Fibras de Sisal (68,0 J/g). Esta redução,

provavelmente, se deve a presença das fibras vegetais que dificultam a organização das cadeias do polímero.

De acordo com Nayak (2010), as ligações C–C do PP possuem uma boa estabilidade térmica e sua decomposição é iniciada com a cisão aleatória da cadeia principal por volta de 340°C, com a decomposição completa em 460°C. Além disso, de acordo com esta literatura, o PP incorporado com fibras de banana e adição de compatibilizante PP-g-AM aumenta a estabilidade térmica do compósito com a melhoria na adesão interfacial da fibra/ matriz através da ligação dos grupos hidroxilas da fibra com o anidrido maleico. Compósitos híbridos de fibras de banana/ fibras de vidro mostraram-se mais eficazes no aumento da estabilidade térmica do compósito quando foi adicionado o compatibilizante PP-g-AM, pois a fibra de vidro também possui interação com o anidrido maleico, e este promove um sinergismo entre as fibras de vidro e banana.

Figura 24: Curvas de DSC até 500°C do PP/10% PP-g-AM pós-moldagem e dos compósitos de PP/Fibras de Coco e PP/Fibras de Sisal.

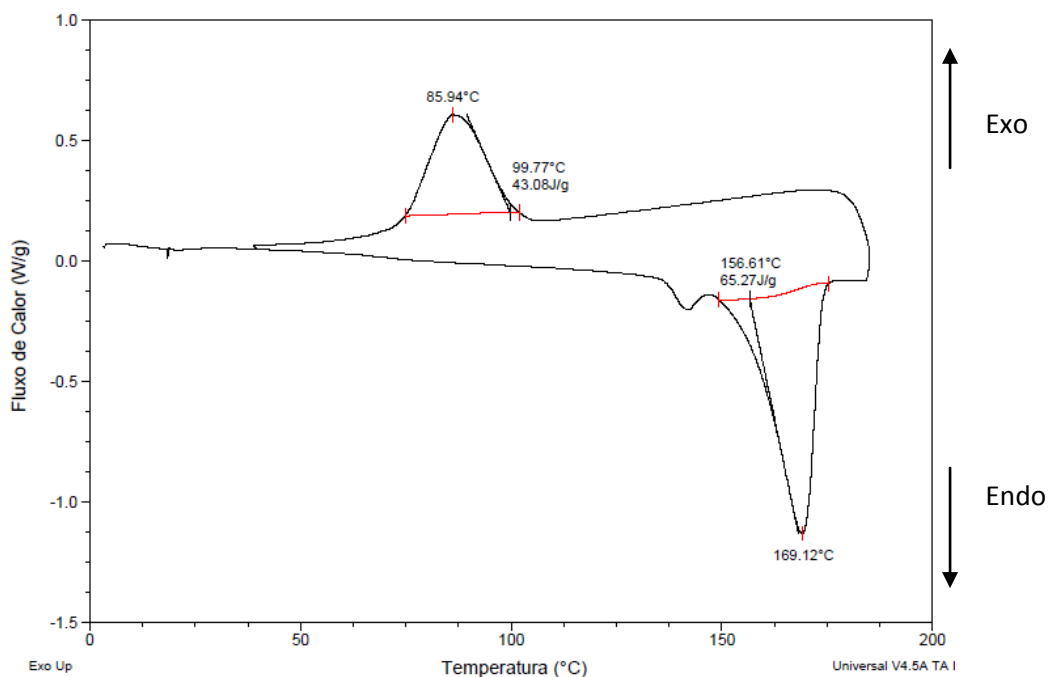


As curvas de DSC até aproximadamente 500°C (Figura 24) foram realizadas para o PP/10% (m/m) PP-g-AM pós-moldagem e para os compósitos. As temperaturas do pico de degradação ficaram muito próximas tanto para o PP/10% (m/m) PP-g-AM (454°C) quanto para os compósitos de fibras de coco (459°C) e de fibras de sisal (453°C).

4.1.1.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos

Na Figura 25, têm-se a curva de DSC da matriz polimérica biodegradável de polihidroxibutirato (PHB). A análise foi realizada com uma razão de aquecimento de 10°C/min até 185°C com isoterma por 2 minutos, sendo utilizada a mesma razão para o resfriamento. A curva apresentou uma temperatura de fusão (T_m) em 169°C e uma temperatura de cristalização (T_c) em 85°C. Além disso, na temperatura de 142°C apareceu um pico que, provavelmente, se refere à temperatura de amolecimento VICAT, que segundo dado obtido na ficha técnica da Biocycle 1000 (PHB INDUSTRIAL S/A) está em torno de 135°C.

Figura 25: Curva de DSC do polihidroxibutirato (PHB) antes do processamento.



Não foi possível observar a temperatura de transição vítrea (T_g), pois seu valor encontra-se abaixo da temperatura ambiente. Além disso, no caso de alguns polímeros, principalmente, um polímero com alto grau de cristalinidade há certa dificuldade em se determinar exatamente a temperatura de transição vítrea (T_g) utilizando somente a técnica de DSC.

Conforme Baltiere (2010) o PHB puro possui alta cristalinidade (em torno de 60%), temperatura de fusão (T_m) de 170 a 180°C e temperatura de transição vítrea (T_g) entre 4–7°C, sendo similar ao PP. Porém, o PHB geralmente apresenta propriedades mecânicas um pouco inferiores, por ser mais rígido e frágil devido a elevada cristalinidade.

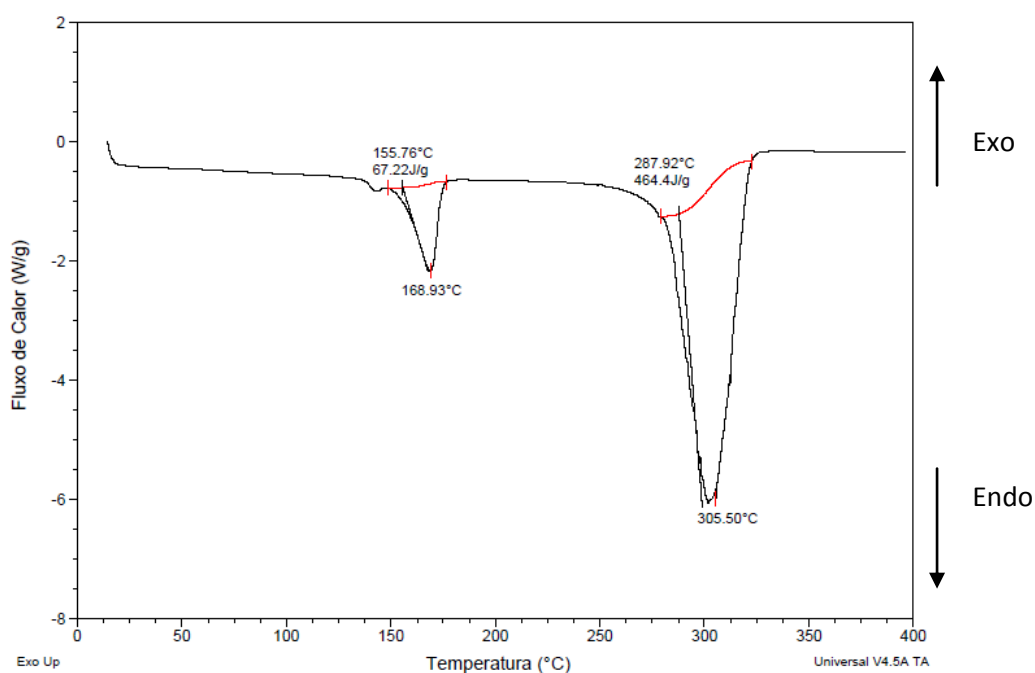
A cristalinidade do PHB foi determinada utilizando-se a equação (1). Neste caso, o ΔH_0 é a entalpia de fusão por unidade de massa do PHB 100% cristalino, no qual o valor de referência é de 146 J/g (ERCEG et al., 2005; BALTIERE et al., 2003; ROSA et al., 2002; PARRA et al., 2006) e o ΔH_m^* a entalpia de fusão por unidade de massa do PHB obtido da integral do pico da temperatura de fusão desta análise.

A cristalinidade calculada para o PHB analisado foi de 45%, este valor é considerado relativamente baixo em comparação com outros trabalhos publicados (ERCEG et al., 2004; ROSA et al., 2002). Porém, esta diferença pode ser explicada pelos valores distintos de massa molar dos polímeros de PHB utilizado nos trabalhos referenciados. Mesmo com o valor de cristalinidade abaixo do esperado para esse polímero, foi necessário adicionar um plastificante, pois segundo Quental (2010), a degradação térmica do PHB começa a ocorrer em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão, entre 170-200°C, este efeito recai sobre as propriedades térmicas e mecânicas do polímero e, com isso, a faixa de temperatura de processamento do PHB é reduzida.

Portanto, a adição de um plastificante faz-se necessária para que haja uma redução nas temperaturas de T_g e T_m e por consequência, a temperatura necessária ao processamento seja diminuída e a degradação térmica do polímero seja evitada.

Para o processamento do PHB é necessário conhecer as suas propriedades térmicas que irão facilitar a moldagem por compressão, e para isso, foi realizada uma curva de degradação do PHB (Figura 26) com uma razão de aquecimento de 10°C/min até 400°C, a fim de estudar o comportamento desse polímero a temperaturas mais altas. Além do pico endotérmico referente à temperatura de fusão em 169°C, surgiu um pico endotérmico em 305°C. Provavelmente, esse pico aparece devido ao início da degradação do polímero, onde ocorre a quebra das ligações ésteres (ligação química mais suscetível à quebra) e, portanto, a diminuição na massa molar. Porém, somente após a análise de TG foi possível confirmar que houve perda de massa nessa temperatura.

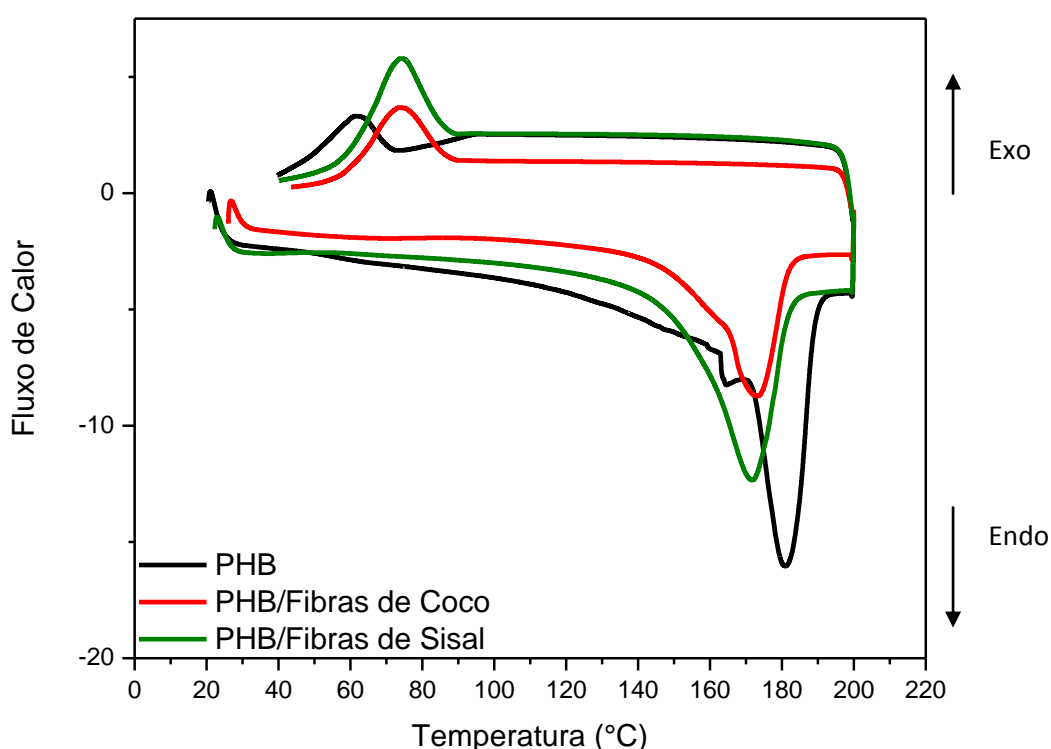
Figura 26: Curva de DSC do PHB até 400°C antes do processamento.



As análises de DSC foram realizadas também para o PHB e os compósitos moldados. As curvas estão representadas na Figura 27. Pode-se observar que a quantidade de plastificante (10% (m/m) de glicerol) não obteve uma significativa influência no pico da temperatura de fusão (T_m) do PHB sem fibras e dos compósitos, além do mais, a T_m do PHB sem fibras teve um deslocamento para temperatura mais alta. Porém, a entalpia de fusão por

unidade de massa teve um decréscimo quando comparada com os valores obtidos para o PHB antes do processamento, indicando uma diminuição na cristalinidade do material após a moldagem. Os valores obtidos foram de 45,4 J/g para o PHB pós-moldagem, 58,9 J/g para o PHB/Fibras de Coco e 56,8 J/g para o PHB/Fibras de Sisal. Os valores da temperatura de cristalização (T_c) também tiveram um decréscimo em relação ao PHB antes do processamento.

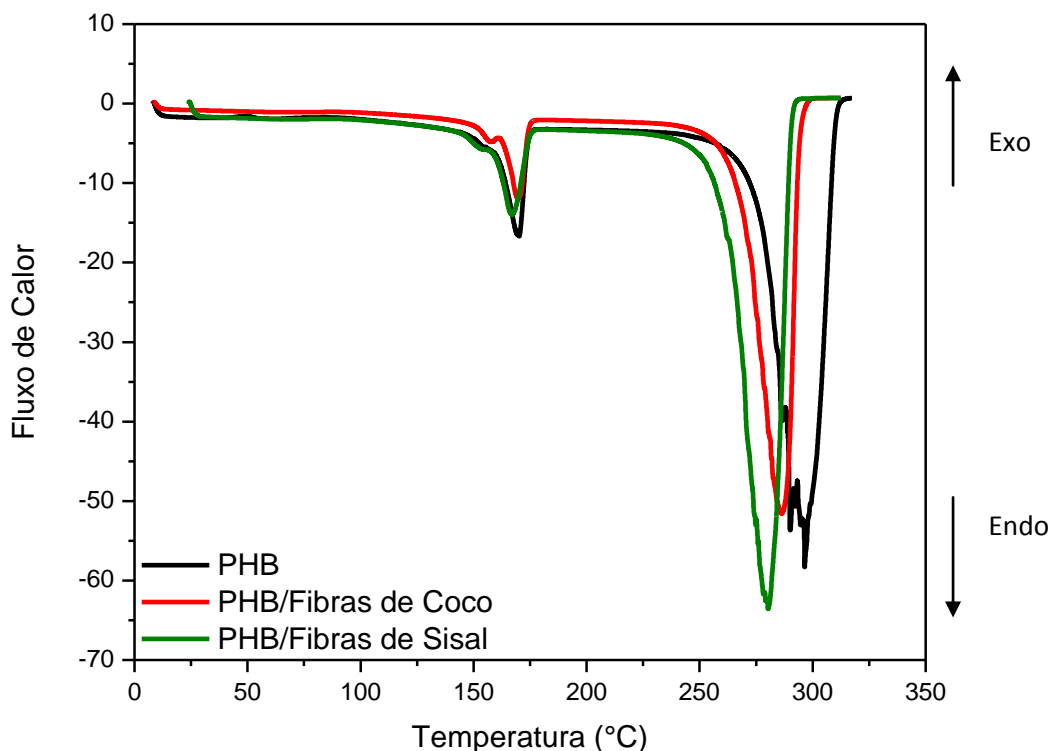
Figura 27: Curvas de DSC do PHB pós-moldagem e dos compósitos de PHB/Fibras de Coco e PHB/Fibras de Sisal.



As curvas de DSC até aproximadamente 350°C (Figura 28) foram realizadas para o PHB pós-moldagem e para os compósitos. Pode-se observar que o pico de temperatura relacionado à degradação do PHB antes do processamento foi diminuído de 305°C a 296°C para o PHB pós-moldagem. A redução foi mais acentuada para o PHB/Fibras de Coco (286°C) e o PHB/Fibras de Sisal (281°C), provavelmente, devido às fibras vegetais que apresentam o início da degradação em torno de 260°C (Figura 17). A termogravimetria (TG) é a técnica mais precisa para obter a perda de massa

dos materiais com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos por DSC ficaram próximos dos obtidos pela TG.

Figura 28: Curvas de DSC até 325°C do PHB pós-moldagem e dos compósitos de PHB/Fibras de Coco e PHB/Fibras de Sisal.



4.1.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A técnica de DMTA é muito sensível para detectar relaxamentos moleculares de cadeias poliméricas, sendo possível determinar algumas transições físico-químicas que não são detectadas por outras técnicas, como no DSC. A determinação da temperatura de transição vítrea é a utilização mais frequente no DMTA no modo de flexão, onde a T_g , geralmente, pode ser obtida pelo pico do tan delta, que é a razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E'). O E' decresce conforme a temperatura aproxima-se da T_g , sendo mais acentuada para polímeros amorfos e o E'' aumenta com os movimentos moleculares relacionados a proximidade da temperatura de T_g (PAIVA et al., 2006b).

Nesta análise podem ser obtidos três parâmetros importantes: o módulo de armazenamento (E'); referente à energia máxima armazenada pelo material, o módulo de perda (E''); corresponde a energia dissipada na forma de calor pelo material e o tan delta; é a razão entre o E''/E' e está relacionado com o grau de mobilidade do material (T_g). As propriedades dinâmicas mecânicas dos materiais compósitos irão depender principalmente da interação fibra/matriz polimérica.

4.1.2.1. Resina Epóxi e compósitos

As análises de DMTA foram realizadas para a resina epóxi sem reforço e com os compósitos de resina epóxi reforçados com mantas aleatórias de fibras de coco e de fibras de sisal, os valores podem ser observados na Tabela 3.

O processo de cura ou polimerização para os compósitos foi realizado a temperatura ambiente, por isso, foi necessária a realização de tratamento térmico (pós-cura) dos corpos de prova antes da análise. Assim, para cada amostra foram efetuados dois tipos de tratamentos térmicos, um primeiro tratamento a 90°C por 1 hora na estufa e um segundo tratamento a 90°C por 2 horas e em seguida foram realizadas as análises. Além disto, foram realizadas as análises pós-condicionamento em câmara de climatização com os dois tipos de tratamentos. As curvas do E' , E'' e tan delta das análises de DMTA da Resina Epóxi sem reforço, Epóxi/Fibras de Coco e Epóxi/Fibras de Sisal estão apresentadas nas Figuras 29, 30 e 31, respectivamente.

O módulo de armazenamento (E') é utilizado para determinar as propriedades mecânicas dos materiais, pois é sensível a alterações estruturais tais como ligações cruzadas e interações fibra-matriz em um compósito (SHINOJ et. al., 2011). Nas curvas obtidas e na Tabela 3 pode-se observar que os valores de E' a 30°C obtiveram um aumento para as análises da resina epóxi e dos compósitos com tratamento térmico a 90°C por 2 horas. Este fato deve-se ao aumento das ligações cruzadas com o aumento no tempo do tratamento térmico e no caso dos compósitos, devido às fibras limitarem a

movimentação das cadeias moleculares localizadas na região interfacial, porém o aumento não foi tão significativo.

Tabela 3: Dados das análises de DMA da resina epóxi e dos compósitos com tratamentos térmicos antes e pós-condicionamento.

| Resina Epóxi | | | | | | |
|------------------------|--------------------|---------------------|----------|-------|----------------|-------|
| Trat. Térmico | E' a 30°C (MPa) | E'' a 30°C (MPa) | Pico E'' | | Pico Tan Delta | |
| | | | (°C) | (MPa) | (°C) | (MPa) |
| 1 hora 90°C | 2225 | 133,2 | 69,8 | 295,2 | 81,7 | 0,78 |
| 2 horas 90°C | 2325 | 127,7 | 72,8 | 300,6 | 84,3 | 0,79 |
| Pós-cond. 1 hora 90°C | 1654 | 116,4 | 54,9 | 217,9 | 67,2 | 0,48 |
| Pós-cond. 2 horas 90°C | 1499 | 110,8 | 54,5 | 222,2 | 66,8 | 0,48 |

| Epóxi/Fibras de Coco | | | | | | |
|------------------------|--------------------|---------------------|----------|-------|----------------|-------|
| Trat. Térmico | E' a 30°C (MPa) | E'' a 30°C (MPa) | Pico E'' | | Pico Tan Delta | |
| | | | (°C) | (MPa) | (°C) | (MPa) |
| 1 hora 90°C | 2038 | 106,6 | 69,6 | 254,2 | 80,1 | 0,46 |
| 2 horas 90°C | 2472 | 141,4 | 71,2 | 295,1 | 81,9 | 0,47 |
| Pós-cond. 1 hora 90°C | 1622 | 144,7 | 53,4 | 222,7 | 61,2 | 0,46 |
| Pós-cond. 2 horas 90°C | 1661 | 125,6 | 53,5 | 229,6 | 61,4 | 0,44 |

| Epóxi/Fibras de Sisal | | | | | | |
|------------------------|--------------------|---------------------|----------|-------|----------------|-------|
| Trat. Térmico | E' a 30°C (MPa) | E'' a 30°C (MPa) | Pico E'' | | Pico Tan Delta | |
| | | | (°C) | (MPa) | (°C) | (MPa) |
| 1 hora 90°C | 2729 | 173,7 | 64,9 | 353,5 | 74,5 | 0,52 |
| 2 horas 90°C | 3008 | 224,9 | 66,9 | 416,8 | 77,3 | 0,52 |
| Pós-cond. 1 hora 90°C | 1738 | 126,7 | 50,5 | 223,0 | 58,7 | 0,44 |
| Pós-cond. 2 horas 90°C | 1581 | 125,6 | 49,5 | 220,8 | 57,3 | 0,42 |

O módulo de perda (E'') é proporcional a quantidade de energia dissipada em forma de calor pela amostra. A dissipação máxima de calor ocorre a uma temperatura em que o E'' é máximo devido a uma diminuição acentuada da viscosidade do material nesta região, que indica a temperatura de transição vítrea. Nas análises, as temperaturas do pico de E'' ficaram próximas tanto para a resina epóxi sem reforço como para os compósitos

reforçados com fibras de coco e de sisal. Os valores sofreram pouca variação com relação aos tratamentos térmicos a 90°C.

O Tan Delta é um parâmetro que está relacionado ao grau de mobilidade molecular. A temperatura do pico de tan delta é tida como a transição vítrea (Tg) do polímero e dos compósitos por alguns autores (JACOB et. al., 2006, MANDAL e ALAM, 2012, JAWAID et. al., 2013). A Tg ficou em 81,7°C para a resina epóxi sem fibras, 80,1°C para o compósito epóxi/fibras de coco e 74,5°C para o compósito epóxi/fibras de sisal nas amostras analisadas com os tratamentos térmicos a 90°C por 1 hora. Os valores ficaram um pouco deslocado para valores maiores no caso do tratamento térmico a 90°C por 2 horas, que pode ser explicado pelo aumento do grau de polimerização conforme aumenta-se o tempo do tratamento térmico dos corpos de prova.

O pico do tan delta está relacionado com a restrição do movimento das moléculas do polímero. Portanto, quanto maior o valor do pico de tan delta, maior será o grau de mobilidade molecular (SHINOJ et. al., 2011). Pode-se observar que o valor do pico de tan delta teve um decréscimo para os compósitos (epóxi/fibras de coco; 0,46 e epóxi/fibras de sisal; 0,52) em relação ao polímero sem reforço (epóxi; 0,78) tanto nas análises com tratamento térmico a 90°C por 1 hora como a 90°C por 2 horas, pois, a adição das fibras agiu como barreira à mobilidade das cadeias, o que causa uma redução na intensidade do pico de tan delta.

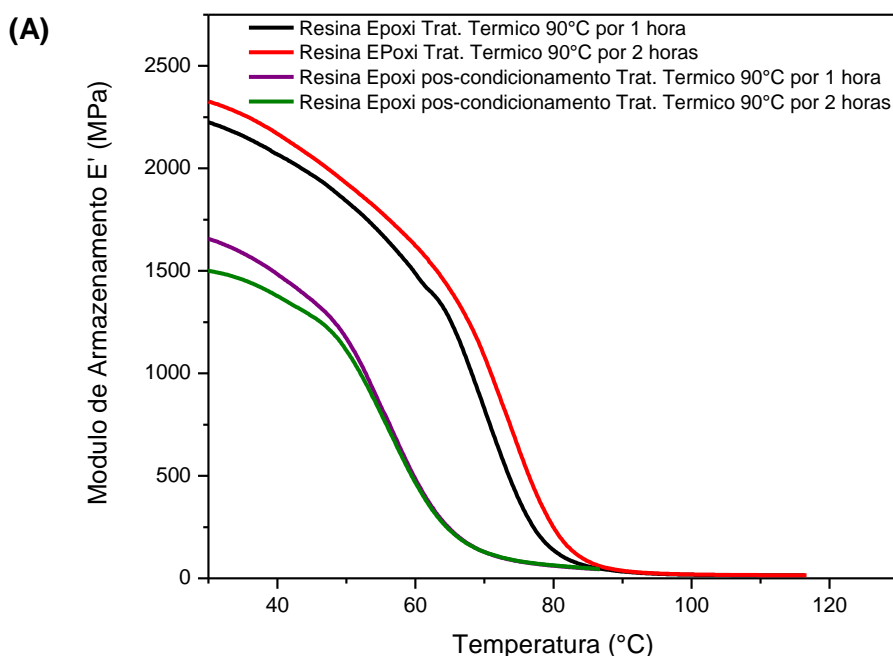
Dessa forma, conclui-se que a moldagem da resina epóxi e respectivos compósitos podem ser realizados somente com o tratamento térmico a 90°C por 1 hora, não envolvendo um maior gasto energético, além de diminuir o tempo de processamento ou moldagem, pois, os valores obtidos com o segundo tratamento térmico ficaram muito próximos do primeiro.

As amostras analisadas pós-condicionamento em câmara de climatização tiveram um decréscimo tanto no E' como na temperatura de Tg obtido tanto pelo E'' como pelo tan delta e também pode-se observar que o valor do pico do tan delta para a resina epóxi sem reforço teve uma diminuição acentuada se aproximando dos valores obtidos para os compósitos. Este fato pode ser explicado pelo efeito de plasticização da água absorvida que reduz a

resistência mecânica dos materiais devido ao enfraquecimento das ligações fibra/matriz e confere ao polímero uma maior flexibilidade. As análises comparadas dos corpos de prova com tratamento térmico a 90°C por 1 hora antes e pós-condicionamento podem ser observadas nas Figuras 32 e 33 e na Tabela 3.

Pode-se observar pela Tabela 3 que o E' apresentou um valor maior para as amostras da Epóxi/Fibras de Sisal (2729 MPa) comparada com os valores obtidos para a Epóxi sem reforço (2225 MPa) e para a Epóxi/Fibras de Coco (2038 MPa) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora. As análises pós-condicionamento das amostras apresentaram uma redução no módulo de armazenamento (E') de aproximadamente 36% para a Epóxi/Fibras de Sisal, 26% para Epóxi sem reforço e 20% para a Epóxi/Fibras de Coco, quando comparadas às amostras sem condicionamento em câmara úmida.

Figura 29: Curvas do Módulo de Armazenamento (E') da Resina Epóxi (A), Epóxi/Fibras de Coco (B) e Epóxi/Fibras de Sisal (C) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora e a 90°C por 2 horas antes e pós-condicionamento.



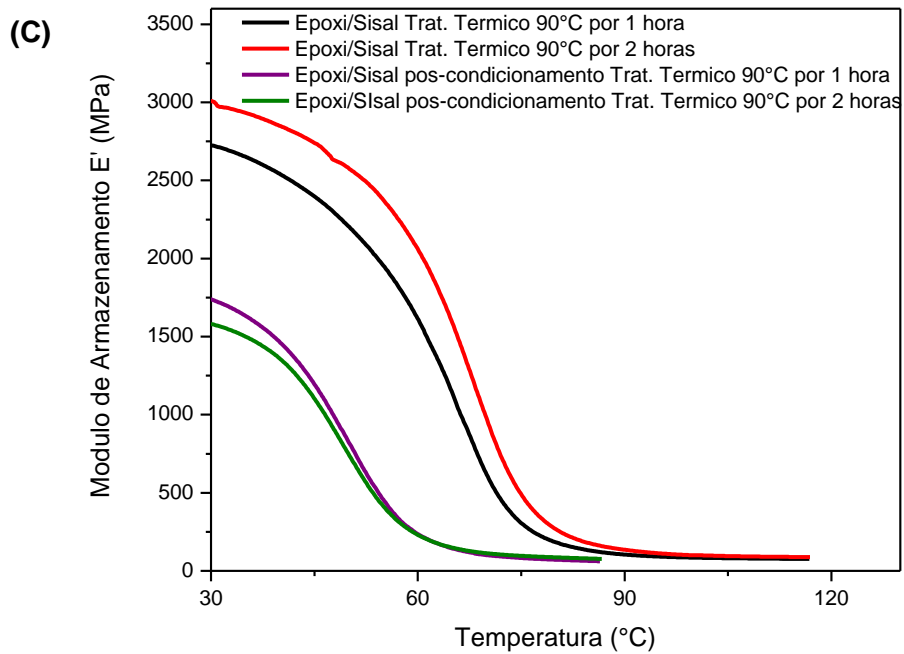
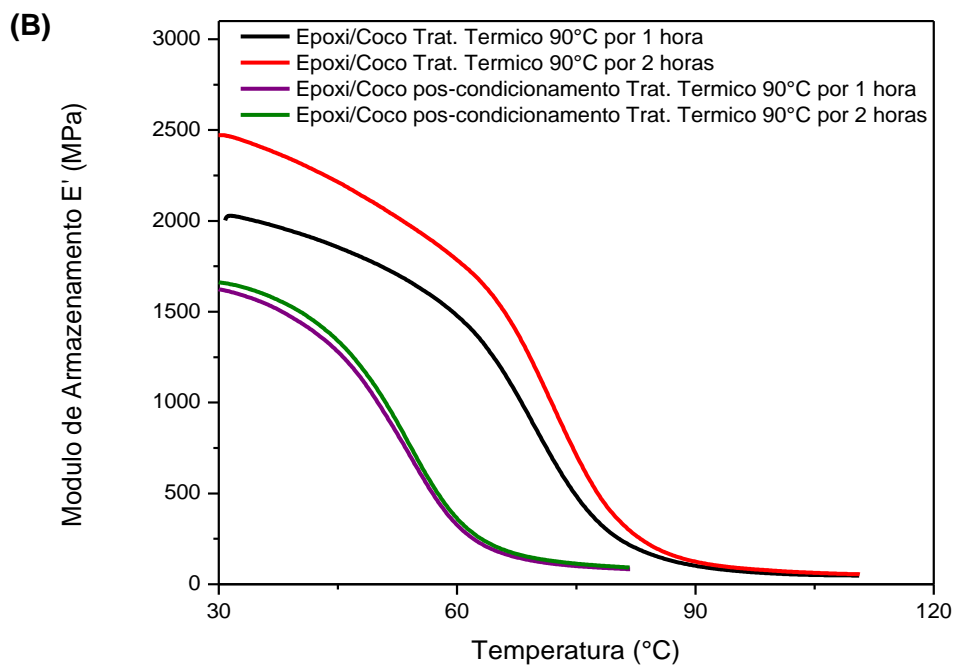
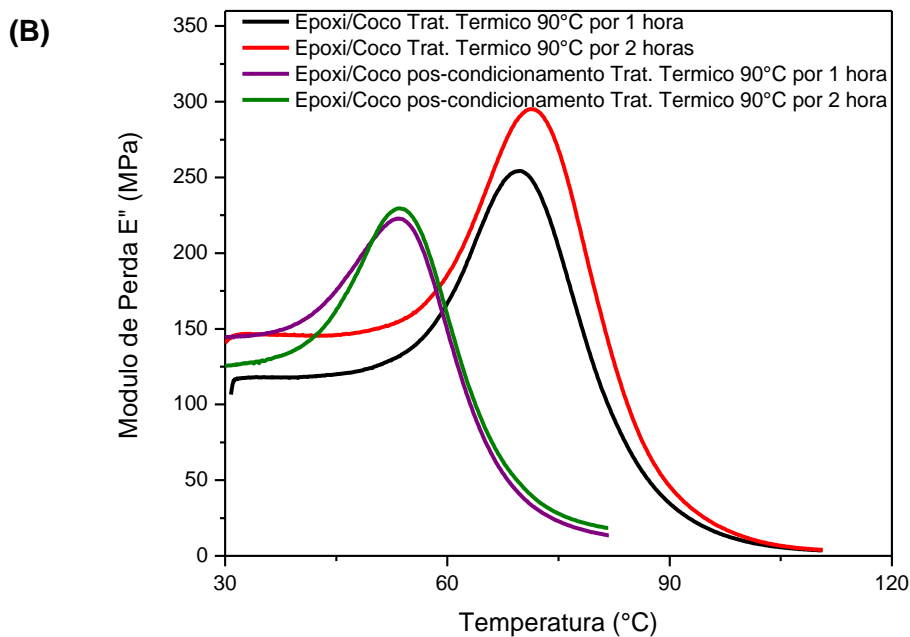
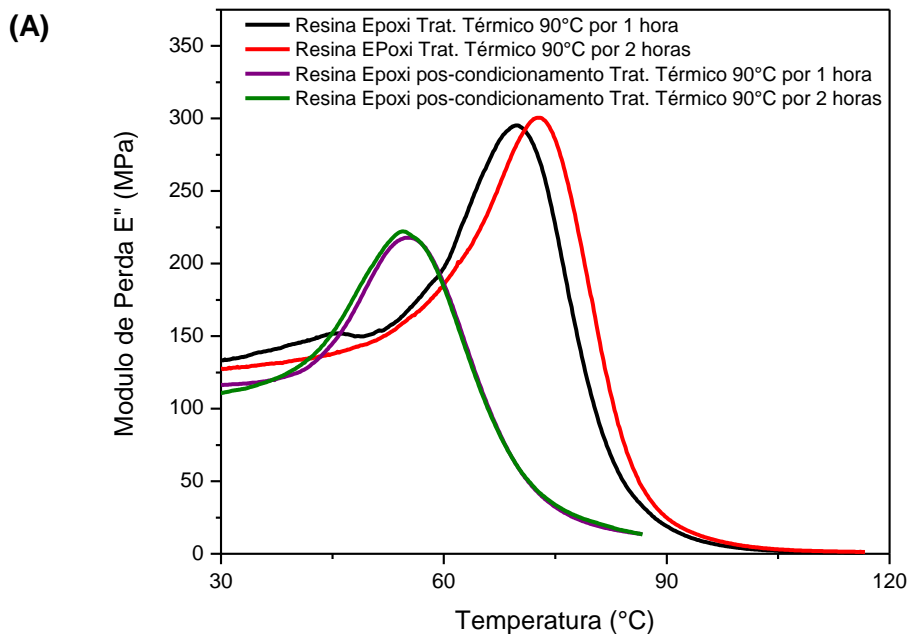


Figura 30: Curvas do Módulo de Perda (E'') da Resina Epóxi (A), Epóxi/Fibras de Coco (B) e Epóxi/Fibras de Sisal (C) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora e a 90°C por 2 horas antes e pós-condicionamento.



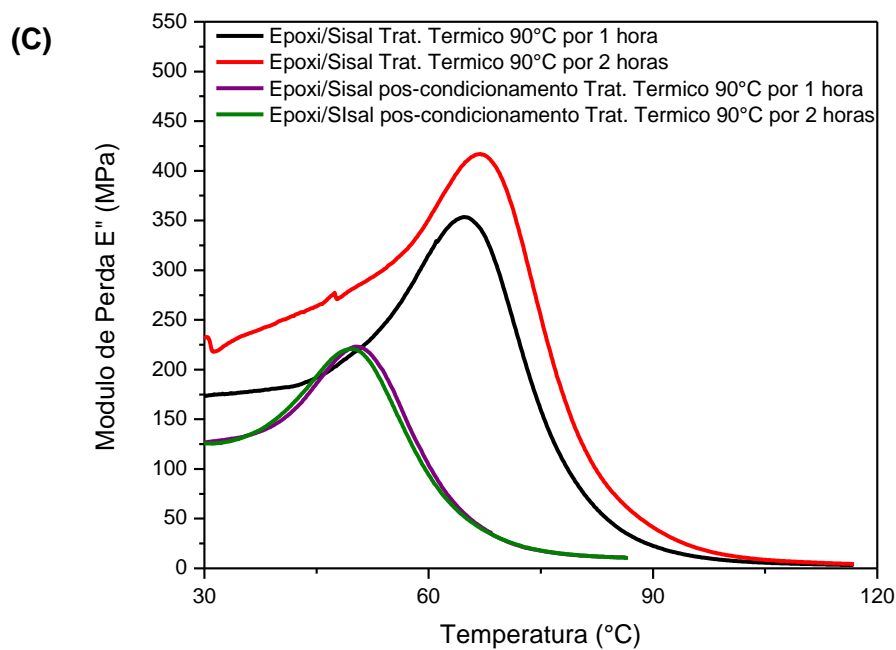
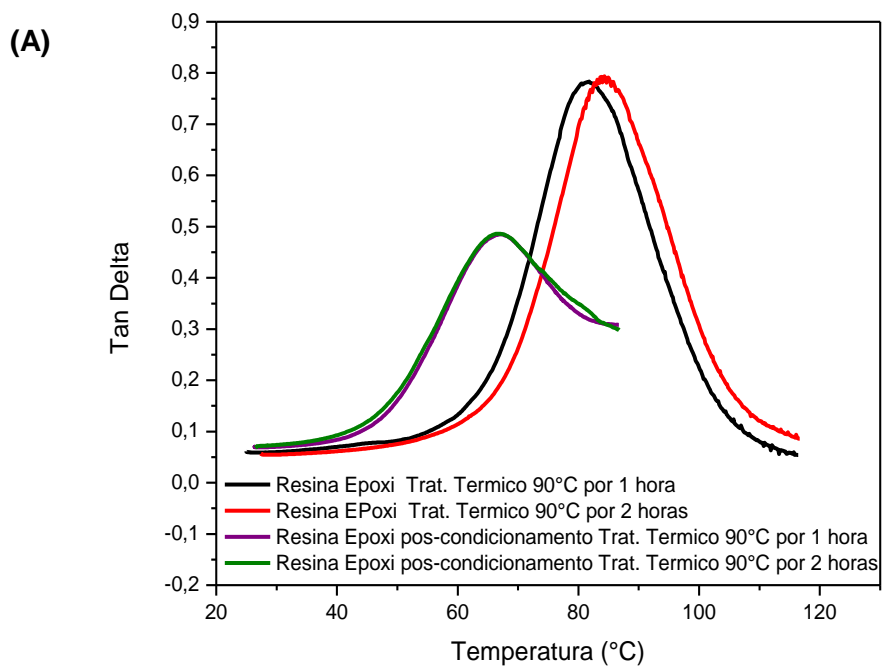


Figura 31: Curvas do Tan Delta da Resina Epóxi (a), Epóxi/Fibras de Coco (b) e Epóxi/Fibras de Sisal (c) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora e a 90°C por 2 horas antes e pós-condicionamento.



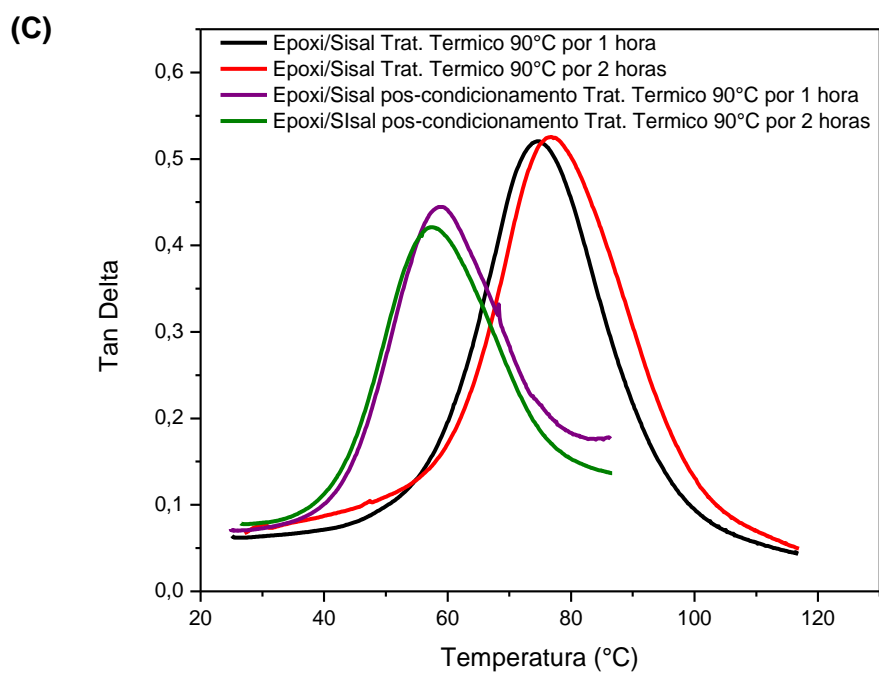
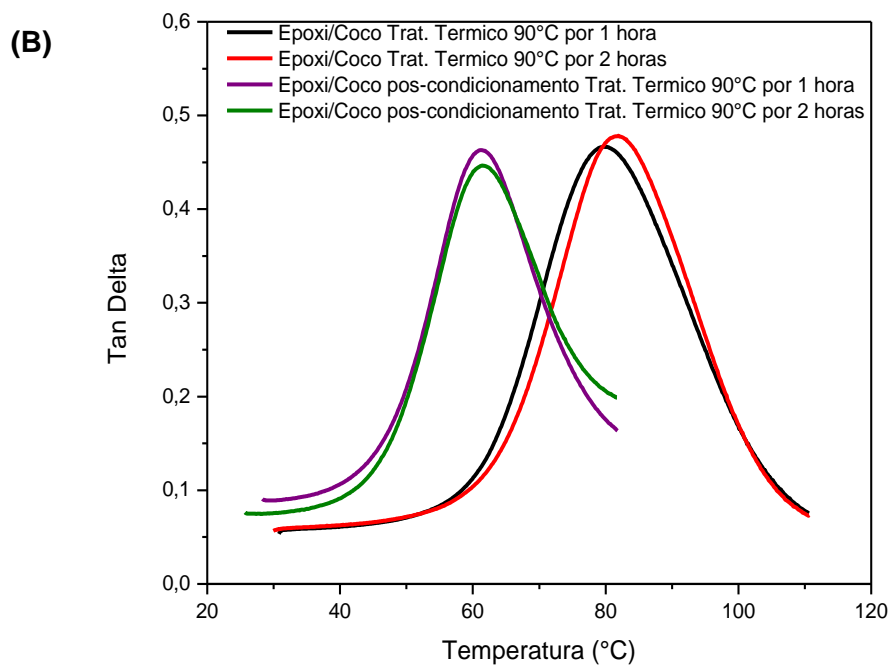
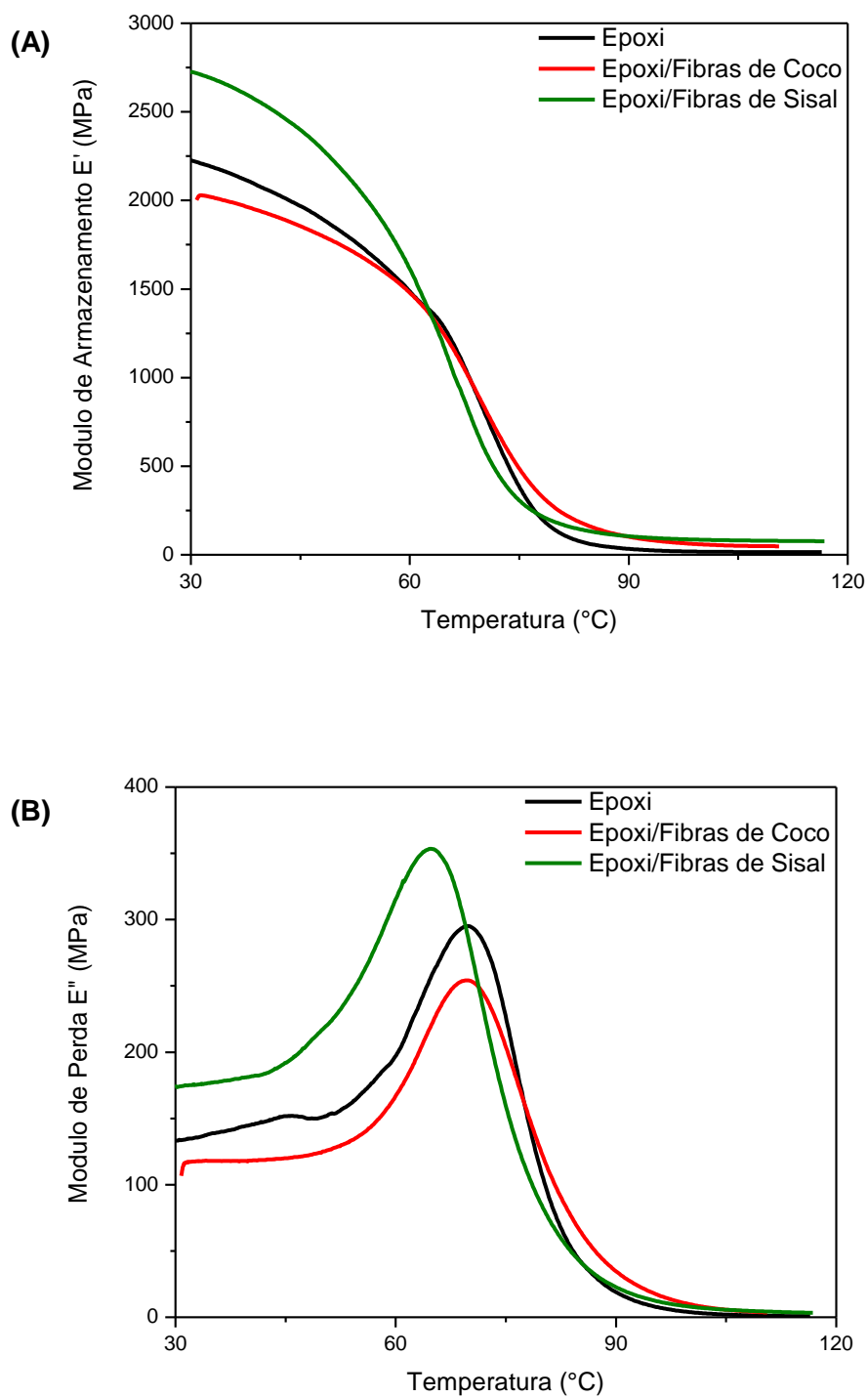


Figura 32: Comparação das curvas de DMA da Resina Epóxi e dos respectivos compostos do Módulo de Armazenamento (E') (A), Módulo de Perda (E'') (B) e do Tan Delta (C) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora sem condicionamento em câmara úmida.



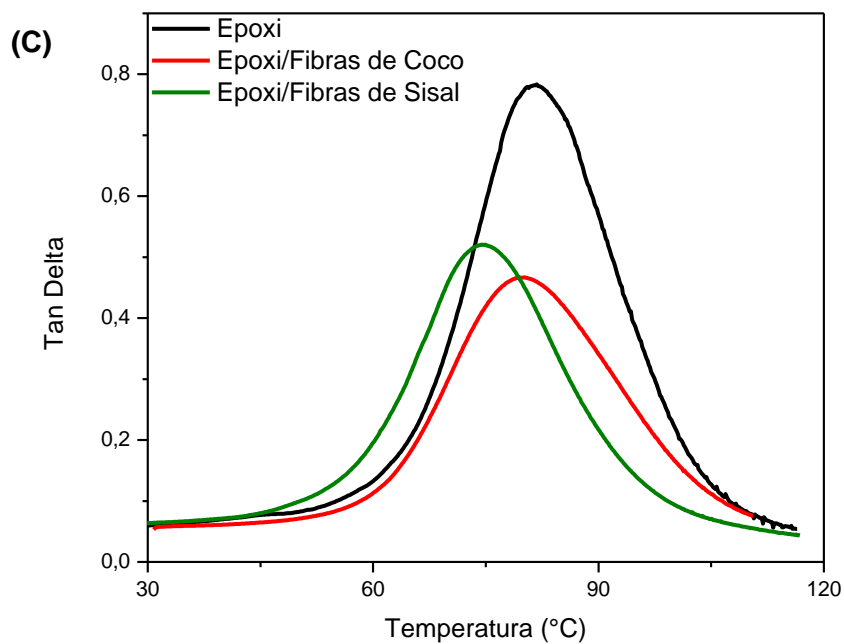
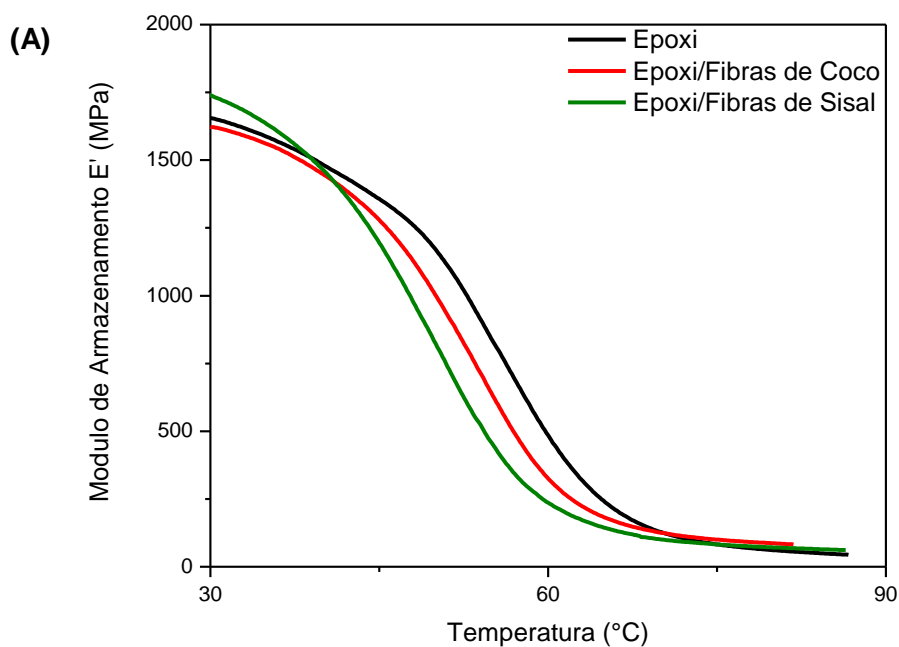
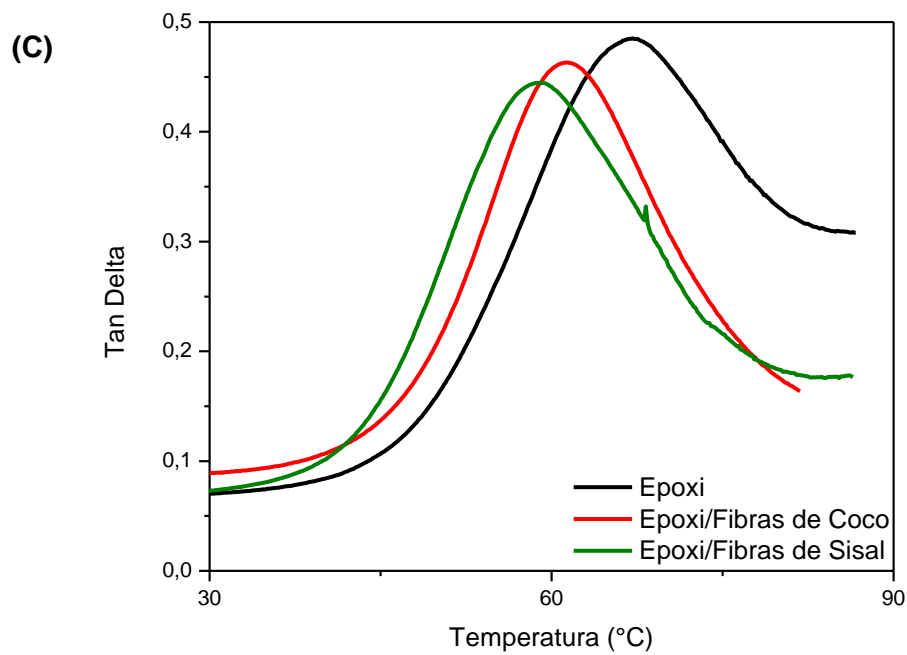
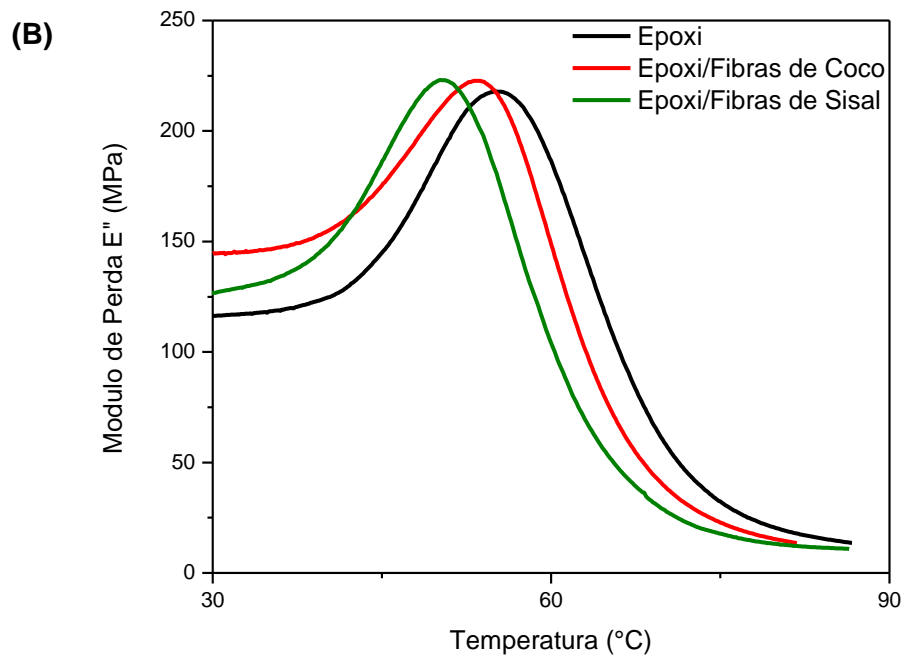


Figura 33: Comparação das curvas de DMA da Resina Epóxi e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento E' (A), Módulo de Perda E'' (B) e do Tan Delta (C) com tratamento térmico a 90°C por 1 hora pós-condicionamento em câmara úmida.





4.1.2.2. Polipropileno (PP) e compósitos

As análises de DMTA foram realizadas para o PP sem reforço e para os compósitos do PP reforçados com mantas aleatórias de fibras de coco e de fibras de sisal antes e pós-condicionamento em câmara úmida. Os valores de Módulo de Armazenamento (E') e Módulo de Perda (E'') a 30°C podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados do Módulo de Armazenamento E' (MPa) e Módulo de Perda E'' (MPa) obtidos pela análise de DMTA do PP sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal antes e pós-condicionamento.

| Materiais | Temperatura Ambiente | | Pós-condicionamento | |
|------------|----------------------|--------------|---------------------|--------------|
| | E' a 30°C | E'' a 30°C | E' a 30°C | E'' a 30°C |
| PP/PP-g-AM | 1542 | 90,5 | 1189 | 71,4 |
| PP/Coco | 1328 | 95,3 | 1155 | 62,3 |
| PP/Sisal | 1712 | 70,7 | 1073 | 75,9 |

Pode-se observar que o E' apresentou um valor maior para as amostras do PP/Fibras de Sisal (1712 MPa) comparada com os valores obtidos para o PP/10% (m/m) PP-g-AM sem reforço (1542 MPa) e para o PHB/Fibras de Coco (1328 MPa) nas análises sem condicionamento. As curvas estão apresentadas na Figura 31.

A adição de alguns tipos de fibras em um polímero pode, em alguns casos, ocasionar um aumento na rigidez do material e por consequência, no módulo de armazenamento (E') (SHINOJ et. al., 2011). No caso dos compósitos, geralmente, o aumento no valor deste módulo indica uma boa interação fibra-matriz. Analisando-se o gráfico da Figura 34 pode-se observar que o compósito de PP/Fibras de Sisal apresentou um módulo maior que o PP/10% (m/m) PP-g-AM, pois, provavelmente a interação da fibra de sisal com o PP foi efetiva devido à presença de 10% (m/m) de PP-g-AM. Por outro lado, o compósito de PP/Fibras de Coco apresentou módulo de armazenamento menor que do PP/10% (m/m) PP-g-AM, pois as fibras de coco apresentam pouca aderência com a resina epóxi, isto provavelmente ocorre devido à

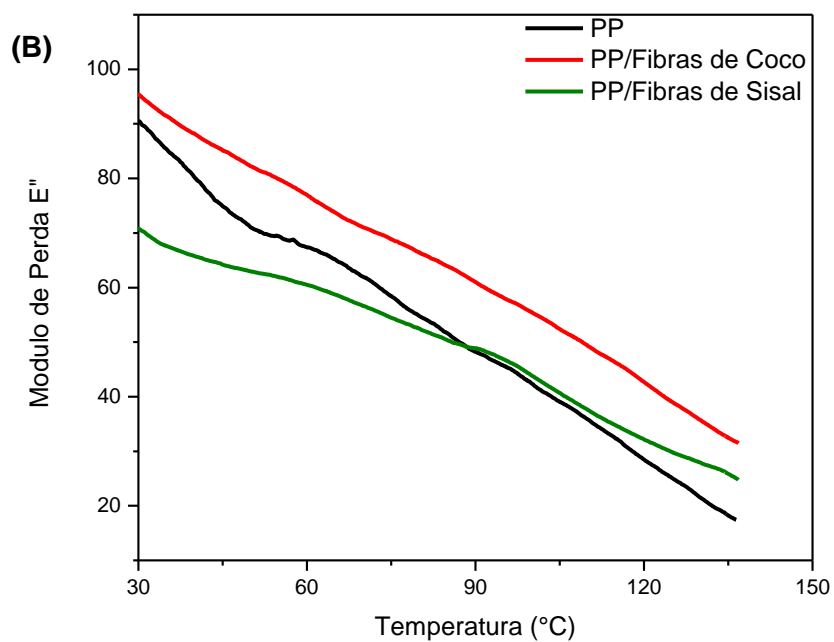
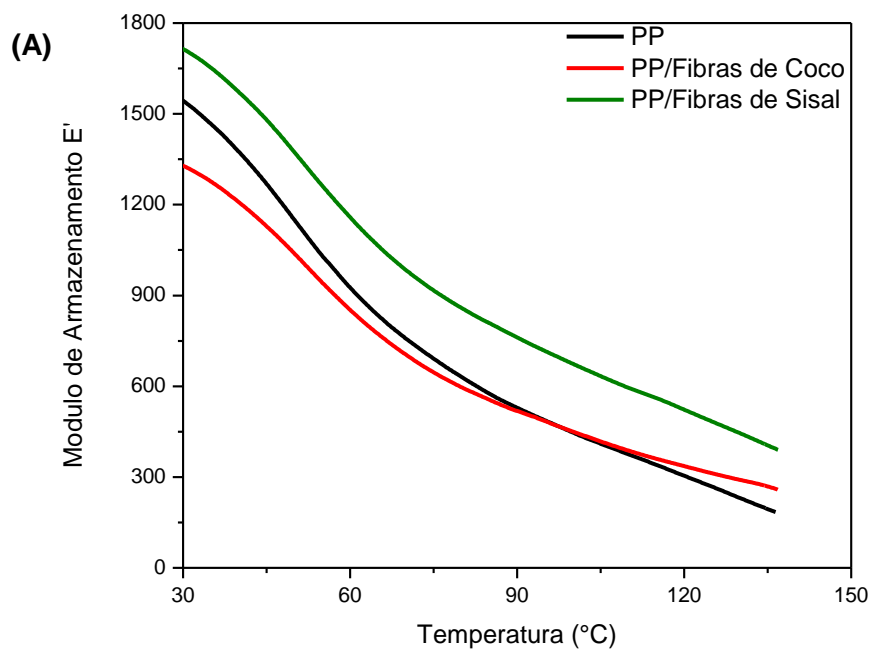
presença de ácidos graxos na superfície das fibras, deixando-as pouco rugosas.

As análises de DMTA em amostras pós-condicionadas (Tabela 4 e Figura 35) em câmara de climatização apresentaram uma redução no módulo de armazenamento (E') de aproximadamente 23% para o PP/10% (m/m) PP-g-AM, cerca de 37% para o PP/Fibras de Sisal e 13% para o PP/Fibras de Coco em relação às análises realizadas sem condicionamento em câmara úmida. A umidade absorvida após o ensaio de condicionamento e climatização fez com que os materiais tivessem uma queda nos módulos de armazenamento. Os valores de E' obtidos nas análises pós-condicionamento ficaram muito próximos como pode ser observado na Figura 35.

A pequena queda no E' para o PP/Fibras de Coco pode ter ocorrido devido à elevada absorção de umidade das fibras de coco a temperatura ambiente que já foi suficiente para obter um módulo de armazenamento mais baixo em relação aos outros materiais. Assim, o aumento da umidade fez com que a diminuição fosse pequena.

Neste trabalho não foi possível observar a temperatura de transição vítrea (obtida pelo pico do E'' ou do $\tan \delta$) do PP e dos compósitos pois, as análises foram iniciadas a temperatura ambiente.

Figura 34: Comparação das curvas de DMA do PP e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento (E') (A), Módulo de Perda (E'') (B) e do Tan Delta (C) no modo de flexão utilizando o dispositivo 3-point bending, sem condicionamento em câmara úmida.



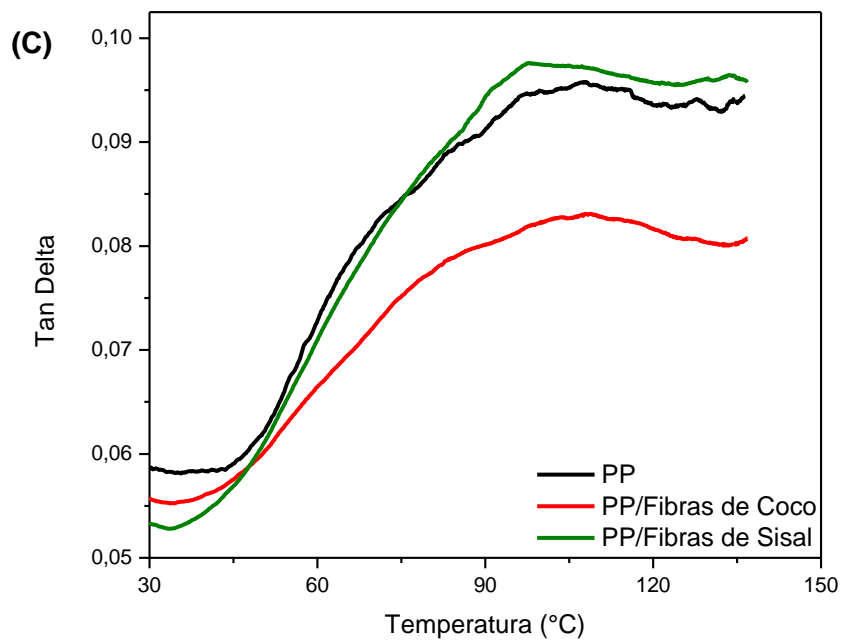
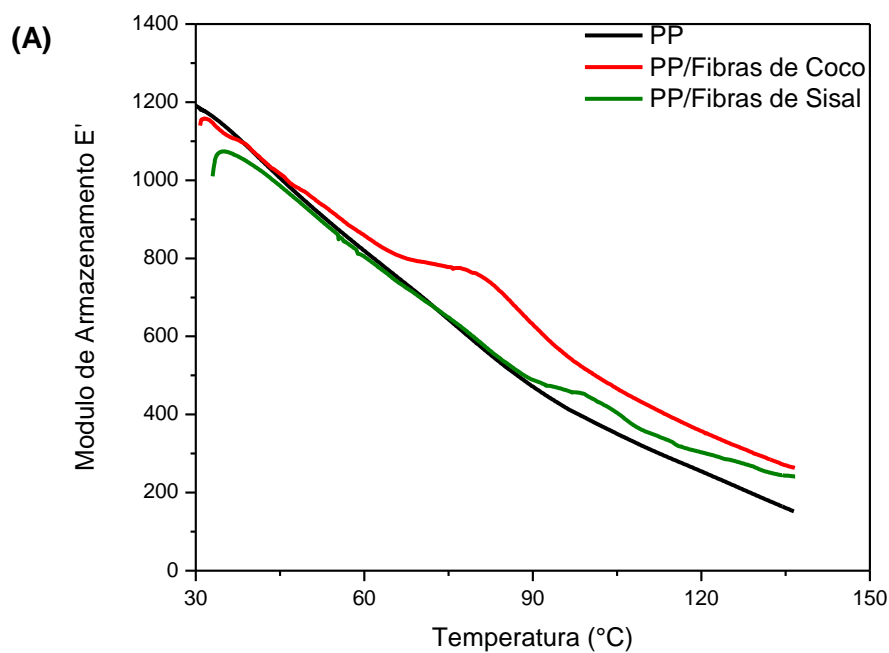
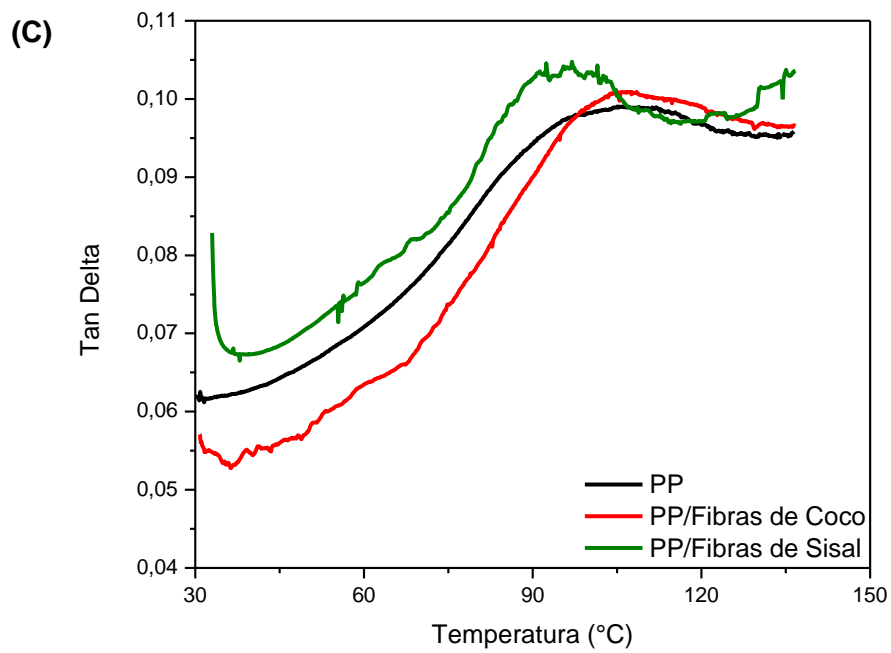
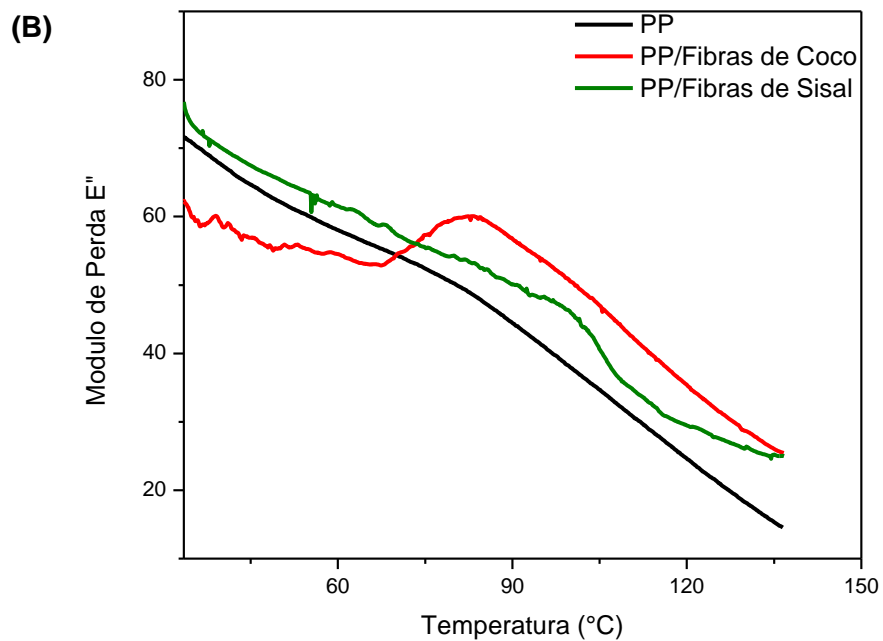


Figura 35: Comparação das curvas de DMA do PP e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento (E') (A), Módulo de Perda (E'') (B) e do Tan Delta (C) no modo de flexão utilizando o dispositivo 3-point bending, pós-condicionamento em câmara úmida.





4.1.2.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos

As análises de DMTA foram realizadas para o PHB sem reforço e com os compósitos do PHB reforçados com mantas aleatórias de fibras de coco e de fibras de sisal antes e pós-condicionamento em câmara úmida. Os valores de Módulo de Armazenamento (E') e Módulo de Perda (E'') a 30°C podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados do Módulo de Armazenamento E' (MPa) e Módulo de Perda E'' (MPa) obtidos a 30°C pela análise de DMTA do PHB sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal antes e pós-condicionamento.

| Materiais | Temperatura Ambiente | | Pós-condicionamento | |
|-----------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | E' a 30°C (MPa) | E'' a 30°C (MPa) | E' a 30°C (MPa) | E'' a 30°C (MPa) |
| PHB | 2402 | 129,7 | 1760 | 146,3 |
| PHB/Coco | 1984 | 139,2 | 1093 | 123,6 |
| PHB/Sisal | 2074 | 121,0 | 1389 | 109,4 |

Pode-se observar que o E' apresentou um valor maior para as amostras do PHB sem reforço (2402 MPa) comparada com os valores obtidos para o PHB/Fibras de Sisal (2074 MPa) e para o PHB/Fibras de Coco (1984 MPa) nas análises sem condicionamento. As curvas estão apresentadas na Figura 36.

O módulo de armazenamento (E') é uma curva que pode indicar a melhora na adesão entre a fibra e a matriz em um compósito, ou seja, quanto maior o valor do módulo do compósito em relação à matriz polimérica sem fibras, melhor será a interação fibra-matriz. Porém, no caso do PHB, pode-se observar que a matriz sem o reforço apresentou um módulo mais elevado que os compósitos. Desta maneira, pode ter ocorrido pouca interação na interface fibra-matriz devido a insuficiente molhabilidade da matriz em relação às fibras vegetais (de natureza hidrofílica).

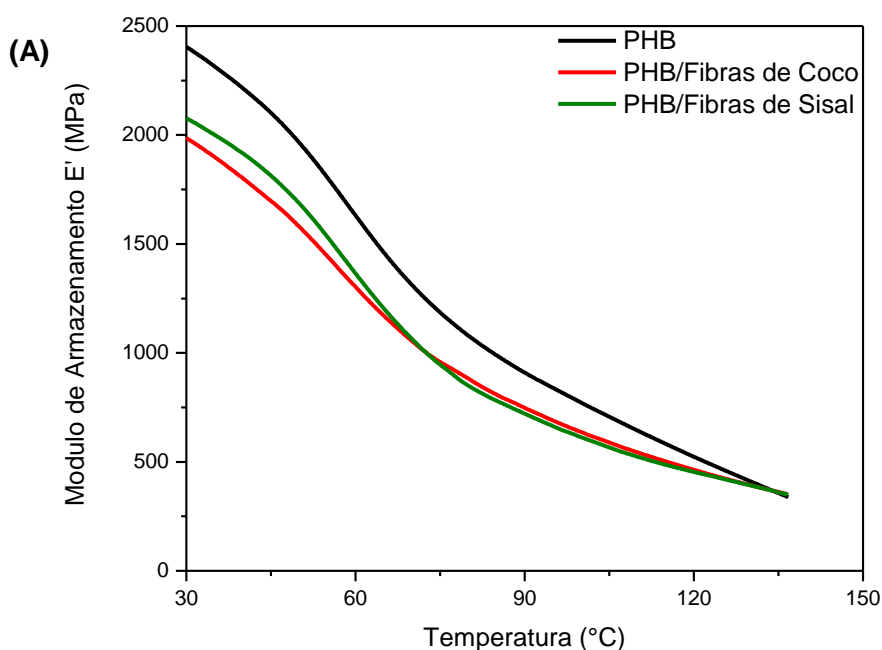
O plastificante glicerol utilizado no processamento do PHB sem reforço e dos respectivos compósitos pode ter ajudado na adesão da fibra-matriz por

ser hidrofílico, porém, não foi suficiente para provocar aumento no valor do módulo dos compósitos.

As análises das amostras pós-condicionadas em câmara úmida (Figura 37) apresentaram uma redução no módulo de armazenamento de aproximadamente 27% para o PHB sem reforço, 33% para o PHB/Fibras de Sisal e 45% para o PHB/Fibras de Coco em relação às análises realizadas sem condicionamento em câmara úmida. A umidade absorvida após o ensaio de condicionamento e climatização fez com que os materiais tivessem uma queda acentuada nos módulos de armazenamento, que foi mais pronunciada para os compósitos devido a elevada absorção de água das fibras vegetais.

De acordo com o trabalho de Shanks (2003), o PHB reforçado com fibras de cânhamo apresentou T_g em $18,2^{\circ}\text{C}$ e este resultado foi obtido através do pico do módulo de perda (E''). Neste trabalho, não foi possível observar a temperatura de transição vítrea do PHB e dos compósitos pois, as análises começaram a temperatura ambiente.

Figura 36: Comparação das curvas de DMA do PHB e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento (E') (A), Módulo de Perda (E'') (B) e do Tan Delta (C) no modo de flexão utilizando o dispositivo 3-point bending, sem condicionamento em câmara úmida.



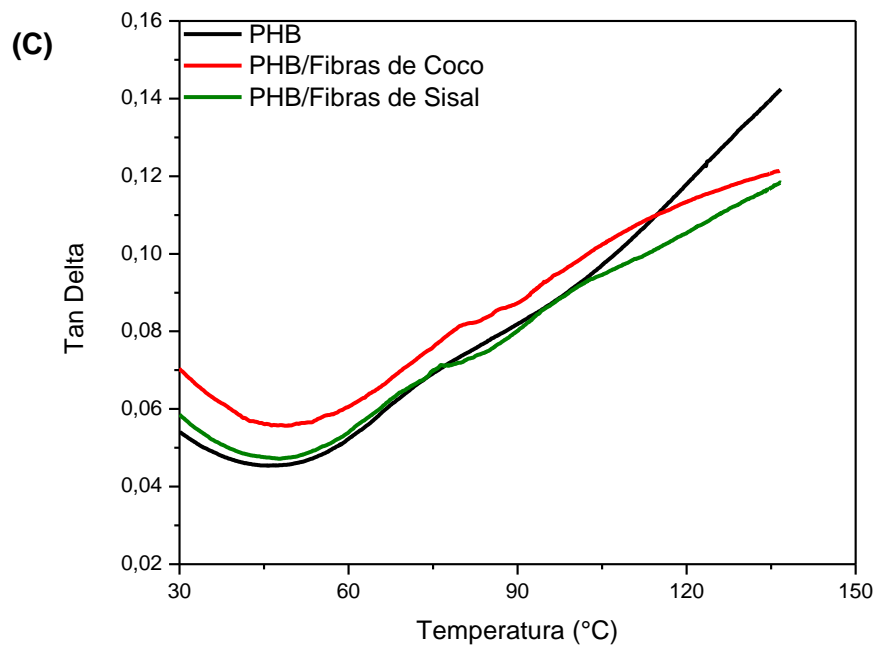
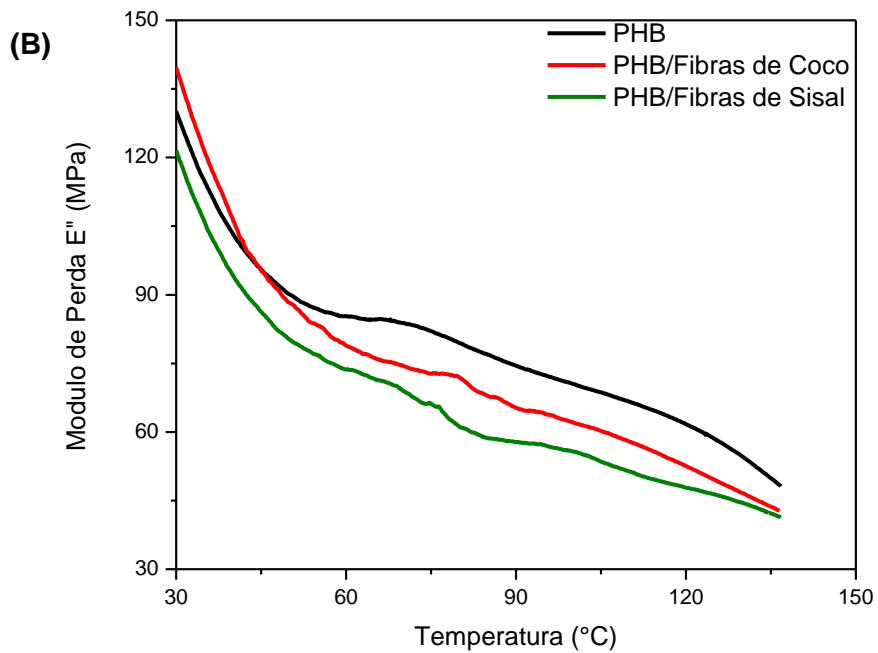
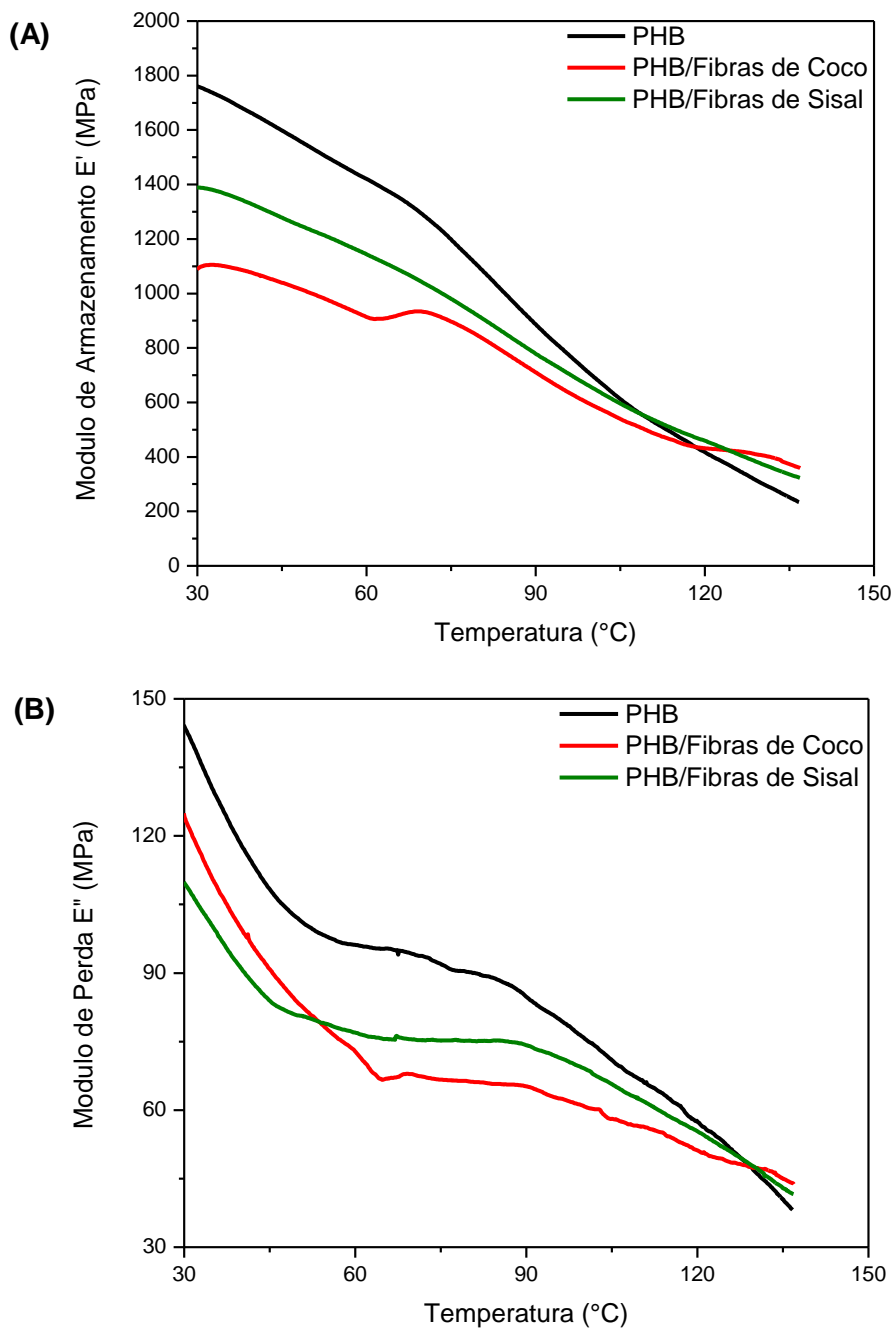
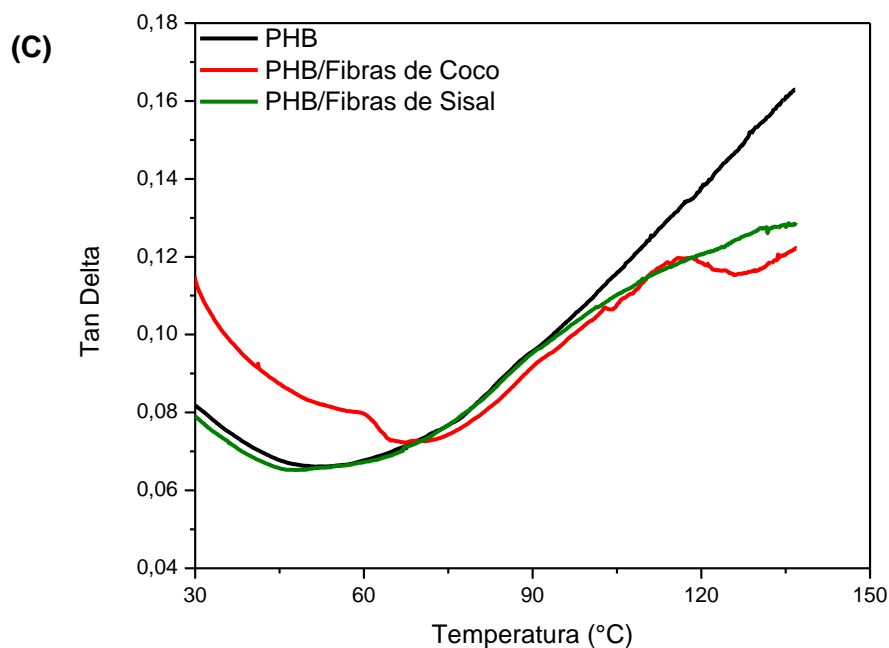


Figura 37: Comparação das curvas de DMA do PHB e dos respectivos compósitos do Módulo de Armazenamento E' (A), Módulo de Perda E'' (B) e do Tan Delta (C) no modo de flexão utilizando o dispositivo 3-point bending, pós-condicionamento em câmara úmida.





4.1.3. Termogravimetria (TG)

As análises de TG foram realizadas para verificar a estabilidade térmica dos polímeros e compósitos, pois auxiliam na indicação de temperaturas limite de utilização do material.

Para avaliar as curvas de TG dos compósitos foi necessário realizar as análises das Fibras de Coco e Fibras de Sisal utilizadas como reforço nos compósitos podendo estas influenciar na degradação térmica dos materiais.

As fibras de coco e as fibras de sisal apresentaram perfis semelhantes na análise de TG (Figura 38 (A) e (B)) e Tabela 6. Foi possível observar três eventos principais de perda de massa na degradação destas fibras.

O primeiro evento é decorrente da perda de massa referente a evaporação das moléculas de água adsorvidas (intervalo de temperatura de 25–105°C), correspondendo as perdas de massa de 8,1% para as fibras de coco e 5,9% para as fibras de sisal.

O segundo evento com intervalo entre 251–363°C para as fibras de coco e entre 267–393°C para as fibras de sisal, com perda de massa de 51,5% e 55,5%, respectivamente. Provavelmente este intervalo é referente à

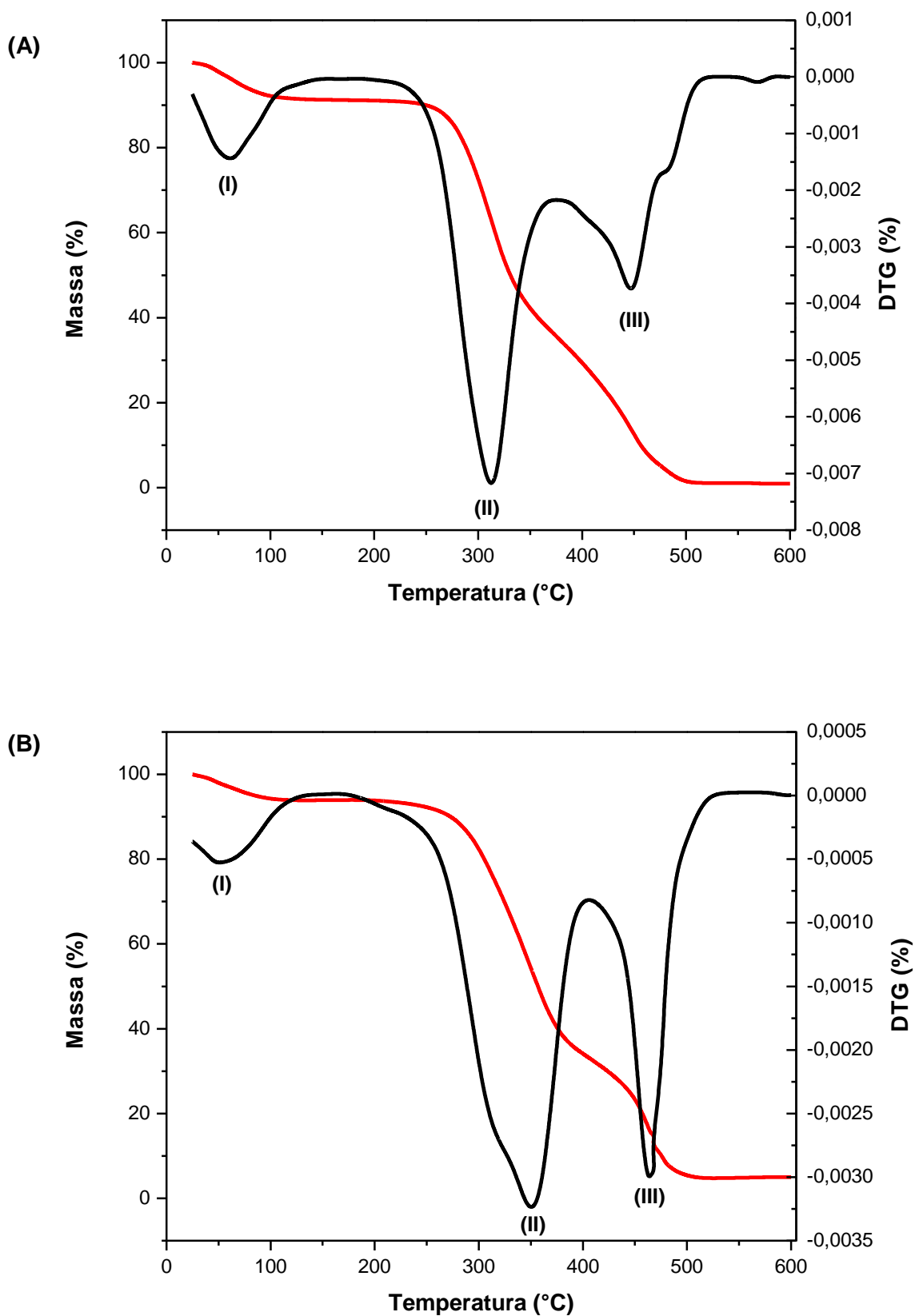
decomposição da celulose e hemicelulose que conforme Campos (2011) estão entre 200–370°C.

O terceiro evento ocorre entre 401-502°C e 431-502°C para as fibras de coco e fibras de sisal, respectivamente. Este intervalo sugere a degradação da lignina, sendo o composto mais difícil de ser decomposto. De acordo com Campos (2011) a faixa de decomposição da lignina está entre 370–500°C.

Tabela 6: Valores de temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf), temperatura do pico (Tpico) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II e III das fibras de coco e das fibras de sisal.

| Fibras de Coco | | | | |
|-----------------|---------|---------|------------------------|--------------------|
| Evento | Ti (°C) | Tf (°C) | T _{pico} (°C) | Perda de Massa (%) |
| I | 25 | 105 | 59 | 8,1 |
| II | 251 | 363 | 312 | 51,5 |
| III | 401 | 502 | 445 | 27,5 |
| Fibras de Sisal | | | | |
| I | 25 | 106 | 53 | 5,9 |
| II | 267 | 393 | 349 | 55,5 |
| III | 431 | 502 | 464 | 23,2 |

Figura 38: Curva de TGA e DTG das fibras de coco (A) e das fibras de sisal (B). Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min.



4.1.3.1. Resina Epóxi e compósitos

Nas análises da resina epóxi e dos seus compósitos reforçados com fibras de sisal e fibras de coco foi possível observar dois eventos térmicos de perda de massa.

As curvas TG (Figura 39 (A)) e DTG (Figura 39 (B)) da resina epóxi sem reforço e dos compósitos de fibras de coco e de fibras de sisal apresentaram um perfil semelhante e as temperaturas ficaram muito próximas como pode ser observado na Tabela 7.

O início da perda de massa correspondente ao primeiro evento ocorreu entre 306-319°C, sendo a temperatura mais alta para a resina epóxi sem fibras vegetais. Percebe-se com estes dados que, provavelmente, houve uma boa adesão fibra-matriz, pois as fibras foram “protegidas” da degradação térmica pelo envolvimento da matriz na interface. Como já comentado anteriormente, a perda de massa das fibras teve início em 251-267°C, referente à decomposição da celulose e hemicelulose, enquanto que nos compósitos esta temperatura foi deslocada para valores maiores.

Tabela 7: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a percentagem de perda de massa dos eventos I e II da resina epóxi e dos compósitos com tratamentos térmicos antes e pós-condicionamento.

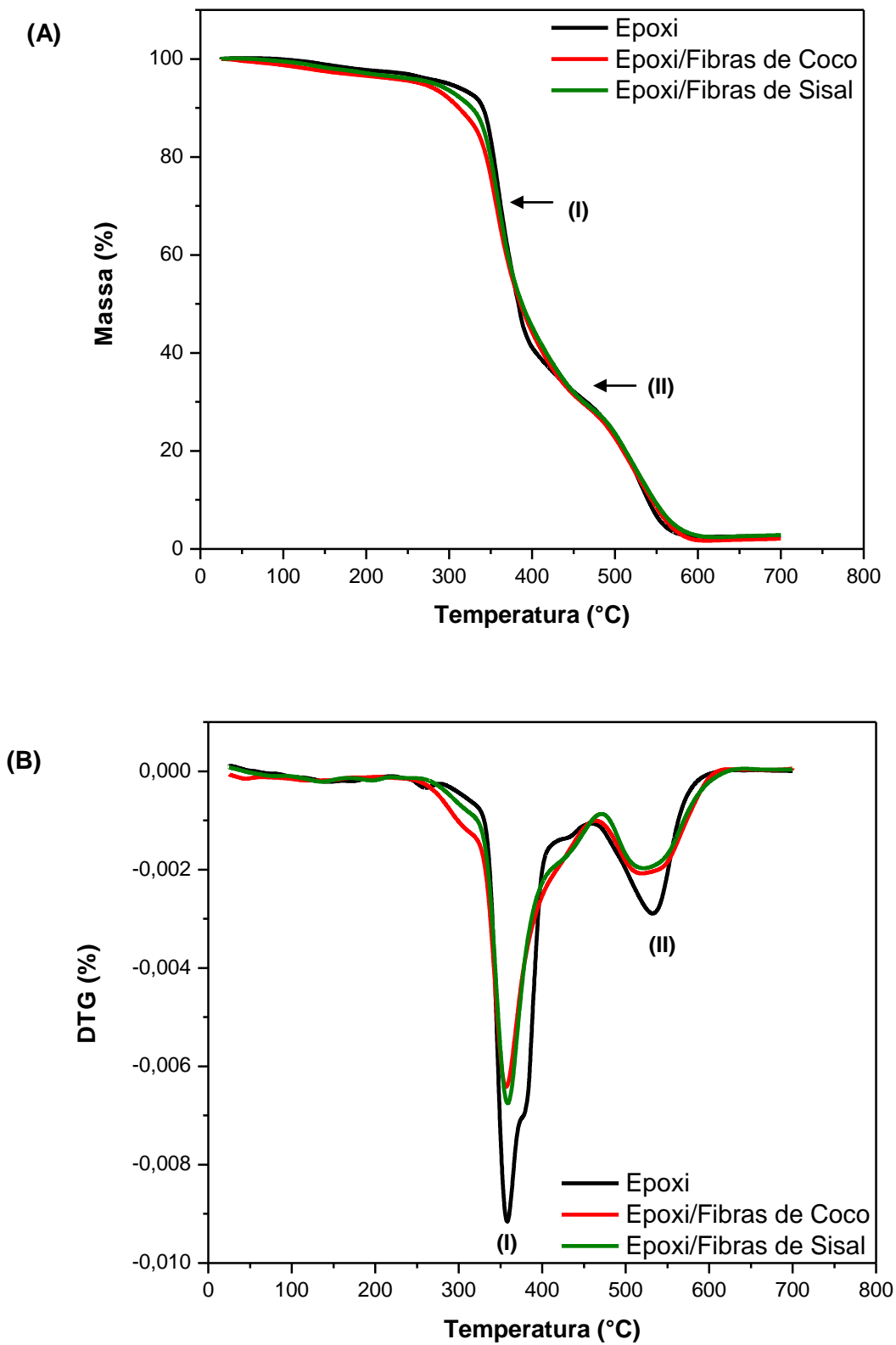
| Resina Epóxi | | | | |
|-----------------------|------------|------------|-----------------|--------------------|
| Evento | T_i (°C) | T_f (°C) | T_{pico} (°C) | Perda de Massa (%) |
| I | 319 | 433 | 358 | 58,9 |
| II | 473 | 568 | 532 | 25,2 |
| Epóxi/Fibras de Coco | | | | |
| I | 306 | 440 | 356 | 56,2 |
| II | 479 | 583 | 519 | 24,6 |
| Epóxi/Fibras de Sisal | | | | |
| I | 312 | 447 | 358 | 59,7 |
| II | 481 | 586 | 521 | 23,9 |

De acordo com as análises das curvas da Figura 39, o primeiro evento apresentou uma perda de massa que ficou entre 56,2-59,7%, que

provavelmente se refere à degradação da resina epóxi com o agente de cura (amina primária). Para os compósitos também houve a degradação da celulose e hemicelulose das fibras que pode ter sido “mascarado” ou sobreposto pela maior quantidade da matriz. Os picos de temperatura da DTG permitem a determinação da temperatura em que a perda de massa apresenta um máximo, sendo que as temperaturas do primeiro evento ficaram entre 356-358°C.

A resina utilizada foi obtida pela empresa Tecsis que fabrica pás eólicas. Portanto, este tipo de resina epóxi é modificada e possui uma maior resistência à degradação térmica, provavelmente, devido a alguns aditivos. Assim, o segundo evento observado pode ser referente aos aditivos da matriz, porém para se ter certeza sobre a composição química seria preciso utilizar outra técnica acoplada a termogravimetria, o que não foi possível neste trabalho por não se dispor de equipamento adequado. No caso dos compósitos, juntamente com a degradação dos aditivos também ocorre a degradação da lignina.

Figura 39: Curva de TG (A) e DTG (B) da resina epóxi e dos compostos reforçados com fibras de coco e sisal. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min.



4.1.3.2. Polipropileno (PP) e compósitos

Nas análises de TG (Figura 40 (A)) e DTG (Figura 40 (B)) do PP e do PP-g-AM antes do processamento foi observado somente um evento térmico que iniciou em 238°C e foi até 400°C com perda de massa de 94,4% e de 248°C até 412°C com perda de massa de 95,8%, respectivamente. O pico de DTG do PP e do PP-g-AM, onde a perda de massa apresenta um máximo, foi de 329°C e 335°C.

Os dados do PP/10% (m/m) PP-g-AM e dos compósitos contendo mantas de fibras de coco e fibras de sisal estão apresentados na Tabela 8. Pode-se observar que o PP/10% (m/m) PP-g-AM apresentou somente um evento térmico de perda de massa enquanto os compósitos apresentaram dois eventos térmicos. No primeiro evento, tanto o PP/10% (m/m) PP-g-AM quanto os compósitos apresentaram uma queda na temperatura final de degradação comparados ao polímero antes do processamento, que foi maior o PP/10% (m/m) PP-g-AM.

Figura 40: Curvas de TG (A) e DTG (B) dos polímeros PP e do PP-g-AM antes do processamento. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min.

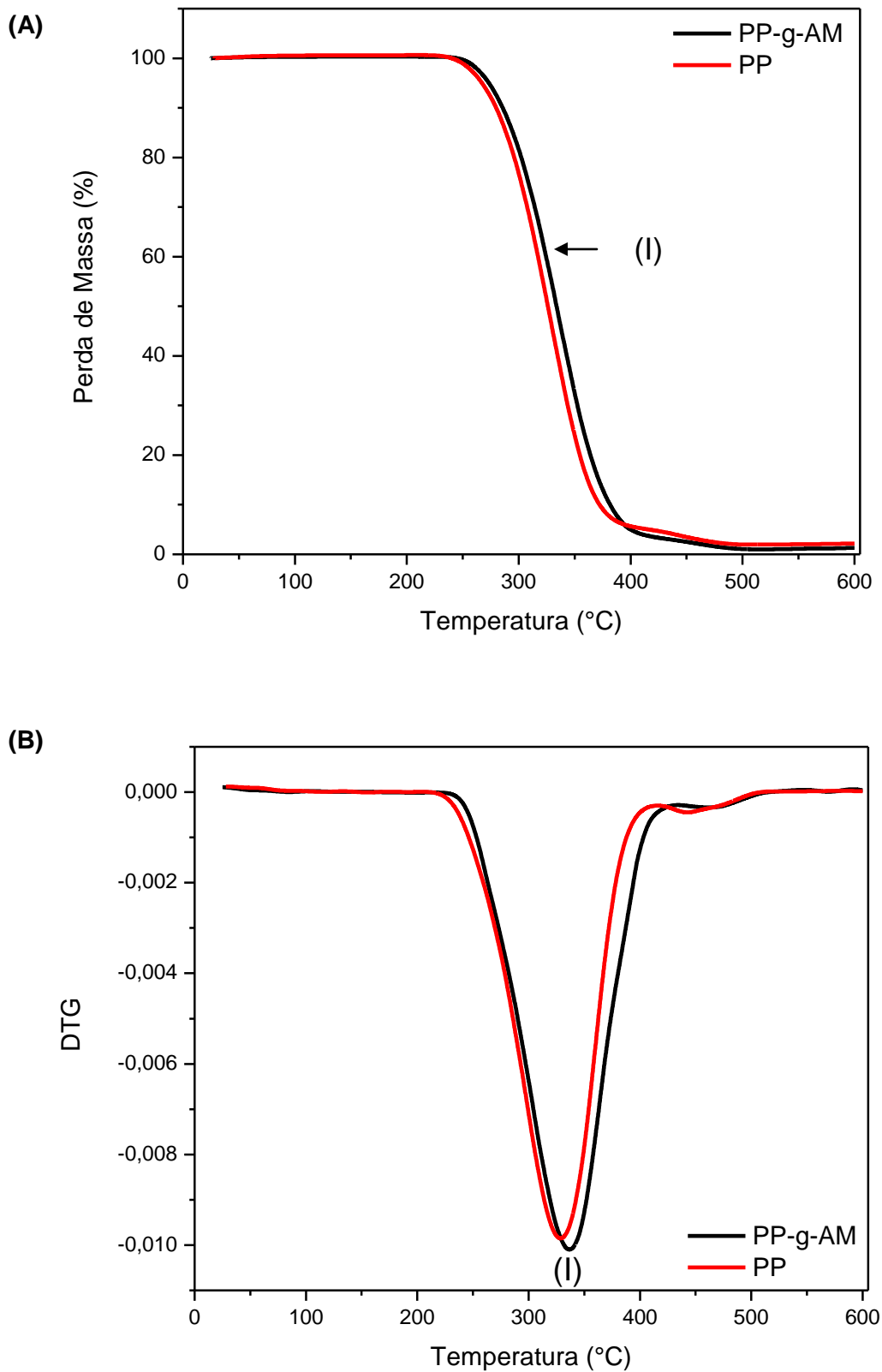
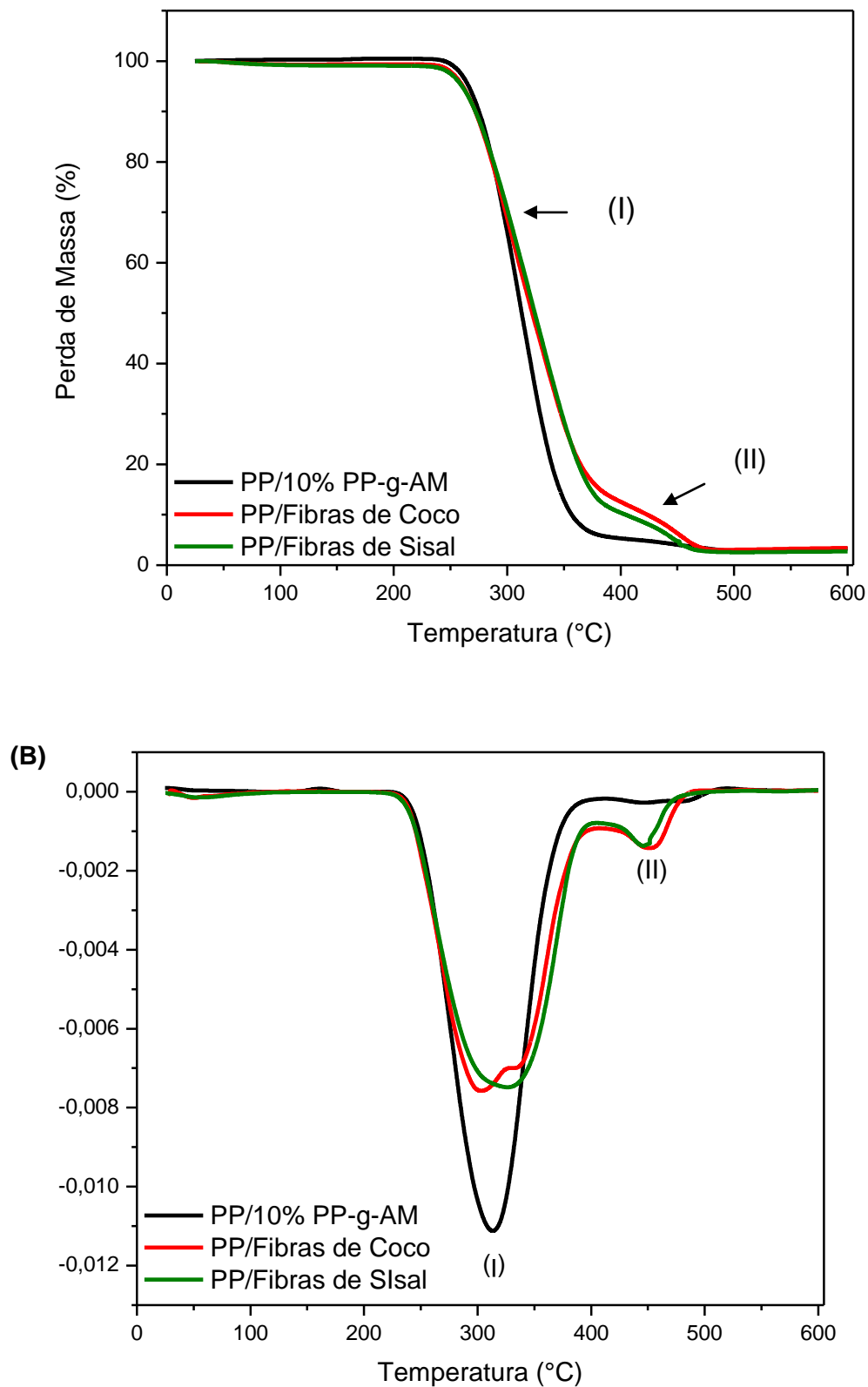


Tabela 8: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I e II do PP e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal.

| PP antes do processamento | | | | |
|---------------------------|------------|------------|-----------------|--------------------|
| Evento | T_i (°C) | T_f (°C) | T_{pico} (°C) | Perda de Massa (%) |
| I | 238 | 400 | 329 | 94,4 |
| PP-g-AM | | | | |
| I | 248 | 412 | 335 | 95,8 |
| PP/10% PP-g-AM | | | | |
| I | 244 | 383 | 311 | 94,1 |
| PP/Fibras de Coco | | | | |
| I | 235 | 392 | 303 | 85,6 |
| II | 413 | 477 | 451 | 7,6 |
| PP/Fibras de Sisal | | | | |
| I | 237 | 390 | 324 | 87,4 |
| II | 417 | 474 | 446 | 6,0 |

O segundo evento correspondente aos compósitos (Figura 41 (A) e (B)), provavelmente, se refere à degradação das fibras vegetais, pois aparecem em um intervalo de 413-477°C para o PP/Fibras de coco e 417-474°C para o PP/Fibras de sisal. Neste intervalo pode estar ocorrendo a degradação da lignina. Segundo Campos (2011) a faixa de decomposição da lignina é de 370-500°C.

Figura 41: Curvas de TG e DTG do PP processado com 10% de PP-g-AM e os compósitos de PP/Fibras de Coco e PP/Fibras de Sisal. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min.



4.1.3.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos

Nas análises de TG e DTG (Figura 42) do PHB em pó (antes do processamento) foi observado somente um evento térmico que iniciou em 246°C e foi até 320°C com perda de massa de 97,7%.

Nas análises de DSC do PHB em pó, o pico da temperatura da possível degradação do polímero foi de 305°C. O pico de DTG do PHB em pó, onde a perda de massa apresenta um máximo, foi de 292°C, com uma diferença de 4,2% comparado com a análise de DSC.

Wang (2008) relatou em seu artigo a adição do plastificante ATBC (acetil tributil citrato) em 0, 10, 20, 25 e 30% no PHB. Neste caso, o autor verificou que com o aumento no teor do plastificante houve uma diminuição na temperatura inicial de degradação de 224°C (PHB puro) para 188°C (30% de ATBC). Erceg (2005) já havia estudado a degradação do PHB plastificado com ATBC que confirma a redução na estabilidade térmica com o teor de ATBC.

Neste trabalho foi utilizado o glicerol como plastificante. O PHB plastificado com 10% (m/m) de glicerol após a moldagem apresentou uma curva com dois eventos térmicos de perda de massa (Figura 43). O primeiro evento com início de degradação em 126°C até 180°C e com perda de massa de 5,9%, provavelmente referente à volatilização de água de hidratação e talvez neste intervalo de temperatura já ocorra o início da degradação do glicerol utilizado como plastificante.

No segundo evento, a degradação iniciou em uma temperatura abaixo da obtida para o PHB em pó, sendo de 235-311°C com perda de massa de 88,5%. Janigová (2002) afirmou que, através da técnica de DSC, observou-se que a temperatura de degradação do PHB foi diminuída com a adição do glicerol. Além disto, a adição de plastificante, geralmente, atua na redução das temperaturas de Tg e Tm do polímero.

Figura 42: Curvas de TG e DTG do PHB em pó. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min.

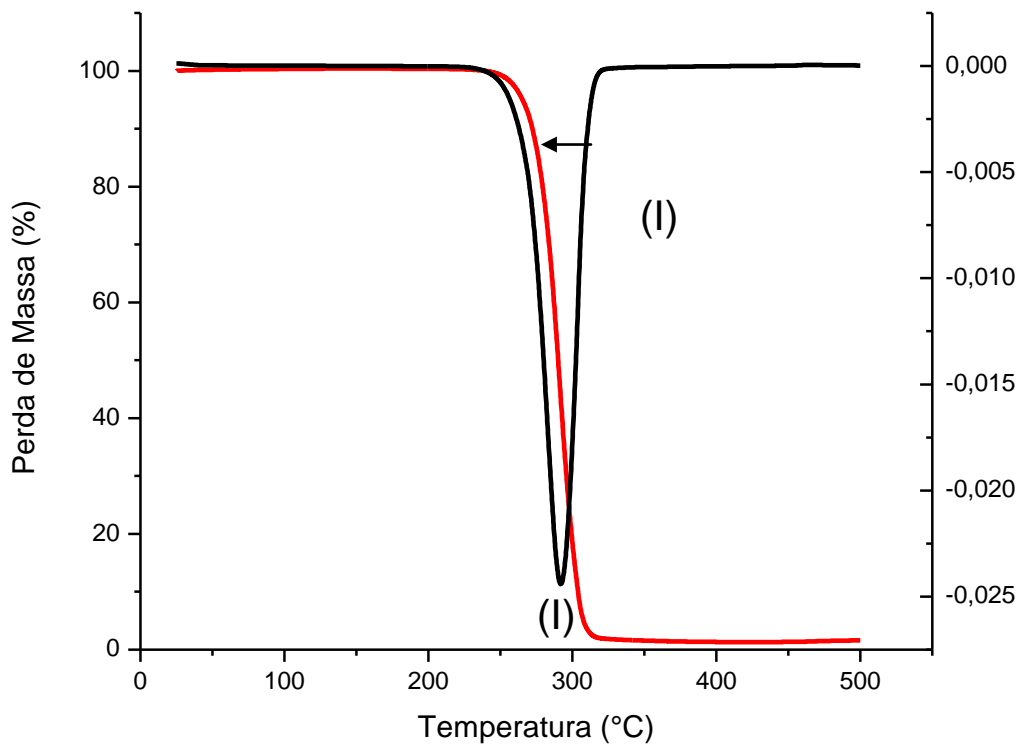
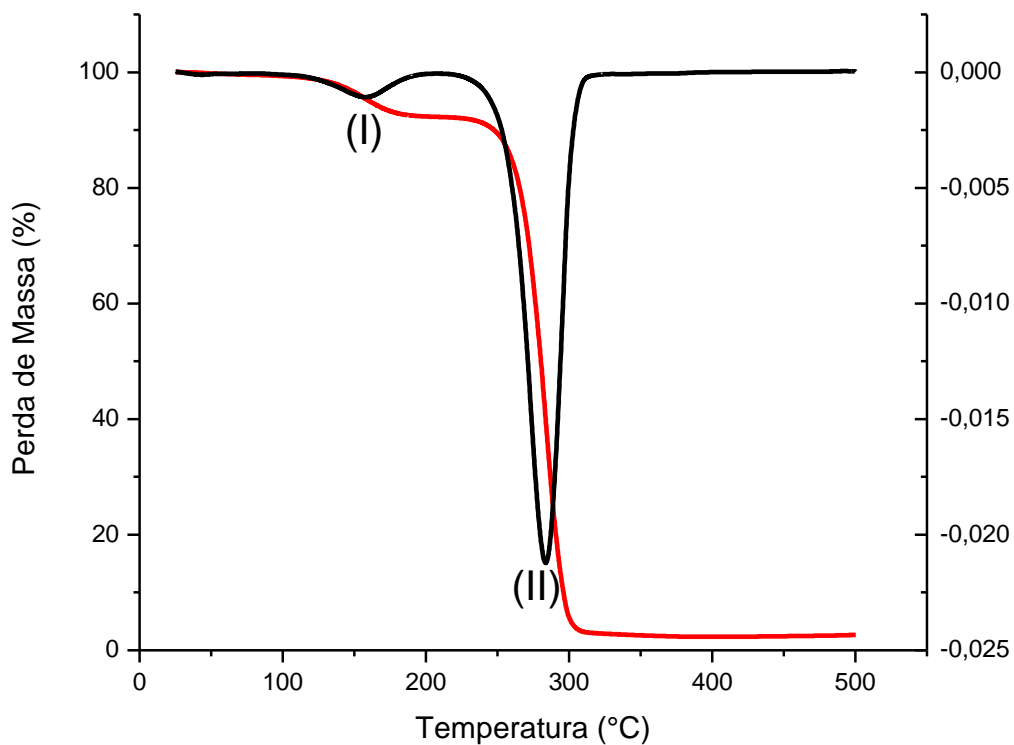


Figura 43: Curvas de TG e DTG do PHB plastificado com 10% de glicerol. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min.



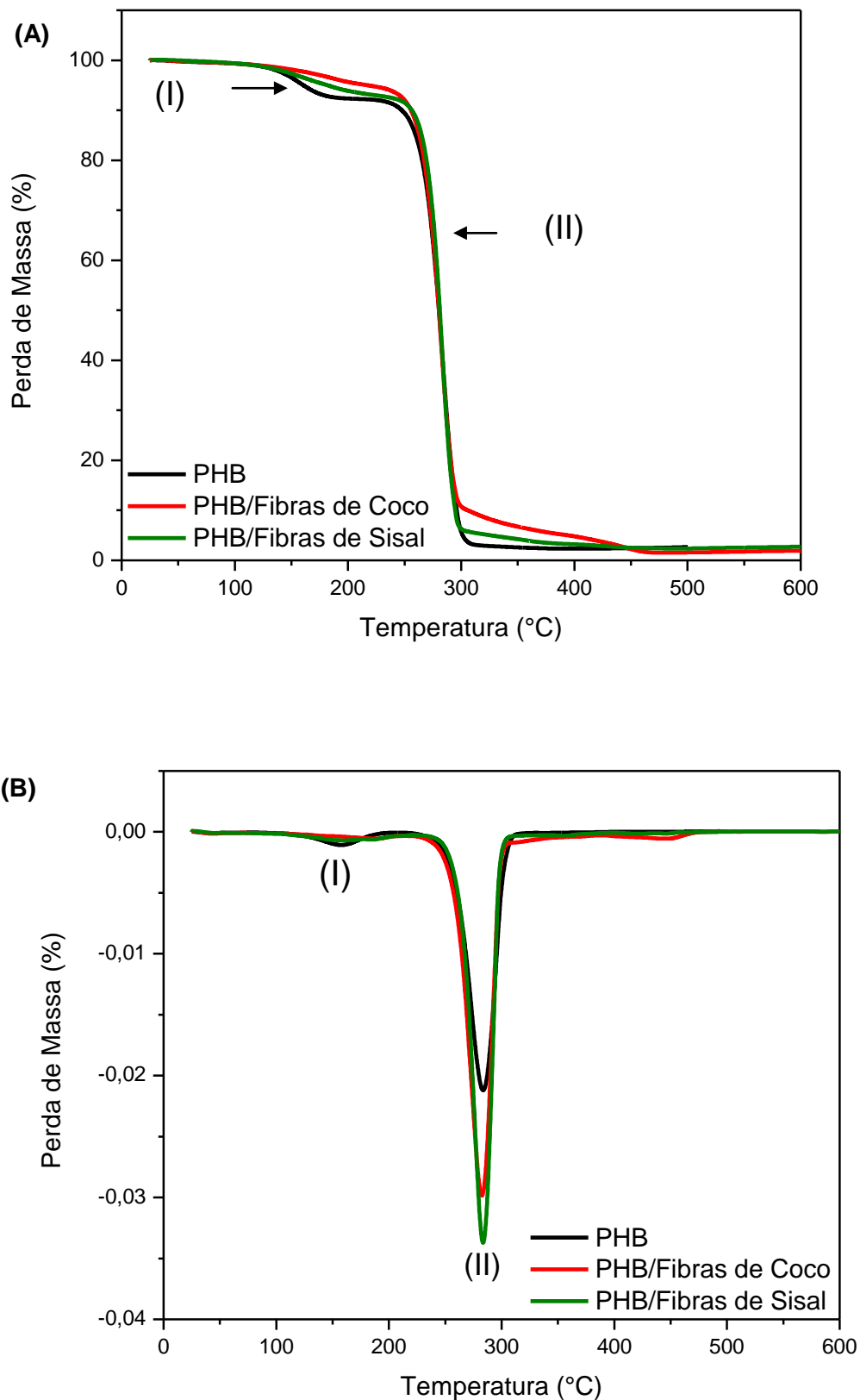
As curvas de TG e DTG dos compósitos de PHB/Fibras de Coco e PHB/Fibras de sisal (Figura 44 (A) e (B)) apresentaram somente um evento térmico de degradação que ficaram entre 237-311°C com perda de massa de 84,5% e 244-309°C com perda de massa de 86,5%, respectivamente. Os picos de degradação das fibras podem ter sido mascarados pelo pico de degradação do PHB, já que o polímero se apresenta em maior proporção na mistura.

Os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura do pico de degradação (T_{pico}) e a perda de massa (%) para o PHB em pó, o PHB/10% glicerol e os compósitos contendo mantas de fibras de coco e de fibras de sisal podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos do PHB e dos compósitos reforçados com mantas de fibras de coco e fibras de sisal pós-condicionamento.

| PHB em pó | | | | |
|---------------------|------------|------------|-----------------|--------------------|
| Evento | T_i (°C) | T_f (°C) | T_{pico} (°C) | Perda de Massa (%) |
| I | 246 | 320 | 292 | 97,7 |
| PHB/10% Glicerol | | | | |
| I | 126 | 180 | 155 | 5,9 |
| II | 235 | 311 | 284 | 88,5 |
| PHB/Fibras de Coco | | | | |
| I | 237 | 311 | 282 | 84,5 |
| PHB/Fibras de Sisal | | | | |
| I | 244 | 309 | 283 | 86,5 |

Figura 44: Curvas de TG (A) e DTG (B) do PHB plastificado com Glicerol e os compósitos de PHB/Fibras de Coco e PHB/Fibras de Sisal. Razão de aquecimento 10°C/min sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL/min.



4.1.4. Ensaio de Condicionamento e Climatização

Os corpos de prova de flexão, tração e DMTA de todas as matrizes e compósitos moldados foram ensaiados após os respectivos condicionamentos em câmara de climatização.

Para os corpos de prova de flexão e de tração da resina epóxi e compósitos foram realizadas as secagens dos materiais antes de serem colocados na câmara de climatização. Os materiais foram secos em estufa a 55°C por 48 horas. Assim, foi possível calcular o teor de umidade inerente do material antes do condicionamento (Tabela 10), usando-se a equação (2):

$$\% = \frac{W_{ar} - W_{od}}{W_{od}} \times 100 \quad (2)$$

Onde W_{ar} é a massa da amostra antes de ser colocada na estufa e W_{od} é a massa da amostra seca em estufa.

Os corpos de prova de PP, PHB e seus compósitos foram diretamente colocados na câmara de climatização para o ensaio a temperatura de 60°C durante 7 dias. Após o condicionamento, as amostras foram secas superficialmente, como descrito na norma ASTM D5229M-92, a fim de retirar o excesso de água e, em seguida, foram pesadas. Assim, pôde-se determinar a porcentagem total de água absorvida através da equação (3):

$$M, \% = \frac{W_i - W_o}{W_o} \times 100 \quad (3)$$

Onde, W_i é a massa da amostra após o condicionamento e W_o é a massa da amostra seca em estufa.

4.1.4.1. Resina Epóxi e compósitos

Os teores de umidade do ensaio de flexão e do ensaio de tração das amostras antes e pós-condicionamento estão apresentados na Tabela 10. Pode-se observar que a resina epóxi apresentou baixa higroscopicidade, pois a

umidade inerente do material após a secagem na estufa foi de 0,4%, valor considerado baixo.

Os compósitos reforçados com fibras de coco apresentaram uma umidade de 2,4% para flexão e 1,6% para a tração, estes valores de umidade ficaram mais altos quando comparados com os compósitos contendo fibras de sisal que apresentaram os teores de umidade de 1,3% para flexão e 0,9% para tração. Este tipo de comportamento se repetiu para os corpos de prova pós-condicionamento.

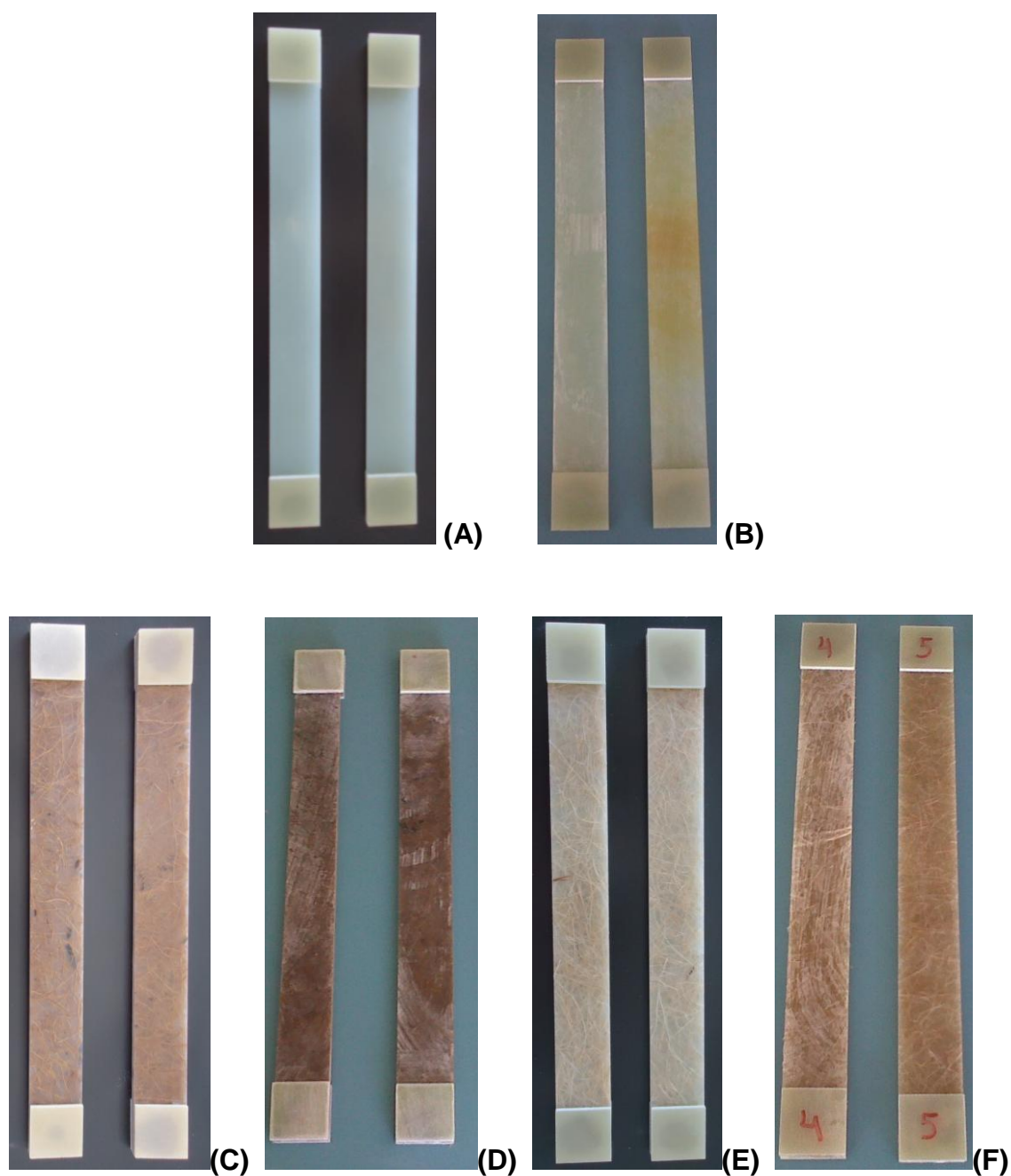
Para os corpos de prova de tração e flexão pós-condicionamento em câmara úmida, a resina epóxi apresentou valor de umidade de 2,7% e 3,0%, a epóxi/fibras de coco de 7,4% e 9,4% e da epóxi/fibras de sisal de 5,3% e 6,4%, respectivamente.

Na Figura 45 estão apresentadas as fotografias de alguns corpos de prova de tração da resina epóxi e dos compósitos reforçados com fibras de coco e com fibras de sisal antes e pós-condicionamento em câmara úmida. Pode-se observar que a cor do material foi modificada após o condicionamento com temperatura e umidade.

Tabela 10: Teor de umidade dos corpos de prova de flexão e de tração da resina epóxi sem reforço e dos compósitos com mantas de fibras de sisal e fibras de coco a temperatura ambiente, e pós-condicionamento em câmara úmida.

| Materiais | Teor de Umidade (%) | | | |
|--------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | Ensaio de Flexão | | Ensaio de Tração | |
| | Temperatura Ambiente | Pós-condicionamento | Temperatura Ambiente | Pós-condicionamento |
| Epóxi | 0,4 | 3,0 | 0,4 | 2,7 |
| Epóxi/ Coco | 2,4 | 9,4 | 1,6 | 7,4 |
| Epóxi/ Sisal | 1,3 | 6,4 | 0,9 | 5,3 |

Figura 45: Fotografia dos corpos de prova de tração a temperatura ambiente e pós-condicionamento. Em (A) tem-se os corpos de prova da resina epóxi a temperatura ambiente e em (B) da resina epóxi pós-condicionamento. Em (C) os corpos de prova do compósito de epóxi/fibras de coco a temperatura ambiente e em (D) da epóxi/fibras de coco pós-condicionamento. Em (E) os corpos de prova do compósito epóxi/fibras de sisal a temperatura ambiente e em (F) da epóxi/fibras de sisal pós-condicionamento.



4.1.4.2. Polipropileno (PP) e compósitos

Os teores de umidade do ensaio de flexão e do ensaio de tração das amostras pós-condicionamento estão apresentados na Tabela 11.

O PP/10% (m/m) PP-g-AM apresentou uma baixa absorção de umidade (0,4% para flexão e 0,2% para tração) como já era esperado, por ser um polímero formado por ligações apolares (hidrofóbico). Pode-se observar na Figura 46 (A) e (B) que os corpos de prova de tração do PP pós-condicionamento não apresentou diferença na cor em relação ao PP a temperatura ambiente, confirmando a baixa afinidade do PP com a água.

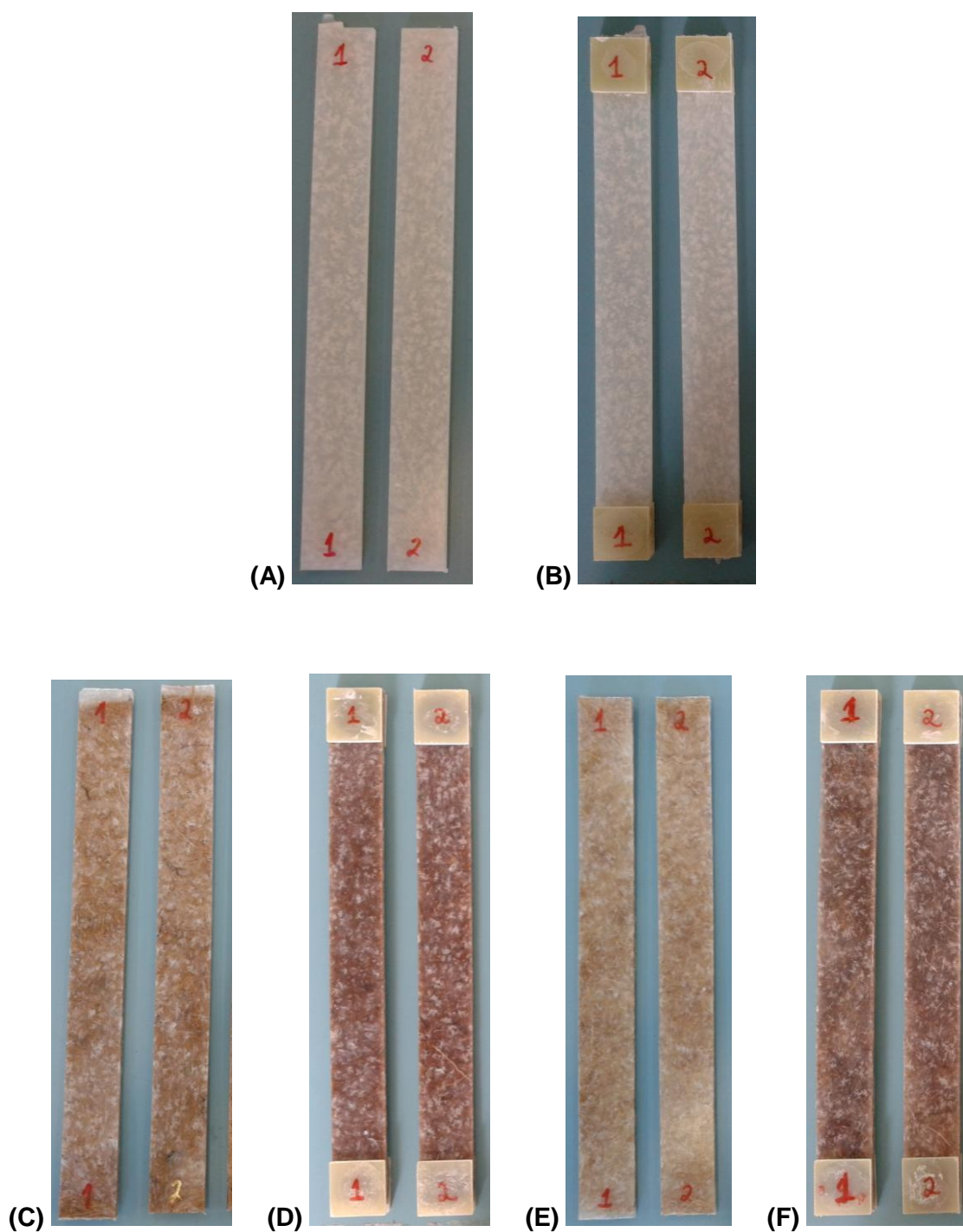
Para os corpos de prova de flexão e tração dos compósitos de PP/fibras de coco os teores de umidade foram, respectivamente, de 7,7% e 8,1%, e do PP/fibras de sisal foram de 4,1% e 3,1%. Tais dados estão apresentados na Tabela 11.

Na Figura 46 estão apresentadas fotografias de alguns corpos de prova de tração do PP e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal pós-condicionamento em câmara úmida. Pode-se observar que a cor do material só foi modificada para os compósitos (Figura 46 (D) e (F)) devido à absorção de umidade das fibras vegetais.

Tabela 11: Teor de umidade dos corpos de prova de flexão e de tração do PP/10% PP-g-AM sem reforço e dos compósitos com mantas de fibras de sisal e fibras de coco pós-condicionamento em câmara úmida.

| Materiais Moldados | Teor de Umidade (%) | |
|--------------------|-------------------------------------|------------------|
| | Pós-condicionamento em câmara úmida | |
| | Ensaio de Flexão | Ensaio de Tração |
| PP/10% PP-g-AM | 0,4 | 0,2 |
| PP/Fibras de Coco | 7,7 | 8,1 |
| PP/Fibras de Sisal | 4,1 | 3,1 |

Figura 46: Fotografia dos corpos de prova de tração a temperatura ambiente e pós-condicionamento. Em (A) tem-se os corpos de prova do PP/10% (m/m) PP-g-AM a temperatura ambiente e em (B) do PP/10% (m/m) PP-g-AM pós-condicionamento. Em (C) os corpos de prova do compósito de PP/fibras de coco a temperatura ambiente e em (D) do PP/fibras de coco pós-condicionamento. Em (E) os corpos de prova do compósito de PP/fibras de sisal a temperatura ambiente e em (F) do PP/fibras de sisal pós-condicionamento.



4.1.4.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos

Os teores de umidade pós-condicionamento das amostras (contendo PHB) para os ensaios de flexão e de tração, estão apresentados na Tabela 12.

O PHB/10% (m/m) de glicerol apresentou uma absorção de umidade relativamente alta devido às ligações ésteres das cadeias do PHB e, principalmente, por causa da hidrofiliabilidade do plastificante glicerol que possui facilidade para formar ligações de hidrogênio com a água.

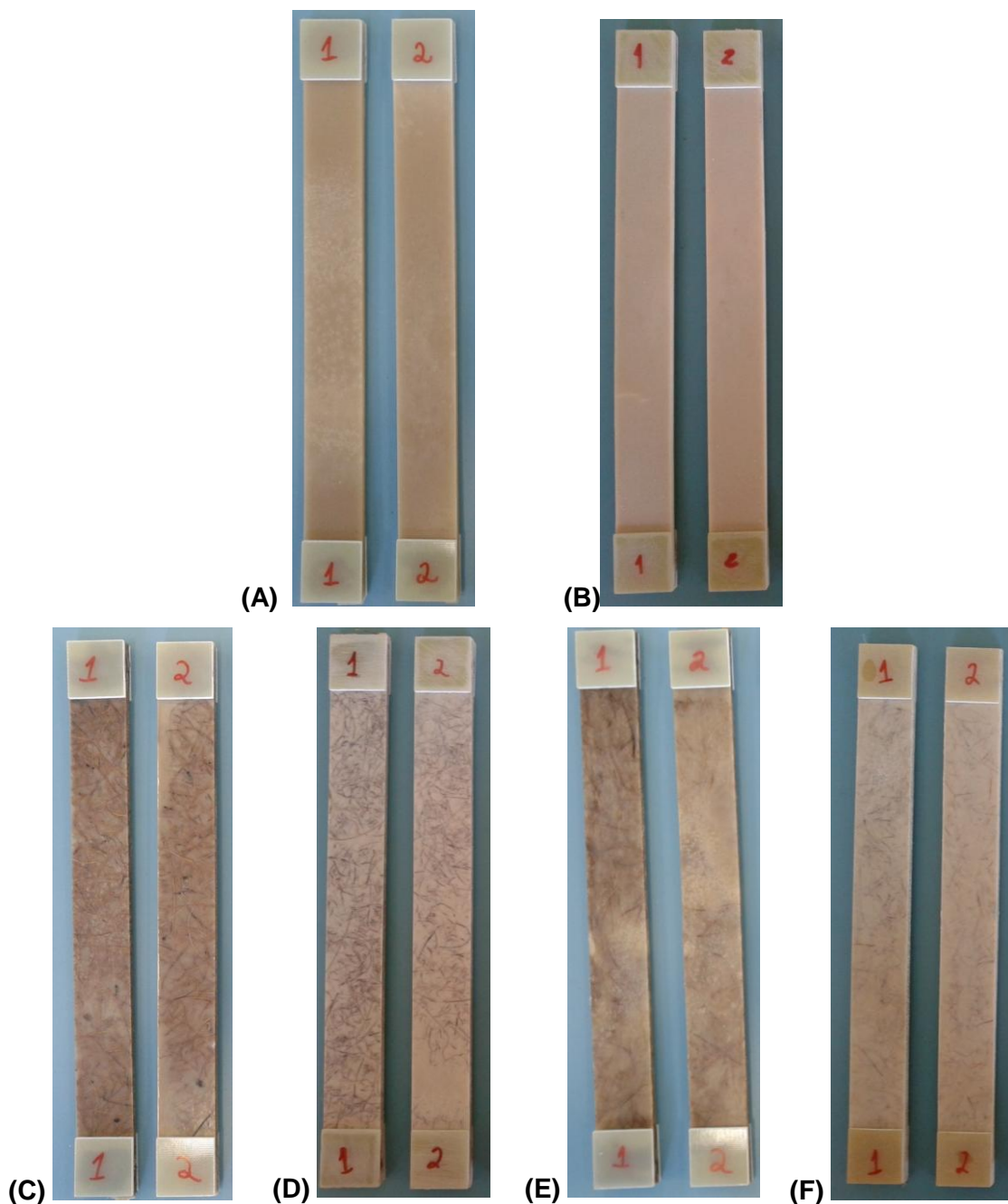
Para os corpos de prova de tração e flexão, o PHB apresentou, respectivamente, teores de umidade de 2,6% e 1,7%, o PHB/fibras de coco de 6,1% e 4,6%, e o PHB/fibras de sisal de 3,3% e 2,4%. Os dados estão apresentados na Tabela 11.

Na Figura 47 estão apresentadas fotografias de alguns corpos de prova de tração do PHB e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal pós-condicionamento em câmara úmida. Pode-se observar que a cor do material foi modificada após o condicionamento com umidade e temperatura (Figura 47 (B), (D) e (F)).

Tabela 12: Teor de umidade dos corpos de prova de flexão e de tração do PHB sem reforço e dos compósitos com mantas de fibras de sisal e mantas de fibras de coco pós-condicionamento em câmara úmida.

| Materiais Moldados | Teor de Umidade (%) | |
|---------------------|-------------------------------------|------------------|
| | Pós-condicionamento em câmara úmida | |
| | Ensaio de Flexão | Ensaio de Tração |
| PHB/10% glicerol | 2,6 | 1,7 |
| PHB/Fibras de Coco | 6,1 | 4,6 |
| PHB/Fibras de Sisal | 3,3 | 2,4 |

Figura 47: Fotografia dos corpos de prova de tração a temperatura ambiente e pós-condicionamento. Em (A) tem-se os corpos de prova do PHB a temperatura ambiente e em (B) do PHB pós-condicionamento. Em (C) os corpos de prova do compósito de PHB/fibras de coco a temperatura ambiente e em (D) do PHB/fibras de coco pós-condicionamento. Em (E) os corpos de prova do compósito de PHB/fibras de sisal a temperatura ambiente e em (F) do PHB/fibras de sisal pós-condicionamento.



4.1.5. Ensaio de Flexão

4.1.5.1. Resina epóxi e compósitos

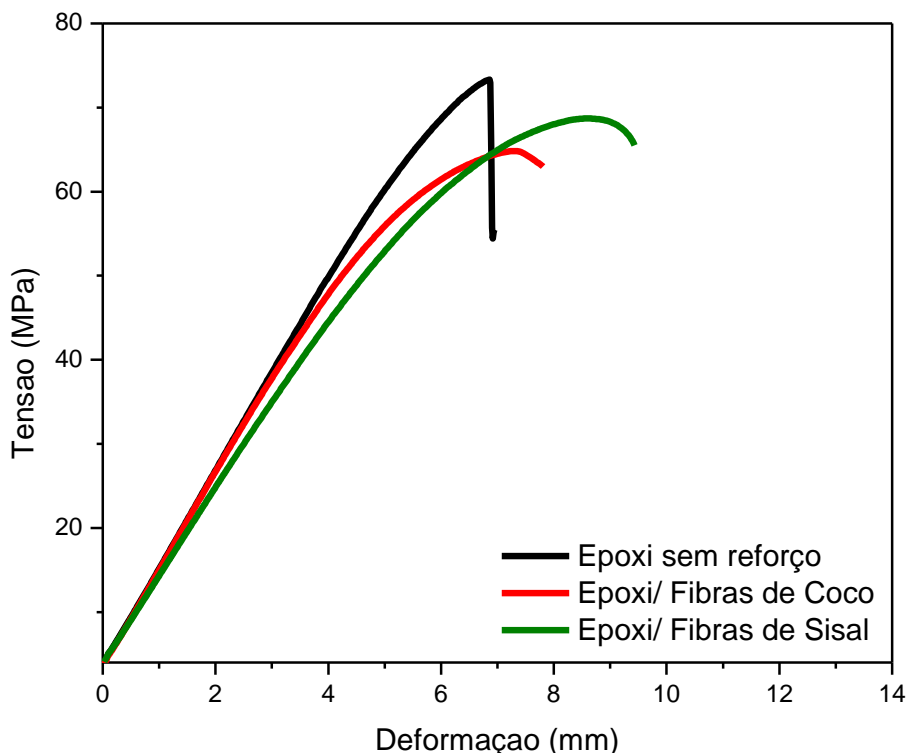
As propriedades mecânicas de flexão foram analisadas por meio do ensaio de flexão em três pontos (em máquina universal de ensaios mecânicos) dos compósitos de matrizes poliméricas de resina epóxi com manta de fibras de coco e manta de fibras de sisal, na temperatura ambiente e após o condicionamento em câmara de climatização, sendo os resultados comparados com o ensaio da matriz polimérica de resina epóxi sem fibras vegetais.

As curvas médias dos ensaios estão representadas na Figura 48 e Figura 49. Os valores médios de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e módulo de elasticidade (MPa) obtidos através dos ensaios de flexão a temperatura ambiente e após o condicionamento da resina epóxi e respectivos compósitos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Dados médios de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (GPa) dos ensaios de flexão dos materiais ensaiados.

| Materiais | Temperatura Ambiente | | | Pós-condicionamento | | |
|-------------|----------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) |
| Epóxi | 73 ± 5,6 | 6,8 | 2590 ± 95 | 61 ± 3,7 | 11,8 | 1796 ± 92 |
| Epóxi/Coco | 65 ± 2,7 | 7,3 | 2640 ± 58 | 38 ± 2,1 | 6,6 | 2286 ± 162 |
| Epóxi/Sisal | 69 ± 2,3 | 8,6 | 2350 ± 90 | 46 ± 2,3 | 8,4 | 1857 ± 110 |

Figura 48: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de resina epóxi com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e a resina epóxi sem reforço, ensaiados a temperatura ambiente.



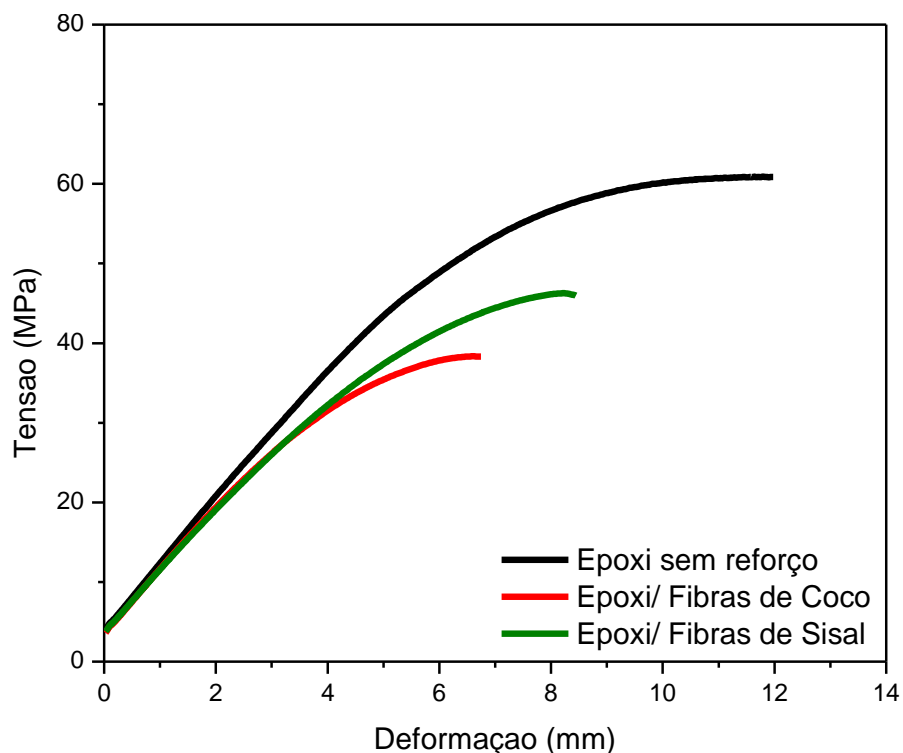
Analisando-se as curvas do gráfico da Figura 48 pode-se afirmar que a resina epóxi sem reforço revelou comportamento de material com fratura frágil e a sua deformação foi menor quando comparada aos compósitos de resina epóxi reforçados com as mantas de fibras de sisal e fibras de coco. Entretanto, a matriz epóxi apresentou considerável resistência mecânica em flexão mesmo sem as fibras.

Porém, o compósito contendo manta de fibras de sisal apresentou valor de tensão máxima em flexão próxima a da matriz e, além disso, apresentou uma maior deformação. A utilização das fibras vegetais manteve as propriedades mecânicas obtidas pela matriz sem fibras. A moldagem deste compósito torna-se importante para a diminuição dos custos do material moldado devido a redução na quantidade de resina utilizada na moldagem e consequente diminuição na produção de resíduos.

Na Figura 49, têm-se as curvas de flexão referentes à resina epóxi sem fibras e seus compósitos após o condicionamento em câmara úmida. Pode-se

perceber pelo perfil da curva que a resina epóxi sem fibras, após o condicionamento (Figura 49), apresentou uma maior deformação quando comparada a resina epóxi sem fibras a temperatura ambiente (Figura 48), a qual possui uma fratura frágil.

Figura 49: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de resina epóxi com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e a resina epóxi sem reforço, ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida.



Na Figura 50 está apresentada a fotografia de um corpo de prova de flexão da resina epóxi sem fibras após o ensaio, mostrando um comportamento relacionado à ductilidade deste material exposto a umidade sem ocorrer a fratura do corpo de prova. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito de plasticização da água no polímero. Esse efeito causa uma separação entre as cadeias, conferindo ao polímero uma maior flexibilidade. Porém, o excesso de água em seu interior, pode causar um inchaço, e dependendo do polímero, até mesmo a quebra de algumas ligações (POTHAN e THOMAS, 2004). A resina epóxi pós-condicionamento apresentou uma queda na resistência em flexão em torno de 16% devido à difusão da água.

Figura 50: Fotografia de um corpo de prova de flexão da resina epóxi sem fibras após o ensaio.



A difusão da água é afetada por alguns fatores como o grau de reticulação (no caso de polímeros termorrígidos), cristalinidade (no caso de polímeros termoplásticos) e a polaridade do polímero (POTHAN e THOMAS, 2004). A absorção de água na resina epóxi pode ocorrer por meio de dois mecanismos principais, ou seja, a água pode se difundir através do volume livre do polímero ou por ligação de hidrogênio com os grupos hidrofílicos, hidroxila e amina, presentes na resina epóxi (ZHOU e LUCAS, 1999).

A diminuição da propriedade mecânica foi mais acentuada para os compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de sisal e fibras de coco, com um declínio em torno de 33% e 41%, respectivamente, comparados aos compósitos sem condicionamento em câmara de climatização.

Neste caso, as fibras vegetais presentes no compósito ampliam a capacidade de absorção de umidade, pois estas contêm uma maior porcentagem de grupos hidroxilas para formar ligações de hidrogênio com a água. Porém, a redução na propriedade mecânica se dá pelo fato das ligações na interface fibra-matriz ficarem enfraquecidas com o alto teor de umidade (DHAKAL et al., 2007; CHOW et al., 2007). Neste trabalho, ressalta-se que os corpos de prova, após os cortes, não foram selados nas laterais e foram condicionados em câmara com umidade e temperatura. Desta forma, foram submetidos às condições mais drásticas possíveis para o caso deste condicionamento.

Nos dois gráficos foi possível visualizar que a resina epóxi sem fibras apresentou uma maior resistência em comparação aos compósitos. A resina epóxi utilizada possui uma considerável resistência mecânica em flexão sem as fibras. A diminuição na resistência dos compósitos moldados também pode ter ocorrido por outros fatores como, por exemplo, por conter defeitos na peça

moldada (bolhas, poros ou trincas), pela disposição das mantas de forma aleatória, ou até mesmo pela baixa propriedade mecânica das fibras de coco e de sisal, em comparação com este tipo de resina epóxi modificada e utilizada na fabricação de pás eólicas.

Nos materiais condicionados, a adesão na interface não foi suficiente para obter uma molhabilidade eficiente entre as fibras e a matriz, por causa da natureza hidrofílica das fibras em contrapartida a quantidade insuficiente de grupos polares (hidroxilas) na resina epóxi. Assim, conforme o comportamento apresentado no gráfico da Figura 49 e os dados demonstrados na Tabela 13, a redução da resistência dos compósitos foi bem mais acentuada devido a elevada absorção de umidade das fibras de sisal (6,4%) e fibras de coco (9,4%) comparadas com a resina sem fibras (3,0%).

Uma possibilidade que diminuiria a queda na resistência dos materiais moldados e cortados seria a selagem dos corpos de prova com a aplicação da matriz epóxi e sua polimerização, após o corte dos corpos de prova. Desta forma, as mantas de fibras vegetais seriam protegidas do contato direto com a umidade.

Os Módulos de Elasticidade (Tabela 13) para os materiais ensaiados em flexão mostrou que a epóxi/fibras de coco possui um valor maior de módulo relacionado a um material mais rígido comparado a resina epóxi sem reforço e o compósito epóxi/fibras de sisal. Apesar disso, o compósito de epóxi/fibras de coco foi o material que obteve a menor resistência. Nos ensaios pós-condicionamento houve uma grande redução nos valores do módulo, mas ainda assim o compósito epóxi/fibras de coco se apresentou como um material mais rígido que a resina epóxi e o compósito epóxi/fibras de sisal.

4.1.5.2. Polipropileno (PP) e compósitos

Os ensaios de flexão foram realizados para o PP/10% (m/m) PP-g-AM e para os compósitos com fibras de coco e fibras de sisal.

Na Tabela 14 estão apresentados os dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e módulo de elasticidade (MPa) obtidos das curvas médias dos ensaios de flexão a temperatura ambiente e após o condicionamento do polipropileno (PP) e respectivos compósitos.

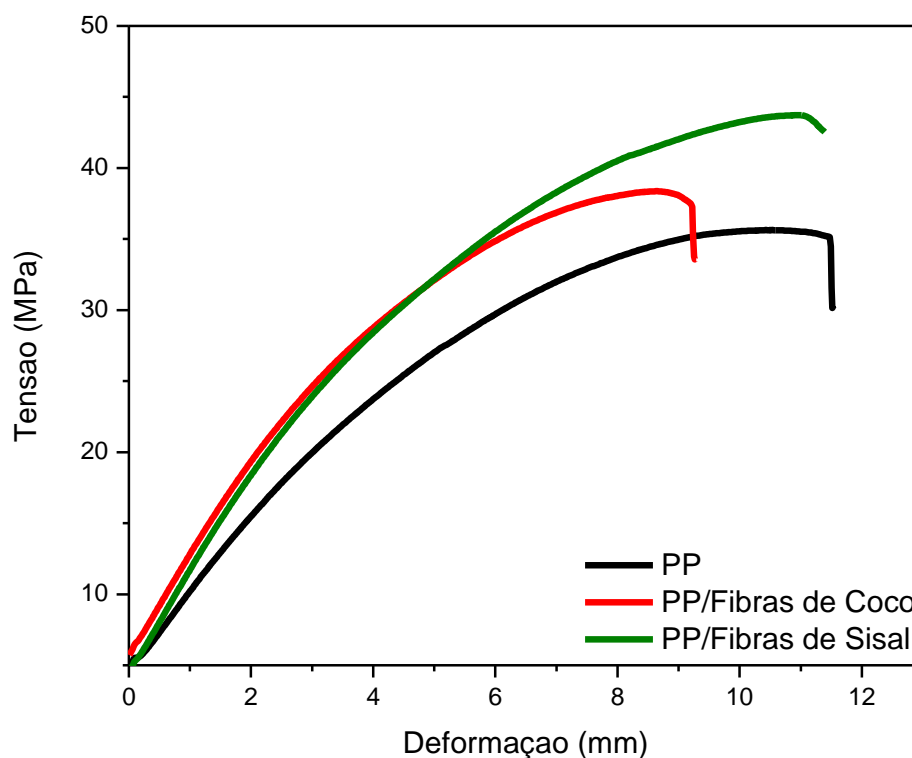
Tabela 14: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de flexão do PP sem fibras e dos compósitos contendo fibras de coco e fibras de sisal.

| Materiais | Temperatura Ambiente | | | Pós-condicionamento | | |
|-----------|----------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) |
| PP-g-AM | 35,2 ± 2,8 | 11,5 | 1037 ± 221 | 43,6 ± 2,3 | 11,3 | 1298 ± 104 |
| PP/Coco | 38,3 ± 2,1 | 8,8 | 1454 ± 75 | 29,5 ± 2,6 | 7,2 | 1016 ± 130 |
| PP/Sisal | 43,6 ± 2,6 | 11,1 | 1532 ± 247 | 41,7 ± 2,5 | 9,2 | 1461 ± 67 |

As curvas apresentadas na Figura 51 são dos ensaios de flexão a temperatura ambiente do PP/10% (m/m) PP-g-AM e dos compósitos. Pode-se afirmar que o compósito PP/Fibras de Sisal apresentou uma resistência mais alta quando comparado ao PP/10% (m/m) PP-g-AM sem fibras. Este aumento indica que a interação fibra-matriz foi mais efetiva e pode ser explicada pela adição do PP-g-AM, utilizado para melhorar a adesão na interface da matriz hidrofóbica e da fibra hidrofílica devido a presença do anidrido maleico. O PP/Fibras de Coco apresentou uma tensão máxima similar ao polímero sem fibras. Além disso, os três materiais apresentaram alta deformação, que foi

mais expressiva para o PP/10% (m/m) PP-g-AM e para o PP/Fibras de Sisal, indicando um material de comportamento dúctil.

Figura 51: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de PP-g-AM com manta de fibras de sisal, com manta de fibras de coco e o PP-g-AM sem fibras ensaiados a temperatura ambiente.



As curvas do ensaio de flexão realizado pós-condicionamento estão apresentadas na Figura 52. Comparando-se as curvas dos gráficos da Figura 51 e Figura 52 pode-se observar que houve um aumento na resistência do PP sem fibras pós-condicionamento pois, provavelmente, a umidade, por ser muito baixa, não influenciou na resistência.

Os compósitos apresentaram uma redução na resistência que foi mais acentuada para o PP/Fibras de Coco devido a maior absorção de umidade, em torno de 7,7%, quando comparado com o PP/Fibras de Sisal que apresentou uma absorção de umidade em torno de 4,1%.

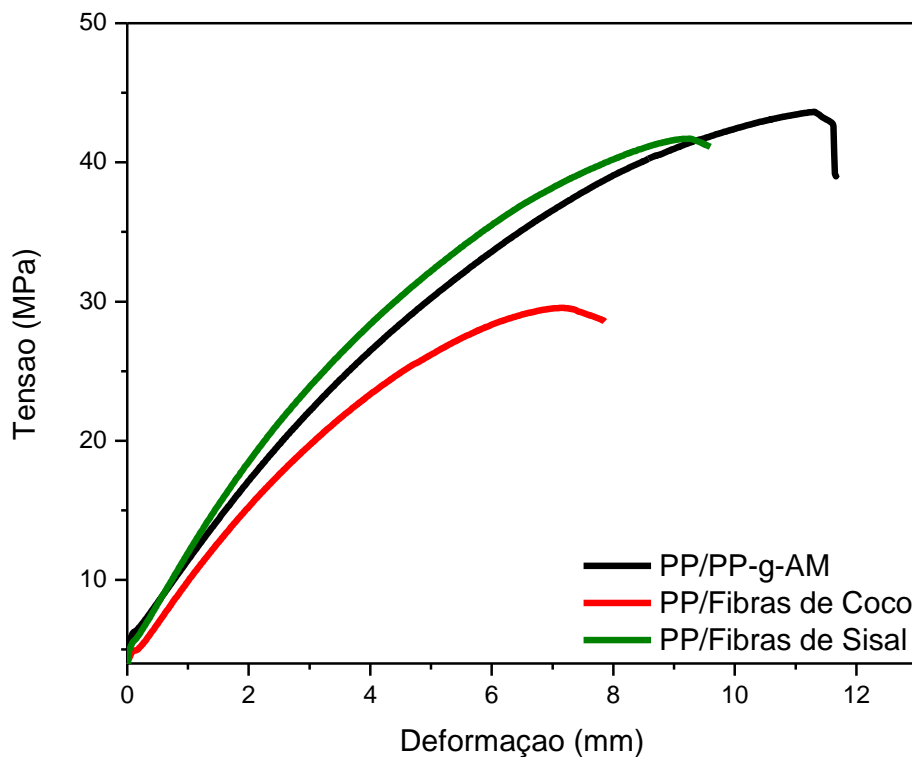
Além disso, o PP-g-AM sem fibras pós-condicionamento apresentou praticamente a mesma deformação obtida para os ensaios a temperatura

ambiente. Os compósitos tiveram a deformação diminuída nos ensaios pós-condicionamento com temperatura e umidade. Os módulos de elasticidade antes e pós-condicionamento apresentaram uma pequena variação, sendo maior para o PP-g-AM /Fibras de Coco.

Com estes resultados, pode-se perceber que a queda na resistência dos compósitos se deve a presença das fibras vegetais que absorvem bastante umidade, pois a matriz sem o reforço apresentou resistência considerável mesmo após o condicionamento.

Uma forma de melhorar as propriedades mecânicas e aproveitar as vantagens individuais de cada material seria a moldagem de compósitos híbridos com dois ou mais tipos de fibras em uma única matriz polimérica. Nayak (2010) estudou as propriedades mecânicas de compósitos híbridos de polipropileno com fibras de banana/fibras de vidro e observou uma diminuição no teor de umidade com a adição das fibras de vidro (impermeáveis à água), que serviram como barreira para o contato direto das fibras de banana com a água. Moldagem similar pode ser realizada em trabalhos futuros.

Figura 52: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de PP com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PP sem reforço ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida.



4.1.5.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos

Os ensaios de flexão foram realizados para os compósitos de matrizes poliméricas de PHB com manta de fibras de coco e manta de fibras de sisal, na temperatura ambiente e após o condicionamento em câmara de climatização, sendo os resultados comparados com o ensaio da matriz polimérica de PHB sem fibras.

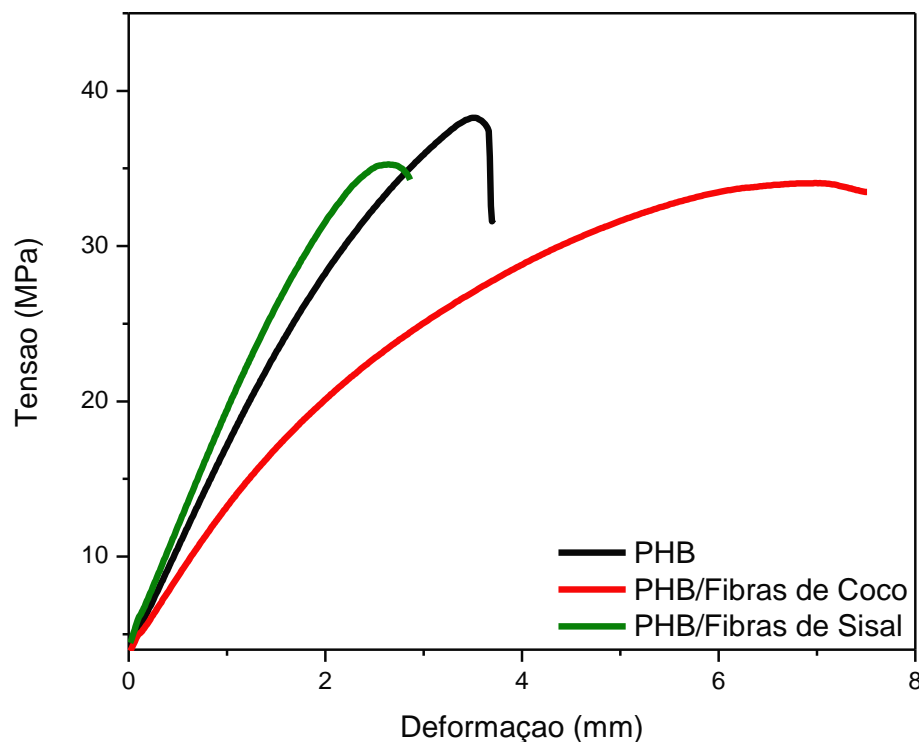
As curvas médias obtidas estão representadas na Figura 53 e Figura 54. Os dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e módulo de elasticidade (MPa) obtidos das curvas médias dos ensaios de flexão a temperatura ambiente e após o condicionamento do PHB e respectivos compósitos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de flexão do PHB sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal.

| Materiais | Temperatura Ambiente | | | Pós-condicionamento | | |
|-----------|----------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) |
| PHB | 38,3 ± 2,5 | 3,5 | 2683 ± 244 | 9,9 ± 1,1 | 0,8 | 2098 ± 181 |
| PHB/Coco | 34,0 ± 2,0 | 7,0 | 2045 ± 124 | 13,6 ± 2,8 | 2,9 | 999 ± 265 |
| PHB/Sisal | 35,3 ± 5,5 | 2,6 | 2898 ± 324 | 13,3 ± 2,1 | 2,1 | 661 ± 260 |

Analisando-se as curvas do gráfico da Figura 53 pode-se afirmar que o PHB sem fibras e os compósitos apresentaram valores de resistência a flexão similares. Porém, o compósito do PHB com manta de fibras de coco obteve uma maior deformação relacionada a um comportamento de material mais dúctil. Além disso, foi possível observar após os ensaios de flexão que nenhum dos materiais sofreu fratura frágil.

Figura 53: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de PHB com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PHB sem reforço ensaiados a temperatura ambiente.



Nos ensaios realizados pós-condicionamento (Figura 54), os valores de tensão (resistência) tiveram um elevado decréscimo resultante da absorção de água. Porém, neste polímero, a diminuição da propriedade mecânica foi mais acentuada para o PHB sem fibras, com um declínio em torno de 74% quando comparado ao PHB sem condicionamento em câmara climatização. Isto também pode estar relacionado à presença do glicerol que possui natureza hidrofílica.

Os compósitos de fibras de coco e de fibras de sisal apresentaram uma queda na resistência em torno de 60% e 62%, respectivamente, devido à difusão da água, após o condicionamento. Neste caso, o glicerol também foi utilizado, porém, este possui natureza química similar à das fibras vegetais.

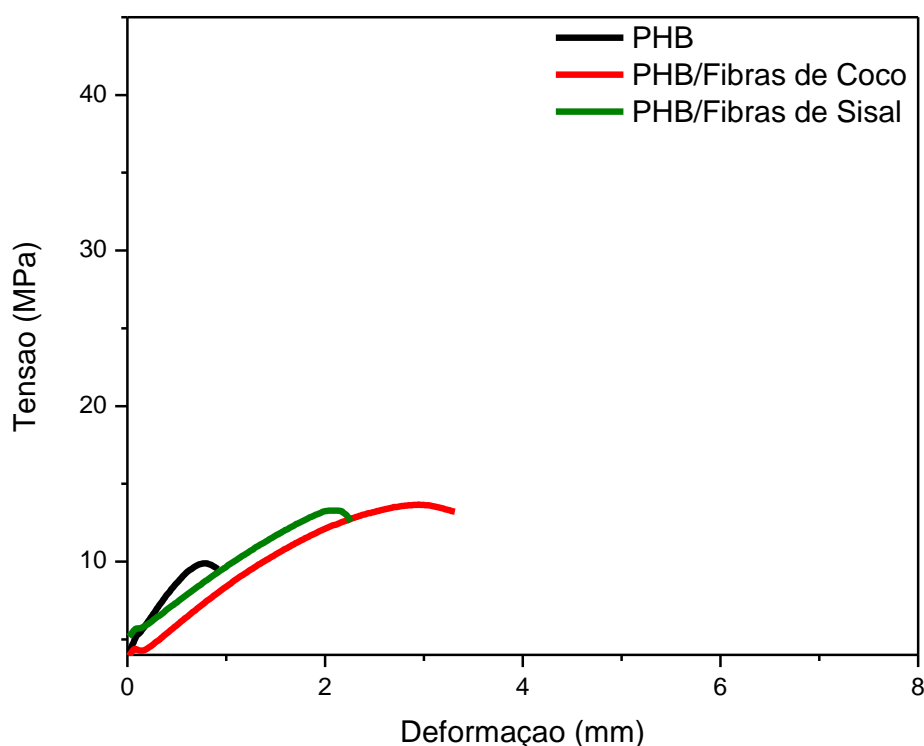
Os módulos de elasticidade em flexão tiveram um elevado declínio para os compósitos, após o condicionamento em câmara de climatização. Porém, o módulo de elasticidade em flexão para o PHB sem fibras apresentou queda

não acentuada, após o condicionamento, mas a tensão e deformação máximas apresentaram quedas acentuadas.

Com as análises realizadas após o condicionamento pode-se afirmar que o PHB e os compósitos não apresentaram uma boa resistência a flexão nestas condições e até mesmo o aspecto físico dos corpos de prova ficaram visivelmente prejudicados. Por se tratar de um material biodegradável, provavelmente, o PHB sofreu degradações durante o ensaio de climatização.

Por outro lado, os resultados dos ensaios de flexão demonstram o que se espera de um material biodegradável quando em contato com umidade e temperatura, ou seja, degradações na estrutura polimérica que ocasionam diminuição de propriedades. Portanto, a viabilidade de utilização destes compósitos dependerá do tipo de aplicação, peça ou embalagem.

Figura 54: Curvas médias representativas do ensaio de flexão dos compósitos de PHB com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PHB sem fibras ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida.



4.1.6. Ensaio de Tração

4.1.6.1. Resina epóxi e compósitos

As propriedades mecânicas também foram analisadas por meio do ensaio de tração (em máquina universal de ensaios mecânicos) dos compósitos de matrizes poliméricas de resina epóxi com manta de fibras de coco e manta de fibras de sisal, na temperatura ambiente e após o condicionamento em câmara de climatização, sendo os resultados comparados com o ensaio da matriz polimérica de resina epóxi sem fibras vegetais.

As curvas médias obtidas estão representadas na Figura 55 e Figura 56. Os dados de tensão ou resistência máxima (MPa), deformação máxima (mm) e módulo de elasticidade (MPa) obtidos das curvas médias dos ensaios de tração a temperatura ambiente e após o condicionamento da resina epóxi e respectivos compósitos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de tração da resina epóxi sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal.

| Materiais | Temperatura Ambiente | | | Pós-condicionamento | | |
|-------------|----------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) |
| Epóxi | 49,5 ± 1,8 | 7,4 | 1755 ± 143 | 35,3 ± 0,8 | 11,3 | 991 ± 47 |
| Epóxi/Coco | 28,3 ± 3,5 | 5,5 | 1328 ± 156 | 18,6 ± 1,1 | 6,1 | 826 ± 98 |
| Epóxi/Sisal | 41,5 ± 2,9 | 6,8 | 1409 ± 37 | 27,9 ± 1,3 | 8,4 | 917 ± 37 |

Analisando-se as curvas obtidas pelo ensaio de tração a temperatura ambiente (Figura 55) foi possível observar que a resina epóxi sem fibras apresentou uma resistência maior quando comparada com os compósitos

contendo manta de fibras de coco e fibras de sisal. Além disso, a resina epóxi sem fibras apresentou uma maior deformação comparada aos compósitos. Porém, tanto a resina epóxi quanto os compósitos apresentaram um comportamento de material com fratura frágil.

A resina epóxi a temperatura ambiente apresentou uma tensão ou resistência máxima média em 49,5MPa. Para o compósito de epóxi/fibras de sisal este valor ficou em 41,5MPa e para a resina epóxi/fibras de coco em 28,3MPa. Esta diminuição nas resistências dos compósitos pode ser devido às propriedades mecânicas da resina epóxi utilizada. Por se tratar de uma resina aplicada na fabricação de pás eólicas, provavelmente, os modificadores fazem com que a propriedade mecânica seja elevada. Para que houvesse um considerável aumento nas propriedades mecânicas do compósito utilizando este polímero seria necessário aplicar um reforço de alto desempenho como as fibras de vidro ou de carbono.

Na Figura 56, estão apresentadas as curvas de tração referentes à resina epóxi sem fibras e seus compósitos após o condicionamento em câmara de climatização. Pode-se perceber, assim como nos ensaios de flexão, pelos perfis das curvas que os materiais apresentaram uma maior deformação quando comparadas ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

A resina epóxi pós-condicionamento apresentou uma queda na resistência em torno de 29% e os compósitos de fibras de sisal e de fibras de coco apresentaram quedas de 33% e 34%, respectivamente. Tais reduções estão relacionadas à difusão da água que “incham” as fibras podendo formar microtrincas devido à água ficar aprisionada. Diferentemente do ensaio de flexão pós-condicionamento que a epóxi sem fibras apresentou um menor decaimento na resistência (16%) comparado aos compósitos de fibras de sisal (33%) e fibras de coco (41%), no ensaio de tração os valores de decaimento da resina epóxi sem fibras ficaram muito próximos do decaimento dos compósitos.

Os Módulos de Elasticidade para os materiais ensaiados mostrou que a resina epóxi sem fibras apresenta um valor maior do módulo, ou seja, apresenta comportamento de material mais rígido quando comparado aos compósitos. Nos ensaios pós-condicionamento houve uma grande redução nos

valores do módulo, mas, ainda assim, a resina epóxi se apresentou como um material mais rígido que os seus compósitos.

Figura 55: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de resina epóxi com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e a resina epóxi sem fibras, ensaiadas a temperatura ambiente.

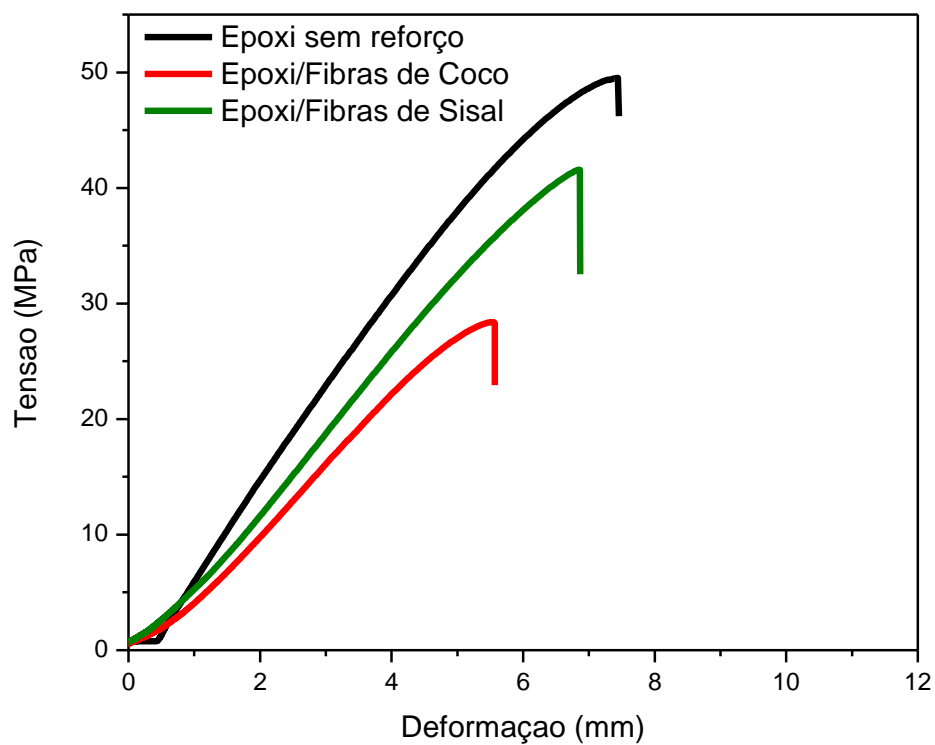
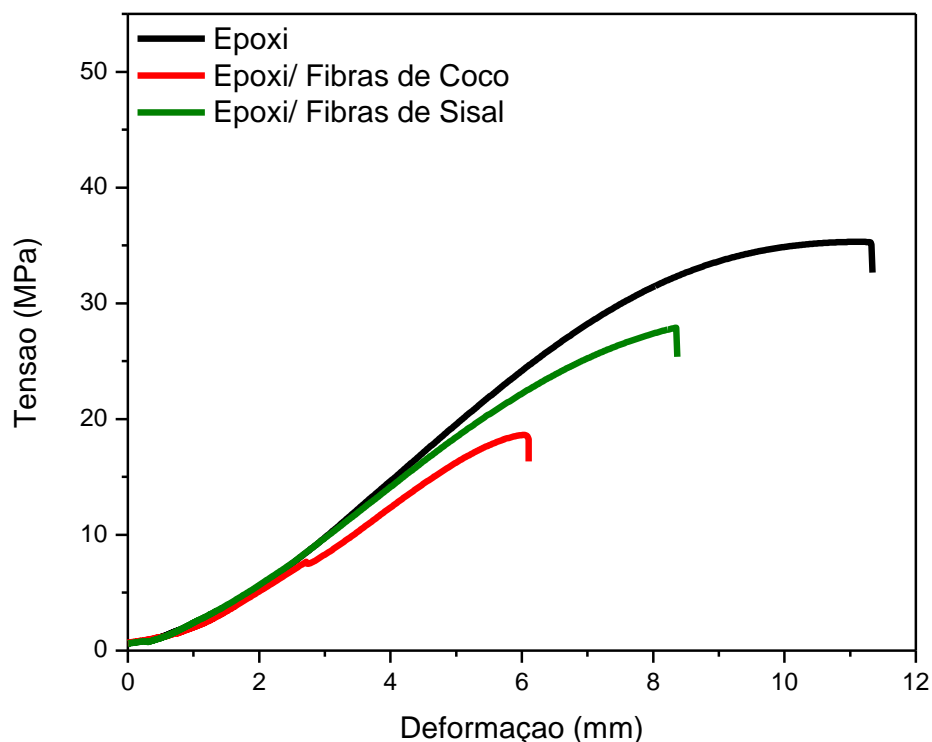


Figura 56: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de resina epóxi com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e a resina epóxi sem fibras, ensaiadas pós-condicionamento em câmara úmida.



4.1.6.2. Polipropileno (PP) e compósitos

Os ensaios de tração foram realizados para o PP/10% (m/m) PP-g-AM e para os compósitos com fibras de coco e fibras de sisal.

Na Tabela 17 estão apresentados os dados de tensão ou resistência máxima (MPa), deformação máxima (mm) e módulo de elasticidade (MPa) obtidos das curvas médias dos ensaios de tração a temperatura ambiente e após o condicionamento do PP e respectivos compósitos.

Tabela 17: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de tração do PP-g-AM sem fibras e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal.

| Materiais | Temperatura Ambiente | | | Pós-condicionamento | | |
|-----------|----------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) |
| PP-g-AM | 17,4 ± 1,0 | 7,4 | 546 ± 53 | 16,8 ± 1,6 | 8,6 | 447 ± 61 |
| PP/Coco | 17,0 ± 0,5 | 6,8 | 660 ± 45 | 13,6 ± 0,9 | 6,6 | 527 ± 26 |
| PP/Sisal | 19,2 ± 2,6 | 7,8 | 615 ± 32 | 18,2 ± 1,0 | 9,2 | 522 ± 36 |

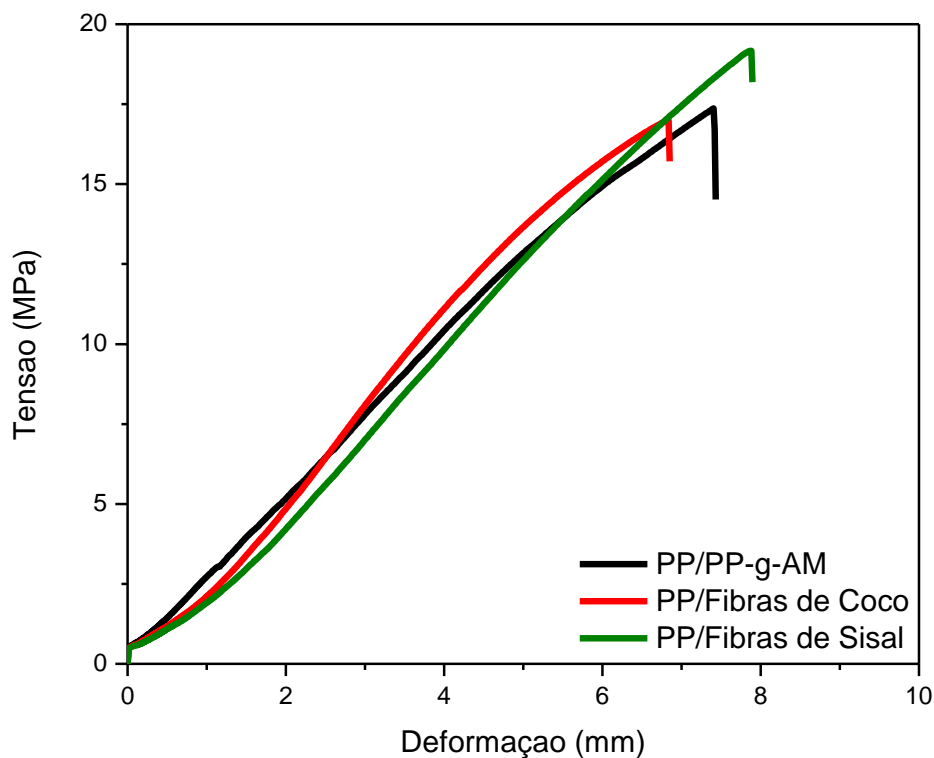
Analisando a Tabela 17 e as curvas de tração a temperatura ambiente da Figura 57 pode-se perceber que o PP/10% PP-g-AM e os compósitos de PP-g-AM/fibras de coco e PP-g-AM/fibras de sisal apresentaram resistências similares.

Neste ensaio, a adição de PP-g-AM não elevou as resistências à tração dos materiais compósitos, como foi observado nos ensaios de flexão do compósito PP-g-AM/Fibras de Sisal. Os materiais apresentaram comportamento dúctil, principalmente para o PP/10% PP-g-AM e o PP/Fibras de Sisal, que obtiveram uma maior deformação antes da fratura. Todos os materiais apresentaram ruptura completa após os ensaios de tração.

Ainda que a adição de PP-g-AM, utilizado para melhorar a interação das fibras com a matriz, não tenha ajudado a elevar as propriedades mecânicas de tração dos compósitos, a utilização das fibras vegetais torna-se vantajosa por diminuir a quantidade de matriz polimérica a ser usada nas moldagens dos compósitos.

O PP/10% (m/m) PP-g-AM a temperatura ambiente apresentou uma tensão ou resistência máxima média em 17,4MPa. Para o compósito de PP/fibras de coco este valor foi de 17,0MPa e para o PP/fibras de sisal foi de 19,2MPa.

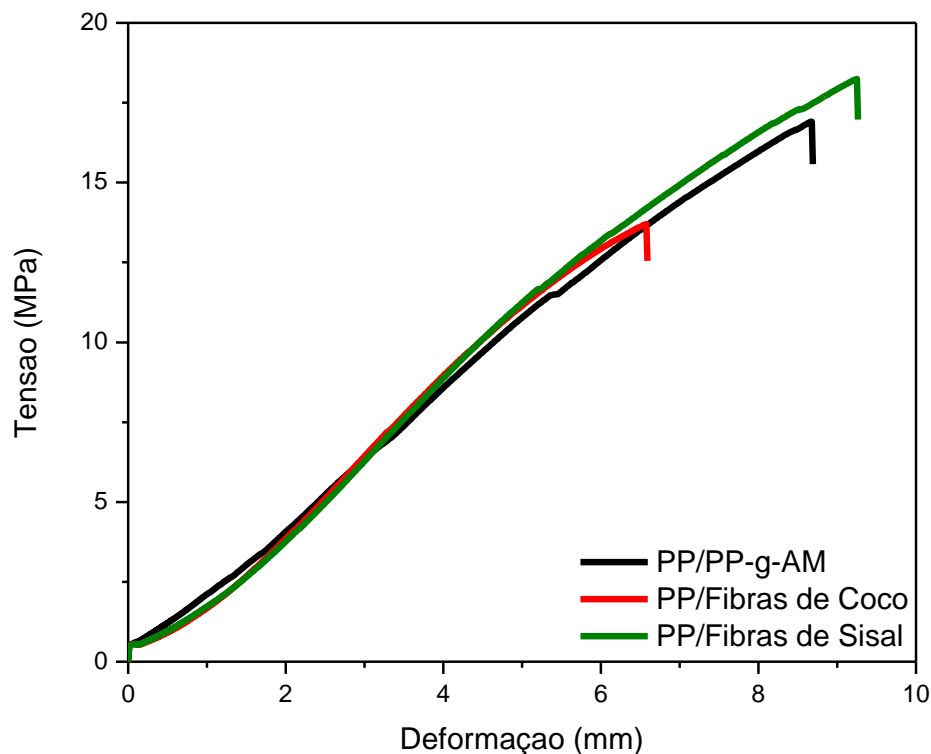
Figura 57: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de PP com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PP sem fibras ensaiados a temperatura ambiente.



Na Figura 58, estão apresentadas as curvas de tração referentes ao PP/10% (m/m) PP-g-AM e seus compósitos após o condicionamento em câmara de climatização. Comparando-se os valores das resistências à tração dos materiais a temperatura ambiente e pós-condicionamento, o compósito de PP/fibras de coco apresentou uma queda mais acentuada na resistência, em torno de 20%, o que provavelmente está relacionada a maior absorção de umidade das fibras de coco. O PP/10% PP-g-AM e o compósito PP/fibras de sisal apresentaram uma queda na resistência a tração de 3,4% e 5,2%, respectivamente.

Os valores dos módulos de elasticidade dos materiais moldados ficaram muito próximos e a queda após o ensaio de climatização foi relativamente pequena e similar para os três tipos de materiais.

Figura 58: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de PP com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PP sem reforço ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida.



4.1.6.3. Polihidroxibutirato (PHB) e compósitos

Os ensaios de tração foram realizados para o PHB sem fibras e para os compósitos reforçados com manta de fibras de coco e manta de fibras de sisal.

Na Tabela 18 estão apresentados os dados de tensão ou resistência máxima (MPa), deformação máxima (mm) e módulo de elasticidade (MPa) obtidos das curvas médias dos ensaios de tração a temperatura ambiente e após o condicionamento do PHB e respectivos compósitos. As curvas médias obtidas estão representadas na Figura 59 e Figura 60.

Analisando-se os dados da Tabela 18 e as curvas da Figura 59 pode-se observar que o PHB sem fibras apresentou resistência a tração e deformação mais elevada quando comparado aos compósitos.

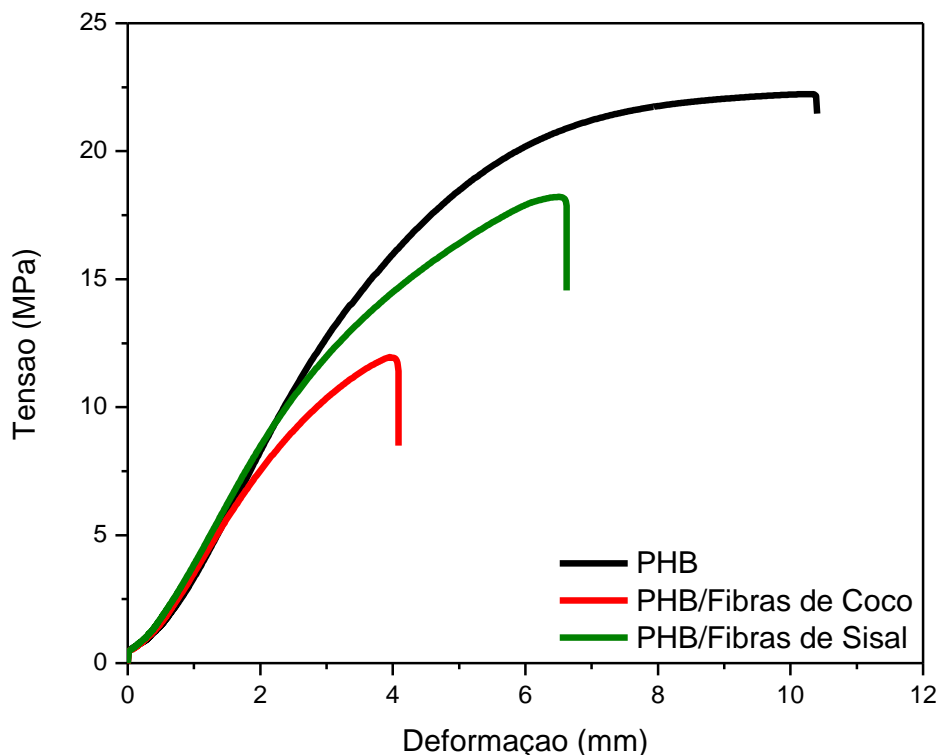
O PHB sem reforço a temperatura ambiente apresentou uma resistência a tração máxima média em 22,2MPa. Os compósitos de PHB/fibras de coco e PHB/fibras de sisal apresentaram os valores de 11,9MPa e 18,2MPa, respectivamente. O PHB/Fibras de Sisal apresentou tensão máxima similar ao PHB sem fibras. Já para o PHB/Fibras de coco houve um declínio mais significativo nos valores de resistência, provavelmente, se deve a baixa interação na interface fibra-matriz devido às fibras serem hidrofílicas e a matriz de PHB mais hidrofóbica. Além disso, a elevada umidade ambiente das fibras, que é maior para o compósito com fibras de coco, enfraquece ainda mais as ligações na interface.

A vantagem em se utilizar as fibras vegetais, mesmo que seja somente como carga, como no caso, pois não ocorre o aumento nas propriedades mecânicas, se deve a diminuição da quantidade de matriz polimérica a ser usada, principalmente, pelo PHB possuir um custo relativamente alto.

Tabela 18: Dados de tensão máxima (MPa), deformação máxima (mm) e o módulo de elasticidade (MPa) obtidos pela curva média do ensaio de tração do PHB sem reforço e dos compósitos reforçados com fibras de coco e fibras de sisal.

| Materiais | Temperatura Ambiente | | | Pós-condicionamento | | |
|-----------|----------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) | Tensão Máxima (MPa) | Deformação Máxima (mm) | Módulo de Elasticidade (MPa) |
| PHB | 22,2 ± 0,5 | 10,4 | 1005 ± 43 | 19,0 ± 1,6 | 9,2 | 582 ± 79 |
| PHB/Coco | 11,9 ± 1,0 | 4,0 | 828 ± 45 | 8,4 ± 1,0 | 4,3 | 457 ± 23 |
| PHB/Sisal | 18,2 ± 1,5 | 6,5 | 958 ± 43 | 12,2 ± 1,0 | 5,7 | 579 ± 26 |

Figura 59: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de PHB com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PHB sem fibras ensaiados a temperatura ambiente.



Na Figura 60 estão apresentadas as curvas do ensaio de tração do PHB e dos compósitos pós-condicionamento em câmara de climatização. O PHB sem reforço apresentou uma queda na resistência em torno de 14% comparada ao ensaio de tração a temperatura ambiente e os compósitos de fibras de coco e fibras de sisal que apresentaram queda de 29% e 33%, respectivamente.

Comparando-se as resistências obtidas nos ensaios de flexão com os ensaios de tração a temperatura ambiente foi possível observar que o compósito de PHB/Fibras de coco possui característica de material anisotrópico pois, apresentou uma resistência a flexão similar a dos outros materiais porém, nos ensaios de tração foi pouco resistente comparado ao compósito de fibras de sisal e ao PHB sem fibras.

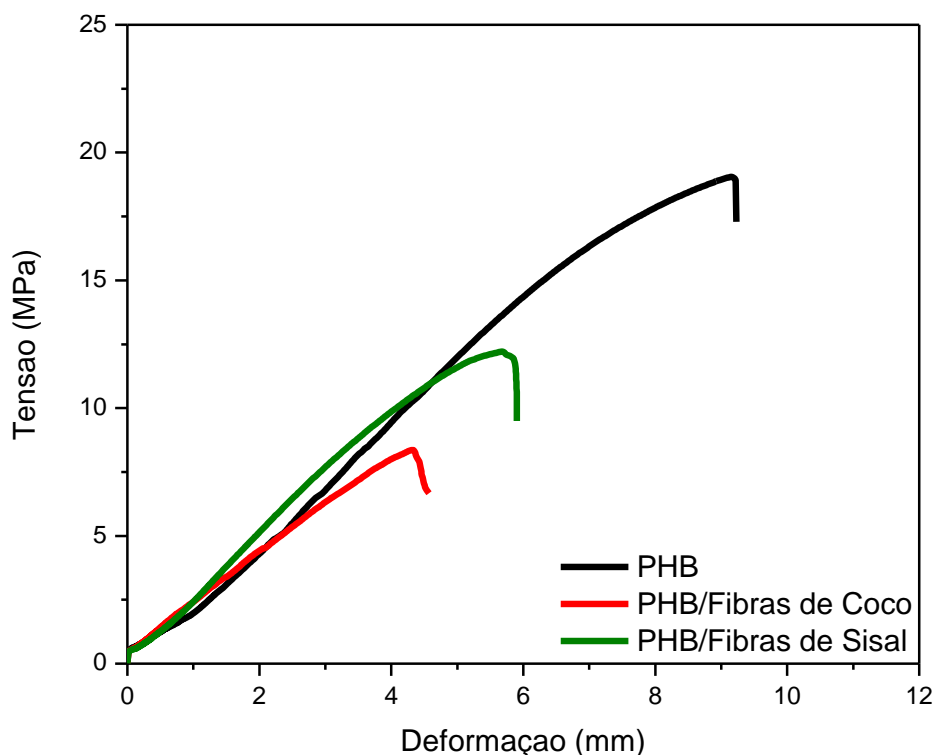
Diferentemente do que ocorreu nos resultados do ensaio de flexão do PHB e compósitos, onde o PHB sem fibras pós-condicionamento apresentou

uma queda maior na resistência a flexão comparado aos compósitos após o condicionamento, no ensaio de tração, mesmo após o condicionamento, o PHB sem fibras apresentou uma pequena redução na tensão máxima e ainda continuou com a resistência mais elevada que os compósitos.

Além disso, o PHB sem fibras antes e pós-condicionamento apresentou uma deformação elevada. Os compósitos apresentaram pouca deformação, que foi menor para o PHB/Fibras de coco. Geralmente, as fibras de sisal apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparadas com as fibras de coco (Marinelli et al., 2008).

Os módulos de elasticidade para o PHB e os compósitos a temperatura ambiente tiveram pouca diferença entre os três materiais. Nos ensaios pós-condicionamento houve uma redução por volta de 40% nos valores do módulo tanto para o PHB sem fibras quanto para os compósitos.

Figura 60: Curvas médias representativas do ensaio de tração dos compósitos de PHB com mantas de fibras de sisal, com mantas de fibras de coco e o PHB sem fibras ensaiados pós-condicionamento em câmara úmida.



5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram utilizados três polímeros com características peculiares para a moldagem de compósitos reforçados com mantas aleatórias de fibras de coco e de fibras de sisal. Todas as moldagens foram possíveis e adequadas.

Nos ensaios de flexão realizados em temperatura ambiente, a matriz termorrígida de resina epóxi apresentou um comportamento de fratura frágil em comparação aos compósitos que apresentaram maior ductilidade. Os ensaios de flexão realizados após o condicionamento em câmara de climatização, com umidade e temperatura, apresentaram decréscimos na resistência à flexão de aproximadamente 16% para a resina epóxi sem fibras, cerca de 32% para a resina epóxi/fibras de sisal e aproximadamente 41% para a resina epóxi/ fibras de coco, quando comparados com os ensaios de flexão realizados a temperatura ambiente. Após os ensaios de flexão em amostras condicionadas, a resina epóxi sem fibras apresentou aumento na deformação, devido à plasticização causada pelas moléculas de água.

Em relação à matriz termoplástica de PP ensaiada em temperatura ambiente, a adição de 10% do PP-g-AM fez com que a adesão na interface fibra-matriz dos compósitos fosse melhorada, apresentando uma resistência em flexão mais elevada para o PP-g-AM/fibras de sisal. Nos ensaios de tração, em temperatura ambiente, não houve aumento na resistência a tração dos compósitos. Os ensaios realizados pós-condicionamento em câmara de climatização apresentaram valores similares na resistência à tração do PP sem fibras e dos compósitos PP-g-AM/fibras de sisal. O compósito PP-g-AM/fibras de coco apresentou uma redução mais acentuada na resistência à tração.

Considerando a matriz termoplástica biodegradável de PHB, os ensaios de flexão dos compósitos apresentaram resultados de resistência similares ao PHB sem fibras. Nos ensaios de flexão realizados pós-condicionamento a queda na resistência foi muito elevada e variou de 60-74% em relação ao ensaio a temperatura ambiente. Este declínio na resistência foi maior para o

PHB sem fibras devido à presença do glicerol utilizado, que possui natureza hidrofílica e ficou disponível para interações e ligações no material sem fibras.

Por outro lado, a queda em relação às propriedades de flexão após o condicionamento, em temperatura e umidade elevada, dos materiais contendo PHB é interessante, neste caso, por se tratar de um polímero com características biodegradáveis.

No geral, os resultados mostraram que nem sempre as propriedades mecânicas dos materiais são melhoradas com a obtenção de compósitos, pois dependem das características da matriz, da fibra e da interface fibra-matriz. Porém, nem sempre será necessário obter um material com propriedades ótimas, este fator pode ser variável dependendo da aplicação final do compósito. Além disso, pode-se perceber que após o ensaio de condicionamento, todos os materiais analisados apresentaram uma queda significativa nas propriedades de tração, flexão e DMTA. A redução da resistência máxima da maioria dos compósitos foi mais pronunciada devido à elevada absorção de umidade das fibras de sisal e fibras de coco comparadas aos polímeros sem fibras.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de combinações de tecidos de fibras de vidro com tecidos e mantas de fibras vegetais; com o intuito de melhorar propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos.

- Utilização de outras porcentagens de PP/PP-g-AM em relação à matriz polimérica de PP, pois neste trabalho somente foi possível utilizar a combinação de 10% do compatibilizante ou agente de adesão.

- Utilização de outro tipo de plastificante, de preferência de fonte renovável, para a moldagem de compósitos contendo matrizes poliméricas de PHB.

REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007. 288 p.

ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres**. 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2005.

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre: polypropylene composites. **Polymer**, v. 41, p. 1589-1596, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação - Referências - Elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e documentação - Trabalhos Acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790 02**: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Pennsylvania, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5229/D5229M - 92**: Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. Pennsylvania, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3039/D 3039M - 08**: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. Pennsylvania, 2008.

BALTIERE, R. C.; MEI, L. H. I.; BARTOLI, J. Study of the influence of plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate) compounds. **Macromolecular Symposia**, v. 197, p. 33-44, 2003.

BONELLI, C. M. C. et al. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256-260, 2005.

BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R. M. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on

fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. **Composites science and technology**, v. 65, p. 563-569, 2005.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 707 p.

CAMPOS, A. et al. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002. 277 p.

CARASCHI, J. C., RAMOS, U. M.; LEÃO, A. L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 4, p. 533-535, 2002.

CHATTOPADHYAY, S. K., et al. Mechanical, thermal and morphological properties of maleic anhydride-g-polypropylene compatibilized and chemically modified banana-fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal Applied Polymer Science**, v. 117, p. 1731-1740, 2010.

CHERIAN, B. M. et al. **Cellulose Fibers**: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011. 758 p.

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

CHOI, J. S.; PARK, W. H. Effect of biodegradable plasticizers and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Testing**, v. 23, p. 455-460, 2004.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 99, n. 2, p. 37-44, abr./jun., 1999.

COUTINHO, B. C. et al. A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **Holos**, v. 20, p. 76-81, 2004.

DHAKAL, H. N.; ZHANG, Z. Y.; RICHARDSON, M. O. W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1674-1683, 2007.

EPIKOTE RESIN. Technical Datasheet, Momentive, 2006. Disponível em: <<http://ww2.momentive.com/Products/ShowTechnicalDataSheet.aspx?id=824>>. Acesso em: 11 mar. 2012.

ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 313-318, 2005.

FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 85-87, 2007.

FERNANDES, E. G.; CHIELLINI, M. P. E. Thermo-mechanical and morphological characterization plasticized poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]. **Macromolecular Symposia**, v. 218, p. 157-164, 2004.

GONÇALVES, J. A. V. **Compósitos à base de resina epóxi reforçados com fibra de coco**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 107-114, 2003.

IDICULA, M.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Mechanical performance of short banana/sisal hybrid fiber reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Polyester Plastics and Composites**, v. 29, 1, p. 12-29, 2010.

ISHIZAKI, M. H. et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006.

JACOB, M. et al. Dynamical mechanical analysis of sisal/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites. **Polymer Composites**, v. 27, p. 671-680, 2006.

JANIGOVÁ, I.; LACIK, I.; CHODÁK, I. Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 35-41, 2002.

JAWAID, M. et al. Effect of jute fibre loading on tensile and dynamic mechanical properties of oil palm epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, cap. 1, p. 619-624, 2013.

JOSEPH, K. et al. Review on sisal fiber reinforced polymer composites. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, n. 3, p. 367-379, 1999.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites – a review. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, p. 1253-1272, 2009.

LACERDA, M. R. B. et al. Características físicas e químicas de substratos à base de pó de coco e resíduo de sisal para produção de mudas de sabiá (*mimosa caesalpiniaefolia* benth), **Revista Árvore**, v. 30, p. 163-170, 2006.

LEMES, A. P. et al. Effect of lignosulfonate on the thermal and morphological behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Journal of Polymers and Environment**, v. 18, p. 250-259, 2010.

LI, Y.; MAI, Y. W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.

LI, S. D. et al. Thermal degradation of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as studied by TG, TG-FTIR, and Py-GC/MS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 1530-1536, 2003.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. C. **Caracterização de Polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MANDAL, S.; ALAM, S. Dynamic mechanical analysis and morphological studies of glass/bamboo fiber reinforced unsaturated polyester resin-based hybrid composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. E382-E387, 2012.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Blucher, 1999. 191 p.

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

MARTINS, G. S. et al. Caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli (cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n 5, p. 326-333, 2004.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. v.1. 925 p.

MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K.; TRIPATHY, S. S. Influence of fiber treatment on the performance of sisal-polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 1336-1345, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular materials engineering**, v. 276/277, p. 1-24, 2000.

MONTEIRO, S. N. et al. Efeito da interface fibra/matriz sobre a resistência de compósitos poliméricos reforçados com fibras de coco. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, p. 395-402, 2006.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009. 324 p.

NASCIMENTO, R. R. **Estudo do comportamento reocinpetico, propriedades de temperatura de transição vítrea e viscosidade de sistemas de resinas epóxi**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado profissional em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

NAYAK, S. K.; MOHANTY, S.; SAMAL, S. K. Influence of interfacial adhesion on the structural and mechanical behavior of PP-banana/glass hybrid composites. **Polymer Composites**, v. 31, n. 7, p. 1247-1257, 2010.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006, 336 p.

OTAGURO, H. et al. Comportamento do polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 99-104, 2004.

PAIVA, J. M. F. et al. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 79-87, 2006a.

PAIVA, J. M. F.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Evaluation of thermal stability and glass transition temperature of different aeronautical polymeric composites. **Polymer Plastics Technology and Engineering**, v. 45, p. 1-8, 2006b.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. **Macromolecular materials and engineering**, v. 291, p. 405-417, 2006.

PARRA, D. F. et al. Influence of poly(ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical– chemical and biodegradation properties

of poly (3 – hydroxybutyrate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1954–1959, 2006.

PARTHASARTHY, G.; SEVEGNEY, M.; KANNAN, R.M. Rheo-optical Fourier Transform infrared spectroscopy of the deformation behavior in quenched and slow-cooled isotactic polypropylene films. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, Nova York, v. 40, p. 2539-2551, 2002.

PENG, P.; BIAN, L.; SUN, R. C. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels**: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Oxford: Elsevier, 2010, 293 p.

POTHAN, L. A.; THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.

QUENTAL, A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

ROSA, D. S. et al. Avaliação da biodegradação do Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

RONG, M. Z. et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1437-1447, 2001.

SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in polymer technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.

SALAZAR, V. L. P., CARASCHI, J. C. LEÃO, A. L. Avaliação dos produtos de emissão a partir da pirólise de assentos automotivos feitos de fibra de coco e de espuma de poliuretano. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 10, n. 2, p. 162-166, 2005.

SANTOS, E. F.; MORESCO, M.; ROSA, S. M. L.; NACHTIGALL, S. M. B. Extrusão de compósitos de PP com fibras curtas de coco: Efeito da temperatura e agentes de acoplamento. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 3, p. 215-220, 2010.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers: an overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982-1021, 2009.

SHANKS, R. A.; HODZIC, A.; WONG, S. Thermoplastic biopolyester natural fiber composites. **Journal of applied polymer science**, v. 91, p. 2114-2121, 2004.

SHINOJ, S. et al. Dynamic mechanical properties of oil palm fibre (OPF) – linear low density polyethylene (LLDPE) biocomposites and study of fibre-matrix interactions. **Biosystems Engineering**, v. 109, p. 99-107, 2011.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SU, S. K.; WU, C. S. Polyester biocomposites from recycled natural fibers: characterization and biodegradability. **Journal of applied polymer science**, v. 119, p. 1211-1219, 2010.

THOMAS, S. et al. Natural fibres: structures, properties and applications. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Org.). **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011. p. 3-41

VAN DAM, J. E. G. et al. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial crops and products an international journal**, v. 19, p. 207-216, 2004.

XU, J. et al. In situ study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates. **Polymer**, v. 43, p. 6893-6899, 2002.

WANG, L. et al. Processability modifications of poly(3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 166–173, 2008.

WANJALE, S. D.; JOG, J. P. Polyolefin-based natural fiber composites. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Org.). **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011. p. 377-397.

ZHOU, J. LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. **Polymer**, v. 40, p. 5505-5512, 1999.