

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

**COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO REFORÇADOS
COM FIBRAS DE COCO**

CAROLINA MARTÃO

Santo André – SP

2018

CAROLINA MARTÃO

**COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO REFORÇADOS
COM FIBRAS DE COCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de pesquisa: Compósitos poliméricos, fibras lignocelulósicas e reciclagem.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Santo André - SP

2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Martão, Carolina

Compósitos de Polipropileno Reciclado Reforçados com Fibras de Coco / Carolina Martão. — 2018.

86 fls.

Orientadora: Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2018.

1. Compósito. 2. Fibra de coco. 3. Polipropileno reciclado. 4. Reciclagem. 5. Tratamento alcalino. I. da Silva Spinacé, Márcia Aparecida. II. Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2018. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 12 de Dezembro de 2018.

Assinatura do autor: Lauro Lima Martini

Assinatura do orientador: Marcelo José Pinheiro



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP

CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Carolina Martão, realizada em 14 de setembro de 2018:

Prof.(a) Dr.(a) **Márcia Aparecida da Silva Spinacé** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Anne Cristine Chinellato** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Rones Ferreira da Silva Torin** (Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza)
– Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Gerson Luiz Mantovani** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Suel Eric Vidotti** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

*Este trabalho é dedicado a Deus e a meus queridos pais,
Angelina e Valentin.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, aos meus pais Angelina e Valentin por toda paciência, ajuda, amor e carinho. Agradeço a minha orientadora Márcia Aparecida da Silva Spinacé por ter me aceitado como aluna e por todo auxílio.

Agradecimentos especiais são direcionados aos alunos do grupo de pesquisa da Prof. Dra Marcia: Bruno, Karen, Asaph, Talita, Renan, Aline e Lilian.

Ofereço este trabalho aos meus amigos Wagner e Anderson por toda ajuda que recebi quando muitas vezes eu precisei.

Obrigada à CAPES pela bolsa concedida, pela infraestrutura da UFABC, ao corpo docente e Central Experimental Multiusuário da UFABC.

“Tomai, portanto, a armadura de Deus, para que possais resistir nos dias maus e manter-vos inabaláveis no cumprimento do vosso dever. Ficai alerta, à cintura cingidos com a verdade, o corpo vestido com a couraça da justiça, e os pés calçados de prontidão para anunciar o Evangelho da paz.”

Efésios 6, 10-20

“If you can't explain it simply, you don't understand it well enough.”

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho foram preparados por moldagem por compressão os compósitos de polipropileno pós-consumo (PPpc) com 1,75; 3,5; 7 e 20 % em massa (m/m) de fibras de coco (FC) longas e curtas, visando melhorar as propriedades mecânicas do PPpc. As FC foram submetidas aos tratamentos em ultrassom, em autoclave, e em solução alcalina de hidróxido de sódio e sulfito de sódio (TA). As FC longas foram dispostas unidirecionalmente, bidirecionalmente e aleatoriamente na matriz polimérica, e as FC curtas aleatoriamente. As FC com e sem o TA foram caracterizadas por meio de análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A influência do teor, tratamento e orientação das FC nas propriedades mecânicas dos compósitos foi avaliada por meio de ensaios de tração. A análise de FTIR sugeriu a remoção parcial da hemicelulose das FC submetidas a todos os tratamentos. O aumento da rugosidade na superfície da FC tratada (TA) foi verificado por meio de MEV. Foram usados PPpc moído com diâmetro médio de 1,6 (\pm 0,4) mm que permitiu a confecção de compósitos na forma de filmes com espessura de 1 mm reforçados com FC com diâmetro médio na faixa de 150-300 μ m. As FC apresentaram teor de umidade em torno de 12 % m/m que pode ser removida por 25 min. O tratamento químico das fibras que promoveu o melhor desempenho mecânico nos compósitos foi FC tratada em solução alcalina de 3,5 M de NaOH e 0,6 M de Na₂SO₃. As FC tratadas e não tratadas foram caracterizadas mostrando que ambas podem atuar como reforço em matrizes de polipropileno pós-consumo. Este aumento na performance mecânica é devido à remoção parcial da fração amorfa da fibra lignocelulósica (hemicelulose e lignina) e ao aumento da rugosidade superficial das fibras tratadas que pode promover intertravamento mecânico entre a FC e a matriz de PPpc. Dessa forma, a utilização de FC tratadas como reforço em matriz de polipropileno pós-consumo é uma alternativa, pois resultou em um material de diferentes propriedades dos componentes puros. Portanto, é uma opção para futuras aplicações além de contribuir na preservação do meio ambiente. Possíveis aplicações na construção civil e na produção de artefatos gerais como utensílios, calçados e etc.

Palavras-chave: compósito polimérico, fibras de coco, polipropileno pós-consumo, moldagem por compressão.

ABSTRACT

In this work the post-consumption polypropylene composites (PPpc) with 1.75; 3.5; 7 and 20 wt % by mass of long and short coconut fibers (FC), aiming to improve the mechanical properties of PPpc. The FC was submitted to ultrasonic, autoclave and alkaline solutions of sodium hydroxide and sodium sulfite (TA). The long FCs were arranged unidirectionally, bidirectionally and randomly in the polymer matrix, and the short FC randomly. The FC with and without the TA were characterized by means of thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The influence of the content, treatment and orientation of the FC on the mechanical properties of the composites was evaluated by tensile tests. The FTIR analysis suggested the partial removal of hemicellulose from the FC submitted to all treatments. The roughness increase on the surface of the treated FC (TA) was verified by MEV. We used PPpc ground with an average diameter of 1,6 (\pm 0,4) mm that allowed the preparation of composites in the form of films with thickness of 1 mm reinforced with FC with average diameter in the range of 150-300 μ m. FC had a moisture content of around 12wt% which can be removed for 25 min. The chemical treatment of the fibers that promoted the best mechanical performance in the composites was FC treated in alkaline solution of 3.5 M NaOH and 0.6 M Na₂SO₃. The treated and untreated FC were characterized showing that both can act as reinforcement in post-consumer polypropylene matrices. This increase in the mechanical performance is due to the partial removal of the amorphous fraction of the lignocellulosic fiber (hemicellulose and lignin) and the increase of the surface roughness of the treated fibers that can promote mechanical interlocking between the FC and the PPpc matrix. Thus, the use of FC treated as reinforcement in post-consumer polypropylene matrix is an alternative, as it resulted in a material with different properties of the pure components. Therefore, it is an option for future applications besides contributing to the preservation of the environment. Possible applications in civil construction and in the production of general artifacts such as utensils, shoes and etc.

Keywords: Polymer composite, coconut fibers, post-consumer polypropylene, compression molding.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO DE 2013 A 2017 USANDO OS "PP" AND "COMPOSITES" AND "COCONUT" OU "PP" AND "COMPOSITES" AND "COCONUT" AND "COMPRESSING MOLDING". (SCIENCE DIRECT, 2018).	3
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO PP.	4
FIGURA 3. FLUXOGRAMA HIERÁRQUICO DE COMPÓSITOS.	7
FIGURA 4. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS SUBMETIDOS A ESFORÇOS DE TRAÇÃO UNIAIXIAL LONGITUDINAL: UNIDIRECIONAL (A); TECIDO BIDIRECIONAL (B); FIBRAS CURTAS PICADAS (C) E MANTA CONTÍNUA ALEATÓRIA (D).	8
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO DE UMA MICROFIBRILA CRISTALINA DE CELULOSE. ADAPTADO DE THAKUR ET AL. (2014).	16
FIGURA 6. EXEMPLO DE POLÍMERO DA HEMICELULOSE E DESTAQUE PARA OS GRUPOS CARBONILA EM VERMELHO E ACETILA EM AZUL. ADAPTADO DE KABEL <i>ET AL.</i> (2007)....	17
FIGURA 7. MONÔMEROS PRESENTES NA LIGNINA: PARA-HIDROXILA (A), GUAIACILA (B) E SIRINGILA (C) E DESTAQUE PARA OS GRUPOS AROMÁTICOS EM VERMELHO. ADAPTADO DE LEE, HAMID E ZAIN (2014).	17
FIGURA 8. UNIÃO DE UNIDADES B-D-GLUCOSE PARA FORMAR A CELULOSE E DESTAQUE PARA OS GRUPOS -OH DA CELULOSE EM VERMELHO. ADAPTADO DE SANTOS (2008).	18
FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA FIBRA LIGNOCELULÓSICA. ADAPTADO DE THAKUR (2014).	19
FIGURA 10. GRUPOS FUNCIONAIS DISPONÍVEIS NA FIBRA LIGNOCELULÓSICA: HIDROXILA (A) E ÁCIDO CARBOXÍLICO (B). ADAPTADO DE RAZERA (2006).	20
FIGURA 11. AVANÇO DAS REGIÕES DE PLANTIO DE COCO NO BRASIL NOS ANOS DE 1990 E 2014. ADAPTADO DE MARTINS E DE JESUS JÚNIOR (2014).	21
FIGURA 12. PARTES CONSTITUINTES DO FRUTO DO COCO.	21
FIGURA 13. DIAGRAMA SIMPLES DO PROCESSAMENTO DA MOLDAGEM POR COMPRESSÃO: (1) ANTES DA MOLDAGEM (2) APÓS MOLDAGEM.	25
FIGURA 14. IMAGENS DA FIBRA DE COCO A) E DO PPpC B).	27
FIGURA 15. ETAPAS DE LAVAGEM E TRATAMENTOS DA FC.	28
FIGURA 16. IMAGEM (A) DO MOLDE DE ZINCO E (B) DO MOLDE COM AS FC ACOMODADAS.	31
FIGURA 17. ESQUEMA DO SISTEMA DE MOLDAGEM DO COMPÓSITO FC/PPpC.	32
FIGURA 18. ETAPAS DA MOLDAGEM DOS COMPÓSITOS: (A) DISTRIBUIÇÃO DO PPpC MOÍDO NA PLACA DE ALUMÍNIO, (B) PLACA DE ALUMÍNIO COM O PPpC MOÍDO, (C) SOBREPOSIÇÃO DO MOLDE DE ZINCO COM AS FC ORIENTADAS UNIDIRECIONALMENTE E (D) FECHAMENTO DO CONJUNTO COM A PLACA METÁLICA.	32
FIGURA 19. FLUXOGRAMA DO PREPARO DOS COMPÓSITOS DE PPpC COM FC.	34
FIGURA 20. FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO DA FC, DO PPpC E DOS COMPÓSITOS DE PPpC/FC.	35
FIGURA 21. HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DA FC NATURAL.	39
FIGURA 22. ESPECTROS DE FTIR-ATR DE 4000 A 650 cm^{-1} (A) E 2000 A 700 cm^{-1} , DAS FC SEM E COM TRATAMENTO COM SOLUÇÃO ALCALINA (B).	40
FIGURA 23. ESPECTROS DE FTIR-ATR DE 4000 A 650 cm^{-1} DAS A) E B) FCTA VARIANDO O TEMPO DE TRATAMENTO E C) E D) FCTA VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ALCALINA.	42
FIGURA 24. MICROGRAFIAS DE MEV DA FC NATURAL COM AUMENTO DE 400X (A) E 1000X (B) E FCTA-3,5-1H COM AUMENTO DE 400X (C) E 1500X (D).	46

FIGURA 25. CURVAS DA PERDA DE MASSA (A) E DERIVADA PRIMEIRA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA FC E PARA FCTA-3,5-1H.	47
FIGURA 26. MICROGRAFIA DOS COMPÓSITOS DE PPpC/20FC NOS AUMENTOS DE 100X (A) E 300X (B) E PPpC/20FCT COM AUMENTOS DE 100X (C) E 300X (D).	49
FIGURA 27. CURVAS DA PERDA DE MASSA A) E DERIVADA PRIMEIRA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA PPpC E PARA PPpC/20FCTA-3,5-1H B).	56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. VALORES DE TEMPERATURA DE FUSÃO (T_F) E DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_G) EM FUNÇÃO DA TATICIDADE DO PP. ADAPTADO DE (JIAO, 2004) E (FÁTIMA E CONTE, 2007).	5
TABELA 2. PRODUÇÃO ANUAL EM 10^3 T DE CULTURAS DAS QUAIS É POSSÍVEL EXTRAIR AS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS NO BRASIL. ADAPTADO DE MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PESCA DO BRASIL (2017).	15
TABELA 3. TEORES DE LIGNINA, CELULOSE E HEMICELULOSE PARA A FIBRA DE COCO MADURO.	22
TABELA 4. VALORES DE RESISTÊNCIA MÁXIMA (σ_T), MÓDULO DE ELASTICIDADE (E), ALONGAMENTO NA TENSÃO MÁXIMA (ϵ) E DENSIDADE (ρ) PARA AS FIBRAS DE SISAL, COCO, JUTA E VIDRO.	22
TABELA 5. COMPÓSITOS DE PPpC COM FC SEM E COM TRATAMENTO, USANDO FIBRAS LONGAS COM DIFERENTES TEORES E DISTRIBUÍDAS UNI, BIDIRECIONALMENTE E ALEATORIAMENTE, E COMPÓSITOS DE PPpC USANDO FIBRAS CURTAS ALEATÓRIAS, E FILME DE PPpC PURO.	33
TABELA 6. VALORES DE DENSIDADE MÉDIA DAS FIBRAS NATURAL E COM TRATAMENTO ALCALINO.	45
TABELA 7. VALORES DE Σ , E E E PARA A FC, PPpC E PARA OS COMPÓSITOS DE PPpC COM 7 % M/M DE FC SEM TRATAMENTO VARIANDO A DISPOSIÇÃO DAS FIBRAS NO COMPÓSITO.	51
TABELA 8. VALORES DE σ , E E E PARA OS COMPÓSITOS DE PPpC COM 1,75; 3,5; 7 E 20 % (M/M) DE FC LONGAS SEM TRATAMENTO E ORIENTADAS UNIDIRECIONALMENTE.	52
TABELA 9. VALORES DE σ , E E E PARA OS COMPÓSITOS DE PPpC COM 7 % M/M DE FC ORIENTADAS UNIDIRECIONALMENTE SUBMETIDAS AOS TRATAMENTOS QUÍMICOS.	53
TABELA 10. VALORES DE σ E E E PARA OS COMPÓSITOS DE PPpC COM 20 % M/M DE FC ORIENTADAS UNIDIRECIONALMENTE SUBMETIDAS AO TRATAMENTO ALCALINO POR 1 H, VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO NaOH/Na ₂ SO ₃	54
TABELA 11. VALORES DE σ , E E E PARA OS COMPÓSITOS DE PPpC COM 20 % M/M DE FC ORIENTADAS UNIDIRECIONALMENTE SUBMETIDAS AO TRATAMENTO ALCALINO NA CONCENTRAÇÃO DE 2,5 M DE NaOH / 0,4 M Na ₂ SO ₃ VARIANDO O TEMPO DE TRATAMENTO.	55

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	IV
SUMÁRIO.....	V
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
Objetivo geral	3
Objetivos específicos.....	4
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
Polipropileno (PP)	4
Compósitos Poliméricos	6
Fibras Naturais.....	14
Fibras de coco (FC)	20
Compósitos Poliméricos com FC	23
Moldagem por compressão.....	25
PARTE EXPERIMENTAL.....	27
Materiais.....	27
Metodologia.....	27

RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
Determinação do diâmetro médio do PPpc moído e das FC	38
FTIR das FC, FCL, FCTA, FCU e FCA	40
Teor de cinzas da FC e FCTA-3,5-1h	43
Teor de umidade da FC e FCTA-3,5-1h.....	44
Densidade da FC e FCTA-3,5-1h.....	45
MEV FC, FCTA-3,5-1h	45
TGA da FC e FCTA-3,5-1h.....	47
MEV dos compósitos PPpc/20FC e PPpc/20FCTA-3,5-1h	49
Influência da disposição das fibras, no teor das fibras, e do tratamento superficial das fibras e nas propriedades mecânicas dos compósitos.....	50
TGA do PPpc e do compósito de PPpc/20FCTA-3,5-1h	55
CONCLUSÕES	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
ANEXO	70

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos as questões ambientais têm estado em evidência em diferentes segmentos da sociedade, devido ao impacto que os resíduos causam no meio ambiente, pois podem demorar de meses a 10^6 anos para degradar. Os polímeros se destacam entre os resíduos sólidos, pois eles vêm apresentando uma alta demanda de consumo. Por outro lado, vem aumentando as exigências quanto ao menor consumo energético na produção e no uso de materiais sustentáveis, pois os resíduos poliméricos podem demorar até 400 anos para se decompor (OLIVEIRA, 2018). Consequentemente, a segurança do meio ambiente e reciclabilidade dos materiais se tornaram temas com grande relevância para as indústrias e sociedade, aumentando o interesse por materiais que sejam menos danosos ao ambiente (VÄISÄNEN, DAS e TOMPPU, 2017).

Em 2016, o Brasil produziu cerca de $78,3 \times 10^6$ t de resíduos sólidos urbanos (RSU) e foram coletados $71,3 \times 10^6$ t (91 % da coleta). Os RSU que foram coletados por coleta seletiva foram destinados a aterros sanitários (58,4 %) e em aterros controlados ou descartados inadequadamente (41,6 %).

Dentre os materiais mais descartados no Brasil, os polímeros estão em segundo lugar com 13,5 % (ABIPLAST, 2017). Os polímeros mais produzidos no mundo são o polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD) e poli (cloreto de vinila) (PVC). Em 2016, o PP, PEAD e PVC representaram 22,3, 17,4 e 15,6 %, respectivamente, da cadeia produtiva de polímeros no Brasil (ABIPLAST, 2017).

A reciclagem destes polímeros contidos no RSU se torna uma solução viável, para que se possa reduzir o volume de material que é destinado aos aterros sanitários. Além disso, impacta positivamente na economia de energia elétrica e petróleo usados na produção de polímeros, diminui cerca de 30 % do custo dos produtos confeccionados com polímero reciclado e geram empregos no setor de reciclagem (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). No entanto, a reciclagem de polímeros é limitada a um número de ciclos, pois o produto reciclado perde algumas propriedades, como por exemplo, a resistência à tração e estabilidade térmica (SINGH, 2017).

Uma alternativa para os resíduos poliméricos é o seu uso como matriz em compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais que são recursos renováveis (MONTEIRO, 2011).

Nos últimos dez anos, o PP tem sido o polímero mais usado como matriz em compósitos com fibras naturais, pois seu desempenho é comparável aos polímeros que possuem maior custo no mercado, além da sua baixa temperatura de processamento que reduz o consumo energético, disponibilidade, baixa densidade e alta rigidez (SPADETTI, 2017). Os materiais compósitos são definidos por dois ou mais materiais diferentes que são combinados para aprimorar o desempenho de alguma propriedade que os seus constituintes em uma situação particular não exibiriam (VENTURA, 2009).

O uso de fibras naturais como fase dispersa de materiais poliméricos é vantajoso devido à algumas características que elas possuem, como ser proveniente de fonte renovável, apresentar baixo custo em relação às fibras sintéticas e não serem tóxicas. Os resíduos agroindustriais são fontes de fibras naturais, e os resíduos das fibras extraídas do mesocarpo do coco (*Cocos nucifera*) se destacam, pois, o seu descarte demora cerca de 8 anos para degradar no ambiente (SOUSA, ROCHA e MULINARI, 2017).

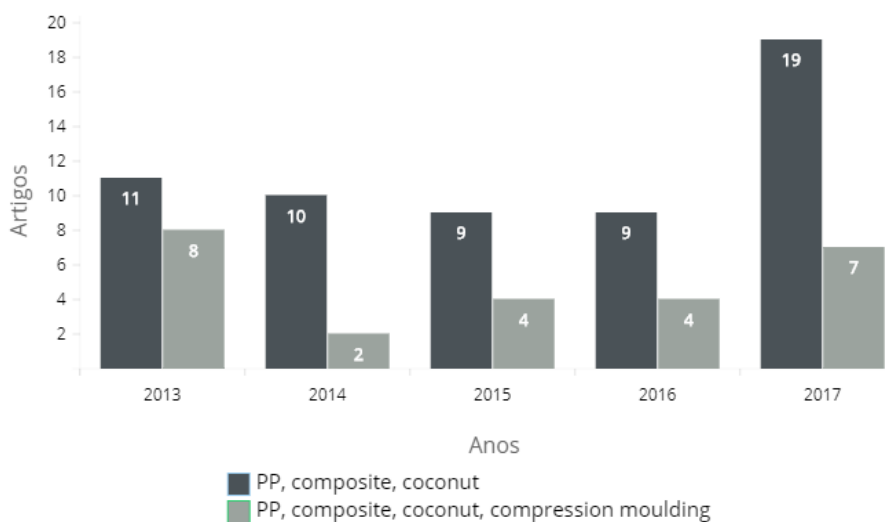
As fibras de coco (FC) possuem resistência às traças e fungos, possuem um processo de putrefação mais lento, oferecem um isolamento contra ruídos, não são facilmente consumidas *via* combustão, podem ser usadas como retardante de chama, são resistentes e duráveis, são livres de efeitos estáticos e são fáceis de serem limpas. As FC são dúcteis e apresentam capacidade de deformar de 4 a 6 vezes mais que outras fibras como de abacaxi e sisal (ALI, 2011). Por outro lado, existem desvantagens no uso de fibras naturais em compósitos poliméricos, como a absorção de umidade e baixa resistência à altas temperaturas (ROHAN, TUSHAR e MAHESHA, 2018).

O limitante para a escolha da fase dispersa em compósitos poliméricos com fibras naturais é a temperatura de processamento da matriz polimérica. Ou seja, a temperatura de processamento deve ser definida visando obter uma mistura homogênea e a garantia de que as fibras não irão degradar (ISHIZAKI, 2006). Como as FC possuem estabilidade térmica até 200 °C, sua utilização em compósitos com matrizes de poliolefinas como o polipropileno (PP) e o polietileno é viável (FLORENTINO, 2017).

Para que ocorra o sinergismo entre as fibras naturais e a matriz polimérica, o contato interfacial deve ser otimizado. Para este fim são realizados tratamentos físicos e químicos, os quais modificam as superfícies das fibras visando melhorar a adesão entre as fases (FLORENTINO, 2017).

A maioria das investigações realizadas até o momento sobre compósitos poliméricos com FC usou fibras curtas, dispersas de forma aleatória, e processados por extrusão (MONTEIRO, 2011). Visando a verificação de trabalhos citando o preparo de compósitos de PP com FC processados por moldagem por compressão, foi realizada uma busca no Science Direct no período de 2013 a 2017, usando os termos "PP" and "composites" and "coconut" ou "PP" and "composites" and "coconut" and "compressing molding", Figura 1. Observou-se que os artigos que citam o processo de moldagem por compressão representaram cerca de 35 % das publicações da área de compósitos de PP e FC. Este resultado e a crescente quantidade de artigos na área de compósitos poliméricos com fibras naturais impulsionaram o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 1. Artigos publicados no período de 2013 a 2017 usando os "PP" and "composites" and "coconut" ou "PP" and "composites" and "coconut" and "compressing molding". (SCIENCE DIRECT, 2018).



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Caracterizar as FC com e sem tratamento químico e sua utilização como reforço em compósitos com matriz de PPpc produzidos por moldagem por compressão.

2.2. Objetivos específicos

Realizar os tratamentos alcalinos, em autoclave e em ultrassom nas FC e caracterizar as FC sem e com tratamentos químicos por meio de análises de FTIR;

Preparar compósitos de PPpc/FC por meio da moldagem por compressão:

- 1) variando o teor de FC;
- 2) usando FC sem e submetidas aos tratamentos alcalino, em autoclave e em ultrassom;
- 3) usando FC em diferentes disposições no molde;

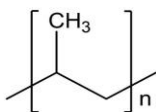
Escolher o compósito de PPpc/FC com o maior valor de tensão na força máxima (σ) baseado nos ensaios de tração e caracterizar por MEV e TGA.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Polipropileno (PP)

O PP é uma poliolefina obtida a partir da reação de polimerização em cadeia que utiliza um iniciador para quebrar a dupla ligação existente no propeno originando os meros de propileno, Figura 2. A principal rota de obtenção faz uso do catalisador Ziegler-Natta (JR, 2002).

Figura 2. Representação da estrutura química do PP.



O PP é um termoplástico apolar, semicristalino, de baixa densidade, baixa absorção de umidade, não reage imediatamente com bases e ácidos diluídos, é isolante e apresenta alto coeficiente de expansão térmica ($133 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$) e apresenta alta resistência a ruptura e fadiga por flexão e elevada resistência a impacto (KARIAN, 2003).

A posição do grupo metila na cadeia determina a taticidade do PP, que pode ser atático, quando as metilas estão dispostas aleatoriamente em relação à cadeia principal do polímero, sindiotático, quando os grupos de metila estão dispostos de maneira alternada entre os dois lados da cadeia principal, ou isotático, que é a forma mais regular, onde os grupos metila estão dispostos em apenas um lado em relação à cadeia principal (KARIAN, 2003).

Comparado à maioria das poliolefinas, o PP possui elevada temperatura de fusão devido à sua maior rigidez estrutural ocasionada pela rotação do grupo lateral metila, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Valores de temperatura de fusão (T_f) e de transição vítrea (T_g) em função da taticidade do PP. Adaptado de (JIAO, 2004) e (FÁTIMA e CONTE, 2007).

<i>Taticidade do PP</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>T_g (°C)</i>
Isotático	176	-13 a 0
Sindiotático	135	6 a 9
Atático	-	-18 a 5

A elevada resistência mecânica do PP se deve à sua cristalinidade, e como possui alta T_f comparado aos outros polímeros como polietileno (PE), a fase cristalina do material mantém a resistência mecânica às altas temperaturas. Porém, em baixas temperaturas, o material sofre uma limitação devido à seu valor de T_g , em que as regiões amorfas se tornam vítreas, acarretando na fragilização do material (BRETAS, 2005).

Em 2013 a demanda de consumo do PP foi superior a 55×10^6 t e estima-se que esse valor aumente em até 6 % até 2021. Assim como o consumo, o descarte do PP é alto e, portanto, a busca por alternativas de consumo do PPpc como a reciclagem e o desenvolvimento de novos materiais é importante do ponto de vista econômico e ambiental (JIAO, 2004).

3.1.1. Reciclagem de Polímeros

A reciclagem de polímeros é atualmente classificada em quatro categorias: reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária. Reciclagem primária: conversão de resíduos poliméricos, com baixos níveis de contaminação (pós-industrial), por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àsquelas dos produtos originais; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento.

Reciclagem secundária: conversão de resíduos poliméricos, com níveis de contaminação maiores que na reciclagem primária (pós-consumo), em produtos que tenham características diferentes daquelas dos produtos feitos com polímero original, por exemplo, reciclagem de garrafas de poli(tereftalato de etileno) (PET) para obtenção de cerdas de vassoura.

Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de sobras ou resíduos plásticos provenientes do lixo municipal ou na forma segregada. A transformação por aquecimento (pirólise) e através da água (hidrólise) são exemplos desse processo.

Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de sobras ou resíduos plásticos que são incinerados.

As reciclagens primárias e secundárias são conhecidas como reciclagem mecânica, e elas podem ser realizadas por meio do reprocessamento dos polímeros usando a extrusão, a injeção, a termoformagem, a moldagem por compressão, e etc.

Na reciclagem secundária, o resíduo polimérico pode ser recuperado por meio do reprocessamento por extrusão. Para este fim são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: 1) separação do resíduo polimérico, 2) moagem, 3) lavagem, 4) secagem, 5) processamento/peletização e finalmente a transformação do material em artefato.

As etapas de reciclagem variam de acordo com a procedência dos materiais, e não são disponibilizadas informações mais detalhadas devido ao interesse das indústrias em proteger as informações do reprocessamento (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Uma das limitações para a reciclagem de polímeros é a sua diversidade descartada nos RSU. Os quatro polímeros mais usados são PE, PP, poli(cloreto de vinila) (PVC) e PET. A mistura dos polímeros durante a reciclagem pode resultar em materiais de baixa qualidade, com defeitos e sem as especificações para retornar ao mercado como matéria-prima.

Uma maneira de aumentar o desempenho dos polímeros reciclados é a combinação multifásica deles com outros materiais que podem ser quimicamente diferentes, formando assim um material denominado de “compósito polimérico”.

3.2. Compósitos Poliméricos

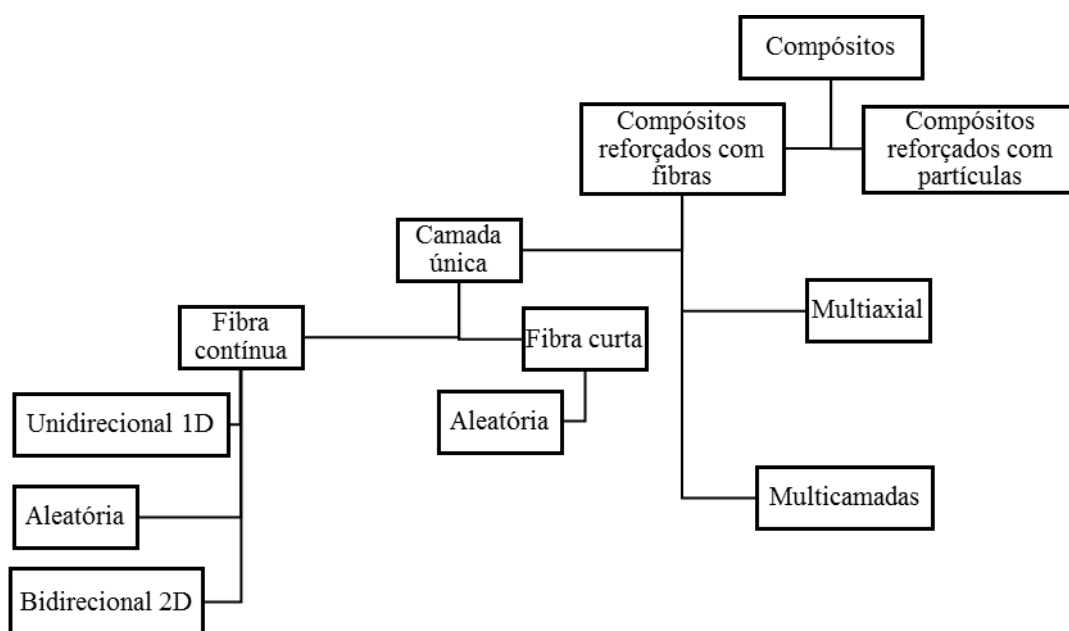
A combinação de materiais visando melhorar suas propriedades é frequentemente observada na natureza, como a madeira que é constituída de fibras de celulose resistentes e flexíveis envoltas na lignina que é rígida, os ossos que são constituídos de colágeno que é resistente e macio juntamente com a hidroxiapatita que é dura e frágil, porém o reconhecimento dos materiais compósitos como uma nova classe de materiais se deu apenas na metade do século XX (CALLISTER, 2000).

Os compósitos podem ser constituídos de uma ou mais fases dispersas envoltas em uma fase contínua (matriz). É possível obter efeitos sinérgicos ao associar a matriz com os reforços nos compósitos, uma vez que os constituintes, geralmente, não apresentam propriedades singulares isoladamente (PARDINI e NETO, 2006).

A melhora nas propriedades dos compósitos é atribuída à ocorrência de interações covalentes, eletrostáticas e de van der Waals entre os diferentes materiais associada à geometria da fase dispersa. O material multifásico vai apresentar propriedades intermediárias às fases constituintes (PARDINI e NETO, 2006)

Os compósitos podem ser classificados em naturais ou sintéticos (BOWEN e MARK, 1989, CALLISTER, 2000). Neste trabalho, o foco manteve-se nos compósitos naturais. A Figura 3, mostra uma proposta de classificação hierárquica destes compósitos. As fibras podem ser dispostas paralelamente, multiaxialmente, em multicamadas ou em lâminas de forma isolada.

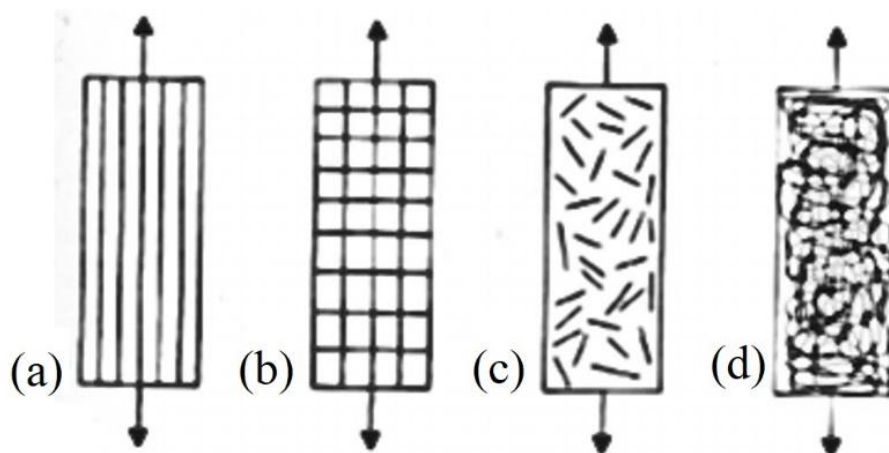
Figura 3. Fluxograma hierárquico de compósitos.



Neste trabalho, foram produzidos compósitos em camada única (filme) usando fibras contínuas e curtas. No molde, as fibras contínuas foram orientadas unidirecional, bidirecional e aleatoriamente. As fibras curtas foram dispostas aleatoriamente apenas.

A Figura 4 apresenta de forma esquemática as possibilidades de disposição da fase dispersa fibrosa em compósito de camada única.

Figura 4. Compósitos poliméricos reforçados com fibras submetidos a esforços de tração uniaxial longitudinal: unidirecional (a); tecido bidirecional (b); fibras curtas picadas (c) e manta contínua aleatória (d).



Quanto ao comportamento mecânico, os compósitos de camada única reforçados com fibras uni e bidirecionais tendem a ser mais eficientes estruturalmente em comparação aos compósitos contendo fibras curtas e mantas. Os compósitos com fibras unidirecionais apresentam maior resistência mecânica e rigidez em relação às bidirecionais que apresentaram valores intermediários. Isto caracteriza o comportamento anisotrópico de compósitos com as fibras alinhadas no sentido do esforço. Nos compósitos com fibras curtas ou com fibras em mantas contínuas, os valores de resistência mecânica e rigidez deveriam ser menores que a dos compósitos com fibras longas alinhadas. Diferentes propriedades são obtidas em função da mudança dos arranjos das fibras, (PARDINI e NETO, 2006).

Existe um comprimento crítico de fibra para que se tenha um aumento na resistência e na rigidez de um material compósito. O comprimento crítico (L_c) depende do diâmetro da fibra (d) e da sua resistência máxima à tração (σ_f) além da resistência da ligação fibra-matriz (τ_c) como mostrado na Equação 1 (CALLISTER, 2000):

$$L_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau_c} \quad (1)$$

O módulo de elasticidade (E) da fibra é maior do que o da matriz e as fibras com pequenos valores de diâmetros são mais resistentes. Os materiais menos volumétricos diminuem as chances de existir defeitos superficiais críticos que conduzam à fratura. GRIFFITH (1921) foi o primeiro que demonstrou que quanto maior a área superficial, menor o número de defeitos precursores de falhas. Quanto menor o diâmetro e maior o comprimento, um alto valor na relação área superficial/volume, ou seja, área interfacial fibra-matriz disponível para que ocorra o processo de transferência de tensões por unidade de volume da fibra. Outro fator que influencia o desempenho de um compósito são as frações volumétricas de fibras, matriz e vazios. Os vazios são os volumes não ocupados por matriz e/ou fibras dentro da estrutura do compósito. É desejável que a presença de vazios seja inferior a 1 % em volume em compósitos poliméricos, pois os vazios afetam o desempenho mecânico (PARDINI e NETO, 2006).

A matriz polimérica apresenta diversas funções. Inicialmente, ela atua envolvendo as fibras umas às outras e também atua como um meio de transmissão e da distribuição da tensão aplicada para as fibras, de modo que apenas uma pequena porção da tensão aplicada externamente seja suportada pela matriz (CALLISTER, 2000). A matriz atua protegendo as fibras contra danos provenientes de abrasão mecânica ou de contato com o ambiente, prevenindo defeitos superficiais iniciadores de trincas que podem levar a falhas, sendo responsável pela aparência do compósito. A fratura final do compósito só ocorrerá quando um grupo de fibras já tenha falhado (CALLISTER, 2000).

Alguns exemplos de fibras sintéticas são as fibras de vidro, de aramida e de carbono. As fibras sintéticas podem ser bastante sensíveis à defeitos superficiais como a fibra de vidro, ser susceptíveis à ácidos e bases fortes como a aramida e serem economicamente desvantajosas quando se comparada às fibras naturais (PIRES, BIERHALZ e MORAES, 2015).

A adição de fibras naturais é vantajosa em relação à fibra de vidro devido às questões ambientais (BAILLIE, 2005), devido ao alto consumo de energia no processamento da fibra de vidro que ocorre em 1200 °C (CORDEIRO, 2016). As fibras naturais são uma alternativa para substituir as fibras sintéticas na confecção de compósitos poliméricos reforçados que podem ser aplicados em revestimentos de interiores de automóveis (teto e revestimentos laterais), paletes de transporte, produtos de construção (telas de telhado compostas), móveis e

produtos para casa (recipientes de armazenamento, janelas e molduras, etc), estruturas de ventiladores, lâminas e embalagens (SEPE *et al.*, 2018).

Como principal desvantagem, as fibras naturais absorvem água resultando na diminuição do desempenho mecânica do compósito. Alguns dos constituintes da fibra natural como as macromoléculas hemicelulósicas são ramificadas e possuem grupos hidroxila e acetila na sua estrutura, caracterizando a hemicelulose como parcialmente solúvel em água e higroscópica (KABEL *et al.*, 2007).

Os compósitos utilizando polímeros como fase contínua, comparados aos outros materiais como os metais e a madeira, apresentam as vantagens de possuírem elevadas propriedades mecânicas, baixa densidade, fácil processamento, possibilidade de obtenção de produtos transparentes, translúcidos ou opacos, com ampla variedade de cores e com formas complexas, baixa corrosão e resistência ao impacto (PIRES, BIERHALZ e MORAES, 2015). Os compósitos de PPpc são favoráveis quanto às questões ambientais, apesar de não ser provenientes de matéria prima renovável, eles podem ter ao menos mais um ciclo de vida antes de seguirem para a recuperação energética (LONG e SHANKS, 1996). Os compósitos são versáteis quanto às variedades de propriedades físicas, mecânicas e químicas, as quais podem ser alcançadas por meio da combinação de diferentes matrizes e reforços. As aplicações dependem do desempenho estrutural, disponibilidade de matérias-primas, viabilidade do processamento entre outros fatores. Uma forma de prever as propriedades dos compósitos é o uso da micromecânica.

A micromecânica permite a modelagem das propriedades mecânicas sob regime elástico do compósito por meio das propriedades isoladas de seus constituintes: fases continua e dispersa. Isto é possível quando se tem conhecimento das frações volumétricas dos mesmos.

O conhecimento das propriedades elásticas é fundamental, uma vez que se pode relacioná-las com tensões mecânicas e as deformações de um material.

3.2.1.1. Fibras Longas

A partir de um filme de compósito reforçado com fibras unidirecionais, é possível se aplicar um modelo de sistema de molas onde um esforço mecânico no sentido das fibras (longitudinalmente) é realizado. A matriz e as fibras respondem de forma análoga a um

sistema de molas em paralelo, sendo a contribuição das fibras para um maior módulo de elasticidade (E) possível. Quando o esforço mecânico for perpendicular às fibras, o arranjo das molas que melhor modela o sistema é em série.

Algumas simplificações são adotadas para diminuir a complexidade dos cálculos de micromecânica. Considera-se que a matriz é homogênea com comportamento mecânico linear elástico e isotrópica. As fibras são consideradas homogêneas, elásticas, isotrópicas, perfeitamente alinhadas e igualmente espaçadas entre si, tornando possível usar a Lei de Hooke nas relações de tensão e deformação. Os limites de comportamento elástico (comportamento Hookeano) e viscoso (comportamento Newtoniano) podem ser observados nas curvas de tensão-deformação. A lei de Hooke (MENARD, 2008), é definida pela deformação ou alongamento (ε) que é linearmente proporcional à resistência máxima à tração (σ) através da constante da mola (k), Equação 2. Os compósitos são considerados lineares, elásticos, ortotrópicos e livres de tensões residuais (REDDY, 2004) e (PARDINI e NETO, 2006).

$$\sigma = k \cdot \varepsilon \quad (2)$$

Baseado na Equação 2 é possível calcular a fração volumétrica e a regra das misturas para fibras longas e fibras curtas:

a) Cálculo de Fração Volumétrica para fibras longas

Considerando uma lâmina de compósito com fibras dispostas unidirecionalmente, o volume total do material (V_T) é a soma do volume das fibras (V_F), volume da matriz (V_M) e volume de vazios (V_V), representado na Equação 3.

$$V_T = V_F + V_M + V_V \quad (3)$$

A literatura descreve que tanto o valor de volume quanto o de densidade dos vazios são muito menores do que os valores de volumes da matriz e da fibra, portanto eles são desprezados nos cálculos. Portanto a Equação 3 é rearranjada na Equação 4.

$$V_F + V_M + V_V = 100 \% \quad (4)$$

As frações volumétricas são definidas de acordo com a Equação 5.

$$V_F = \frac{v_F}{v_T}; V_M = \frac{v_M}{v_T}; V_V = \frac{v_V}{v_T} \quad (5)$$

Entretanto, as medidas mássicas são obtidas em laboratório usando a balança analítica e em seguida, convertendo-se estas massas em dados volumétricos. Assume-se que a massa total é a soma da massa das fibras (m_F) com a massa da matriz (m_M). As frações em massa das fibras e da matriz são calculadas de acordo com a Equação 6.

$$m_F = \frac{m_F}{m_T}; m_M = \frac{m_M}{m_T} \quad (6)$$

b) Regra das Misturas para fibras longas

A regra das misturas permite estimar o módulo de elasticidade na direção das fibras de uma lâmina com reforço a partir de módulos de elasticidade e das frações volumétricas de seus constituintes (fibra e matriz). Ao submeter um compósito em lâmina com fibras longas direcionais a uma força (F_T) através de uma tensão longitudinal (σ), a modelagem do sistema através das molas em paralelo sugere que uma parcela desta força aplicada vai solicitar as fibras (F_F) e a outra porção vai solicitar a matriz (F_M).

Na Equação 7, o somatório de forças (PARDINI e NETO, 2006).

$$F_T = F_F + F_M \quad (7)$$

A tensão aplicada é equivalente ao quociente da força pela área da seção transversal, portanto a Equação 7 pode ser reorganizada como mostra a Equação 8:

$$\sigma_T = \sigma_F \cdot \frac{A_F}{A_T} + \sigma_M \cdot \frac{A_M}{A_T} \quad (8)$$

Onde A_T é a área total da seção transversal, A_F é a parcela da área relativa às fibras, A_M a área relativa à matriz, σ_F é a tensão normal nas fibras e σ_M é a tensão normal na matriz. Ao multiplicar os numeradores e denominadores da Equação 8 por L (comprimento das fibras), obtém-se as respectivas frações volumétricas, como pode ser visto na Equação 9:

$$\sigma_T = \sigma_F \cdot V_F + \sigma_M \cdot V_M \quad (9)$$

Substituindo a Equação 2 na Equação 9, obtém-se a Equação 10 que é a regra das misturas para módulo de elasticidade (E_T).

$$E_T = E_F \cdot V_F + E_M \cdot V_M \quad (10)$$

Encontra-se o limite superior para o módulo, o qual é chamado modelo de Voigt (Equação 10), que corresponde à aplicação de tensão na mesma direção das fibras. O limite inferior é dado pelo modelo de Reuss (Equação 11) que corresponde à aplicação de tensão na direção perpendicular à fibra (FOLKES, 1982).

$$E_T = \frac{E_M \cdot E_F}{E_M \cdot E_F + E_F \cdot E_M} \quad (11)$$

A seguir, os modelos existentes sofrem correções na regra das misturas para descrever com maior fidelidade as propriedades mecânicas dos compósitos com fibras curtas.

c) Regra das misturas para fibras Curtas

O módulo de elasticidade do compósito pode ser determinado por meio da relação de Rayleigh-Maxwell na Equação 12, onde $x = 1/d$, d é o diâmetro da fibra (HULL e CLYNE, 1996).

$$E_T = E_M \cdot \left[\frac{\left[1 + (2x+1) \cdot \left(\frac{E_F}{E_M} - 1 \right) \cdot V_F \right]}{\left(\frac{E_F}{E_M} + 2x \right) - \left(\frac{E_F}{E_M} - 1 \right) \cdot V_F} \right] \quad (12)$$

A regra das misturas também é válida no cálculo da resistência à tração máxima. Riley (RILEY e WHITNEY, 1966) a concentração de tensões provocada pela descontinuidade da fibra, Equação 13, onde l_m é o comprimento médio da fibra.

$$\sigma_T = \left[\frac{\frac{6}{7}}{(1+5l_c)} / 7l_M \right] \cdot \sigma_F \cdot V_F + \sigma_M \cdot V_M \quad (13)$$

Neste contexto, para otimizar os valores teóricos das propriedades mecânicas previstos pela regra das misturas, entram as intervenções para melhorar a adesão entre a matriz e a fase dispersa.

3.2.1.2. Adesão e interface reforço/matriz

Nos compósitos, o contato entre o reforço e a matriz apresenta uma característica interfacial que representa a manifestação das forças intermoleculares. O estudo da interface está associado ao comportamento mecânico dos compósitos.

De modo que a transmissão da tensão de uma matriz para a fibra seja maximizada, é fundamental que as interações adesivas entre os componentes sejam suficientes, evitando o arrancamento das fibras. É importante uma interação adequada para que ocorra a transferência da tensão da matriz que é menor comparado às fibras que são mais resistentes (CALLISTER, 2000).

A existência de grupos funcionais na superfície das fibras, disposição das fibras, conformação e composição química do termoplástico estão entre alguns fatores que influenciam na adesão em compósitos poliméricos com fibras longas (PARDINI e NETO, 2006). Uma desvantagem das fibras naturais como reforços é a sua polaridade que a torna incompatível com a matriz termoplástica hidrofóbica. Essa incompatibilidade resulta em baixa adesão interfacial entre as fibras e a matriz. Isso, por sua vez, leva à diminuição da performance mecânica dos compósitos.

A falta de adesão entre as fases dos compósitos poliméricos pode ser melhorada com tratamentos mecânicos (tensões internas ou residuais geradas no processo de fabricação, ligações de hidrogênio e de van der Waals também envolvidas), químicos (formação de ligações entre a superfície da fibra e um grupo compatível na matriz, ex: tratamento alcalino de fibras naturais), eletrostática (baseada na diferença de carga eletrostática entre a matriz e as fibras, ex: uso de silanos em reforços de natureza neutra), entre outros métodos (WAMBUA, IVENS e VERPOEST, 2003).

3.3. Fibras Naturais

O aumento no uso de fibras naturais em compósitos poliméricos é devido ao crescente interesse na utilização de materiais sustentáveis, e a necessidade de combinar propriedades que as fibras possuem, porém não são atendidas pelas cerâmicas, ligas metálicas e materiais poliméricos, (SILVA *et al.*, 2009).

As fibras naturais são classificadas em vegetais (algodão, juta), animais (seda) e minerais (asbestos). A sustentabilidade de fontes renováveis ou a habilidade de crescimento em safras juntamente com o baixo consumo energético e biodegradabilidade tornam estas fibras naturais uma boa escolha como fase dispersa de compósitos poliméricos.

As fibras vegetais não causam abrasão aos equipamentos de processamento, são biodegradáveis, são obtidas de fontes renováveis, possui baixa densidade, alto valor de resistência e módulo específicos, além de seus compósitos apresentarem boa atenuação sonora (SAMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005).

O incentivo do uso das fibras naturais no Brasil vai além de suas propriedades, quando se observa que a economia possui base agroindustrial e com potencialidades de se tornar um dos maiores produtores de fibras naturais e o seu uso no desenvolvimento de compósitos poliméricos pode resultar em um crescimento econômico aliado ao desenvolvimento sustentável (SPINACE *et al.*, 2009).

As fibras naturais são constituídas principalmente por celulose (40-60 %), hemicelulose (20-40 %), lignina (10-25 %) (ARAUJO, WALDMAN e PAOLI, 2008), e pequenas porções de cera. Devido à sua composição, as fibras naturais são definidas de fibras lignocelulósicas, e cada constituinte desempenha um papel importante nas propriedades da fibra. Elas podem ser extraídas de diferentes partes da planta, como a juta que é retirada do caule e a fibra de coco que é retirada do fruto (ROWELL, HAN e ROWELL, 2000). Na Tabela 2, é possível verificar o potencial do Brasil como produtor de fibras lignocelulósicas.

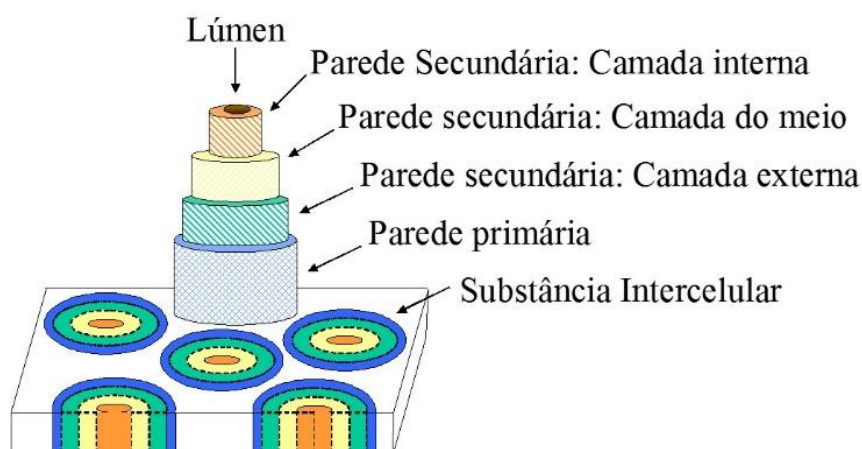
A estrutura básica da parede celular de uma fibra lignocelulósica é conhecida como microfibrila cristalina de celulose (MCC). A microfibrila consiste em um tubo oco com quatro camadas diferentes (parede primária e três paredes secundárias), a MCC apresenta dimensões nanoestruturadas (de 5 a 50 nm de diâmetro e comprimento de centenas de nm).

Tabela 2. Produção anual em 10^3 t de culturas das quais é possível extrair as fibras lignocelulósicas no Brasil. Adaptado de Ministério da Agricultura e Pesca do Brasil (2017).

<i>Cultura (10^3 t)</i>	<i>2014-2015</i>	<i>2015-2016</i>	<i>2016-2017</i>
Sisal	140	178	261
Algodão	8	4	-
Coco	161	116	128

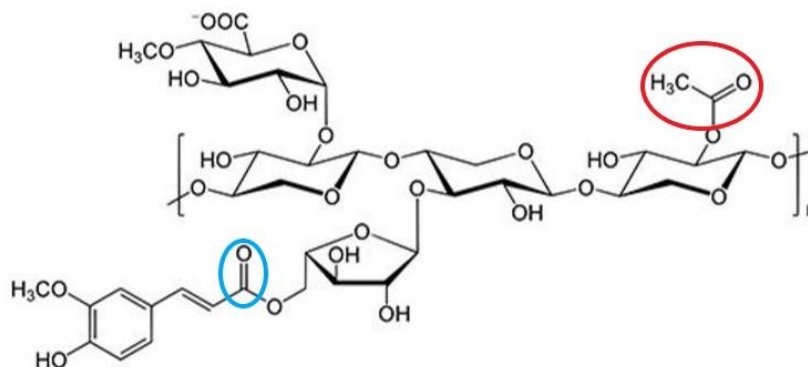
Cada uma destas camadas contém a celulose envolta e coesa em uma matriz de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica (THAKUR, 2014). Dependendo da fonte, a celulose nanoestruturada, pode apresentar razões de aspecto (L/d , L = comprimento e d = diâmetro) de 1 a 100. Estima-se que a celulose teoricamente 100 % cristalina apresenta módulo de elasticidade e resistência à tração de 150 e 10 GPa, respectivamente (ARAUJO, WALDMAN e PAOLI, 2008). Um esquema da estrutura das MCC é mostrado na Figura 5.

Figura 5. Representação de uma microfibrila cristalina de celulose. Adaptado de THAKUR *et al.* (2014).



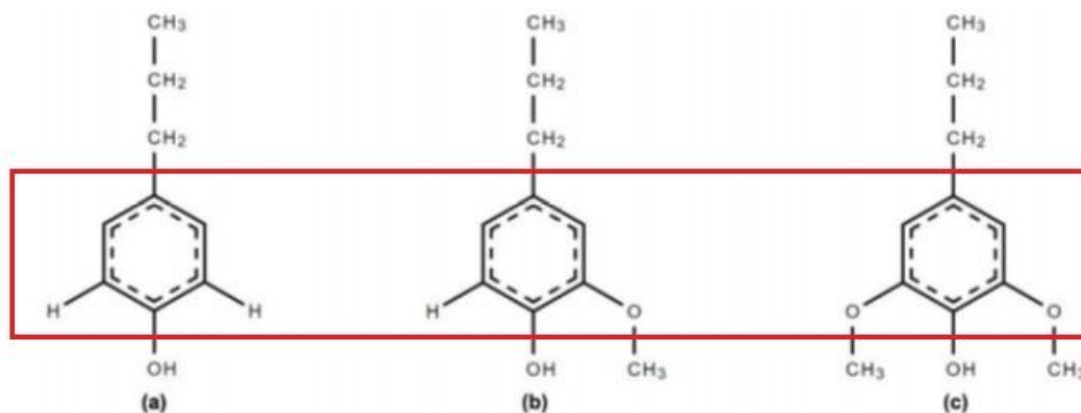
A hemicelulose, Figura 6, ou poliose é formada por polissacarídeos altamente ramificados como glucose, galactose, xilose entre outros de baixa massa. Ela é responsável pela degradação térmica, biodegradação e absorção de umidade da fibra. A hemicelulose promove a flexibilidade das plantas e ajuda na ligação entre a celulose e a lignina. A soma da hemicelulose com a celulose é denominado de holocelulose. São consideradas heteropolímeros amorfos, embora possam apresentar certa cristalinidade, diferentemente da celulose, que apresenta alta cristalinidade e é constituída por um único tipo de polissacarídeo. Assim, enquanto a constituição das hemiceluloses varia de acordo com a espécie, a da celulose permanece a mesma (KABEL *et al.*, 2007).

Figura 6. Exemplo de polímero da hemicelulose e destaque para os grupos carbonila em vermelho e acetila em azul. Adaptado de KABEL *et al.* (2007).



A lignina, Figura 7, é composta por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, se caracterizando como estrutura amorfa. Atua como um “adesivo” entre as células.

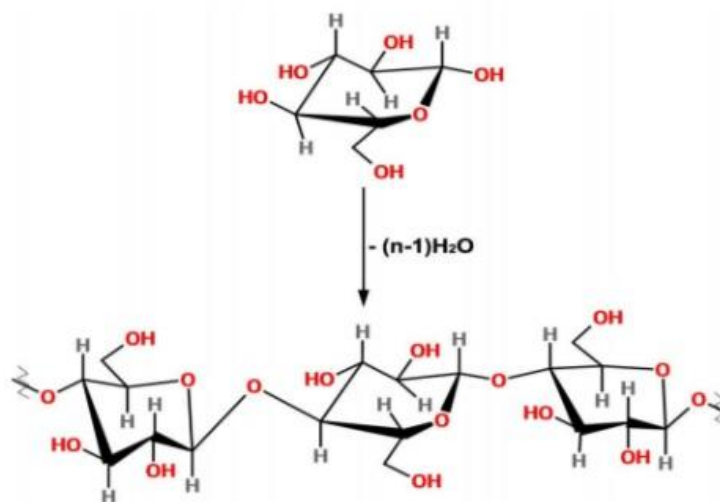
Figura 7. Monômeros presentes na lignina: para-hidroxila (a), guaiacila (b) e siringila (c) e destaque para os grupos aromáticos em vermelho. Adaptado de LEE, HAMID e ZAIN (2014).



Em virtude de sua natureza fenólica, espera-se que a lignina aumente a resistência à oxidação, exposição a temperaturas elevadas e irradiação de materiais poliméricos. Devido à sua natureza hidrofóbica, a parede celular é impermeável a água e garante o transporte de água e nutrientes dentro da célula. Apresenta estrutura macromolecular com ligações cruzadas, isso faz com que a rigidez de sua estrutura varie de acordo com o grau das ligações C-C e C-O. A massa molar média da lignina proveniente de várias fontes tem sido reportada entre 1×10^3 a 20×10^3 g/mol (LEE, HAMID e ZAIN, 2014).

A celulose (Figura 8) é um polissacarídeo com fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)(C_6H_{10}O_5)_n$, representando o material orgânico mais abundante na Terra. Sua produção chega a 50×10^9 t anuais (ARAUJO, WALDMAN e PAOLI, 2008). De acordo com o tipo de fibra lignocelulósica, o grau de polimerização varia o que reflete nas suas propriedades mecânicas (FENGEL, JAKOB e STROBEL, 1995). Sua estrutura microcristalina é constituída de regiões ordenadas (cristalinas) e desordenadas (amorfas). A fração cristalina é resultante das ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas.

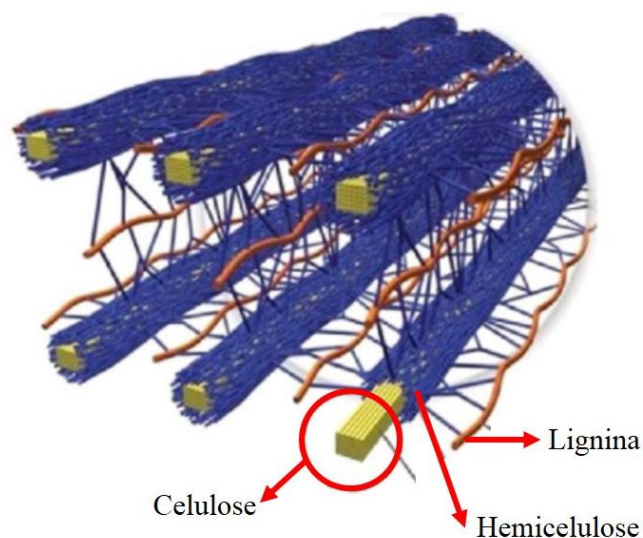
Figura 8. União de unidades β -D-glucose para formar a celulose e destaque para os grupos -OH da celulose em vermelho. Adaptado de SANTOS (2008).



Destaca-se na Figura 8, a presença dos grupos funcionais $-CH_2OH$, $-OH$ e das ligações glicosídicas no plano equatorial dos anéis. A celobiose que são as unidades repetitivas da celulose (até 15 unidades) possui seis grupos hidroxila, interagindo por meio de ligações de hidrogênio intra e intermolecular, conferindo seu caráter hidrofílico. A celulose é responsável pela resistência da fibra lignocelulósica (RAZERA, 2006).

As propriedades das fibras lignocelulósicas variam de acordo com a proporção da celulose, hemicelulose e lignina, do diâmetro da fibra, da orientação das fibrilas em espiral, da porcentagem de regiões cristalinas e amorfas, da presença de vazios em suas estruturas e dos fatores de cultivo de suas respectivas fontes como plantio e das condições climáticas (RAZERA, 2006). A Figura 9 mostra a representação da estrutura da fibra lignocelulósica.

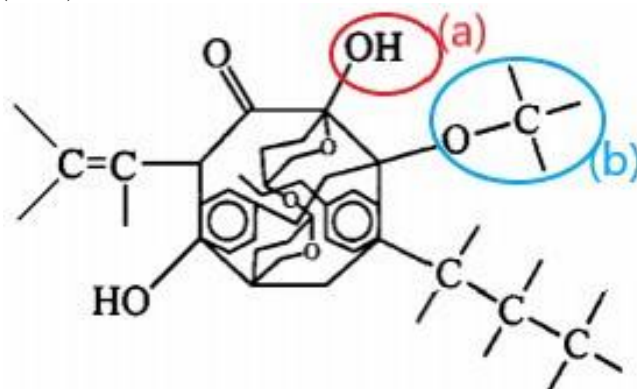
Figura 9. Representação esquemática da estrutura da fibra lignocelulósica. Adaptado de THAKUR (2014).



Os grupos hidroxila polares na superfície de fibras lignocelulósicas apresentam dificuldade em promover interações favoráveis na interface com uma matriz apolar, ou seja, as fibras lignocelulósicas e as poliolefinas possuem caráter hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente. Consequentemente, ocorre uma fraca adesão interfacial sendo necessário o uso de agentes de acoplamento que são compostos bifuncionais os quais promovem a adesão entre a fibra e a matriz polimérica. Por outro lado, a incorporação de materiais lignocelulósicos em polímeros sintéticos tende à aglomeração como resultado de uma dispersão ineficiente, causada pela tendência das fibras em formar ligações de hidrogênio entre si (RAZERA, 2006).

Na Figura 10, estão mostrados os grupos funcionais dos materiais lignocelulósicos, como por exemplo as hidroxilas e ácidos carboxílicos, ou seja, grupos disponíveis às reações para estabelecer interações fibra-matriz.

Figura 10. Grupos funcionais disponíveis na fibra lignocelulósica: hidroxila (a) e ácido carboxílico (b). Adaptado de RAZERA (2006).

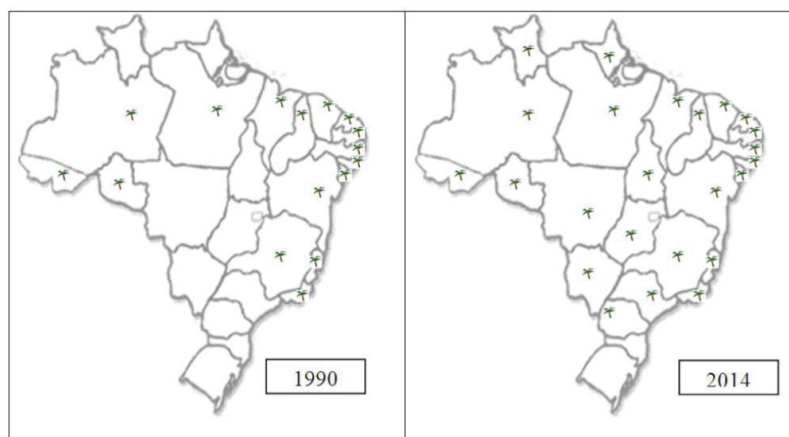


As fibras possuem alta capacidade de absorção de umidade afetando as propriedades mecânicas dos compósitos. Apesar disso, os polímeros reciclados possuem um grau de degradação gerado durante a reciclagem que o torna menos hidrofóbico devido a formação de grupos carbonila na cadeia polimérica que pode favorecer a adesão (KABEL, 2007) e (ARAÚJO, WALDMAN e PAOLI, 2008).

3.4. Fibras de coco (FC)

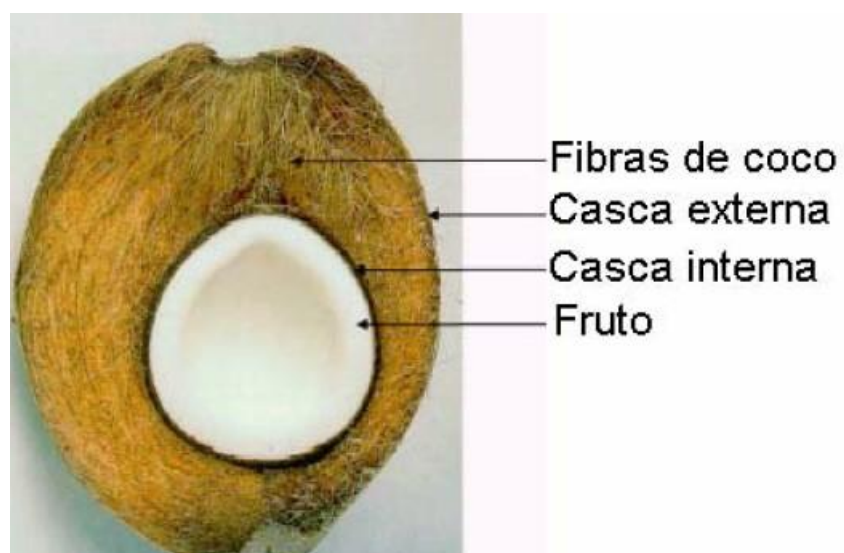
A cultura do coco é interessante tanto pelo aspecto econômico como socioambiental. Nos últimos anos, o avanço da cultura ocorreu em patamares produtivos e também em áreas antes não cultivadas. Segundo a Food and Agriculture Organization (2014), a produção de coco aumentou de 51×10^6 t em 2000 numa área de 10×10^6 hectares para 60×10^6 t em 2014 em uma área de 12×10^6 hectares. Além do acréscimo devido ao aumento da área cultivada, houve incremento em termos de produção de coco devido ao aprimoramento tecnológico. O coco formado pelas cascas fibrosas, gera grande quantidade de resíduos sólidos, que demoram de 8 a 12 anos para serem decompostas pelo meio ambiente (MARTINS e DE JESUS JÚNIOR, 2014). A expansão para novas áreas de cultivo pode ser vista na Figura 11. A fibra de coco é bastante rígida, dura e apresenta cor escura. É comum utilizá-la em artesanatos, confecção de tapetes, cordas e como preenchimento de estofados. Esforços têm sido realizados para aumentar a áreas de aplicação destas fibras, como por exemplo, fase dispersa de compósitos poliméricos.

Figura 11. Avanço das regiões de plantio de coco no Brasil nos anos de 1990 e 2014. Adaptado de MARTINS e DE JESUS JÚNIOR (2014).



O fruto do coco é constituído de cerca de 30 % m/m de coco e o restante corresponde à casca. E é exatamente das cascas internas e externas (Figura 12) ao fruto que as fibras são extraídas pelo processo de decorticação que consiste em remover a casca da semente.

Figura 12. Partes constituintes do fruto do coco.



A Tabela 3 apresenta os teores de lignina, celulose e hemicelulose para a fibra de coco maduro.

Tabela 3. Teores de lignina, celulose e hemicelulose para a fibra de coco maduro.

<i>Constituintes</i>	<i>Fibra de coco maduro (%)</i>
Lignina	41 a 46
Celulose	33 a 40
Hemicelulose	0,15 a 0,25
Pectina	2,75 a 4

As fibras provenientes da casca do coco possuem uma grande quantidade de lignina sendo cerca de 2 a 4 vezes maiores do que a quantidade presente nas fibras de sisal e juta, (CASTILHOS, 2011). O desempenho da FC é inferior a outras fibras lignocelulósicas e de vidro como se pode se observar na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de resistência Máxima (σ_T), Módulo de elasticidade (E), alongamento na tensão máxima (ϵ_T) e densidade (ρ) para as fibras de sisal, coco, juta e vidro.

<i>Tipo de Fibra</i>	σ (MPa)	E (GPa)	ϵ_T (%)	ρ (g/cm ³)
Sisal	126-800	3,80-62,0	2,8-10	1,27-1,50
Coco	95-149	2,80-13,7	3,3-5,1	1,18-1,45
Juta	320-500	12,0-100	1,3-2,8	1,50
Vidro	3450	77	4,7	2,60

A alternativa proposta para esta desvantagem se encontra no estudo de modificadores químicos, físicos e eletrostáticos que viabilizem a otimização dos compósitos estruturais em referência às propriedades mecânicas.

Os tratamentos alcalinos com NaOH que é conhecido como “mercerização” são os mais usados para remover impurezas e extrair a fase amorfa (hemicelulose e lignina) das fibras lignocelulósicas. Nestes sistemas, as ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose são quebradas, conferindo uma superfície mais rugosa que poderia promover um aumento do ancoramento mecânico entre a fibra e a matriz polimérica. Além disso, a remoção de extrativos como a lignina permite uma melhor dispersão das fibras na matriz polimérica (HAQUE, 2009).

NAM *et al.* (2011) submeteram as FC ao tratamento alcalino usando diferentes concentrações de NaOH variando o tempo de tratamento visando determinar os efeitos da rugosidade superficial da fibra na resistência máxima à tração. Observou-se aumento na

rugosidade de até 3,96 μm , e para as FC tratadas em solução de 20 % em volume (v/v) ocorreu um aumento de 33,6 % na resistência à tração máxima comparado a FC sem tratamento.

ARSYAD *et al.* (2015) com o objetivo de avaliar a interferência na morfologia superficial das FC em função do tratamento alcalino com NaOH, as FC foram imersas em soluções de NaOH (5, 10, 15 e 20 % v/v) por 3 h. Os resultados indicaram que o tratamento alcalino na concentração de 20 % v/v aumentou a rugosidade na superfície da FC e resultou no aumento de 85,6 % na resistência à tração máxima comparado à FC sem tratamento.

No trabalho realizado por HUSSAIN *et al.* (2011), as FC foram submetidas ao tratamento alcalino com NaOH em concentrações de 2, 3 e 4 % v/v por 24 h. As FC apresentaram os maiores valores de resistência à tração máxima para as fibras tratadas com solução de NaOH 2 % v/v.

ARSYAD (2015) modificou a morfologia da superfície das FC por meio da remoção de impurezas e produção de cavidades variando a concentração das soluções de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em 5, 10, 15 e 20 % v/v por 3 h. Não ocorreu aumento significativo na resistência à tração, porém ocorreu remoção satisfatória de graxas e óleos presentes na superfície das fibras.

ABDULLAH (2016) propôs tratamentos para fibras naturais em autoclave e em banho ultrassônico como uma alternativa sustentável comparada ao uso de cloritos. No tratamento ultrassônico com H_2O_2 para a FC foi obtido 49 % cristalinidade de celulose e o tratamento usando autoclave resultou em 64 %.

A compatibilidade fibra/matriz aumenta o desempenho mecânico do compósito (DUFRESNE e BELGACEM, 2013).

3.5. Compósitos Poliméricos com FC

MOHAMMED *et al.* (2015) revisou o estado da arte na utilização de fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos e suas aplicações, e apresentaram um resumo de vários tratamentos superficiais aplicados nas fibras e seus efeitos nas propriedades dos compósitos. Os autores concluíram que os tratamentos químicos melhoram a adesão entre a superfície da fibra e da matriz polimérica refletindo nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas.

NIU *et al.* (2011) contribuíram para um melhor conhecimento das propriedades mecânicas de compósitos de PP com fibra de cânhamo produzidas por injeção. Os valores obtidos de

resistência máxima à tração foi de 35 MPa para os compósitos de PP com 30 % em massa (m/m) de fibra de cânhamo.

LEÃO *et al.* (2015) descreveu os tratamentos superficiais alcalinos e com acetona das FC e seu uso em compósitos contendo 20 % v/v de fibra com matriz de PP. Os autores observaram que ocorreu a diminuição da estabilidade térmica em função da adição de fibras e mudança morfológica das FC tratadas.

SANTOS, COSTA e THIRE (2012) produziram compósitos de PP reciclado de copos descartáveis reforçados com 2, 5 e 10 % m/m de pó de coco sem aditivos. Foram homogeneizados por extrusão e moldados por compressão. A adição destes teores de pó de coco promoveram o surgimento de bolhas de ar no interior do material, contribuindo para a fragilização do compósito resultando em valores inferiores de resistência à tração comparado ao PP puro.

Apesar do número significativo de pesquisas sobre compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais, existem poucas usando o PPpc como matriz. Neste contexto, destaca-se o trabalho de SPINACÉ, FERMOSELI e DE PAOLI (2009) que estudou compósitos de PPpc reforçados com 10 a 40 % m/m de fibras de curauá por extrusão, e verificou-se que o compósito com 20 % m/m apresentou o maior valor de resistência máxima à tração.

As propriedades mecânicas de compósitos de PP e PPpc reforçados com 30 % m/m de fibras de sisal produzidos por extrusão foram avaliadas por DE MANUFATURA *et al.* (2011). Para os compósitos de PP e PPpc reforçados com fibras de sisal verificou-se uma queda significativa no alongamento na ruptura e a resistência máxima à tração não sofreu variações significativas (34 MPa).

As falhas em compósitos poliméricos reforçados com fibras são geralmente atribuídas ao envelhecimento do material, o qual é causado por efeitos de calor, presença de água, tensões mecânicas e luz sobre o material. Diversos estudos mostram a influência da temperatura e absorção de água durante os ensaios de envelhecimento higrotérmico nas propriedades mecânicas dos compósitos.

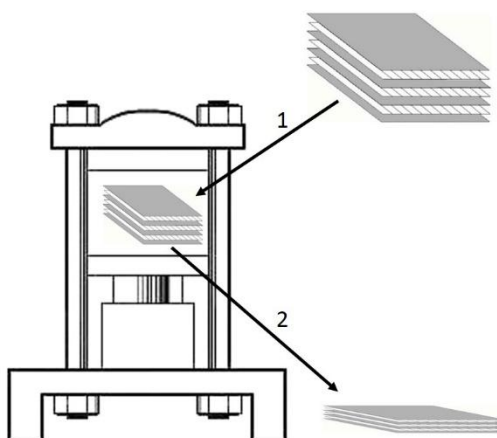
LIAO *et al.* (2003) estudaram a influência de absorção de água nas propriedades mecânicas de compósitos de PP reforçados com fibras de bambu. A resistência e o módulo elástico de tração diminuíram após o envelhecimento dos compósitos em água a 25 e 75 °C.

LIN *et al.*, (2002) avaliaram como as propriedades mecânicas de compósitos de PP com pó de madeira variaram quando submetidos ao envelhecimento higrotérmico. O estudo envolveu a utilização do pó de madeira sem e com tratamento. Todos os compósitos que foram imersos em água à 60 e 100 °C apresentam redução nas propriedades mecânicas.

3.6. Moldagem por compressão

O processo de moldagem por compressão teve sua provável origem no processo de estampagem de chapas metálicas. Ele pode ser usado tanto para polímeros termoplásticos como termorrígidos. Na Figura 13, pode-se ver como os compósitos com camadas de fibras e matriz empilhadas são processados por compressão a quente. O processo se inicia com a disposição das fibras orientadas no molde. Um ancoramento adequado das fibras no interior da matriz é fundamental para que o compósito resultante seja adequado, pois a ocorrência de contrações gera tensões de compressão na interface fibra/matriz. O fechamento ocorre pelo abaixamento da chapa superior que aplica a pressão no material.

Figura 13. Diagrama simples do processamento da moldagem por compressão: (1) antes da moldagem (2) após moldagem.



A espessura do material é resultante das camadas usadas ou, se for um compósito de uma lâmina apenas, a profundidade do molde que determina a espessura dele (PARDINI e NETO, 2006). Geralmente, o processamento de compósitos com matriz termoplástica acontece com o

polímero incorporado às fibras ainda em estado sólido ou utilizando uma pré forma de filmes poliméricos alternados com camadas de reforço (PARDINI e NETO, 2006). Os ciclos de processamento das matrizes termoplásticas são, geralmente, mais rápidos (1 a 5 min). Isto faz com que seja um processo altamente produtivo. Geralmente, a matriz polimérica escolhida que determina a temperatura máxima de processo, devido a sua baixa temperatura de amolecimento, fusão e de degradação em relação às fibras de reforço (CALLISTER, 2000).

O processo de injeção usado na moldagem de peças termoplásticas pode ser bastante complexo, onde as fibras são curtas e com baixa rigidez. Além disso, exige uma alta temperatura de trabalho para adequar a viscosidade, podendo danificar as fibras naturais.

Algumas vantagens do uso da moldagem por compressão em relação à injeção (BAILLIE, 2005) são: a) a redução de energia - injetoras usam, normalmente, máquinas hidráulicas para controle de temperatura que se mantém ligado durante todo o ciclo produtivo e intervalos. Se fosse utilizada a energia elétrica diretamente, seria possível habilitar as funções de ligar e desligar ciclo a ciclo, b) melhorias de controle de processo com uma máquina elétrica, é possível alcançar um controle mais efetivo da pressão e c) limpeza - injetoras expõem fluidos hidráulicos que deixam o ambiente sujo e oferece riscos ao ambiente.

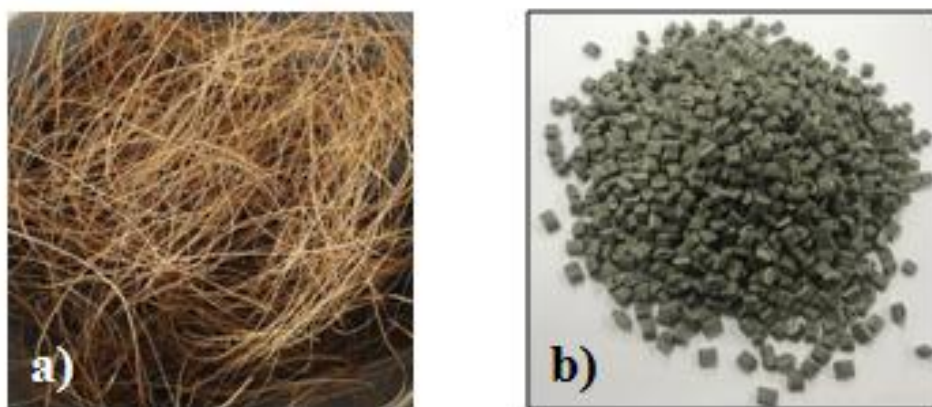
Os pontos críticos da moldagem por compressão envolvem o controle da propriedade mecânica, acabamento superficial, período do ciclo e automação do processo. O polímero ao fundir no processo de moldagem pode alterar a orientação das fibras, afeta as propriedades mecânicas. O segundo ponto crítico se refere à aparência do produto, já que a moldagem pode induzir porosidades e depressões na superfície dependendo das condições de processamento: tempo, temperatura e pressão. O terceiro efeito se reflete no ciclo de processamento. O período do ciclo determina o custo de ferramentas e produção, principalmente, para produzir grandes volumes. E o quarto se refere à complexidade das peças por compressão. O maior desafio da moldagem por compressão é diminuir o trabalho manual e se tornar mais competitivo aos processos de moldagem por injeção (ISAYEV, 2012).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Foram usadas fibras de coco longas (FC) da espécie *Cocos Nucifera* adquiridas da empresa Gardência[®], Campinas-SP. Foram usadas FC provenientes de resíduos agroindustriais e polipropileno pós-consumo (PPpc, MFI = 5,33 g/10 min) fornecido pela empresa Inovaplast[®], SP que estão mostrados na Figura 14.

Figura 14. Imagens da fibra de coco a) e do PPpc b).



Foram utilizados água deionizada, detergente neutro (YPÊ[®]), etanol (P.A., Synth[®]), hidróxido de sódio (P.A. Synth[®], NaOH), solução de peróxido de hidrogênio (30 %, Sigma-Aldrich[®], H₂O₂) e sulfito de sódio (P.A., Sigma-Aldrich[®], Na₂SO₃) para os tratamentos superficiais das FC.

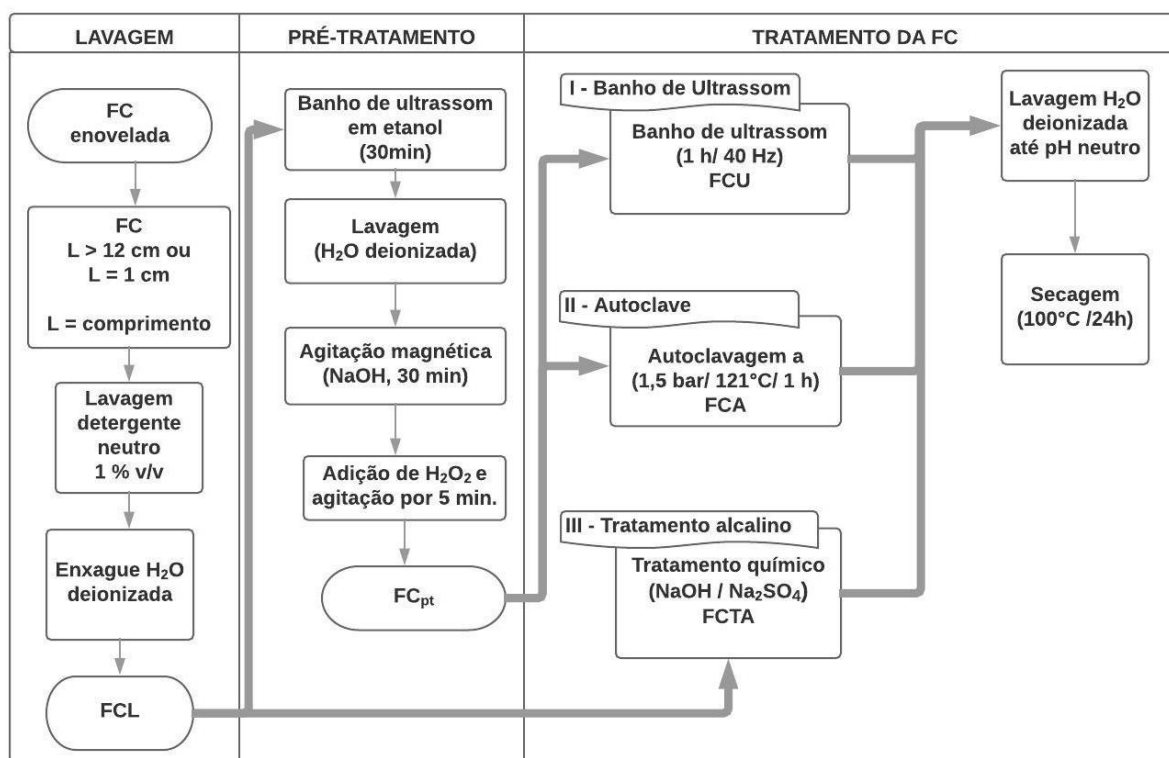
4.2. Metodologia

A metodologia foi organizada em três partes. Na **Parte 1** estão descritas as etapas de lavagem e tratamento das FC. Na **Parte 2** está descrito o preparo dos compósitos de PPpc reforçados com FC sem e com tratamento por moldagem por compressão, e na **Parte 3** estão descritas as caracterizações da FC, do PPpc e dos compósitos de PPpc/FC.

4.2.1. Parte 1: Lavagem e tratamento das FC

A fim de proporcionar uma visão global da **Parte 1**, foi elaborado um fluxograma que apresenta as etapas que incluem os procedimentos experimentais de lavagem, pré-tratamento e tratamentos da FC que está mostrado na Figura 15.

Figura 15. Etapas de lavagem e tratamentos da FC.



As etapas de lavagem, pré-tratamento e tratamentos da FC estão descritas a seguir:

4.2.1.1. Lavagem da FC (FCL)

As FC apresentaram-se enoveladas com diferentes comprimentos, e visando acomodar adequadamente as fibras no molde de compressão, realizou-se a seleção das FC com comprimentos (L) de 12 cm. Também foram usadas as FC cortadas com L= 1 cm.

As FC foram lavadas em solução aquosa de detergente (1 %, v/v) para remover óleos, graxas e material particulado. A seguir, foi usada água deionizada no enxague. As FC lavadas (FCL) foram secas em estufa (Nova Instruments[®], NI 1512) a 100 °C por 24 h.

4.2.1.2. Pré-tratamento da FCL

As FCL foram colocadas em um béquer com 300 mL de etanol que foi mantido em banho de ultrassom (Unique, USC-1400^a, 40kHz) por 30 min à 25 °C. As FCL foram removidas do etanol, lavadas com água deionizada e imersas em 250 mL de solução aquosa de NaOH 2 % (m/v) e submetidas à agitação magnética (Ika, C-Mag HS 7) por 30 min à 25 °C (ABDULLAH, 2016). A seguir, foram adicionados mais 250 mL de solução de H₂O₂ 2 % (v/v) e manteve-se a agitação por mais 5 min (ABDULLAH, 2016). As FCL que foram submetidas ao pré-tratamento foram definidas como FC_{pt}.

4.2.1.3. Tratamentos das FC

A seguir estão descritos os tratamentos das FC_{pt} em banho de ultrassom e autoclave e das FCL em meio alcalino.

4.2.1.3.1. Tratamento da FC_{pt} em banho de ultrassom.

As FC_{pt} foram imersas em solução aquosa de NaOH 2 % (m/v) e solução H₂O₂ 2 % (v/v) e mantidas em banho de ultrassom (Unique, USC-1400^a, 40kHz) por 60 min (ABDULLAH, 2016). As fibras obtidas neste tratamento foram definidas como **FCU**.

4.2.1.3.2 Tratamento da FC_{pt} em autoclave.

As FC_{pt} foram envolvidas em papel alumínio e mantidas em autoclave (Prismatec Autoclave Vertical, CS) em 1,5 atm, à 121 °C por 60 min (ABDULLAH, 2016). As fibras obtidas neste tratamento foram definidas como **FCA**.

4.2.1.3.3. Tratamento das FCL em meio alcalino.

Nesta etapa prepararam-se três soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH) com sulfito de sódio (Na₂SO₃) nas seguintes concentrações: **a)** NaOH (3,5 M) e Na₂SO₃ (0,6 M); **b)** NaOH (2,5 M) e Na₂SO₃ (0,4 M) e **c)** NaOH (1,5 M) e Na₂SO₃ (0,2 M). A fim de entender o efeito da concentração, foram usadas 2,5 g de FCL que foram imersas em 200 mL de cada uma das três soluções alcalinas aquecidas (~100 °C) e mantidas por 1 h.

Também foi estudada a influência do período de tratamento usando apenas a solução alcalina contendo NaOH (2,5 M) e Na₂SO₃ (0,4 M) mantendo o aquecimento por 1, 2 e 3 h. Esta concentração da solução alcalina foi escolhida para o estudo do período de tratamento visando comparar os resultados com o estudo realizado por SONG, 2018. As fibras obtidas neste tratamento foram definidas como **FCTA**.

Após os tratamentos, as fibras (FCU, FCA e FCTA) foram lavadas com água deionizada até pH neutro. O controle do pH foi realizado com fitas indicadoras (Indicador Universal). A seguir, as fibras tratadas foram secas em estufa a 100 °C por 24 h.

4.2.2. Parte 2: Confecção dos compósitos de FC e FCU, FCA e FCTA com PPpc.

Os compósitos foram obtidos por moldagem por compressão, e para evitar a formação de bolhas, determinar a espessura mínima das chapas para cobrir as fibras e para manter a reprodutibilidade do processo foi necessário homogeneizar as partículas do PPpc e determinar o diâmetro médio das fibras.

4.2.2.1. Determinação do diâmetro médio do PPpc moído e das FC.

O PPpc foi adquirido na forma de pellets (Fig. 14 b) e foi moído a temperatura ambiente no moinho de facas tipo Willye (Fortinox R, Star FT 50) na velocidade de 7,1 g/min usando peneira de 10 mesh. O PPpc na forma de pó foi usado nas etapas de moldagem dos compósitos e na caracterização. Foram calculados os diâmetros médios das partículas de PPpc moído usando o microscópio óptico (Zeiss Axio Scope R, A.1) e do software ImageJ R.

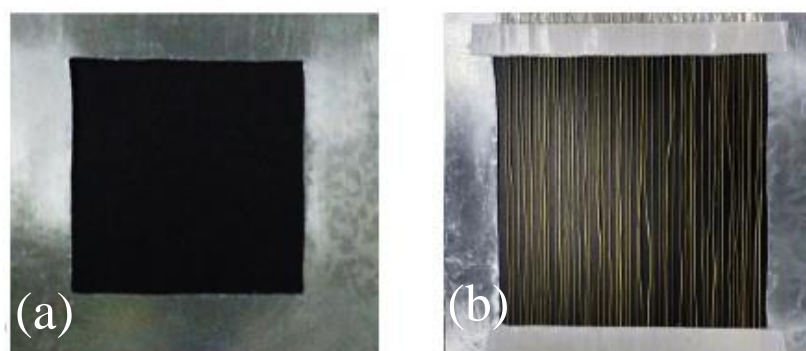
A determinação do diâmetro das FC foi realizada com 100 fibras usando um micrômetro digital (Mitutoyo R, APB-20), aferindo em três posições aleatórias de cada fibra ao longo de

seu comprimento. Obteve-se o valor médio das medidas de diâmetro e plotou-se um gráfico de distribuição de tamanho das partículas de PPpc.

4.2.2.2. Moldagem por compressão dos compósitos de PPpc/FC

Os compósitos de PPpc com FC com e sem tratamento como fase dispersa foram preparados usando o processo de moldagem por compressão na prensa hidráulica (Marconi[®], MA098/A). Inicialmente, foi desenvolvido um molde que acomodasse o maior número de fibras longas equitativamente distantes. O molde resultante deste desenvolvimento é de zinco com geometria vazada e área de 110,25 cm², como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16. Imagem (a) do molde de zinco e (b) do molde com as FC acomodadas.

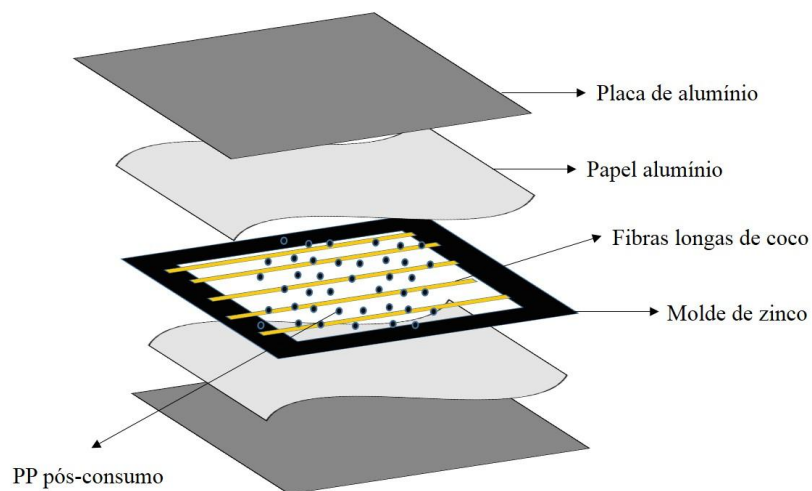


Visando fixar as fibras no molde, foi necessário utilizar fitas adesivas e fitas duplaface para que elas permanecessem na mesma posição e igualmente distantes durante o processo de moldagem dos compósitos com FC uni e bidirecionais. Finalmente, as fibras longas de coco foram dispostas no molde mantendo o espaçamento entre elas de 1 mm. Para que o PPpc moído fosse distribuído de modo que não ultrapassasse os limites da região onde as FC se encontravam dispostas, um molde de zinco idêntico foi utilizado como régua para preenchimento em cima de uma chapa quadrada de alumínio de 225 cm². Outra placa de alumínio de 225 cm² foi utilizada para fechar a configuração do sistema de moldagem. A Figura 17 mostra um esquema de montagem do compósito.

As duas chapas de alumínio foram envoltas em papel alumínio para facilitar a desmoldagem, e deixar a superfície do compósito lisa, prevenindo possíveis formações de bolhas ou defeitos visuais. Finalmente, todo o sistema foi envolto em papel alumínio para

evitar a movimentação das placas de alumínio em relação ao molde de zinco, garantindo a imobilização das fibras durante a moldagem por compressão.

Figura 17. Esquema do sistema de moldagem do compósito FC/PPpc.



As etapas da moldagem dos compósitos estão mostradas na Figura 18. O conjunto de moldes foi posicionado na prensa hidráulica a 180 °C e foram aplicadas pressões variáveis: 0,2 t / 5 min, 0,8 t / 5 min e 1,6 t / 10 min. Estas condições de moldagem foram definidas experimentalmente baseado em observação visual dos compósitos obtidos sem bolhas e com aparência homogênea.

Figura 18. Etapas da moldagem dos compósitos: (a) distribuição do PPpc moído na placa de alumínio, (b) placa de alumínio com o PPpc moído, (c) sobreposição do molde de zinco com as FC orientadas unidirecionalmente e (d) fechamento do conjunto com a placa metálica.



Os compósitos preparados neste trabalho de PPpc com FC sem e com tratamento, usando fibras longas com diferentes teores e distribuídas uni, bidirecionalmente e aleatoriamente, e compósitos de PPpc usando fibras curtas aleatórias estão mostrados na Tabela 5. Também foi processado um filme de PPpc puro por moldagem por compressão com a mesma espessura dos compósitos.

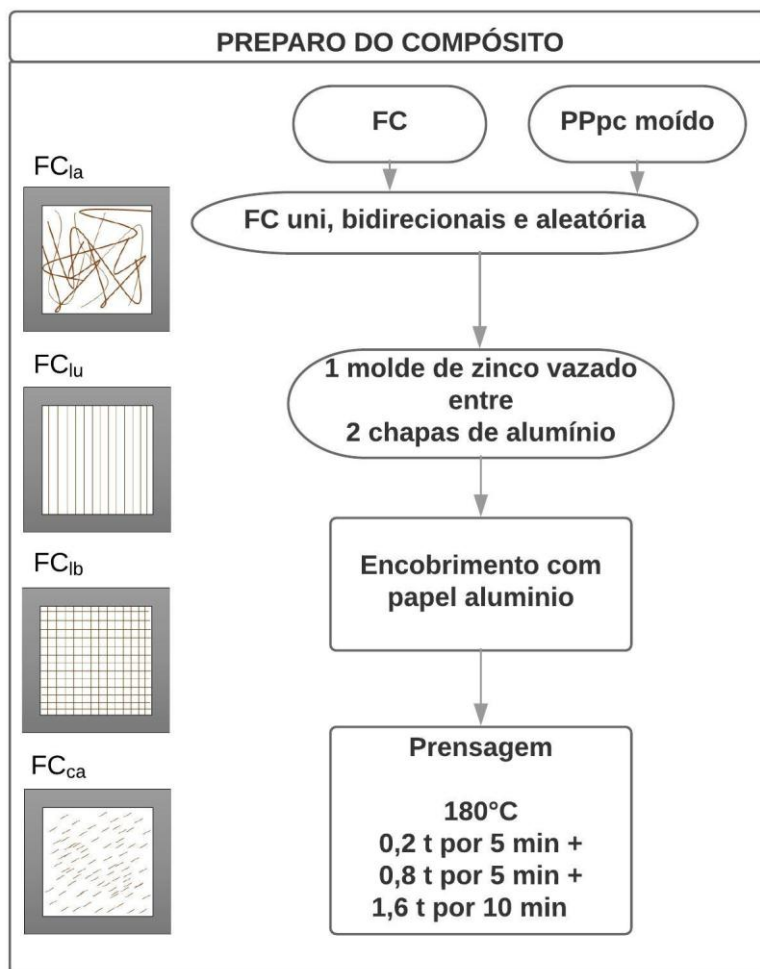
Tabela 5. Compósitos de PPpc com FC sem e com tratamento, usando fibras longas com diferentes teores e distribuídas uni, bidirecionalmente e aleatoriamente, e compósitos de PPpc usando fibras curtas aleatórias, e filme de PPpc puro.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Orientação da FC</i>	<i>Teor de FC (%)</i>	<i>Tratamento da FC</i>
PPpc	-	0	-
PPpc/1,75FC _{lu}	Longa unidirecional	1,75	Natural
PPpc/3,5FC _{lu}	Longa unidirecional	3,50	Natural
PPpc/7FC _{lu}	Longa unidirecional	7,00	Natural
PPpc/7FC _{lb}	Longa bidirecional	7,00	Natural
PPpc/7FC _{la}	Longa aleatória	7,00	Natural
PPpc/7FC _{ca}	Curta aleatória	7,00	Natural
PPpc/7FCL _{lu}	Longa unidirecional	7,00	Lavada
PPpc/7FCU _{lu}	Longa unidirecional	7,00	Ultrassom
PPpc/7FCA _{lu}	Longa unidirecional	7,00	Autoclave
PPpc/7FCTA _{lu} -2,5-1h	Longa unidirecional	7,00	Alcalino: 2,5 M NaOH / 0,4 M Na ₂ SO ₃
PPpc/20FC _{lu}	Longa unidirecional	20,00	Natural
PPpc/20FCTA _{lu} -1,5-1h	Longa unidirecional	20,00	Alcalino: 1,5 M NaOH / 0,2 M Na ₂ SO ₃
PPpc/20FCTA _{lu} -2,5-1h	Longa unidirecional	20,00	Alcalino: 2,5 M NaOH / 0,4 M Na ₂ SO ₃
PPpc/20FCTA _{lu} -2,5-2h	Longa unidirecional	20,00	Alcalino: 2,5 M NaOH / 0,4 M Na ₂ SO ₃
PPpc/20FCTA _{lu} -2,5-3h	Longa unidirecional	20,00	Alcalino: 2,5 M NaOH / 0,4 M Na ₂ SO ₃
PPpc/20FCTA _{lu} -3,5-1h	Longa unidirecional	20,00	Alcalino: 3,5 M NaOH / 0,6 M Na ₂ SO ₃

Os compósitos obtidos foram designados de acordo com a simbologia: PPpc/xFC onde **PPpc** representa a matriz polimérica utilizada **x** corresponde ao teor em massa de **FC** em porcentagem. As letras adicionadas após o termo FC referem-se ao tratamento na fibra: **U** – tratamento em ultrassom, **A** – tratamento em autoclave e **TA** – tratamento alcalino com NaOH e Na₂SO₃. Enquanto que as letras subscritas se relacionam ao tamanho e direção das fibras: **la** – FC longas e aleatórias, **lu** – FC longas e unidirecionais, **lb** – longas e bidirecionais e **ca** –

curtas aleatórias. Em todos os compósitos utilizou-se 8,5 g de PPpc moído e manteve-se a espessura de 1 mm. Na Figura 19 é mostrado o fluxograma do preparo dos compósitos de PPpc/FC.

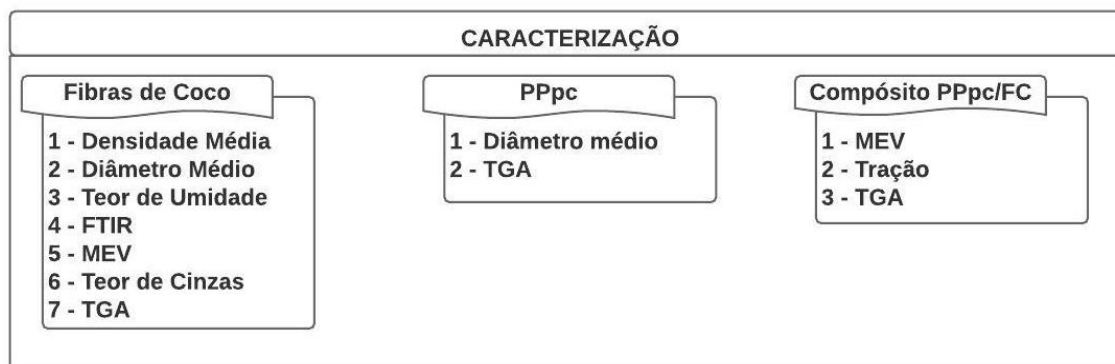
Figura 19. Fluxograma do preparo dos compósitos de PPpc com FC.



4.2.3. Parte 3: Caracterização da FC (antes e após os tratamentos) do PPpc e dos compósitos de PPpc com FC e FC_t .

As caracterizações realizadas estão mostradas no fluxograma da Figura 20.

Figura 20. Fluxograma dos procedimentos de caracterização da FC, do PPpc e dos compósitos de PPpc/FC.



4.2.3.1. Teor de umidade da FC e FCTA-3,5-1h

Foram usadas as FC longas e secas a temperatura ambiente para determinar o teor de umidade. Os béqueres usados foram lavados e secos na estufa a 100 °C, sendo manuseados com auxílio de pinça metálica para evitar contaminação. A seguir, os béqueres foram mantidos em dessecador com sílica gel por 30 min para garantir o resfriamento até a temperatura ambiente. Mediu-se a massa do béquer na balança analítica (Shimadzu, AUY220). Posteriormente, mediu-se 2 g FC dentro do recipiente. A seguir, o conjunto FC-recipiente foi levado à estufa a 100 °C por 2 min. Após permanência na estufa, o conjunto foi colocado no dessecador para resfriar até a temperatura ambiente por 30 min. Findo este tempo, a massa do conjunto foi medida. Assim, o conjunto retornou a estufa por mais 2 min. O procedimento de resfriamento-pesagem foi repetido até a obtenção de uma massa constante. Tal procedimento foi realizado em triplicata para a FC natural e para a FC tratada.

O cálculo percentual utilizado para se obter o teor de umidade (TU) está na Equação 14.

$$TU (\%) = \frac{m_{conj_início} - m_{conj_seco}}{m_{amostra_início}} \cdot 100 \quad (14)$$

Sendo $m_{conj_início}$ a massa do conjunto béquer-FC à temperatura ambiente, m_{conj_seco} a massa do conjunto béquer-FC secos após período na estufa e $m_{amostra_início}$ é a massa de FC de partida.

4.2.3.2. Densidade da FC e FCTA-3,5-1h

A densidade das FC foi determinada usando picnômetro de vidro com termômetro em triplicata. Inicialmente, determinou-se a massa do picnômetro vazio, limpo e seco na balança analítica, obtendo-se m_{pic} . Em seguida, o picnômetro foi completado com água destilada e mediu-se a massa novamente, m_{pic+H_2O} . As FC foram cortadas em pedaços de 1 cm de comprimento e dispostas no picnômetro vazio e seco e, então, mediu-se a massa do conjunto, m_{pic+FC} . O picnômetro contendo as FC cortadas foi preenchido com água e realizou-se mais uma medida da massa do conjunto, m_{pic+H_2O+FC} . Foram utilizadas as Equações 15, 16, 17, 18 e 19 para o cálculo da densidade das FC sem e com tratamento.

$$m_{H_2O} = m_{pic+H_2O} - m_{pic} \quad (15)$$

$$m_{pic+H_2O+FC} = m_{H_2O} + m_{pic+FC} \quad (16)$$

$$m_{H_2O+FC} = m_{pic+H_2O+FC} - m_{pic} \quad (17)$$

$$V_{fibra} = \frac{m_{pic+H_2O+FC} - m_{H_2O+FC}}{\rho_{H_2O}} \quad (18)$$

$$\rho_{fibra} = \frac{m_{fibra}}{m_{pic+H_2O+FC} - m_{H_2O+FC}} \cdot \rho_{H_2O} = \frac{m_{pic+FC}}{m_{pic+H_2O+FC} - m_{H_2O+FC}} \quad (19)$$

4.2.3.3. Teor de cinzas da FC e FCTA-3,5-1h

A análise das cinzas totais das FC longas foi feita na mufla (Jung R, LF1612) em triplicata. Empregou-se 2,0 g de FC natural e tratada, secas. Este material foi adicionado a cadinhos previamente calcinados a 600 °C por 30 min e resfriados em dessecador até a temperatura ambiente. Após o condicionamento inicial dos cadinhos, os mesmos foram manipulados apenas com pinças metálicas a fim de prevenir contaminação. O conjunto cadinho/FC foi colocado na mufla à temperatura ambiente, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 10

°C/min até atingir a temperatura de trabalho à 600 °C. Esta temperatura foi mantida por três horas e, ao final desse tempo, decaiu a 200 °C em 1 h. Nesta temperatura, removeu-se o conjunto da mufla. A seguir, conjunto foi colocado no dessecador por 30 min e mediu-se a massa. O teor de cinzas (TC) foi calculado usando a Equação 20, onde $m_{cadinho+FC}$ corresponde ao conjunto cadinho/FC calcinados, $m_{cadinho}$ é a massa do recipiente calcinado e m_{FC} a massa da FC inicial.

$$TC(\%) = \frac{m_{cadinho+FC} - m_{cadinho}}{m_{FC}} \cdot 100 \quad (20)$$

4.2.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) da FC, FCL, FCU, FCA e FCTA

Foram realizadas medidas de FTIR das FC moídas (1mm) no modo reflexão total atenuada (ATR). Foi usado o FTIR da Perkin Elmer 100 FT-IR Spectrometer Frontier R e realizou-se 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 a 600 cm⁻¹. Obtiveram-se os espectros das FC natural, lavada e submetidas ao tratamento em ultrassom, em autoclave e alcalino. Todas as fibras foram secas a 100 °C por 24 h antes das medidas de FTIR.

4.2.3.5. MEV da FC, FCTA-3,5-1h e dos compósitos

Foram obtidas imagens de superfície das FC e para os compósitos foram obtidas imagens de fratura. A caracterização morfológica foi realizada por meio da captura de imagens na microscopia eletrônica de varredura (MEV) com tensão de aceleração de 10kV, usando o Microscópio Eletrônico de Varredura Compacto JSM-6010LA, JEOL. Para as FC, foi realizado um recobrimento com ouro de 10 nm em modo difuso na Evaporadora à Vácuo (Leica EM ACE200) disponibilizada pela Central Multiusuário da UFABC. No caso dos filmes de PPpc puro e dos compósitos, retirou-se uma porção de aproximadamente 4 cm² de cada amostra e realizou-se a imersão das mesmas em nitrogênio líquido por 10 min e, em seguida, foram fraturadas. Posteriormente, as amostras fraturadas passaram pelo mesmo processo de recobrimento.

4.2.3.6. TGA da FC, FCTA-3,5-1h, PPpc e PPpc/20FCTA-3,5-1h

Realizou-se o ensaio de Análise Termogravimétrica (TGA) sob fluxo de argônio de 50 mL/min na faixa de temperatura de 25 a 500 °C com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C visando acompanhar o início de perda de massa. Foram usadas amostras de 10 mg de PPpc e de compósitos em pedaços.

4.2.3.7. Ensaio de tração dos compósitos

A caracterização mecânica do PPpc e dos compósitos foi realizada por meio de ensaios de tração de acordo com a norma ASTM D 882 (ASTM, 1996) na Máquina Universal de Ensaio (Instron, 3369), com taxa de 5 mm/min e célula de carga de 50 kN. Utilizou-se 5 corpos de prova de cada amostra, Tabela 5, com as seguintes dimensões: 80 mm de comprimento e 15 mm de largura. As amostras foram cortadas com o auxílio de guilhotina. Para diminuir a tensão causada pelas garras do equipamento e para evitar o deslizamento das garras nas extremidades do corpo de prova, foram presos pedaços de aproximadamente 20 mm de fita crepe, mantendo 40 mm de separação entre as garras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação do diâmetro médio do PPpc moído e das FC

A granulometria do polímero é importante no processo de moldagem, pois quanto maior o tamanho ou irregularidade do grânulo maior será a probabilidade de ocorrência de formação de bolhas. A presença de bolhas nos compósitos que é gerada durante o processamento de moldagem pode levar a uma maior absorção de umidade, pois facilitam a entrada da umidade para o interior do compósito se alojando na interface fibra/matriz (ANGRIZANI *et al.*, 2006), além de diminuir a resistência máxima à tração e a fadiga dos filmes (COSTA, ALMEIDA e REZENDE, 2001).

Consequentemente, o PPpc moído que foi usado como matriz, deveria apresentar dimensões regulares a fim de manter uniforme a fusão e evitar a formação de bolhas durante a

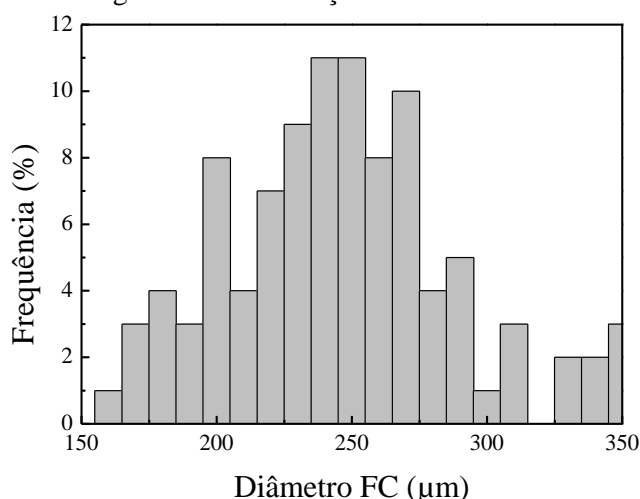
moldagem (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Por isso, usou-se uma peneira de 10 mesh (2,0 mm) para manter a uniformidade na granulometria do PPpc.

O valor do diâmetro médio foi determinado a partir de 10 partículas de PPpc moído. O diâmetro médio do PPpc moído foi de $1,6 (\pm 0,4)$ mm. A morfologia particulada do PPpc usado como matriz foi essencial para cobrir completamente as FC durante o processamento, minimizando os espaços vazios e a variação de espessura do compósito.

Na literatura não foram encontrados trabalhos que descrevem valores de diâmetro médio para polímeros usados como matrizes de compósitos moldados por compressão, entretanto os resultados experimentais mostraram que as partículas maiores de PPpc fundiram mais lentamente e não promoveram a cobertura adequada das FC.

Também foi determinada a distribuição de diâmetros das FC a partir de medidas usando o micrômetro, e os valores de frequência em função do diâmetro estão mostrados na Figura 21.

Figura 21. Histograma da distribuição de diâmetros da FC natural.



A FC apresentou cerca de 60 % de fibras com diâmetros na faixa de 150-300 μm . Esses dados estão de acordo com o que foi reportado na literatura, cujos valores estão entre 40 e 400 μm (LOMELÍ-RAMÍREZ, 2018; MONTEIRO *et. al*, 2006 e DOS SANTOS, SYDENSTRICKER e AMICO, 2006). A faixa de diâmetro das FC usadas nesse trabalho permitiu o preparo de compósitos com espessura constante.

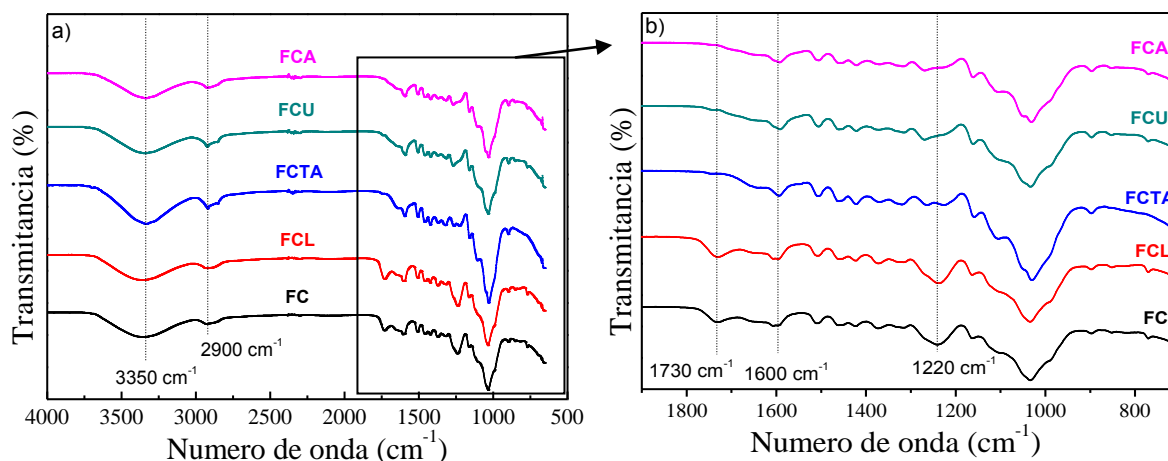
Os valores obtidos de diâmetro mínimo e máximo, médio e desvio para FC foram 159 μm , 312 μm , $247 (\pm 46)$ μm , respectivamente. Foi necessária a seleção manual das FC para

garantir a homogeneidade da espessura do compósito definida em 1 mm o que garantiu a cobertura total das FC.

5.2. FTIR das FC, FCL, FCTA, FCU e FCA

Visando aumentar a adesão da FC com a matriz polimérica de PPpc, a amostra foi modificada quimicamente e os efeitos da modificação foram avaliados por meio da análise dos espectros de FTIR. A Figura 22 mostra o FTIR-ATR das FC (FC), lavada com detergente neutro (FCL), tratada com solução alcalina (FCTA), em ultrassom (FCU) e em autoclave (FCA).

Figura 22. Espectros de FTIR-ATR de 4000 a 650 cm^{-1} (a) e 2000 a 700 cm^{-1} , das FC sem e com tratamento com solução alcalina (b).



Esperava-se observar a redução da intensidade das bandas típicas da lignina e da hemicelulose, 1730 e 1220 cm^{-1} respectivamente, com o tratamento químico. A banda em 3350 cm^{-1} presente em todas as amostras de FC é atribuída aos grupos hidroxila da estrutura química da celulose como mostrado na Figura 8 (SPINACE, 2009). A região em 2900 cm^{-1} é relativa ao alongamento assimétrico do C-H_n que indica a presença de celulose e hemicelulose nas amostras de FC sem e com tratamento (SPINACE, 2009).

Em 1730 cm^{-1} foi verificada a presença da banda referente ao estiramento de C=O presente em grupos acetila e carbonila que são característicos da hemicelulose (SPINACE *et al.*, 2009). A diminuição da intensidade relativa desta banda nas FC submetidas à todos os tratamentos

era esperado, pois vários autores reportaram que a hemicelulose contém grupos que absorvem nesta região e estes grupos são solúveis em solução alcalina (CAZAURANG-MARTINEZ, PERAZA-SÁNCHEZ e CRUZ-RAMOS, 1990, SERGIO, 1986, MONTIES, 1984). Como todos os tratamentos usados neste trabalho continham solução alcalina, eles poderiam remover parcialmente hemicelulose da FC diminuindo a intensidade relativa da banda em 1730 cm^{-1} como verificado na Figura 22 (VALADEZ-GONZALEZ, 1999). Com a remoção parcial de hemicelulose e lignina que são componentes amorfos da fibra lignocelulósica, podendo ocorrer a exposição da celulose que é o componente semicristalino e mais rígido resultando em uma melhora nas propriedades mecânicas do compósito.

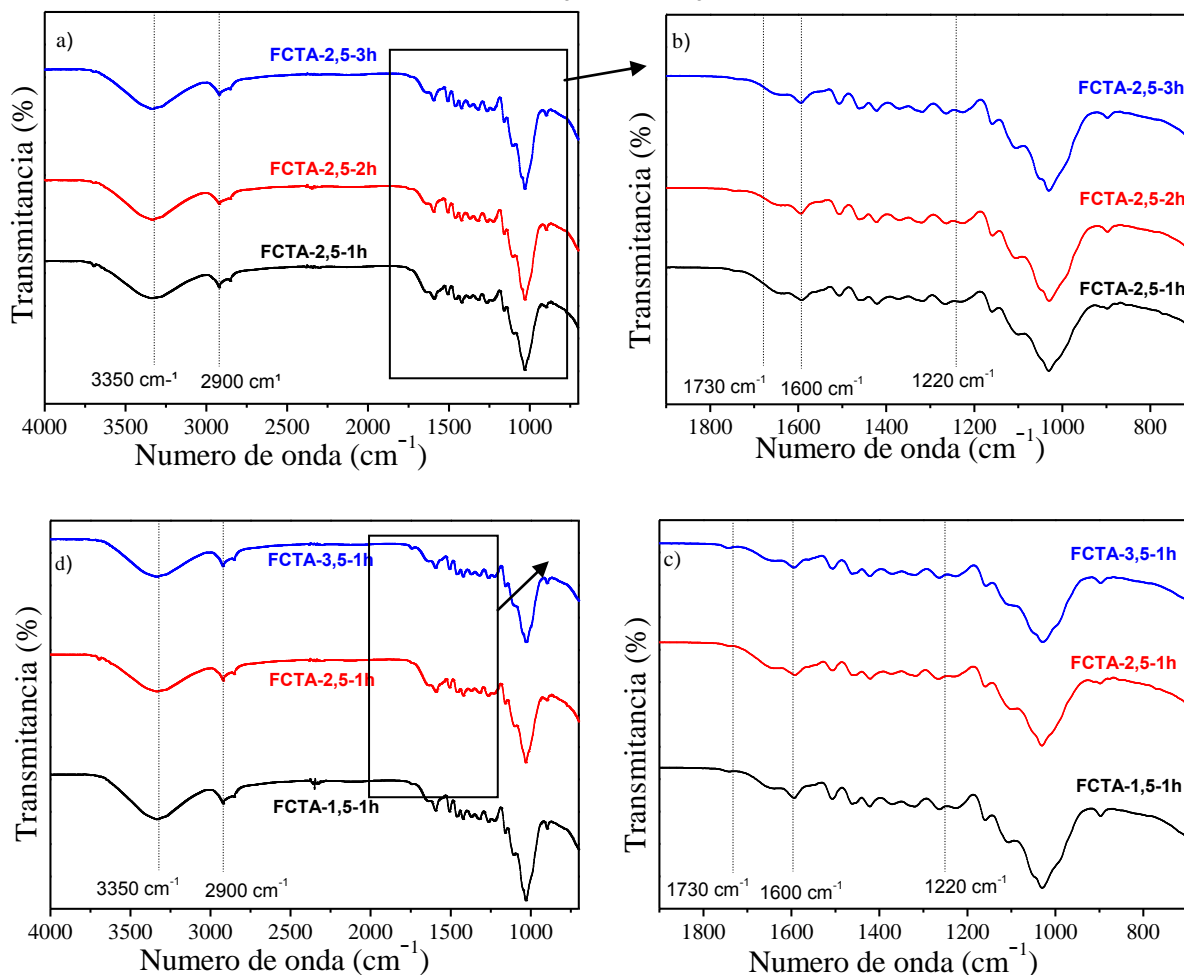
A FC sem e com tratamentos apresentaram a banda em $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ que se refere à adsorção de água (CHEN, YU e LIU, 2011). A banda em 1220 cm^{-1} é característica dos estiramentos assimétricos ou vibrações de deformação angular de C-H e C-O, vibrações de torção ou alongamento de vários grupos existentes na lignina, e em outros carboidratos (NORDIN *et al.*, 2013, FENGEL, JAKOB e STROBEL, 1995). Era esperada a ausência ou a diminuição de intensidade desta banda, devido à ação dos tratamentos realizados na superfície das fibras, visando melhorar a adesão por intertravamento mecânico e maior exposição da celulose. Também foram identificadas bandas características da celulose, em 1055 e 1162 cm^{-1} , as quais são atribuídas às ligações C-OR e a ponte antissimétrica C-OR-C da celulose, respectivamente. Foram observadas pequenas diferenças nas bandas das FC que foram submetidas aos tratamentos, pois os diferentes tratamentos podem ter removido de forma e quantidade diferentes a celulose amorfa (SPINACE *et al.*, 2009, BRÍGIDA *et al.*, 2010).

As bandas nas regiões 1000 a 1500 cm^{-1} estão relacionadas aos grupos aromáticos da lignina (MAHESWARI *et al.*, 2011, SANTOS *et al.*, 2018).

Foram observados que os espectros das fibras apresentaram similaridade em dois grupos: a) entre as amostras de FC e FCL e b) entre as amostras de FCTA, FCU e FCA. Para a continuidade do trabalho e foi escolhido o tratamento que seria usado nas FC para a preparação do compósito. A escolha do tratamento foi baseada no artigo de Song *et al.* (2018) que observou um aumento de 400 % na resistência máxima à tração em madeira compensada com o tratamento alcalino usando solução de $2,5\text{ mol/L}$ de NaOH e $0,4\text{ mol/L}$ de Na_2SO_3 . Porém neste trabalho as FC também foram tratadas nesta condição e em outras variando a concentração da solução alcalina e o tempo de tratamento (Seção 4.2.1.3.).

Dessa forma, realizou-se o FTIR da amostra FCTA, e os espectros foram obtidos para as FC tratadas variando a concentração da solução alcalina (FCTA-1,5-1h; FCTA-2,5-1h e FCTA-3,5-1h) e das FC tratadas com solução alcalina variando o tempo de tratamento (FCTA-2,5-1h; FCTA-2,5-2h e FCTA-2,5-3h), Figura 23.

Figura 23. Espectros de FTIR-ATR de 4000 a 650 cm^{-1} das a) e b) FCTA variando o tempo de tratamento e c) e d) FCTA variando a concentração da solução alcalina.



Como observado na Figura 23, não foi observada mudança significativa nos espectros de todas as amostras de FCTA que foram submetidas ao tratamento alcalino em diferentes tempos (FCTA-2,5-1h; FCTA-2,5-2h e FCTA-2,5-3h) e diferentes concentrações (FCTA-1,5-1h; FCTA-2,5-1h e FCTA-3,5-1h).

Baseado neste resultado, as FC submetidas ao tratamento o alcalino por 1 h e na concentração de 3,5 mol/L de NaOH e 0,6 mol/L Na₂SO₃ (XX) foram caracterizadas por MEV, TGA e usada para preparar os compósitos com PPpc.

As análises dos espectros de FTIR identificou a presença de componentes como hemicelulose, celulose e lignina. A presença de celulose e hemicelulose está relacionada ao caráter hidrofílico da fibra. Este caráter evidencia a redução de compatibilidade das fibras com a matriz polimérica de PPpc que possui estrutura apolar e hidrofóbica. Como esperado, após o tratamento alcalino a banda referente à hemicelulose (1730 cm⁻¹) desapareceu e a da lignina diminuiu sua intensidade (1730, 1600 e 1220 cm⁻¹), sugerindo sua remoção, mesmo que seja superficial.

Os tratamentos alcalinos promovem a remoção da fração amorfa na superfície das fibras, e a fração semicristalina (celulose) pode ficar exposta. A medida de FTIR no modo ATR incide na superfície das fibras sendo adequada para determinar a ocorrência da remoção da fração amorfa da superfície da fibra. Em função do maior grau de cristalinidade da celulose e seu alto grau de polimerização, a celulose possui maior resistência máxima à tração que compostos como hemicelulose e lignina (AGRAWAL *et al.*, 2000). Portanto, fibras com maior teor de celulose promovem um maior reforço no compósito. Além disso, o aumento da rugosidade na superfície das fibras pode levar a um maior intertravamento mecânico resultando no aumento das propriedades mecânicas (PRADO e SPINACÉ, 2015).

5.3. Teor de cinzas da FC e FCTA-3,5-1h

O teor de cinzas em amostras vegetais representam os minerais presentes, como também resíduos de produtos usados durante o preparo das amostras. Dessa forma, quanto maior a massa de cinzas, maior a quantidade de inorgânicos, os quais não podem ser detectados por FTIR. O teor de cinzas pode ser usado para predizer a contaminação do solo, por exemplo (RAO; XIANG, 2009).

Verificou-se que a FC com tratamento alcalino apresentou valor médio de 1,85 (\pm 0,09) %, enquanto a fibra natural apresentou 0,41 (\pm 0,06) %. Na literatura, foi reportado o teor de cinzas para a FC natural igual a 1,35 (\pm 0,08) % (PIRES, 2009). Comparado aos valores da literatura, a FC utilizada neste trabalho apresentou menores quantidades de cinzas. Esta

variação é esperada, uma vez que há variações na composição dos constituintes da fibra e há fatores como plantio, cultura, clima que afetam estes parâmetros (MOURA, 2014) e (TRINDADE *et al.*, 2008).

Esperava-se que o tratamento alcalino resulte no aumento quantidade de inorgânicos da FC tratada comparado a FC, pois ocorreu contato direto com os reagentes NaOH e Na₂SO₃ que mesmo após lavagem podem estar presentes de forma residual. De acordo com a literatura, fibras com alto percentual de cinzas também reduzem as propriedades mecânicas do compósito, diminuindo a adesão entre as fases fibra-matriz (JUNIOR *et al.*, 2013). DA SILVA (2012) observou valores maiores de teor de cinzas para fibras de coco tratadas com solução alcalina e GHELEN (2014) observou o mesmo aumento para fibras de curauá e açaí, também após tratamento.

5.4. Teor de umidade da FC e FCTA-3,5-1h

Para garantir que as FC estivessem livres de umidade para a montagem dos compósitos, obteve-se os teores de umidade em função do tempo à temperatura constante de 100 °C para as FC sem e com tratamento alcalino. Vários autores associaram a umidade nos compósitos com a redução da resistência e a rigidez devido ao enfraquecimento da interface fibra/matriz (SHEN; SPRINGER, 1976) e (CUNHA *et al.*, 2006).

Os teores de umidade obtidos após alcançar massa constante (25 min) foram 11,09 e 11,75 % para FC e FCTA-3,5-1h, respectivamente. Estes valores estão de acordo com os estudos já realizados por Bowen e Mark (1989) e Rendeiro (2008) que encontraram os valores próximos de 12,00 %. O tratamento alcalino favorece a exposição das hidroxilas livres devido a remoção da lignina e hemicelulose, o que aumentaria a absorção de água (SANCHEZ *et al.*, 2010; BLEDZKI e GASSAN, 1999; CARVALHO, 2004), porém as amostras de FC sem e com tratamento (FCTA-3,5-1h) apresentaram valores de umidade similares.

Comparado às fibras de madeira que possuem teor de umidade entre 10-18 %, o uso das FC como fase dispersa em polímeros é interessante, uma vez que a alta adsorção de água pode afetar o processamento do compósito, tornando necessária a secagem prévia (LEITE *et al.*, 2008).

5.5. Densidade da FC e FCTA-3,5-1h

Os valores de densidade à 21 °C da FC e FCTA-3,5-1h estão mostrados na Tabela 6. Os valores de densidade para as amostras de FC e FCTA-3,5-1h estão de acordo com o reportado na literatura, que pode variar entre 0,99 a 1,20 g/cm³ (GUERREIRO, 2000). Mesmo com o tratamento alcalino, as FCTA-3,5-1h não apresentaram perdas significativas de massa e volume em comparação às FC. Brígida *et al.* (2010), reportou que o tratamento alcalino na FC aumentou até 20 % a densidade da fibra comparando à FC, devido à perda parcial de hemicelulose, ceras e gorduras.

Tabela 6. Valores de densidade média das fibras natural e com tratamento alcalino

Fibra	ρ (g/cm ³)	Volume médio (cm ³)
FC	0,989 (\pm 0,002)	34,36 (\pm 2,62)
Juta	1,014 (\pm 0,007)	33,64 (\pm 2,75)
FCTA-3,5-1h	1,3	-
Curauá	1,4	-
Vidro	2,5	-
Carbono	1,4	-
Aramida	1,4	-

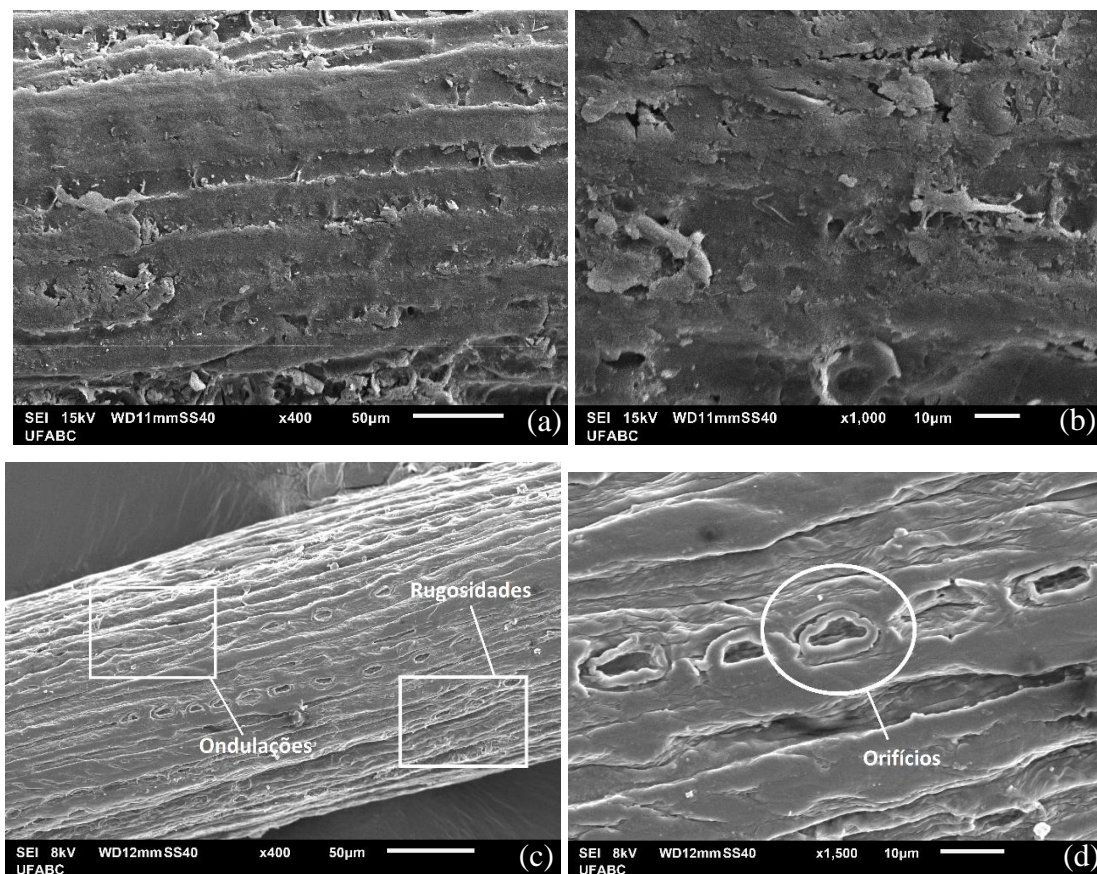
O baixo valor de densidade específica da FC, Tabela 6, contribui para a diminuição da densidade do compósito. O baixo valor densidade da FC permite sua aplicação em produtos que necessitem ter menor massa como, por ex. embalagens flexíveis, além de apresentarem propriedades mecânicas similares ou superiores às outras fibras naturais.

5.6. MEV FC, FCTA-3,5-1h

A Figura 24 apresenta as micrografias de varredura de superfície da FC e FC tratada com solução de 3,5 mol/L de NaOH e 0,6 mol/L de Na₂SO₃ por 1 h (FCTA-3,5-1h). As micrografias das FC (Fig. 24 (a) e (b)) mostram a presença de detritos aderidos na superfície e material não celulósico, como óleos e ceras aderidos à fibra, também foi observado que a

morfologia da FC é bastante rugosa. Estas características também foram observadas por KARTHIKEYAN e BALAMURUGAN (2012) e MULINARI *et al.* (2011).

Figura 24. Micrografias de MEV da FC natural com aumento de 400x (a) e 1000x (b) e FCTA-3,5-1h com aumento de 400x (c) e 1500x (d).



Verificou-se mudanças na morfologia da FCTA-3,5-1h (Figuras 24 (c) e (d)) que apresentaram uma superfície rugosa pela remoção dos ácidos graxos, extrativos e parte da hemicelulose, a qual se encontrava ao redor das fibrilas de celulose. A remoção parcial da hemicelulose também foi observada por FTIR. SANTOS, SYDENSTRICKER e AMICO (2006) e MULINARI *et al.* (2011) relataram a presença de orifícios de cerca de 10 µm e a exposição das fibrilas, resultando no aumento da rugosidade.

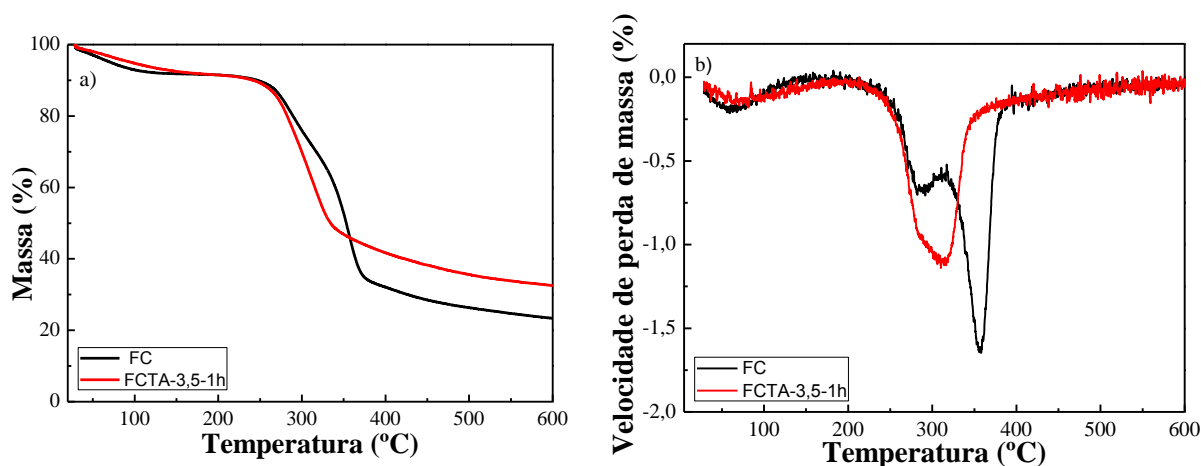
A rugosidade criada pelo ataque químico possivelmente favoreceu o intertravamento entre as fibras de coco e a matriz de PPpc, melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos, como se observou nos resultados de resistência à tração. Na Figura 24 (c) foi possível ver as

rugosidades na superfície após o tratamento alcalino da fibra. O intertravamento mecânico já foi relatado por Lomelí-Ramírez *et al.* (2018), Santos, Sydenstricker e Amico (2006), Mulinari *et al.* (2011) e Karthikeyan e Balamurugan (2012).

5.7. Análise termogravimétrica (TGA) da FC e FCTA-3,5-1h

O ensaio de TGA foi realizado para as FC e para as FCTA-3,5-1h. As curvas de TGA e DTG estão mostradas na Figura 25.

Figura 25. Curvas da perda de massa (a) e derivada primeira em função da temperatura para FC e para FCTA-3,5-1h.



Como mostrado na Figura 25, a FC apresentou uma perda de massa a ~ 100 °C que deve estar relacionada à evaporação da água (DE PAOLI, 2009) (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011).

A degradação térmica da FC ocorreu em ~ 200 -395 °C, e apresentou dois processos de perda de massa e 23 % de resíduo à 600 °C. O primeiro processo de degradação iniciou à 230°C devido à presença de hemicelulose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; DE PAOLI, 2009) com velocidade de degradação máxima a 290 °C, e a segunda foi observada desde 320 °C, com velocidade máxima de degradação a 357 °C. Geralmente, a decomposição térmica da hemicelulose ocorre entre 220 - 315 °C (TONOLI *et al.*, 2012; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). O processo de degradação de hemicelulose ocorre nesta faixa de temperatura devido à

sua estrutura amorfa com muitas ramificações, favorecendo sua degradação (YANG *et al.*, 2007). O resultado de TGA e o de FTIR mostram que a remoção da hemicelulose foi parcial.

O segundo e maior processo de degradação FC está relacionado à pirólise das cadeias de celulose (ROMAN; WINTER, 2004) e (YANG *et al.*, 2007). A degradação térmica da celulose pura geralmente ocorre entre 315 e 400 °C (YANG *et al.*, 2007). O principal mecanismo durante a degradação é a despolimerização, desidratação e quebra de ligações secundárias (ROMAN; WINTER, 2004) (DE PAOLI, 2009).

Apesar da decomposição térmica da lignina ocorrer lentamente na temperatura ambiente até 900 °C, com velocidade de decomposição mais lenta que a hemicelulose e celulose, não se pode ignorar a presença de lignina na FC (YANG *et al.*, 2007) (TONOLI *et al.*, 2012).

O comportamento das amostras de FCTA-3,5-1h não foi similar, Figura 25 (curvas em vermelho). A perda inicial de massa à 100 °C foi devido à evaporação da água. O primeiro processo de degradação iniciou em 210 °C com velocidade máxima de perda de massa em 270 °C devido à presença de hemicelulose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011) e (DE PAOLI, 2009). Porém, a curva de degradação é menos acentuada quando comparada ao da FC. Isto pode ser explicado pelos espectros de FTIR (Figura 22), onde há ausência da banda a 1730 cm^{-1} característica da hemicelulose sugerindo a remoção parcial da mesma. O segundo processo de degradação atribuído à pirólise da celulose foi observado a 310 °C na Figura 25 a) e a velocidade de perda de massa a 330 °C. A decomposição térmica para FCTA-3,5-1h aconteceu à 210 °C-345 °C, com velocidade máxima de perda de massa a 330 °C e 34 % de resíduo sólido a 600 °C.

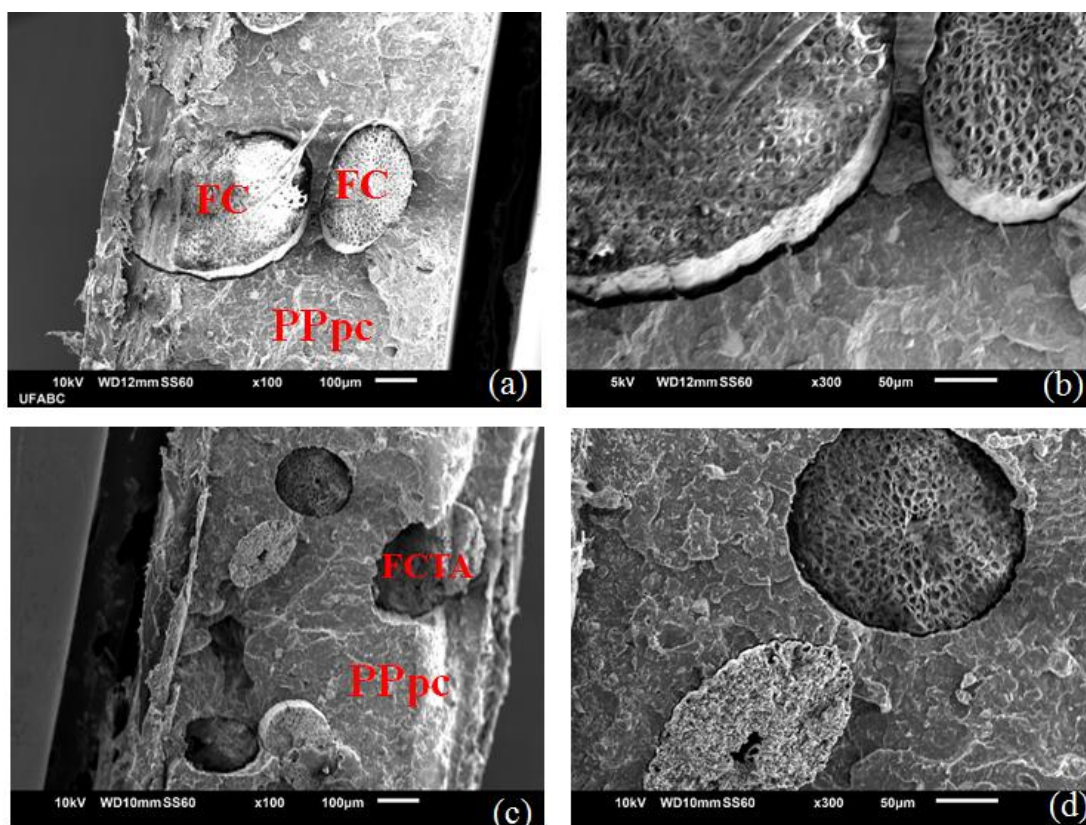
A temperatura de degradação térmica da FCTA-3,5-1h ocorreu em temperatura inferior comparada à FC, ou seja, ocorreu mais rápido, o que pode ser reflexo do tratamento.

O valor de teor de cinzas obtido para a FCTA-3,5-1h foi 70 % maior do que da FC, e por TGA verificou-se que as FCTA-3,5-1h também apresentaram um maior valor de resíduos, 47 %. Os valores de cinzas encontrados por TGA (30 %) para as FC foram muito maiores que os encontrados pelo método do teor das cinzas (2 %) que pode ser devido ao tempo de ensaio que a amostra foi submetida na determinação do teor de cinzas que expõe a amostra por mais tempo à temperatura de degradação.

5.8. MEV dos compósitos PPpc/20FC e PPpc/20FCTA-3,5-1h

Foram realizadas análises de MEV para os compósitos com FC e FCTA-3,5-1h fraturados criogenicamente. Uma avaliação mais detalhada da interface das FC com o PPpc foi realizada pela fratura dos compósitos com 20 % m/m de FC orientadas unidirecionalmente sem tratamento (PPpc/20FC_{lu}) e com tratamento (PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h) como mostrado na Figura 26.

Figura 26. Micrografia dos compósitos de PPpc/20FC nos aumentos de 100x (a) e 300x (b) e PPpc/20FCt com aumentos de 100x (c) e 300x (d).



Foi observado que a matriz e a FC não fraturaram no mesmo plano (Figura 26 (a)) devido à baixa molhabilidade da FC que é hidrofílica com o PPpc hidrofóbico. O espaçamento entre as fases pode indicar a incompatibilidade e baixa adesão entre fibra e a matriz polimérica, comportamento observado em outros estudos (CHUN, HUSSEINSYAH e AZIZI, 2013). A interação nos compósitos de PPpc com FC seria a mecânica.

No compósito PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h (Figuras 26 (c) e (d)), foi observado o aumento da interação da fase dispersa com a fase contínua, pois o espaçamento entre a matriz polimérica e a FCTA foi menor comparado às FC. Isto se deve ao tratamento químico que removeu da superfície da FC as impurezas e parte da hemicelulose e lignina, tornando-a mais rugosa e revelando poros, Figuras 24 (c) e (d). O aumento das irregularidades na superfície da fibra pode favorecer o aumento do ancoramento mecânico da fibra na matriz, uma vez que aumenta a área de superfície efetiva para contato com a matriz polimérica (PAULA, 2011).

A rugosidade resultante do tratamento químico pode favorecer o intertravamento entre as FC e a matriz de PPpc, o que pode melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos (LOMELÍ-RAMÍREZ, 2018; SANTOS, SYDENSTRICKER e AMICO, 2006; MULINARI, 2011; KARTHIKEYAN e BALAMURUGAN, 2012).

5.9. Influência da disposição das fibras, no teor das fibras, e do tratamento superficial das fibras e nas propriedades mecânicas dos compósitos

5.9.1. Efeito da disposição das FC no compósito

As propriedades mecânicas avaliadas foram o módulo de elasticidade (E), resistência máxima à tração (σ) e alongamento máximo (ϵ) para o PPpc, e para os 4 compósitos de PPpc com 7 % m/m de FC sem tratamento, onde em 03 compósitos foi usado a fibra longa e em 01 a fibra curta. A orientação das fibras, e os resultados de σ , E e ϵ para os compósitos estão mostrados na Tabela 7.

As fibras longas orientadas na direção do esforço proporcionam uma melhor transferência de tensão comparado às fibras curtas, pois as extremidades das fibras podem atuar como concentradores de tensão, resultando na diminuição da resistência do material (SILVEIRA, 2008). Como esperado, o compósito com as fibras longas e alinhadas no sentido de aplicação de carga (PPpc/7FC_{lu}) apresentou o maior valor de resistência máxima à tração (REZENDE; BOTELHO, 2000). No entanto, a fabricação de estruturas por meio da moldagem por compressão usando fibras contínuas requer trabalho manual, ou investimento em equipamentos sofisticados para garantir a montagem do compósito.

Tabela 7. Valores de σ , E e ϵ para a FC, PPpc e para os compósitos de PPpc com 7 % m/m de FC sem tratamento variando a disposição das fibras no compósito.

Orientação das fibras	Material	E (GPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
-	FC*	2,9 (\pm 12,1)	127,7 (\pm 47,4)	2,3 (\pm 0,7)
-	PPpc	1,8 (\pm 0,2)	19,8 (\pm 1,5)	7,0 (\pm 2,4)
Unidirecional	PPpc/7FC _{lu}	1,9 (\pm 0,5)	21,2 (\pm 1,1)	4,7 (\pm 2,9)
Bidirecional	PPpc/7FC _{lb}	1,7 (\pm 0,4)	10,5 (\pm 1,4)	1,3 (\pm 0,4)
Aleatória	PPpc/7FC _{la}	1,2 (\pm 0,4)	7,5 (\pm 1,6)	6,9 (\pm 9,4)
Fibra curta aleatória	PPpc/7FC _{ca}	1,4 (\pm 0,1)	7,9 (\pm 1,0)	3,4 (\pm 4,8)

* Dado de Tomczak, Sydenstricker e Satyanarayana (2007)

Esperava-se que os compósitos com as fibras longas alinhadas bidireccionalmente (PPpc/7FC_{lb}) apresentassem valores de resistência à tração intermediários às fibras curtas e às fibras unidireccionalmente alinhadas, devido à possibilidade da ocorrência de um intertravamento das fibras. E foi observado este comportamento mecânico intermediário para estes compósitos reforçados com as fibras bidirecionais.

De modo geral, os módulos de elasticidade dos compósitos se mantiveram constantes em função da variação das diversas orientações das FC na matriz polimérica. O compósito com as fibras longas alinhadas unidireccionalmente (PPpc/7FC_{lu}) foi o único que apresentou valor de alongamento na ruptura próximo ao PPpc (7 %).

5.9.2. Efeito do teor da FC no compósito

As propriedades mecânicas avaliadas foram o módulo de elasticidade (E), resistência máxima à tração (σ) e alongamento máximo (ϵ) para os compósitos de PPpc com 1,75; 3,5; 7 e 20 % (m/m) de FC longas com orientação unidireccional e sem tratamento, Tabela 8.

O aumento no teor de fibras na matriz polimérica de PPpc, causaria um decréscimo no alongamento na ruptura, devido à adição de reforço com a redução de ductilidade do material (SINGLETON *et al.*, 2003). Entretanto, os compósitos não apresentaram alterações significativas em sua ductilidade.

Tabela 8. Valores de σ , E e ε para os compósitos de PPpc com 1,75; 3,5; 7 e 20 % (m/m) de FC longas sem tratamento e orientadas unidirecionalmente.

Teor de fibra (%)	Material	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)
1,75	PPpc/1,75FC _{lu}	1,4 (\pm 0,9)	17,2 (\pm 1,1)	15,5 (\pm 12,0)
3,50	PPpc/3,5FC _{lu}	1,3 (\pm 0,2)	17,4 (\pm 2,3)	7,2 (\pm 4,8)
7,00	PPpc/7FC _{lu}	1,9 (\pm 0,5)	21,2 (\pm 1,1)	4,7 (\pm 2,9)
20,00	PPpc/20FC _{lu}	1,9 (\pm 0,6)	25,5 (\pm 1,9)	4,3 (\pm 2,6)

Ocorreram aumentos de 6 e 28,8 % nos valores de resistência máxima à tração nos compósitos de PPpc com 7 % e 20 % m/m de FC (PPpc/7FC_{lu} e PPpc/20FC_{lu}), respectivamente, comparado ao PPpc puro. Como observado na literatura, o aumento na resistência máxima à tração das amostras em função do aumento do teor de fibras é atribuído à máxima distribuição de tensão da matriz polimérica para a fibra. AYRILMIS *et al.* (2011) reportaram aumento de cerca de 30 % na resistência à tração.

O valor de resistência máxima à tração para o compósito PPpc/20FC_{lu} foi 53 % menor do que compósitos de PP reforçados com fibras de linho com mesmo teor, entretanto apresentou valor 12 % menor do que os compósitos de PP com sisal e juta que foram processados por moldagem por compressão (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003). Como esperado, foram obtidos valores inferiores de resistência máxima à tração de todos os compósito de FC com PPpc comparado às outras fibras naturais como curauá e juta. Isto pode ser associado a menor quantidade de celulose presente nas FC comparado às fibras de curauá e juta. Uma vez que a celulose tem um papel importante na resistência à tração, devido às suas cadeias que apresentam alta cristalinidade. A celulose apresenta um alto grau de polimerização e orientação, portanto a resistência à tração está relacionada à composição química da fibra e sua estrutura interna (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003).

5.9.3. Efeito do tratamento na FC

As propriedades mecânicas avaliadas foram σ , E e ε . Nesta etapa foram preparados 05 compósitos usando 7 % m/m de FC longas orientadas unidirecionalmente, as quais foram

submetidas aos seguintes tratamentos: alcalino, em ultrassom e em autoclave. A Tabela 9 apresenta os resultados de propriedade mecânica dos compostos usando FC sem e com tratamento superficial.

Tabela 9. Valores de σ , E e ε para os compósitos de PPpc com 7 % m/m de FC orientadas unidirecionalmente submetidas aos tratamentos químicos.

Tratamento	Compósito	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)
Natural	PPpc/7FC _{lu}	1,9 (\pm 0,5)	21,2 (\pm 1,1)	4,7 (\pm 2,9)
Lavada	PPpc/7FCL _{lu}	1,9 (\pm 0,4)	21,0 (\pm 1,6)	4,3 (\pm 1,8)
Ultrassom	PPpc/7FCU _{lu}	1,7 (\pm 0,2)	22,6 (\pm 1,1)	7,4 (\pm 1,7)
Autoclave	PPpc/7FCA _{lu}	1,8 (\pm 0,3)	22,5 (\pm 1,6)	4,9 (\pm 2,9)
Alcalino	PPpc/7FCTA _{lu} -3,5-1h	2,2 (\pm 0,4)	24,4 (\pm 0,9)	6,4 (\pm 1,9)

Considerando os valores de E e seus desvios, todos os compósitos de PPpc com fibras de coco apresentaram valores de ~ 2 GPa (Tabela 8), cujo valor é próximo ao do PPpc, indicando que a rigidez não variou em função da adição das fibras independente do método de tratamento.

Quanto aos valores de resistência máxima à tração, todos os compósitos apresentaram valores bastante próximos ao do PPpc, ou seja, mesmo o uso das fibras sem tratamento (PPpc/7FC_{lu}) e das fibras lavadas (PPpc/7FCL_{lu}) promoveu o reforço da matriz polimérica.

O uso das fibras tratadas por ultrassom nos compósitos e as tratadas por autoclave foram estudados devido ao uso de baixas concentrações de NaOH e H₂O₂, com o objetivo de ser ambiental e economicamente viável. O uso da autoclave no tratamento de fibras de palma utilizadas em compósitos de PP com 20 % m/m processados por injeção, resultou em um aumento de 25 % na resistência máxima à tração do compósito comparado ao PP (ABDULLAH *et al.*, 2016).

Em todos os compósitos PPpc/FC foi observada a melhora da propriedade mecânica em relação ao filme de PPpc puro. Deve-se considerar a diferença entre as matrizes poliméricas (PP e PPpc), tipo de processamento (injeção e moldagem por compressão) e o tipo de fibra natural, uma vez que a fibra de palma apresenta 49 % de celulose, 60 % maior que a FC.

O uso de ultrassom no tratamento de fibras naturais foi reportado por Wambua, Ivens e Verpoest (2003), Sun *et al.* (2005) e outros autores. Nazir *et al.* (2013) reportaram um aumento de 65 % na cristalinidade das fibras de palha de trigo após tratamento de ultrassom.

Escolheu-se este tratamento por permitir uma maior exposição da celulose, e aumento da fração cristalina o que resulta no aumento da sua resistência mecânica. Os compósitos com as FC tratadas em ultrassom apresentaram aumento de 14 % na resistência máxima à tração máxima comparado ao PPpc, cujo valor foi similar ao do compósito com FC tratada em autoclave (PPpc/7FCA_{lu}).

O tratamento alcalino com a solução de NaOH/Na₂SO₃, foi usado no tratamento de madeira compensada e se obteve um aumento de 400 % da resistência máxima à tração comparado à madeira compensada natural, utilizando a concentração de 2,5 mol/L de NaOH e 0,4 mol/L de Na₂SO₃, (SONG *et al.*, 2018).

Foi observado aumento na resistência máxima à tração do compósito PPpc/7FCTA_{lu}-3,5-1h de 23 % em relação ao PPpc. Os valores de alongamento na ruptura mantiveram-se inalterados, o que é um dado interessante, pois quando se adiciona fase dispersa fibrosa normalmente ocorre uma diminuição desta propriedade (PARDINI; NETO, 2006). Como o tratamento superficial das FC que resultou no maior valor de resistência máxima à tração do compósito foi o tratamento alcalino (NaOH/Na₂SO₃), estudou-se a variação da concentração e do tempo de tratamento visando maximizar o aumento da resistência máxima à tração do compósito PPpc com FC tratada. A Tabela 10 mostra os valores σ , E e ϵ dos compósitos com FC tratadas por 1 h variando a concentração da solução de NaOH/Na₂SO₃.

Tabela 10. Valores de σ , E e ϵ para os compósitos de PPpc com 20 % m/m de FC orientadas unidirecionalmente submetidas ao tratamento alcalino por 1 h, variando a concentração da solução NaOH/Na₂SO₃.

[NaOH]/[Na ₂ SO ₄] (mol/L)	Compósito	E (GPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
1,5/0,2	PPpc/20FCTA _{lu} -1,5-1h	2,0 (\pm 0,2)	25,1 (\pm 1,5)	3,7 (\pm 0,9)
2,5/0,4	PPpc/20FCTA _{lu} -2,5-1h	2,0 (\pm 0,5)	25,9 (\pm 2,7)	6,2 (\pm 3,2)
3,5/0,6	PPpc/20FCTA _{lu} -3,5-1h	2,3 (\pm 0,4)	28,5 (\pm 3,2)	4,1 (\pm 0,5)

Na Tabela 11 estão mostrados os resultados dos ensaios de tração dos compósitos de PPpc com fibras tratadas com NaOH na concentração de 2,5 mol/L e Na₂SO₃, 0,4 mol/L variando o tempo de tratamento.

Tabela 11. Valores de σ , E e ϵ para os compósitos de PPpc com 20 % m/m de FC orientadas unidirecionalmente submetidas ao tratamento alcalino na concentração de 2,5 M de NaOH / 0,4 M Na_2SO_3 variando o tempo de tratamento.

Tempo de Tratamento (h)	Material	E (GPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
1	PPpc/20FCTA _{lu} -2,5-1h	2,0 (\pm 0,5)	25,9 (\pm 2,7)	6,2 (\pm 3,2)
2	PPpc/20FCTA _{lu} -2,5-2h	1,8 (\pm 0,6)	25,5 (\pm 2,7)	4,3 (\pm 2,6)
3	PPpc/20FCTA _{lu} -2,5-3h	2,0 (\pm 0,3)	27,6 (\pm 0,7)	5,4 (\pm 2,3)

Os valores de E e ϵ não variaram em função do tempo de tratamento e concentração dos reagentes.

O compósito que apresentou os melhores resultados foi o PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h, representado pelo compósito com 20 % em massa de FC unidirecionalmente orientadas no sentido de aplicação de carga, com tratamento alcalino mais concentrado (3,5 mol/L de NaOH e 0,4 mol/L de Na_2SO_3) tratado por 1 h. Comparado ao PPpc puro, ocorreu um aumento de cerca de 44 % na resistência máxima à tração, que representa a melhor condição encontrada em meio as variáveis: disposição geométrica das fibras no molde, teor de fibra, tratamento superficial e variáveis de tratamento (tempo e concentração).

O reforço de FC tratada com 3,5 mol/L de NaOH e 0,6 mol/L de Na_2SO_3 por 1 h conferiu maior valor de resistência máxima à tração no compósito, por isso foram selecionadas para estudo de teor de cinzas, teor de umidade, densidade e caracterização térmica.

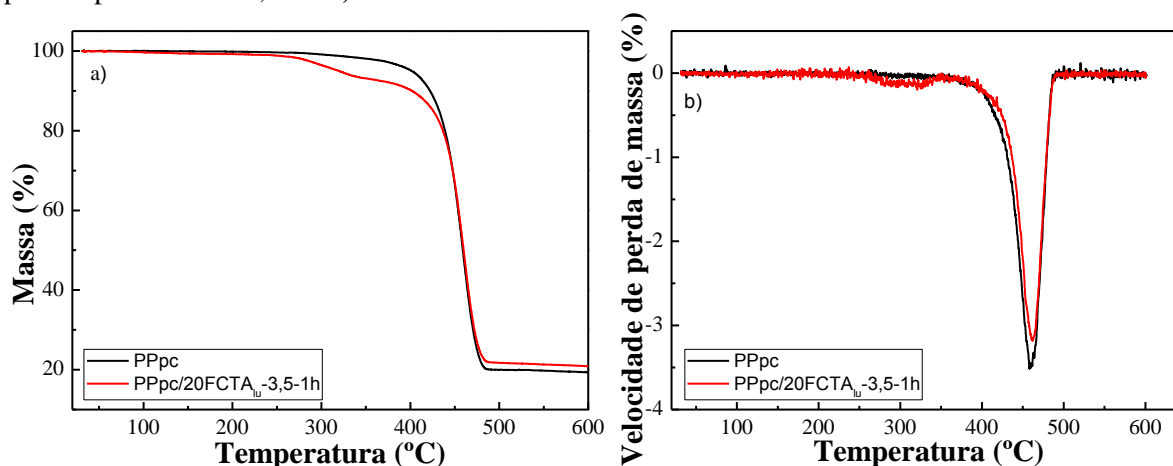
Wambua, Ivens e Verpoest (2003) reportaram que obtiveram valor de resistência máxima à tração de 32 MPa para compósito de PP com 30 % de fibra de vidro enquanto que neste trabalho obteve-se o valor de resistência máxima à tração de 28 MPa para compósito de PPpc com 20 % de FC, ambos processados por moldagem por compressão. Isto mostra que é possível obter compósitos mais leves feitos com FC e PPpc com resposta mecânica similar.

5.10. TGA do PPpc e do compósito de PPpc/20FCTA-3,5-1h

A análise termogravimétrica foi usada para caracterizar a degradação e estabilidade térmica do PPpc e do compósito PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h (20 % m/m de FC, tratada com

NaOH/Na₂SO₃ por 1 h). As curvas de TGA do PPpc e do compósito PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h estão mostrados na Figura 27.

Figura 27. Curvas da perda de massa a) e derivada primeira em função da temperatura para PPpc e para PPpc/20FCTA-3,5-1h b).



A Figura 27 mostra que o compósito é menos estável do que PPpc, uma vez que o PPpc exibiu um processo único de decomposição, apresentando maior estabilidade térmica 380 °C e o compósito 250 °C. O compósito apresentou processo de decomposição em duas etapas. A primeira etapa de decomposição do compósito é relacionada à degradação da FC. O segundo corresponde à degradação do polímero 455 °C (MOTHÉ *et al.*, 2009). Logo, utilizar o compósito melhora a propriedade mecânica de resistência à tração máxima, porém limita a temperatura de aplicação deste material e processamento.

A adição de fibra diminuiu a estabilidade térmica do compósito comparado ao PPpc. A degradação térmica para o PPpc ocorreu entre 380 - 490 °C e para o PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h entre 250 - 490 °C como já observado por Leão *et al.* (2015). O PPpc e PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h apresentaram a mesma velocidade máxima de perda de massa em 460 °C.

Na Figura 27 é possível observar na faixa de temperatura entre 230 - 350 °C que mostra a degradação da FC no compósito, e é a faixa reportada de degradação térmica da FC com tratamento alcalino, como esperado.

O PPpc e PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h apresentaram 20 e 22 % de massa residual, respectivamente. Este resultado pode ser relacionado às fibras tratadas com compostos inorgânicos que acabam aumentando a massa residual do compósito final. A massa residual do

PPpc foi 20 % e o FCTA foi 30 %, portanto esperava-se obter um maior valor de resíduo para o compósito, o que pode estar relacionado à disposição das fibras no molde.

Resumindo, O PPpc moído apresentou diâmetro médio de 1,6 ($\pm 0,4$) mm que foi suficiente para cobrir completamente as fibras, minimizando a formação de bolhas durante o processo de moldagem e a variação da espessura do compósito. A FC apresentou diâmetro médio na faixa de 150-300 μm , e foi essencial para manter a espessura do compósito (1 mm) constante.

A umidade em compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas está diretamente relacionada à redução de resistência e rigidez devido ao enfraquecimento da interface fibra-matriz. Foi definido o período de 25 min. Que é necessário para remover a umidade das FC na faixa de 11-12 %.

Os valores de densidade média das FC e FCTA-3,5-1h foram baixas, 0,989 ($\pm 0,002$) g/cm^3 e 1,014 ($\pm 0,007$) g/cm^3 , respectivamente. O tratamento alcalino durante 1 h e na solução mais concentrada resultou em uma perda significativa de massa e volume, afetando a densidade sendo atribuído à perda parcial de hemicelulose e impurezas superficiais.

Os espectros de FTIR identificaram a presença de componentes como hemicelulose, celulose e lignina na FC. A presença de frações amorfas como a hemicelulose e lignina sugere a redução de compatibilidade das fibras com a matriz, reduzindo o desempenho mecânico do compósito.

Observou-se por FTIR que a banda 1730 cm^{-1} referente à hemicelulose reduziu sua intensidade nas fibras tratadas sugerindo a remoção parcial da mesma. Indicando que ao remover a fração amorfa, a fração semicristalina (celulose) é exposta, possibilitando o maior reforço do compósito.

A disposição, o teor e os tratamentos das FC influenciaram nas propriedades mecânicas do compósito. A adição de 20 % m/m de FC longas orientadas unidirecionalmente e com tratamento alcalino de solução mais concentrada de 3,5 mol/L NaOH e 0,6 mol/L de Na_2SO_3 por 1 h no PPpc promoveu um aumento de 44 % na resistência à tração comparado ao PPpc. Os valores do módulo de elasticidade foram mantidos em comparação ao PPpc puro. O alongamento à ruptura apresentou-se 75 % menor para o melhor compósito, refletindo o observado na literatura. Uma vez que, ao adicionar reforços fibrosos, diminui-se a ductilidade do material.

O teor de cinzas da FCTA-3,5-1h apresentou-se 70 % maior comparado à FC, comportamento relacionado ao tratamento químico com compostos inorgânicos além da perda parcial de hemicelulose e lignina.

As micrografias de MEV da FC mostraram a presença de detritos aderidos à superfície, como ceras e óleos, e o compósito PPpc/20FC_{lu} apresentou descontinuidade entre a FC e o PPpc, podendo indicar a falta de adesão entre as fases. O compósito PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h apresentou boa adesão entre a matriz e a fibra o que pode estar relacionado à maior rugosidade na fibra possibilitando o ancoramento da fibra na matriz de PPpc.

6. CONCLUSÕES

Foram usados PPpc moído com diâmetro médio de 1,6 (\pm 0,4) mm que permitiu a confecção de compósitos na forma de filmes com espessura de 1 mm reforçados com FC com diâmetro médio na faixa de 150-300 μ m. As FC apresentaram teor de umidade em torno de 12 % m/m que pode ser removida por 25 min. O tratamento químico das fibras que promoveu o melhor desempenho mecânico nos compósitos foi FC tratada em solução alcalina de 3,5 M de NaOH e 0,6 M de Na₂SO₃. As FC tratadas e não tratadas foram caracterizadas mostrando que ambas podem atuar como reforço em matrizes de polipropileno pós-consumo. Este aumento na performance mecânica é devido à remoção parcial da fração amorfa da fibra lignocelulósica (hemicelulose e lignina) e ao aumento da rugosidade superficial das fibras tratadas que pode promover intertravamento mecânico entre a FC e a matriz de PPpc.

Dessa forma, a utilização de FC tratadas como reforço em matriz de polipropileno pós-consumo é uma alternativa, pois resultou em um material de diferentes propriedades dos componentes puros. Portanto, é uma opção para futuras aplicações além de contribuir na preservação do meio ambiente. Possíveis aplicações na construção civil e na produção de artefatos gerais como utensílios, calçados e etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M. A. E. A. Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 686-697, 2016.

ABIPLAST, 2017. Disponível em:< <http://www.abiplast.org.br/>>.

AGRAWAL, R. E. A. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. **Materials Science and Engineering**, v. 277, p. 77–82, 2000.

ALI, M. Coconut fibre: A versatile material and its applications in engineering.. **Journal of Civil Engineering and Construction Technology, Academic Journals**, v. 2, p. 189–197, 2011. ISSN n. 9.

ANGRIZANI, C. E. A. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento. **CBECIMat, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006.

AQUINO, E. M. F. E. A. Moisture effect on degradation of jute/glass hybrid composites.. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, p. 219-233, 2007.

ARAÚJO, J.; WALDMAN, W.; PAOLI, M. D. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect.. **Polymer degradation and stability**, v. 93, p. 1770–1775, 2008.

AYRILMIS, N. et al. Coir fiber reinforced polypropylene composite panel for automotive interior applications. **Fibers and Polymers**, Springer, v. 12, n. 7, p. 919, 2011.

ARSYAD, M. E. A. The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. **Matéria (Rio de Janeiro)** , v. 20, p. 169-177, 2015.

ASTM, D. 8.-8. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting**. [S.l.]: Annual book of ASTM standards, 1996.

BAILLIE, C. Green composites: polymer composites and the environment.. **CRC Press**, 2005.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.

BOWEN, R.; MARK, H. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. [S.l.]: [s.n.], 1989.

BRETAS, R. E. **Reologia de polímeros fundidos**. [S.l.]: [s.n.], 2005.

BRÍGIDA, A. E. A. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 832–838, 2010. ISSN n. 4.

CALLISTER, W. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. [S.l.]: [s.n.], 2000.

CARVALHO, A. Resinas Aplicadas à Indústria de Celulose e Papel. O papel, p.36, 2008.

CASTILHOS, Lisane Fernanda Fabro de. Aproveitamento da fibra de coco. **Dossiê Técnico. Instituto de**, 2011.

CAZAURANG-MARTINEZ, M.; PERAZA-SÁNCHEZ, S.; CRUZ-RAMOS, C. Dissolving-grade pulps from hennequen fiber. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 24, p. 629–638, 1990.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y. Preparation of millimeter-long cellulose i nanofibers with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 86, p. 453–461, 2011.

CHUN, K. S.; HUSSEINSYAH, S.; AZIZI, F. N. Characterization and properties of recycled polypropylene/coconut shell powder composites: Effect of sodium dodecyl sulfate modification. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 52, p. 287-294, 2013.

CORDEIRO, G. S. Potencial eco-sustentável de um compósito reforçado com fibras naturais aplicado a um equipamento multifuncional para suporte e estabilização de câmaras. **Tese de Doutorado**, 2016.

COSTA, M. L.; ALMEIDA, S. F. M. D.; REZENDE, M. C. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 2101–2108, 2001.

CUNHA, J. A. P. et al. Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, SciELO Brasil, v. 16, n. 3, p. 193–201, 2006.

DA SILVA, Kaio Masiel Dema et al. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. *Engevista*, v. 15, n. 1, p. 43-50, 2012.

DE MANUFATURA, C. I. E. A. **Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado**. [S.l.]: [s.n.], 2011.

SCIENCE DIRECT, 2018. Acesso em 05 de Agosto de 2018. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>.

DOS SANTOS, A. M.; SYDENSTRICKER, T. H.; AMICO, S. C. Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia, 2006.

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale.. **Polímeros**, v. 23, p. 277-286, 2013.

ESPERT, A. ; V. ; F. K.; S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites: Part A**, v. 35, p. 1267–1276, 2004.

FÁTIMA, V. M. D.; CONTE, A. Análise termo-mecânico dinâmica em blendas de reator de polipropileno iso e sindiotático. , 2007.

FENGEL, D.; JAKOB, H.; STROBEL, C. Influence of the alkali concentration on the formation of cellulose ii. study by x-ray diffraction and ftir spectroscopy. **Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v. 49, p. 505–511, 1995.

FERNANDES, J. R. E. A. Silanized silica nanoparticles as compatibilizer of sisal fibers/polyethylene composites. **Polímeros, SciELO Brasil**, 2017.

FLORENTINO, W. M. E. A. Biocompósitos de poliuretano reforçados com fibras de coco verde. *Cadernos Unifoa*, v. 6, p. 11–16, 2017. ISSN n. 17.

FOLKES, M. Short fibre reinforced thermoplastics. **Research Studies Press Chichester**, 1982.

FURLAN, L. G.; DUARTE, U. L.; MAULER, R. S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. **Química Nova**, v. 35, p. 1499-1501, 2012.

GEHLEN, Larissa Rossi. Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açaí e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado. 2014.

GELFUSO, M. V.; SILVA, P. V. G. D.; THOMAZINI, D. Polypropylene matrix composites reinforced with coconut fibers. **Materials Research**, v. 14, p. 360-365, 2011.

GOPALAN, R. E. A. Diffusion studies on advanced fibre hybrid composites. **Journal of reinforced plastics and composites**, p. 51-61, 1986.

GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical transactions of the royal society of london.**, v. 221, p. 163–198, 1921.

GUERREIRO, A. Resinas e fibras alternativas aumentam o leque de opções de matérias primas. **Plástico Industrial**, v. 2, p. 80–95, 2000.

HAQUE, M. M. E. A. Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. **Bioresource technology**, v. 100, p. 4903-4906, 2009.

HULL, D.; CLYNE, T. W. An introduction to composite materials. **Cambridge university press**, 1996.

HUSSAIN, S. A. E. A. Mechanical properties of green coconut fiber reinforced HDPE polymer composite.. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 3, p. 7942-7952, 2011.

ISAYEV, A. **Injection and compression molding fundamentals**. [S.l.]: [s.n.], 2012.

ISHIZAKI, M. H. E. A. 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 Tecnologiaa, SciELO Brasil**, v. 16, 2006. ISSN n. 3.

ISHIZAKI, M. H. E. A. 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, 2006.

JIAO, Y. Supply & demand status of propylene market and its development trends. **Petrochemical Industry Trends**, v. 9, p. 009, 2004.

JR, S. V. C. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: [s.n.], 2002.

JUNIOR, M. G., NOVACK, K. M., BOTARO, V. R., PROTÁSIO, T. P. Caracterização de polpas de bambu modificadas quimicamente visando melhorias em suas interações interfaciais para aplicações em compósitos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 3, n 3, p. 89-102, 2012.

KABEL, M. A. E. A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 94–105, 2007.

KARIAN, H. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded**. [S.l.]. [S.l.]: [s.n.], 2003.

KARTHIKEYAN, A.; BALAMURUGAN, K. Effect of alkali treatment and fiber length on impact behavior of coir fiber reinforced epoxy composites., 2012.

LEÃO, R. M. E. A. Surface treatment of coconut fiber and its application in composite materials for reinforcement of polypropylene. **Journal of Natural Fibers**, v. 12, p. 574-586, 2015.

LEE, D. J. L. & I. S. The hygrothermal degradation on mechanical properties of short-fiber reinforced nylon. **Key engineering materials** , v. 261-263, p. 1427-1432, 2004.

LEE, H.; HAMID, S.; ZAIN, S. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **The Scientific World Journal**, 2014.

LEITE, J. G. et al. Aplicação das técnicas de espectroscopia ftir e de micro espectroscopia confocal raman à preservação do património. 2008.

LIAO, M. T. & K. Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hibrid composites. **Composites Science and Tecnology** , v. 63, p. 375-387, 2003.

LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G. E. A. Comparative study of the characteristics of green and brown coconut fibers for the development of green composites. **BioResources**, v. 13, p. 1637–1660, 2018.

LONG, Y.; SHANKS, R. A. Pp/elastomer/filler hybrids. ii. morphologies and fracture. **Journal of applied polymer science**, v. 62, p. 639–646, 1996.

MAHESWARI, C. U. E. A. Evolução da produção de coco no brasil e o comércio internacional: panorama 2010. **Embrapa Tabuleiros Costeiros-Documentos**, 2011.

MAKISHI, F. Criação de valor compartilhado na cadeia de reciclagem: processamento dos resíduos da comercialização do coco verde. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (scb) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, 2011.

MARTINS, C. R.; DE JESUS JÚNIOR, L. A. **Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio internacional**: Panorama 2014. [S.l.]: Aracaju, Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2014.

MEJÍA OSORIO, J. C.; RODRÍGUEZ BARACALDO, R.; OLAYA FLOREZ, J. J. The influence of alkali treatment on banana fibre's mechanical properties. **Ingeniería e investigación**, v. 32, p. 83-87, 2012.

MENARD, K. P. Dynamic mechanical analysis: a practical introduction., 2008.

MOHANTY, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. **Composite interfaces**, Taylor & Francis, v. 8, n. 5, p. 313–343, 2001.

MOHAMMED, L. E. A. A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, 2015.

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

MONTEIRO, S. N. E. A. Natural lignocellulosic fibers as engineering materials—an overview. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, p. 2963, 2011. ISSN n. 10.

MONTIES, B. Dosage de la lignine insoluble en milieu acide: influence du prétraitement, v. 24, p. 387–392, 1984.

MOTHÉ, C. *et al.* Thermal properties of amphiphilic biodegradable triblock copolymer of l, l-lactide and ethylene glycol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science + Business Media BV, Formerly Kluwer Academic Publishers BV, v. 101, n. 1, p. 229–233, 2009.

MOTEZUKI, J. E. E. A. Influência da nanoargila no envelhecimento higrotérmico de. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2010.

MOURA, Adriana da Silva. Estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de phb (polihidroxibutirato) reforçados com casca de arroz ou fibra de coco. 2014.

MULINARI, D. E. A. Mechanical properties of coconut fibers reinforced polyester composites. **Procedia Engineering**, p. 2074–2079, 2011.

NAM, T. H. E. A. Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly (butylene succinate) biodegradable composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, p. 1648-1656, 2011.

NAZIR, M. S. et al. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from oil palm empty fruit bunches. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2161–2172, 2013.

NIU, P. E. A. Study on mechanical properties and thermal stability of polypropylene/hemp fiber composites.. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, p. 36-44, 2011.

NORDIN, N. I. A. A. E. A. Modification of oil palm mesocarp fiber characteristics using superheated steam treatment. **Molecules**, v. 18, p. 9132–9146, 2013.

OLIVEIRA, M. R. D. Hemicelulose de fibras de curauá (ananas erectifolius): obtenção e caracterização de películas poliméricas. , 2018.

ÖZGENÇ, Ö. et al. Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT raman spectrometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 171, p. 395–400, 2017.

PARDINI, L. C.; NETO, F. L. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: [s.n.], 2006.

PAULA, P. G. D. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. **Campos dos Goytacazes: Universidade Estadual do Norte Fluminense**, 2011.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, p. 957–971, 2015. ISSN n. 7.

PRADO, K. D. S. D.; SPINACÉ, M. A. D. S. Characterization of fibers from pineapple's crown, rice husks and cotton textile residues. **Materials Research**, v. 18, p. 530–537, 2015.

Q. LIN, X. Z. G. D. Effect of hygrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour-filler polypropylene composites. **Journal of applied polymer science**, v. 85, p.2824-2832, 2002.

RAO, Y.; XIANG, B. Determination of total ash and acid-insoluble ash of Chinese herbal medicine prunellae spica by near infrared spectroscopy. *Yakugaku Zasshi*, **The Pharmaceutical Society of Japan**, v. 129, n. 7, p. 881–886, 2009.

RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. [S.l.]: Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2006.

REDDY, J. N. Mechanics of laminated composite plates and shells: theory and analysis., 2004.

RENDEIRO, G. Combustão e gasificação de biomassa sólida. [S.l.]: Ministério de Minas e Energia (MME), 2008.

RETEGI, A. E. A. Effects of hygrothermal ageing on mechanical properties of flax pulps and their polypropylene matrix composites.. **Journal of applied polymer science**, v. 102, p. 3438-3445, 2006.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, SciELO Brasil, v. 10, n. 2, p. e4–e10, 2000.

RILEY, M.; WHITNEY, J. Elastic properties of fiber reinforced composite materials.. **Aiaa Journal**, v. 4, p. 1537–1542, 1966. ISSN n. 9.

ROHAN, T.; TUSHAR, B.; MAHESHA, G. Review of natural fiber composites. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 314, p. 012020, 2018.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, ACS Publications, v. 5, n. 5, p. 1671–1677, 2004.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors affecting fiber properties. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria**, p. 115–134, 2000.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, , p. 612–626, 2005.

SANCHEZ, E.M.S.; CAVANI, C.S.; LEAL, C.V.; SANCHEZ, C.G. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana de açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, v.20, p.194, 2010.

SANTOS, A. M. D.; SYDENSTRICKER, T. H.; AMICO, S. C. Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia, 2006.

SANTOS, B. B. D.; COSTA, M. F. D.; THIRE, R. M. **Coir dust reinforced recycled polypropylene composites**. [S.l.]: [s.n.], 2012.

SANTOS, B. H. D. E. A. Influence of sugarcane bagasse fiber size on biodegradable composites of thermoplastic starch. **Journal of Renewable Materials**, v. 6, p. 176–182, 2018.

SANTOS, I. D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e na contração da madeira e no rendimento e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado., 2008.

SCIENCE DIRECT, S., 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>.

SEPE, R. E. A. Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 210–217, 2018.

SERGIO, P. S. R. . Obtención de Carboximetilcelulosa a partir de la celulosa que se extrae, 1986.

SHEN, C.-H.; SPRINGER, G. S. Moisture absorption and desorption of composite materials. **Journal of composite materials**, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 10, n. 1, p. 2–20, 1976.

SILVA, R. E. A. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. **Química Nova, Directory of Open Access Journals**, v. 32, p. 661–671, 2009.

SILVEIRA, M. S., 2008, Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em salvador. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.

SINGH, N. E. A. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications.. **Composites Part B: Engineering, Elsevier**, v. 115, p. 409–422, 2017.

SONG, J. E. A. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. **Nature**, v. 554, p. 224, 2018. ISSN n. 7691.

SOUSA, T. A.; ROCHA, G. J. D. M.; MULINARI, D. R. Avaliação da resistência ao impacto de compósitos reforçados com fibras naturais.. **Cadernos UniFOA**, v. 7, p. 21–29, 2017. ISSN n. 19.

SPADETTI, C. E. A. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia, Associação Brasileira de Polímeros**, v. 27, 2017.

SPINACÉ, M. A. D. S.; DEPAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova, SciELO Brasil**, v. 28, p. 65–72, 2005.

SPINACE, M. A. E. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres.. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 47–53, 2009.

SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELI, K. K.; DE PAOLI, M. Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3686-3694, 2009.

SUN, J. et al. Physico-chemical and thermal characterization of cellulose from barley

straw. **Polymer Degradation and stability**, Elsevier, v. 88, n. 3, p. 521–531, 2005.

THAKUR, V. K. E. A. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 1072–1092, 2014.

TRINDADE, W. G., PAIVA, J. M. F., LEO, A. L., FROLLINI, E. Ionized-Air-Treated Curaua Fibers as Reinforcement for Phenolic Matrices. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 6, p. 521–528, 008.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of brazil. part ii: Morphology and properties of brazilian coconut fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Elsevier, v. 38, n. 7, p. 1710–1721, 2007.

TONOLI, G. et al. Cellulose micro/nanofibres from eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.

VÄISÄNEN, T.; DAS, O.; TOMPPONEN, L. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 582–596, 2017.

VALADEZ-GONZALEZ, A. E. A. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix. **Composites Part B: Engineering**, v. 30, p. 309–320, 1999.

VENTURA, A. M. F. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais, Sociedade Portuguesa de Materiais**, v. 21, p. 10–19, 2009. ISSN n. 3-4.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? composites science and technology, v. 63, p. 1259–1264, 2003.

WONG, K. J.; YOUSIF, B. F.; LOW, K. O. The effects of alkali treatment on the interfacial adhesion of bamboo fibres.. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, v. 224, p. 139–148, 2010.

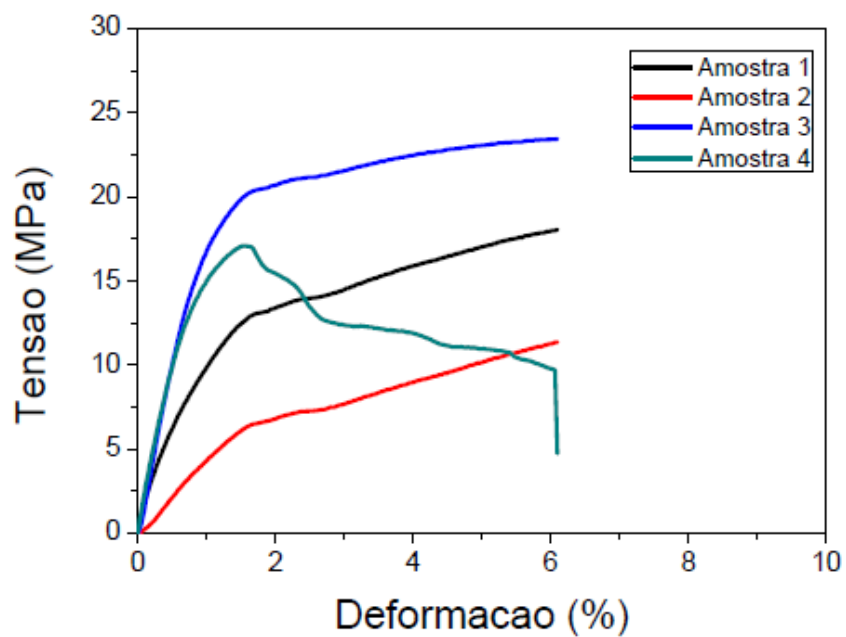
XI, L.; TAPIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforcement composites: a review.. **J. Polym. Environ**, v. 15, p. 25–33, 2007.

YANG, H.-S. E. A. Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes.. **Polymer Testing**, v. 25, p. 668–676.

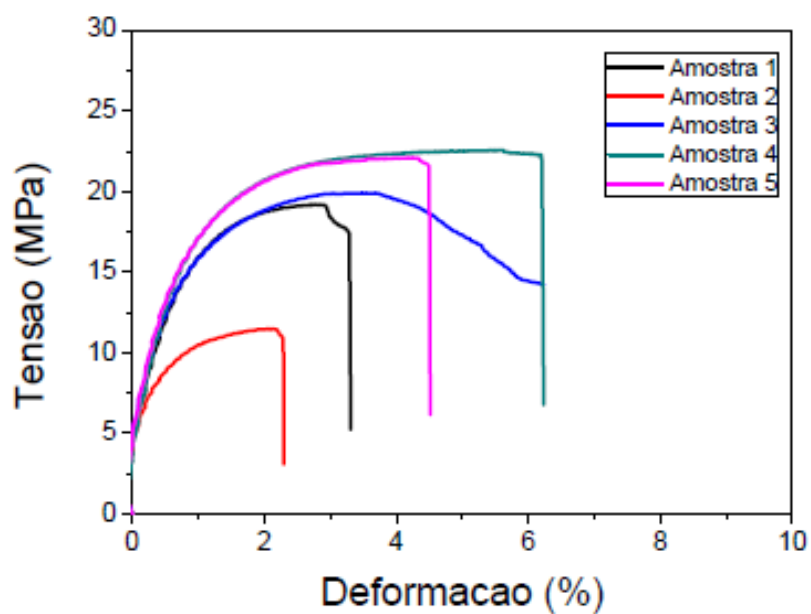
ANEXO

Curvas de Tensão x Deformação dos compósitos de PPpc com FC.

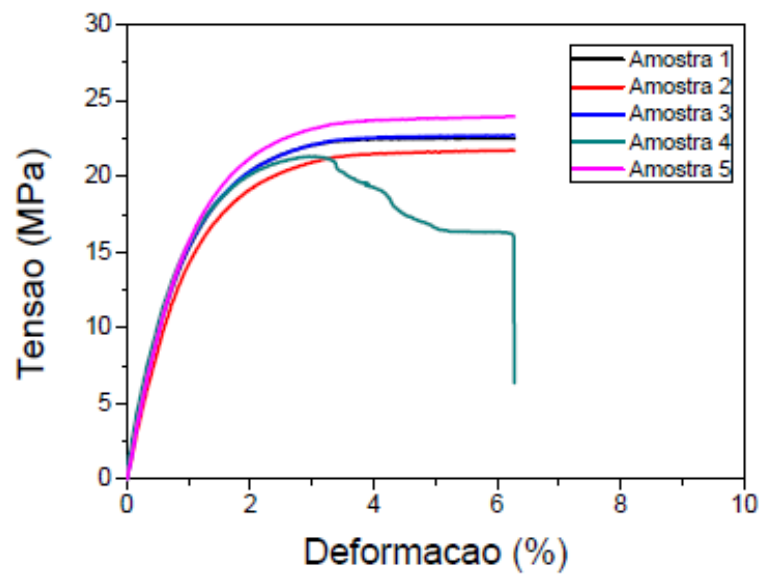
1. Filme de PPpc



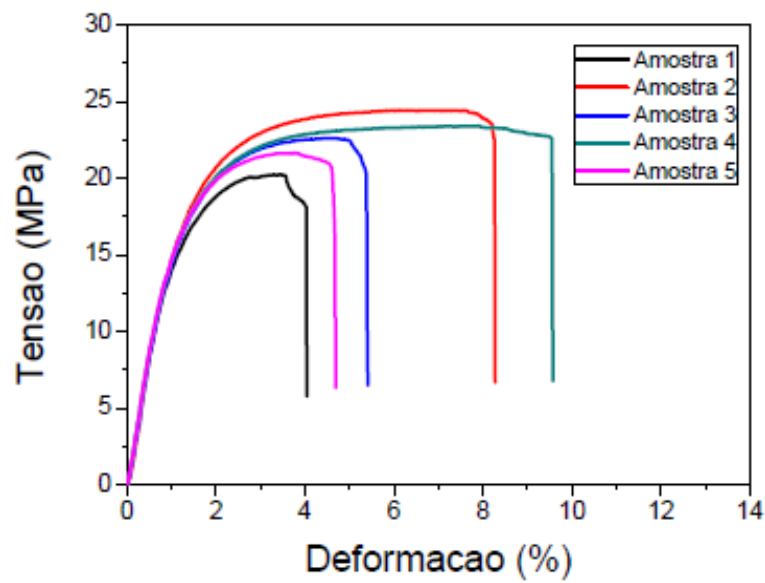
2. Compósito PPpc/7FC_{lu}



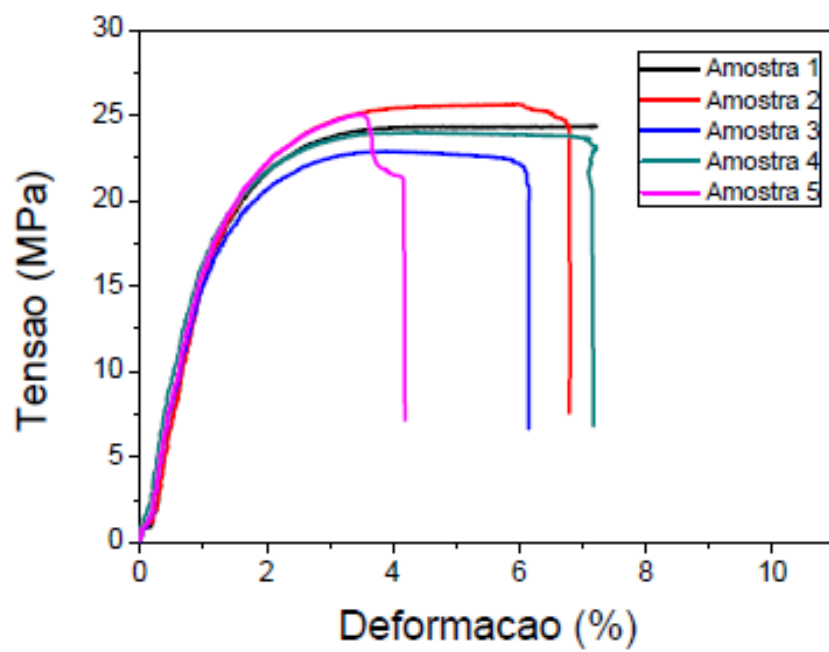
3. PPpc/7FCU_{lu}



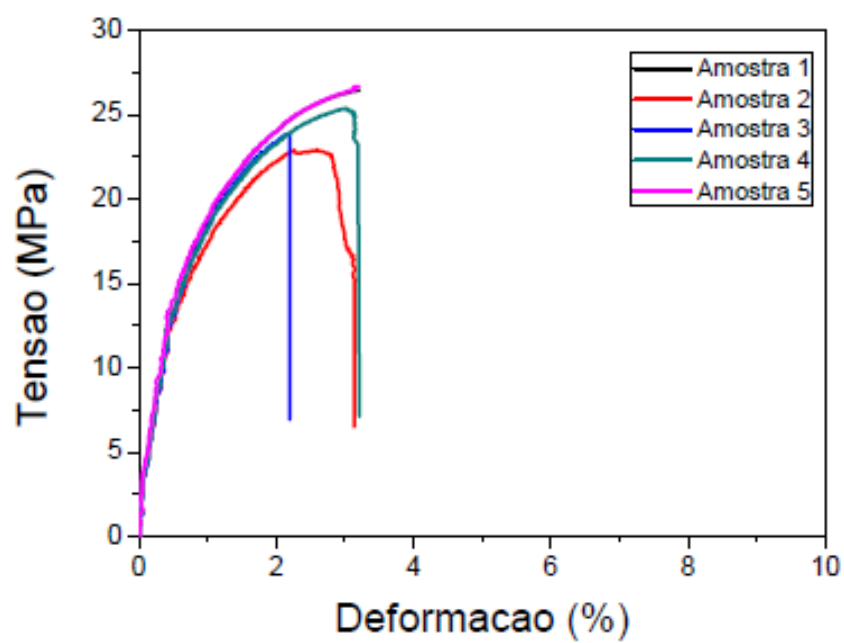
4. PPpc/7FCA_{lu}



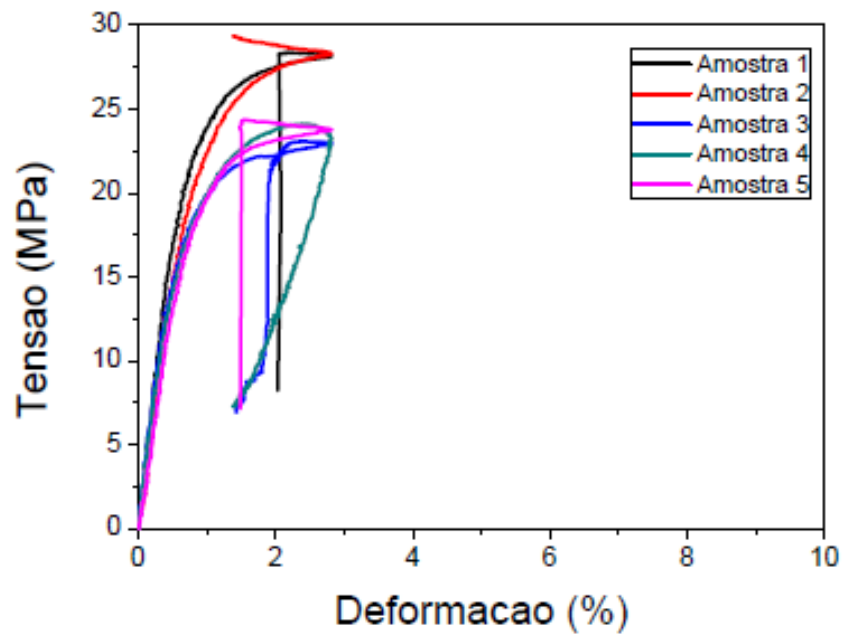
5. PPpc/7FCTA_{lu}-2,5-2h



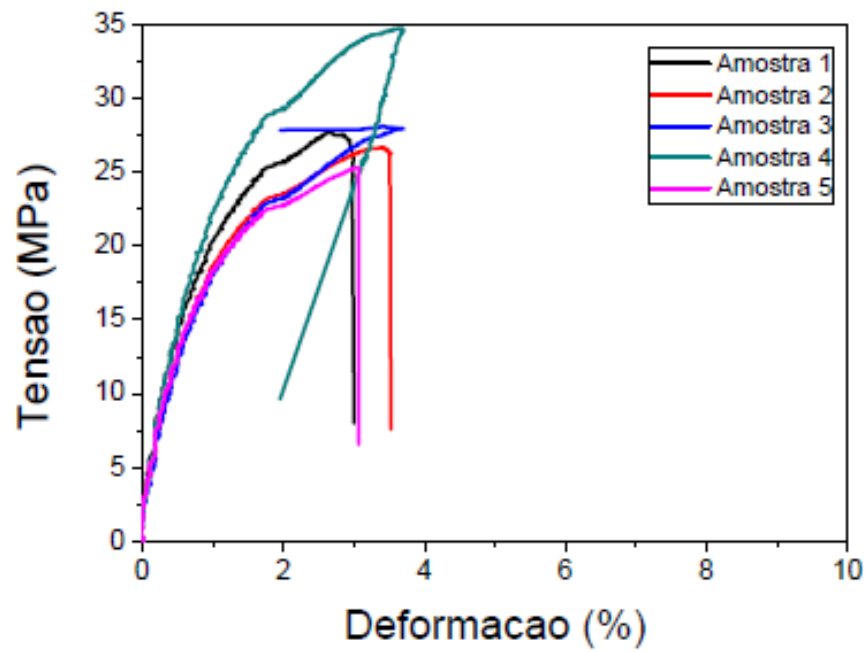
6. PPpc/20FCTA_{lu}-1,5-1h

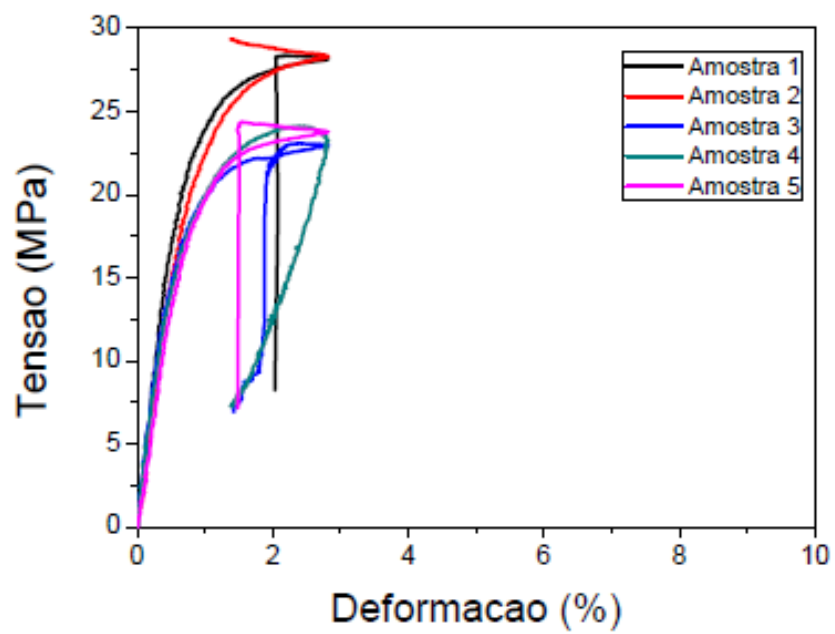


7. PPpc/20FCTA_{lu}-2,5-1h

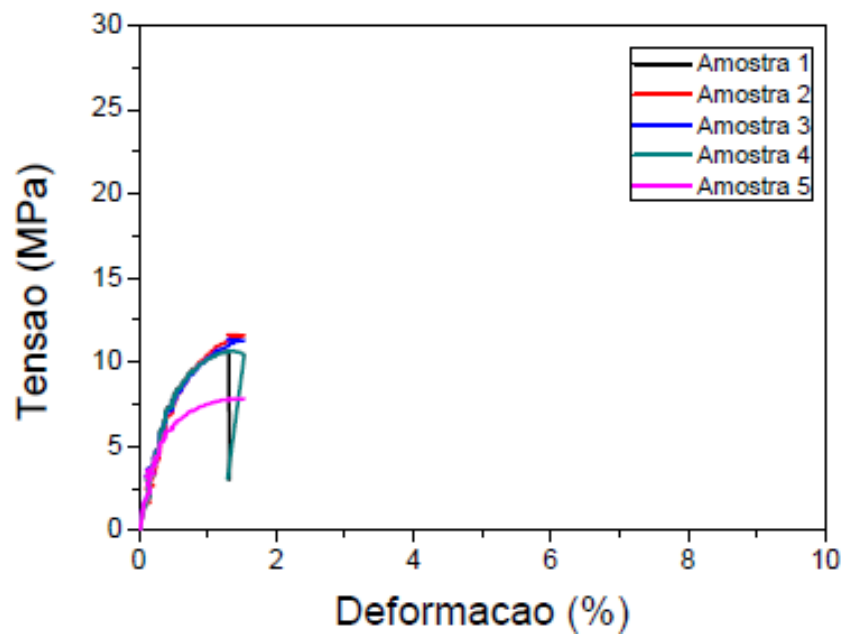


8. PPpc/20FCTA_{lu}-3,5-1h

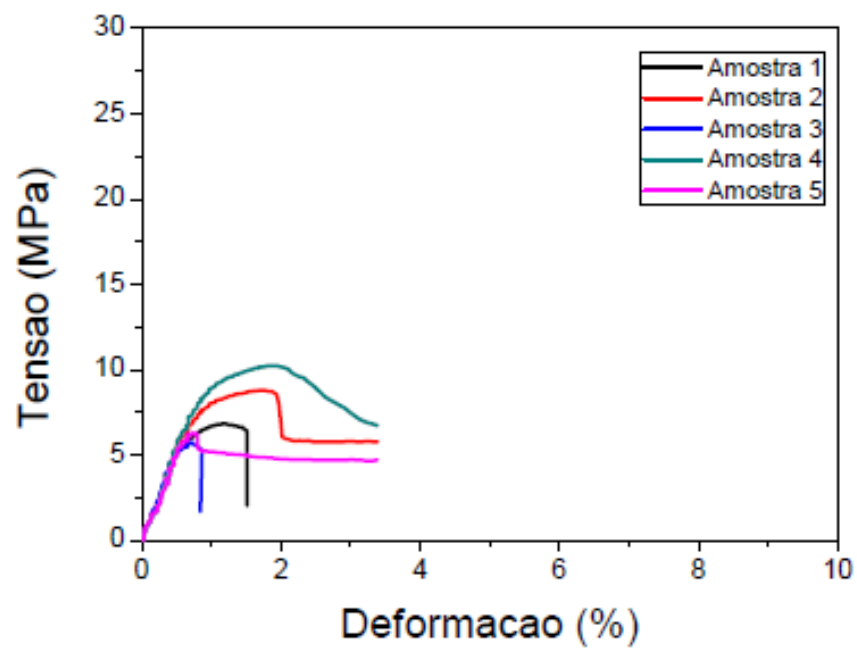


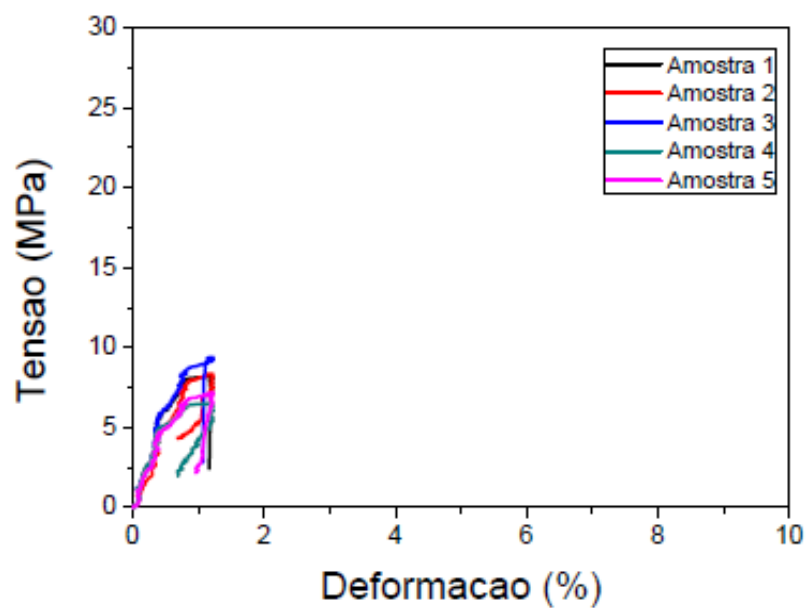
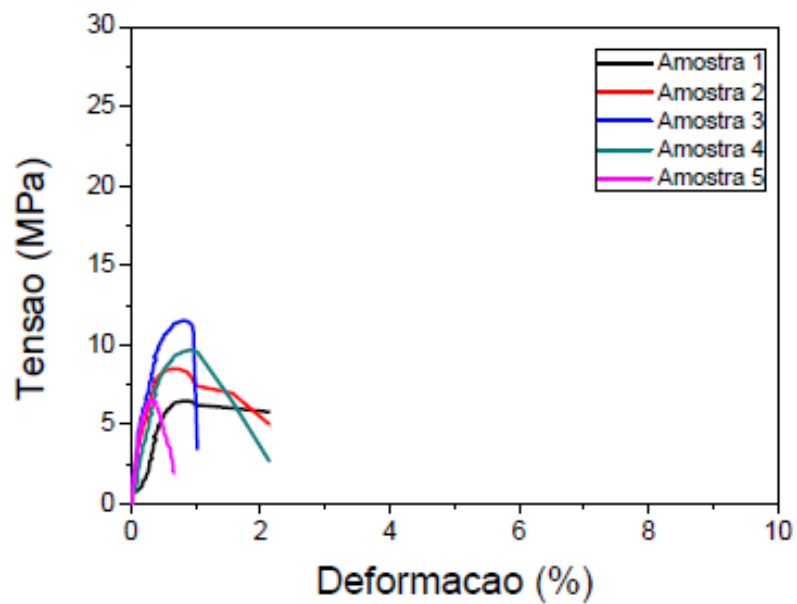
9. PPpc/20FCTA_{lu}-2,5-1h

11. PPpc/7FC_{lb}

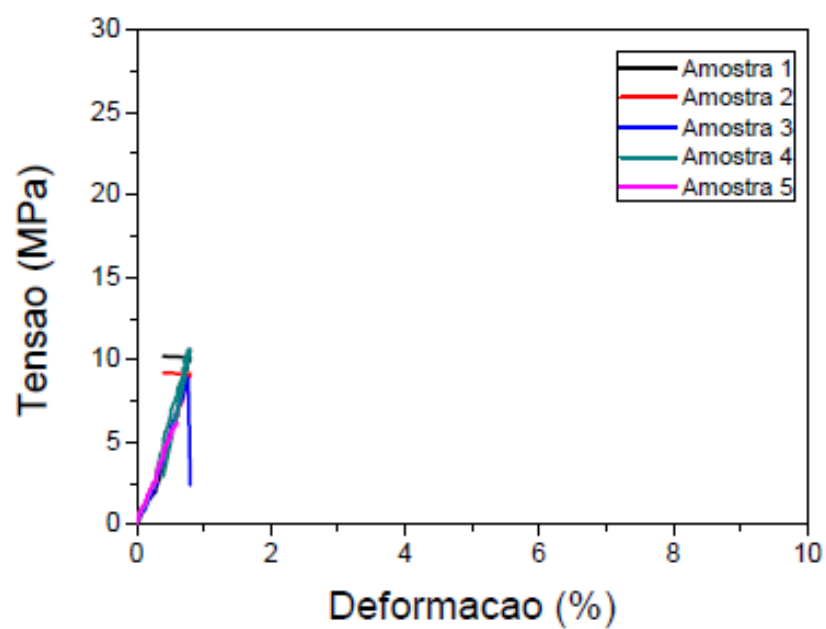


12. PPpc/7FC_{la}



13. PPpc/7FC_{ca}**14. PPpc/1,75FC_{lu}**

15. PPpc/3,5FC_{lu}



16. PPpc/20FC_{lu}

