

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

HELINGTON NEVES DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA
APLICAÇÃO EM DECK**

VOLTA REDONDA

2013

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA
APLICAÇÃO EM DECK**

Dissertação apresentada à Fundação Oswaldo Aranha do Campus Aterrado, Centro Universitário de Volta Redonda, para a obtenção do título de Mestre em Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniella Regina Mulinari.

VOLTA REDONDA

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

O48d Oliveira, Helington Neves de.
Desenvolvimento de deck a partir de compósitos poliméricos. /
Helington Neves de Oliveira. – Volta Redonda: UniFOA, 2013.

52p. : II

Orientador(a): Profª Drª. Daniella Regina Mulinari
Dissertação (mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em
Materiais, 2013.

1. Materiais compósitos - dissertação. 2. Compósitos poliméricos.
3. Fibra da palmeira. 4. PEAD. I. Mulinari, Daniella Regina. II.
Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.118

FOLHA DE APROVAÇÃO

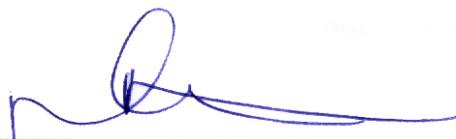
Aluno: Helington Neves de Oliveira

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM DECK

Orientador:

Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari

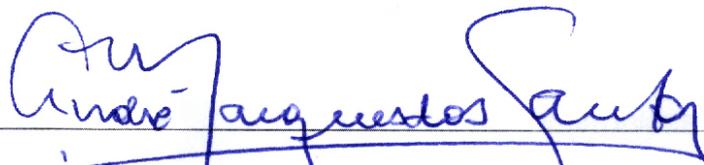
Banca Examinadora



Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari



Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago



Prof. Dr. André Marques dos Santos

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço a Deus por guiar meus passos, me dar força para enfrentar os contratempos da vida;

à minha família, que sempre me apoiou, incentivou e acreditou em mim e nas minhas capacidades;

à minha esposa Ana Paula, pelo companheirismo, carinho, paciência e amor;

à minha orientadora Daniella Regina Mulinari, pela oportunidade, paciência e apoio para a realização deste trabalho;

aos Professores do MEMAT pelo aprendizado nas disciplinas cursadas;

aos técnicos do Laboratório do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, pelo apoio e dedicação nas diversas etapas desse trabalho;

ao INPE, na pessoa de Maria Lucia Brison de Mattos, pela possibilidade de realizar as microscopias eletrônicas de varredura;

à Riopol, pelo fornecimento do polímero.

OLIVEIRA, H. N. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM DECK**. 2013. 60f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2013.

RESUMO

A madeira plástica tem sido muito utilizada para substituir a madeira convencional, devido à ausência de manutenção e ao custo comparável à madeira convencional. Além disso, as placas são resistentes à água, não soltam farpas, não são suscetíveis a cupins e não mofam. A madeira plástica é geralmente feita com 100% de plástico, podendo ser composta também por até 30% de fibras naturais recicladas. O objetivo deste projeto foi desenvolver um deck a partir de compósitos poliméricos reforçados com fibras da palmeira real australiana. O polietileno de alta densidade (PEAD) foi utilizado como matriz termoplástica devido ao baixo custo e sua temperatura de processamento menor que a temperatura de degradação da fibra. Devido à falta de compatibilização química das fibras com a matriz, as fibras foram mercerizadas e foi utilizado PE-g-MAH como agente compatibilizante. As fibras “*in natura*” e mercerizadas foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Após a caracterização as fibras mercerizadas foram misturadas com o PEAD, nas proporções de 5, 10 e 20% (m/m). As misturas foram realizadas em um misturador termocinético e, em seguida, foram injetadas para a confecção de corpos de prova de tração e flexão. Posteriormente, foram avaliadas as propriedades mecânicas dos compósitos. O tratamento químico proporcionou a redução de alguns componentes amorfos das fibras, causando alterações na superfície das mesmas. A adição das fibras tratadas quimicamente à matriz de PEAD proporcionou aumento nos módulos elásticos em tração e em flexão dos compósitos. Foi possível obter materiais mais rígidos e menos deformáveis, com até 20% (m/m) de fibras. No entanto, o uso do agente compatibilizante proporcionou resultado superior aos demais compósitos.

Palavras-chave: Compósitos; PEAD; Fibra da palmeira; Propriedades Mecânicas.

OLIVEIRA, H. N. **DEVELOPMENT OF POLYMERIC COMPOSITES FOR APPLICATION IN DECK**. 2013. 60f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2013.

ABSTRACT

The plastic timber has been used to replace conventional wood because they don't demand maintenance and costs the same price or a little more compared to conventional wood. Furthermore, the boards are water resistant, don't release splinters and aren't susceptible to termites and mold. The plastic timber is generally made with 100% plastic, but may also be composed of up to 30% recycled natural fibers. Therefore, the aim of this project was to develop a deck from polymer composites reinforced with palm fibers. High density polyethylene was used as the thermoplastic matrix, considering its low cost and processing temperature which is below the fiber degradation temperature. Due to lack of chemical compatibility between fiber and matrix, the fibers were mercerized and it was used PE-g-MAH as coupling agent. The untreated and mercerized fibers were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy. After characterization, the mercerized fibers were mixed with HDPE, in ratios of 5, 10, and 20% (w/w). The mixture was performed in a thermokinetic mixer and samples prepared by injection molding. The composites were characterized by tensile and flexural testing. Results showed that the chemical treatments adopted reduced the amount of some amorphous components of the fibers, causing changes in the fibers' surface. The addition of chemically treated fibers in the HDPE matrix increased the elastic modulus in tension and flexion of the. It was possible to obtain a more rigid and less deformable material with up to 20% fiber content. However, the use of the coupling agent showed results superior to other composites.

Keywords: composites; HDPE; Palm fibers; Mechanical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Aplicações de compósitos na indústria civil	14
Figura 2.2. Esquema modificado dos resíduos a partir da fibra da palmeira.....	15
Figura 2.3. Esquema de reações das fibras naturais com hidróxido de sódio.	18
Figura 2.4. Representação da interação entre as fibras de celulose e o PE-g-MAH.	19
Figura 2.5. Gráfico de tensão X deformação e representação do alongamento do CP	21
Figura 2.6. Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos	22
Figura 3.1. (a) Imersão das fibras em solução de NaOH e (b) Lavagem com água destilada.....	25
Figura 3.2. Fluxograma empregada na metodologia deste trabalho.	28
Figura 3.3. Homogeneizador (a) e detalhe da cápsula de mistura (b).....	29
Figura 3.4. Moinho granulador (a); compósito moído(b).	29
Figura 3.5. Máquina Injetora.....	30
Figura 3.6. Máquina de ensaio mecânico EMIC.....	31
Figura 3.7. Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D638.....	31
Figura 3.8. Dispositivo usado para o ensaio de flexão.	32
Figura 3.9 Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D790.....	32
Figura 4.1. MEV das fibras <i>in natura</i>	35
Figura 4.2. MEV das fibras mercerizadas	36
Figura 4.3. Espectroscopia de infravermelho das fibras da palmeira.....	37
Figura 4.4. Difrátogramas de Raios X das fibras da palmeira real australiana.....	38
Figura 4.5. Módulo de elasticidade dos compósitos.....	40
Figura 4.6. Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os compósitos.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais vantagens das fibras naturais quando comparada às fibras de vidro	12
Tabela 3.1 Descrição dos compósitos de PEAD reforçados com diferentes proporções de fibras.....	30
Tabela 3.2 Descrição dos compósitos utilizando agente compatibilizante	33
Tabela 4.1. Principais vibrações na região do FTIR observadas nos materiais lignocelulósicos	37
Tabela 4.2 Índice de cristalinidade das fibras da palmeira real australiana.	39
Tabela 4.3 Valores do limite de resistência à tração.	39
Tabela 4.4 Valores do limite de resistência à flexão	41
Tabela 4.5 Valores do limite de resistência à tração dos compósitos compatibilizados	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1. Os compósitos poliméricos.....	12
2.2. O reforço.....	14
2.3. A matriz	16
2.4. Tratamento e modificação química dos materiais lignocelulósicos	17
2.5. Processamento para obtenção de compósitos.....	19
2.6. Propriedades mecânicas	20
2.7. Comportamento térmico dos compósitos	22
2.7.1. Termogravimetria (TGA)	23
2.8. Morfologia e distribuição das fibras na matriz.....	23
2.9. Estudo de absorção de água nos compósitos.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Materiais.....	25
3.2. Análise da modificação das fibras	26
3.2.1. Difractometria de Raios X (DRX)	26
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	27
3.3. Obtenção dos compósitos	27
3.4. Ensaio Mecânicos dos Materiais Compósitos.....	30
3.4.1. Tração.....	30
3.4.2. Flexão	31
3.5. Influência do uso de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos.....	33
3.6. Testes de absorção de água	33
4. RESULTADOS.....	34
4.1. Análise das fibras modificadas	34
4.1.1. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.1.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	36
4.1.3. Difractometria de Raios X (DRX)	38
4.2. Ensaio mecânicos dos materiais compósitos	39

4.2.1. Resistência à Tração	39
4.2.2. Resistência à Flexão.....	41
4.3. Influência do uso de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos.....	42
5. TESTES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	44
6. CONCLUSÕES.....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
8. ANEXO	52

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o uso de materiais provenientes de fontes renováveis tem sido extensamente estudado, devido às vantagens que os mesmos oferecem quando comparado aos materiais sintéticos (ARRAKHIZ, *et al.*, 2013; NUTHONG *et al.*, 2013; RAMESH *et al.*, 2013). Desse modo, as empresas passaram a investir na busca de novas técnicas e tecnologias para atividades e a considerar também a variável ambiental em suas estratégias de produção.

Dessa tomada de consciência ambiental, a empresa Biosolv têm sido parceira do grupo no qual a pesquisadora Daniella Mulinari tem desenvolvido compósitos, devido ao interesse em inserir fibras naturais em matrizes poliméricas, o que terá impacto do ponto de vista da redução da dependência de materiais provenientes de fontes não renováveis, assim como ambiental e econômico.

Um fator importante que favorece o emprego de fibras naturais como insumo renovável é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e ao reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto (LUZ, 2008). Além disso, os resíduos agroindustriais são gerados em grande quantidade, como por exemplo, a fibra da palmeira real australiana, a qual é um subproduto da indústria do palmito.

A obtenção de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais exige, no entanto, condições específicas quanto ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras (LUZ, 2008). Para que o reforço e a matriz atuem conjuntamente em uma determinada aplicação, o contato interfacial deve ser adequado. Muitos trabalhos indicam a modificação superficial das fibras *in natura* para aumentar a energia superficial, antes de ser incorporada como reforço em matrizes poliméricas visando melhorar à compatibilidade entre fibra e matriz (MULINARI *et al.*, 2010; SHANMUGAM & THIRUCHITRAMBALAM, 2013).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi analisar a viabilidade técnico-científica, aplicabilidade e definir parâmetros para desenvolver compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.

Para a obtenção do material foram utilizados os processos de mistura, utilizando um misturador termocinético e de moldagem por injeção, de acordo com as seguintes etapas de desenvolvimento e caracterização:

1. Obtenção as fibras da palmeira real australiana;
2. Trituração e peneiração das fibras;
3. Modificação das fibras por mercerização;
4. Caracterização das fibras in natura e modificadas: Microscopia Eletrônica de Varredura, Difratomia de Raios X e Espectroscopia de Infravermelho;
5. Obtenção dos corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos (tração e flexão);
6. Avaliação do uso do agente compatibilizante PE-g-MAH na obtenção dos compósitos;
7. Análise das propriedades mecânicas;
8. Estudo da absorção de água;
9. Avaliação dos resultados obtidos;
10. Consolidação do conhecimento adquirido dos dados coletados, por meio de publicação em periódicos indexados e congressos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Os compósitos poliméricos

Compósito pode ser definido como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que constituem, de modo tal que é obtida uma melhor combinação de propriedades (CALLISTER Jr., 2006).

O desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais teve um grande crescimento motivado pelo apelo ambiental. Diante desse cenário sustentável as fibras naturais apresentam uma alternativa viável na substituição, em algumas aplicações, de compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro (MULINARI, 2009). A Tabela 2.1 mostra as principais vantagens das fibras naturais quando comparada à de vidro.

Tabela 2.1. Principais vantagens das fibras naturais quando comparada às fibras de vidro

Propriedades	Fibras Naturais	Fibras de Vidro
Densidade	Baixa	Alta
Reciclabilidade	Sim	Não
Fonte renovável	Sim	Não
Consumo de energia para a produção	Baixo	Alto
Abrasividade aos equipamentos	Não	Sim
Risco á saúde quando inalada	Não	Sim
Descarte ambiental	Biodegradável	Não-biodegradável

Fonte: (MULINARI, 2009).

A indústria da construção civil tem demonstrado interesse e se beneficiado com as boas características dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, os quais têm sido utilizados na substituição de produtos feitos de madeira e têm recebido o nome de madeira plástica (ÇAVDAR, 2013; TOSUN-FELEKOGLU & FELEKOGLU, 2013).

Existe uma série de razões pelas quais a madeira plástica pode ser melhor comparada à madeira, considerando os seguintes aspectos: baixa manutenção, uma vez que não precisa ser pintada ou envernizada; também é um produto ecologicamente correto, uma vez que reutiliza material reciclado de plástico e reduz a necessidade de cortar mais árvores. Além disso, a madeira plástica é incrivelmente forte e resistente, tornando-se adequada para aplicação em um amplo leque de situações (ECOWOOD, 2013; REWOOD, 2013).

As peças feitas de tábuas de madeira de plástico podem ser vistas em ambientes ao ar livre. Isso porque elas resistem ao mofo, à umidade e ao desgaste, e podem ser aproveitadas em pontes, docas, cercas, decks e em outras estruturas de áreas externas (FIGURA 2.1).

Com a demanda crescente por produtos de madeira plástica, as empresas têm lançado esses produtos na construção civil em uma variedade de cores, permitindo que as pessoas escolham tons naturais, além de artificiais. As tábuas de madeira plástica atendem também à demanda em aplicações industriais e locais de lazer (MANUTENÇÃO E SUPRIMENTOS, 2013).

Diversos trabalhos e projetos dentro da área de utilização de fibras naturais como reforço em compósitos têm sido desenvolvidos no Brasil, porém devido à limitada estabilidade térmica das fibras naturais, somente termoplásticos que amolecem em temperaturas abaixo de 200 °C são comumente usados nestes compósitos. A resina e as fibras são escolhidas em função de suas propriedades típicas, requisitos da aplicação, disponibilidade, custo e familiaridade do processador com estas (CLEMONS, 2002).

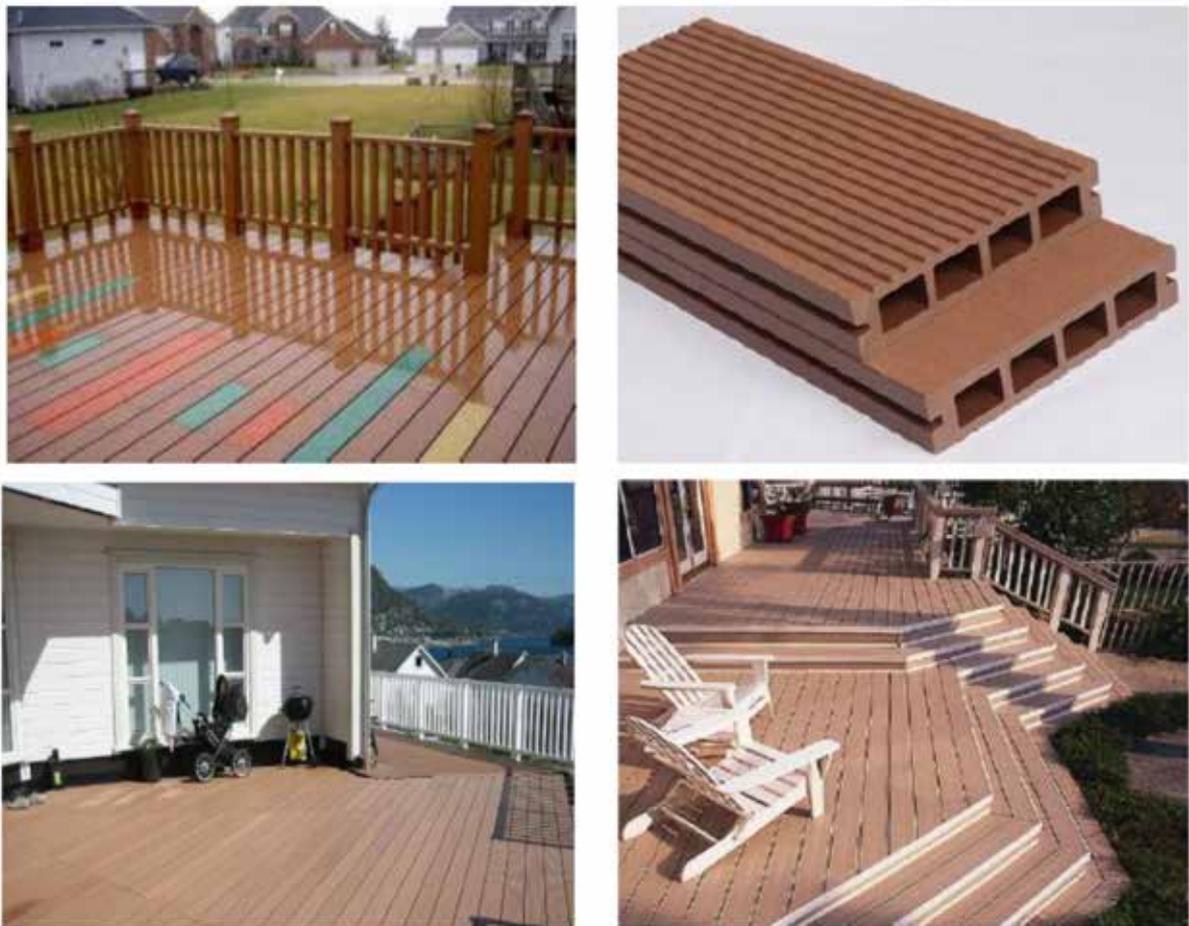


Figura 2.1. Aplicações de compósitos na indústria civil

Fonte: (MANUTENÇÃO E SUPRIMENTOS, 2013).

Uma condição fundamental para obter compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais é a qualidade das fibras utilizadas em termos de pureza e granulometria (MULINARI, 2009).

Nesse sentido, as fibras da palmeira real australiana são materiais que possuem ampla possibilidade de aplicação para o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais e foram elas utilizadas como reforço neste projeto.

2.2. O reforço

O Brasil é responsável por abastecer 95% do mercado externo de palmito. O aumento no consumo de palmito levou a sua extração desordenada e a extinção de espécies nativas de palmeiras como a pupunha e a juçara (UZZO *et al.*, 2002).

Buscando reduzir a extração predatória e a preservação das espécies nativas, iniciou-se o cultivo de espécies não nativas como a palmeira real australiana (*Archontophoenix alexandrae*) (RIBEIRO, 1996).

A *Archontophoenix alexandrae*, vulgarmente conhecida por palmeira real, é uma espécie da família Aracaceae originária da Austrália, região tropical com altitude abaixo de 1100m. O clima ideal para cultivo dessa espécie é o quente e úmido e ela se adapta a vários tipos de solo, como os muitos arenosos ou com alto teor de argila, além de tolerar pH baixo (RIBEIRO, 1996).

O palmito pode ser extraído de várias espécies de palmeiras. A *Archontophoenix alexandrae* produz palmito do tipo nobre com qualidade e sabor superior quando comparada a outras espécies de palmeiras. A colheita do palmito é feita após um período de 4 anos (SIMAS *et al.*, 2010).

A partir do cultivo é gerada uma grande quantidade de resíduos. Para cada palmeira retirada, cerca de 400 g de palmito comercial é extraído e o resíduo gerado, que constitui 80-90% do peso total da palma, constitui-se principalmente de folhas e bainhas das folhas, conforme evidenciado na Figura 2.2 (RIBEIRO, 1996).

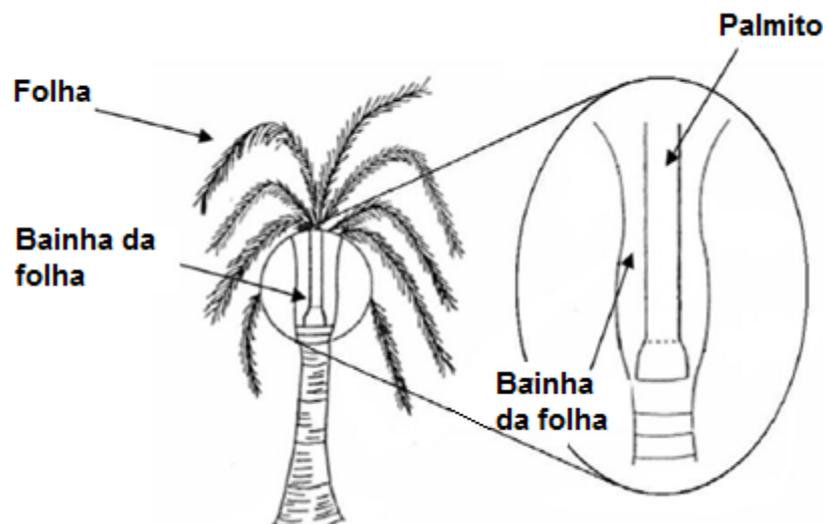


Figura 2.2. Esquema modificado dos resíduos a partir da fibra da palmeira

Fonte: (SIMAS *et al.*, 2010).

Esses resíduos altamente celulósicos estão sendo utilizados como combustíveis de caldeiras, na preparação de fertilizantes ou como material de cobertura do solo (KRIKER *et al.*, 2005; SHINOJA *et al.*, 2011).

Portanto, as fibras provenientes da palmeira real australiana, além de gerarem uma grande quantidade de resíduos, são economicamente viáveis para serem utilizadas como reforço em matrizes poliméricas.

2.3. A matriz

A escolha da matriz polimérica dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, como também do processo de fabricação escolhido e do custo associado (MULINARI, 2009).

Os polímeros mais usados em compósitos poliméricos são os termoplásticos e os termorrígidos. As características mais atrativas oferecidas pelos compósitos termoplásticos são o potencial de produção a baixo custo, boa resistência ao impacto, boa resistência à propagação de microtrincas, fácil controle de qualidade e a possibilidade de reciclagem de matéria prima.

Desta forma, os compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais têm despertado grande interesse, além de contribuir para a despoluição ambiental (KRAIEM *et al.*, 2013; LU & OZA, 2013; YEMELE *et al.*, 2013)

O material escolhido como matriz para este trabalho foi o polietileno de alta densidade (PEAD), devido suas características atrativas, como baixo custo, facilidade de processamento e reciclagem e também por apresentar boa resistência ao impacto. Além disso, esse polímero é um importante termoplástico de engenharia, largamente utilizado em aplicações industriais.

O polietileno de alta densidade tem sido utilizado como matriz para a obtenção de compósitos reforçados com diversas fibras naturais: folha da

palmeira/ PEAD (DEHGHANI *et al.*, 2013), bagaço de cana/ PEAD (MULINARI *et al.*, 2010), algodão/PEAD (MULINARI *et al.*, 2011) e hemp/PEAD (LU & OZA, 2013).

2.4. Tratamento e modificação química dos materiais lignocelulósicos

A interface entre o reforço e a matriz é um dos parâmetros mais importantes na obtenção de materiais compósitos, pois é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho dos compósitos (MULINARI, 2009).

A interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface, e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Estes fatores são interdependentes, pois, se não houver suficiente área de contato entre os componentes será difícil assegurar boa adesividade entre as fases. A molhabilidade de uma superfície pela outra depende por sua vez da energia superficial destas e da área superficial de contato (MULINARI, 2009).

A maior dificuldade no processo de compatibilização entre os componentes do compósito é combinar as diferentes características químicas destes. Em razão das diferentes naturezas das ligações químicas envolvidas e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica, a adesividade na interface torna-se um parâmetro bastante complexo no desenvolvimento de compósitos (MULINARI, 2009).

Desta forma, o tratamento e a modificação química das fibras são conduzidos para melhorar as condições de adesão entre as fibras e a matriz ou ainda alterar as características das fibras. Sabe-se que algumas fibras naturais são materiais lignocelulósicos e que possuem muitos grupos hidroxilas ao longo de suas cadeias, o que confere uma grande hidrofiliabilidade à fibra (MULINARI, 2009). Ao contrário das fibras, muitas das matrizes poliméricas termoplásticas possuem caráter hidrofóbico, como o polietileno de alta densidade (PEAD). E as matrizes hidrofóbicas são

incompatíveis com fibras hidrofílicas, os compósitos obtidos com esses dois materiais costumam apresentar problemas estruturais causados pela incompatibilidade dos mesmos. Deste modo, tem sido aplicado o uso de agentes compatibilizantes e processos de modificação química tanto na fibra quanto na matriz para melhorar as propriedades do compósito final (FERNANDES *et al.*, 2013; TRAN *et al.*, 2013).

Neste trabalho foi proposta a modificação química das fibras de palmeira real australiana com solução de hidróxido de sódio. Esta modificação é conhecida como mercerização (KIM & NETRAVALI, 2010). Esta modificação com solução de hidróxido de sódio irá ativar as hidroxilas da celulose, transformando-as em alcóxidos, conforme o esquema descrito na Figura 2.3, beneficiando este material como reforço em compósitos.



Figura 2.3. Esquema de reações das fibras naturais com hidróxido de sódio.

A mercerização é usualmente realizada com soluções alcalinas diluídas, para que não ocorra a degradação das fibras, pela extração excessiva de polioses e lignina.

Algumas análises das fibras modificadas podem fornecer informações sobre a eficiência da modificação química. A morfologia e a microestrutura do material modificado podem ser avaliadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, nas quais podem ser observados o tamanho e forma das fibras. A análise espectrométrica na região do infravermelho do material modificado pode ser avaliada, devido à incorporação de grupos com uma maior massa molar na estrutura.

Também foi avaliado o uso de agente compatibilizante na preparação dos compósitos. O agente compatibilizante em contato com a superfície do reforço interage fortemente com as fibras através das ligações covalentes ou ligações de hidrogênio causando uma melhor interação entre fibra e matriz. A Figura 2.4 mostra um esquema da interação entre a superfície das fibras de celulose e o PE-g-MAH.

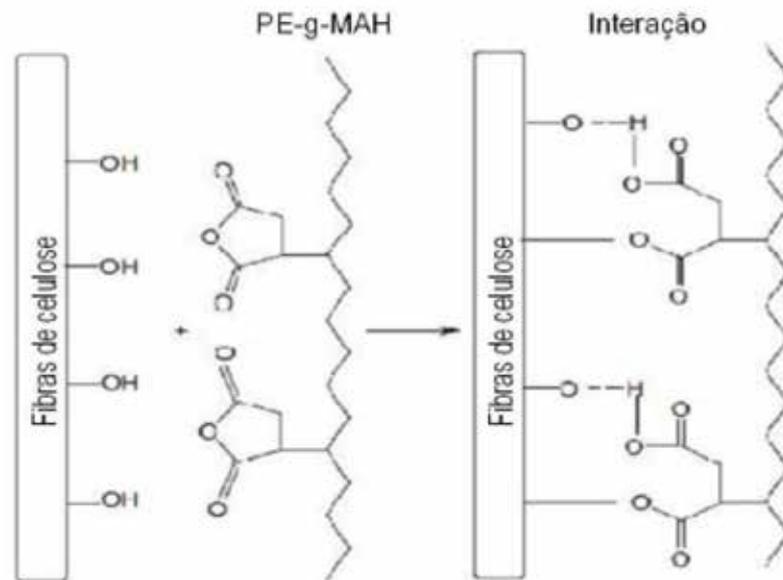


Figura 2.4. Representação da interação entre as fibras de celulose e o PE-g-MAH

Fonte: (MULINARI, 2009).

2.5. Processamento para obtenção de compósitos

Para a obtenção de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é necessária uma ou mais fases de processamento até se atingir o formato final do produto. As duas principais fases para a fabricação desses materiais compósitos são mistura (fibra/matriz) e moldagem (BENINI, 2011).

A etapa de mistura no processamento de compósitos serve para distribuir a fibra de maneira homogênea garantindo a completa dispersão das fibras naturais dentro da matriz.

A obtenção de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais exige condições específicas em relação ao processamento. Um fator importante a ser considerado é que as fibras naturais têm estrutura essencialmente hidrofílica incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, o que poderá ocasionar aglomerados de fibras que prejudicarão as propriedades do compósito. Adicionalmente acima de 160°C e na presença de oxigênio, as fibras podem sofrer termo-oxidação levando ao escurecimento (BENINI, 2011).

Desta forma, as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos podem ser afetadas pelo processamento e pela temperatura na qual ele foi realizado (BENINI, 2011).

No presente trabalho foi utilizado um misturador termocinético (homogeneizador de plásticos), no qual as fibras juntamente com a matriz foram submetidas à alta rotação das palhetas. A massa obtida foi então processada por moldagem por injeção para a obtenção de corpos de prova de tração e flexão.

O misturador termocinético de alta intensidade (sistema batelada) permite uma distribuição homogênea das fibras naturais dentro da matriz. No misturador termocinético a fonte de aquecimento é gerada pela alta rotação das palhetas, fazendo com que o material fique em atrito entre as palhetas e as paredes da cápsula de mistura. Essa técnica é muito efetiva na dispersão das fibras no termoplástico, porém a ação do cisalhamento intenso causa uma diminuição no comprimento das fibras no compósito (MULINARI, 2009).

Este misturador permite obter amostras em menos de 1 minuto, com o mais alto grau de dispersão. A câmara e o rotor possuem revestimento de grande resistência e durabilidade, que facilitam a retirada da amostra e a limpeza. O painel de comando está montado à frente, facilitando as operações e informando o operador sobre o processo de homogeneização. O sistema de segurança bloqueia a operação quando a câmara não está devidamente fechada.

2.6. Propriedades mecânicas

Um dos objetivos de desenvolver pesquisas na área de compósitos é o desenvolvimento de novas tecnologias que possuam boas propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais dependem das propriedades de seus componentes originais, que no caso são: o polímero que é a matriz e a fibra que é o reforço, além de

contar com uma afinidade entre eles para que suas propriedades sejam preservadas e aprimoradas.

Esta afinidade é verificada criteriosamente em laboratórios por meio da realização de ensaios que reproduzem fielmente as possíveis solicitações mecânicas de condição de serviço na qual esse material possa ser submetido. As principais propriedades mecânicas observadas são: Resistência à tração e à flexão. As propriedades elásticas são características importantes da resistência dos materiais.

No ensaio de tração os principais parâmetros mecânicos calculado são observados na curva de tensão X deformação (Figura 2.5), gráfico esse que é criado pela máquina de ensaio durante o mesmo. É possível medir também o alongamento gerado no corpo de prova por meio de um extensômetro acoplado a máquina de ensaio (CALLISTER Jr., 2006).

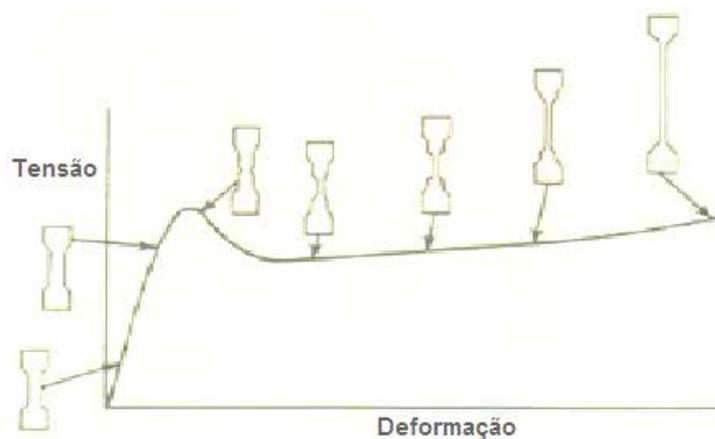


Figura 2.5. Gráfico de tensão X deformação e representação do alongamento do CP

Fonte: (CALLISTER Jr., 2006).

A razão entre a tensão e a deformação é o módulo de elasticidade, dentro do limite elástico, onde o material apresenta uma deformação reversível e proporcional à tensão. Assim, conclui-se que quanto maior o módulo de elasticidade, maior será a resistência à deformação do material ensaiado. Os ensaios de tração são feitos de acordo com o método ASTM

D638 e D3039 (CANEVAROLO, 2004). A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero.

No ensaio de flexão as propriedades mais interessantes a serem observadas são a resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão que é encontrado da mesma forma que no ensaio de tração, calculando-se a razão entre tensão e a deformação dentro do momento elástico do ensaio. No ensaio de flexão a sollicitação mecânica maior será na parte externa do corpo de prova que estará sujeito a dobramento no momento da ruptura. Esse ensaio pode ser realizado com carregamento em um sistema de três pontos (Figura 2.6) e carregamento com sistema de quatro, o segundo possui um tensão aplicada constante CALLISTER Jr., 2006). Os ensaios são descritos nas normas ASTM D790 e D6272 (CANEVAROLO, 2004).

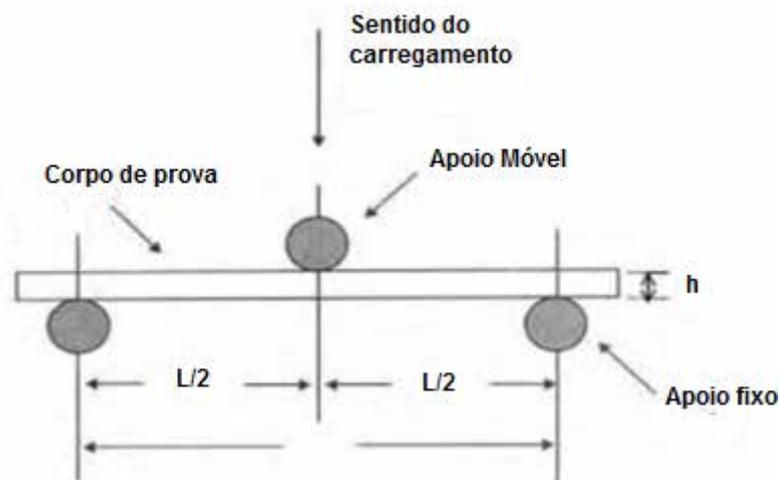


Figura 2.6. Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos

Fonte: (CANEVAROLO, 2004).

2.7. Comportamento térmico dos compósitos

A caracterização térmica em compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois a

quantidade de reforço na matriz poderá influenciar diretamente sobre as propriedades finais do compósito (MULINARI, 2009).

As fibras naturais são submetidas a intensos aquecimentos durante o processamento de compósitos. Desta forma, o emprego de análises térmicas é necessário para determinar a influência da adição de fibras sobre a estabilidade dos compósitos e também avaliar processos de degradação durante o processamento do compósito.

Para que uma análise térmica seja considerada analítica, três critérios devem ser satisfeitos, como: a) uma propriedade física deve ser medida; b) esta medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura (CANEVAROLO, 2004).

2.7.1. Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma técnica que permite conhecer a temperatura em que os compósitos e os materiais modificados quimicamente começam a degradar. Nesta técnica a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, de forma a estabelecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começa a se decompor e acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (CANEVAROLO, 2004).

2.8. Morfologia e distribuição das fibras na matriz

A distribuição e o comprimento de fibras na matriz é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois o comprimento das fibras pode alterar

significativamente o desempenho mecânico, bem como outras propriedades do compósito. Nos compósitos com fibras descontínuas o carregamento na fibra é função de seu comprimento, sendo que seus extremos são pontos concentradores de tensão, que induzem tensões cisalhantes na interface. Além disso, alguns dos possíveis danos nos compósitos estão associados à falha da ligação entre fibra e matriz e quebra da fibra. Então para avaliar esses parâmetros a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a mais adequada (LUZ, 2008).

2.9. Estudo de absorção de água nos compósitos

A resistência à água em polímeros é avaliada pela absorção de umidade, resultando no aumento das dimensões da peça, o que prejudica sua aplicação em trabalhos de precisão. Além disso, a variação do teor de umidade pode provocar uma rede de microfaturas na superfície dos compósitos, e altera suas propriedades elétricas e mecânicas. A absorção é mais fácil quando a molécula do polímero apresenta grupamentos capazes de formar ligações de hidrogênio. Por exemplo, peças de nylon, de celulose, ou de madeira podem absorver umidade, mudando de dimensões. Por outro lado, a absorção de água pode aumentar muito o peso do material polimérico (MULINARI, 2009).

No caso de polímeros reforçados com fibras naturais, a natureza hidrofílica destas fibras aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado com o polímero, isoladamente. Considerando que estes materiais propostos neste trabalho foram expostos à umidade quando aplicados, foi necessário avaliar este parâmetro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para o cumprimento dos objetivos propostos neste trabalho foi otimizada e realizada para avaliar a viabilidade técnico-científica da proposta.

3.1. Materiais

Para a confecção do compósito foram utilizadas fibras provenientes da palmeira real australiana e polietileno de alta densidade. A fibra da palmeira real australiana utilizada no projeto foi gentilmente fornecida pela Biosolvit, localizada em Barra Mansa – RJ. Primeiramente as fibras foram cortadas, secas em estufa a 60 °C até peso constante, em seguida foram trituradas e peneiradas em uma peneira de 10, 20 e 40 mesh. O procedimento realizado para o tratamento da fibra foi a imersão das fibras em uma solução de NaOH à 10% m/v durante 1 hora e em temperatura ambiente, após esse tempo, as fibras foram lavadas exaustivamente com água destilada até atingir o pH da água destilada e secas em estufa a 80 °C (Figura 3.1).

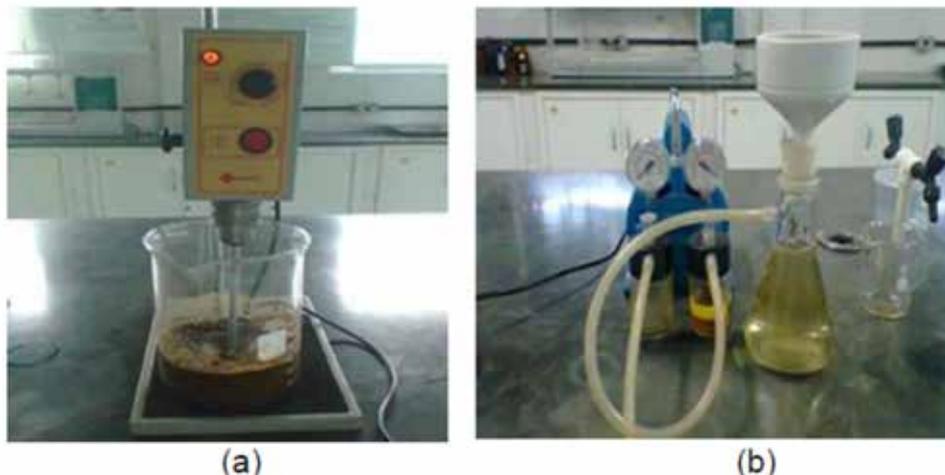


Figura 3.1. (a) Imersão das fibras em solução de NaOH e (b) Lavagem com água destilada.

3.2. Análise da modificação das fibras

As fibras provenientes da palmeira real australiana *in natura* e modificadas foram caracterizadas pelas técnicas de Difratomia de Raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de infravermelho (FTIR).

3.2.1. Difratomia de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das fibras da palmeira real australiana *in natura* e modificadas foram obtidos para determinar o tipo de estrutura física, ou seja, os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, permitindo identificá-lo mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas, determinando se o material é amorfo ou cristalino.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XDR-6000, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 ($2\theta/5\text{s}$) para valores de 2θ entre 10 e 70°.

Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade das fibras por meio da Equação (3.1) definida pelo método empírico de Segal *et al.* (1959), que fornece um valor aproximado:

$$I_c = \frac{I_{(0\ 0\ 2)} - I_{(a)\text{m}}}{I_{(0\ 0\ 2)}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

na qual:

I_c [®] Índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{(002)}$ [®] Pico de intensidade de difração que representa o material cristalino perto de $2\theta = 22^\circ$;

$I_{(am)}^{\circledast}$ Pico de intensidade da difração que representa o material amorfo perto de $2\theta = 16^\circ$.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM5310, disponível no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE em São José dos Campos, operando de 15 a 20 kV, usando elétrons secundários, a fim de obter informações quanto à morfologia das fibras. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Com o propósito de avaliar a modificação realizada nas fibras e identificar as vibrações e estiramentos das ligações efetivas dos materiais foi realizada uma análise de espectroscopia de infravermelho. Uma mistura de KBr (300 mg) e cerca de 1,5 mg de amostra foi macerada em gral e pistilo de ágata. As pastilhas foram obtidas no pastilhador utilizando uma pressão de 10 kgf.cm^{-2} sob vácuo durante 5 min, em seguida foi efetuada a varredura numa faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com 64 scans. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Spectrun modelo GX Perkin Elmer, disponível no Departamento de Biotecnologia da Escola de Engenharia de Lorena/USP.

3.3. **Obtenção dos compósitos**

Os compósitos (5-20% em massa de reforço) foram obtidos em um homogeneizador para plásticos (Dryser). O processo completo de obtenção dos compósitos foi feito conforme mostrado no fluxograma da Figura 3.2.

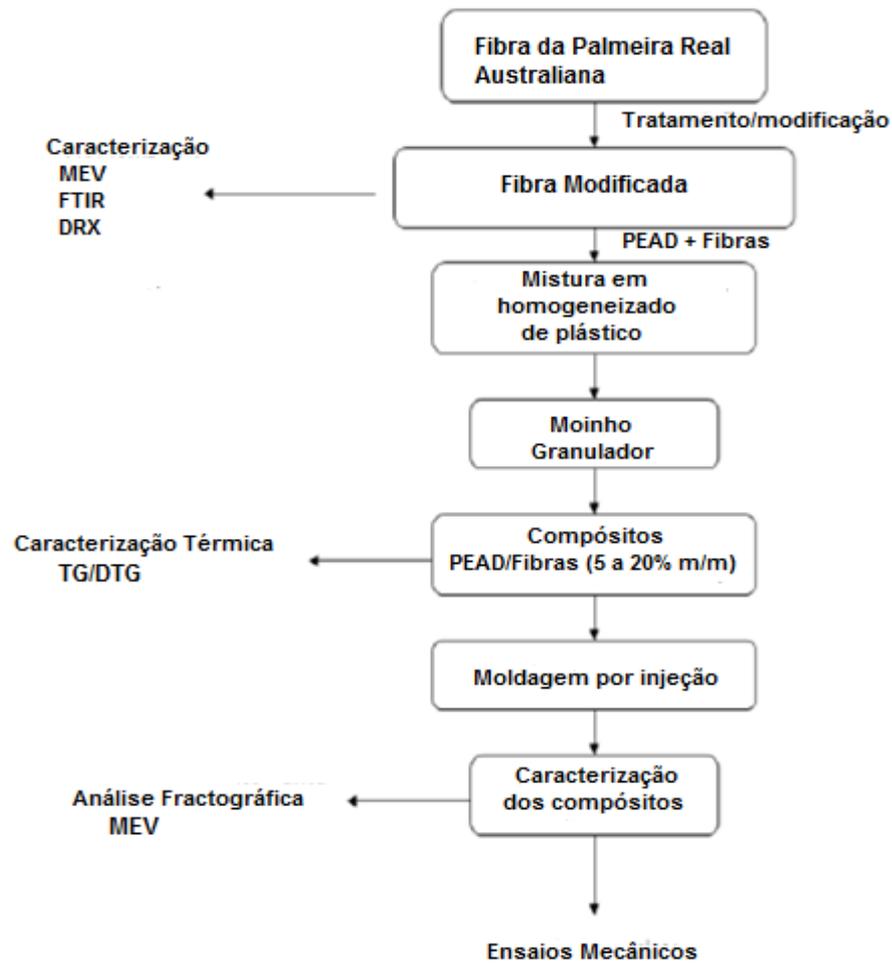


Figura 3.2. Fluxograma empregada na metodologia deste trabalho.

Inicialmente o reforço e a matriz foram secos em estufas a 50 °C por cerca de 2 h. Após mistura entre reforço e matriz no homogeneizador “Dryser” (Figura 3.3), o material foi moído em moinho granulador (Figura 3.4) e novamente seco em estufa a 50 °C por 2 h.



Figura 3.3. Homogeneizador (a) e detalhe da cápsula de mistura (b).



Figura 3.4. Moinho granulador (a); compósito moído(b).

Os compósitos moídos previamente secos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânicos, utilizando uma Injetora Jasot 300/130 (Figura 3.5), disponível na Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA). A programação da injetora está descrita no Anexo 1.



Figura 3.5. Máquina Injetora

Os compósitos foram obtidos com diferentes proporções de fibras como relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Descrição dos compósitos de PEAD reforçados com diferentes proporções de fibras

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PEAD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)
CP5%	Fibra <i>in natura</i>	95	5
CP10%	Fibra <i>in natura</i>	90	10
CP20%	Fibra <i>in natura</i>	80	20
CPT5%	Fibra tratada	95	5
CPT10%	Fibra tratada	90	10
CPT20%	Fibra tratada	80	20

CP (compósitos reforçados com fibras da palmeira *in natura*); CPT (compósitos reforçados com fibras da palmeira tratadas).

3.4. Ensaio Mecânico dos Materiais Compósitos

3.4.1. Tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânico do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, em um equipamento da marca EMIC (Figura 3.6), com célula de carga de 50 kN.



Figura 3.6. Máquina de ensaio mecânico EMIC.

Para cada compósito avaliado, foram ensaiados cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 – 03. O formato e as dimensões em milímetros dos corpos de prova utilizados estão indicados na Figura 3.7.

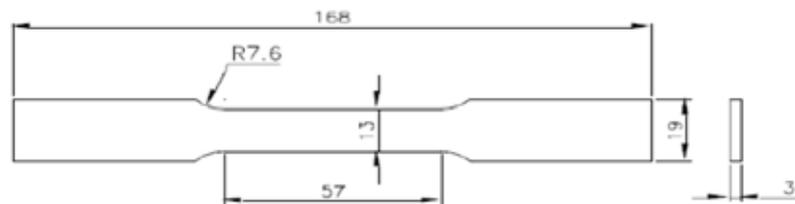


Figura 3.7. Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D638.

3.4.2. Flexão

Nos ensaios de flexão foi utilizado também um equipamento da marca EMIC (Figura 3.8), disponível no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA.



Figura 3.8. Dispositivo usado para o ensaio de flexão.

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões em milímetros de acordo com a norma ASTM D 790 – 03 conforme evidenciado na Figura 3.9.

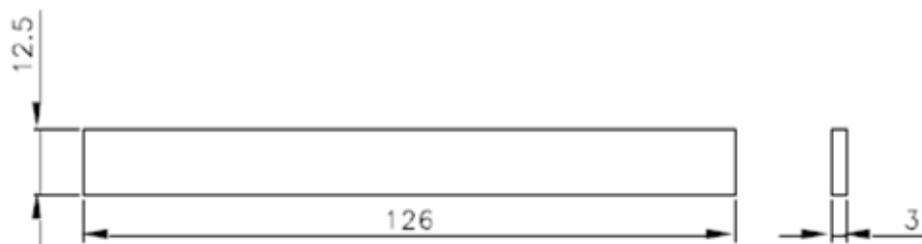


Figura 3.9 Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D790.

Foram utilizadas a razão L/d (onde L = distância entre apoios) igual a 16, velocidade de ensaio de 1,4 mm/min, com célula de carga de 5 kN. Para o cálculo da tensão de flexão (MPa) foi utilizada a Equação (2):

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2)$$

Sendo P a carga em Newton, L a distância entre os apoios, b a largura do corpo de prova e d é a espessura do corpo de provas em milímetros. As propriedades mecânicas de resistência à flexão e o módulo elástico foram avaliadas.

3.5. Influência do uso de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos

Neste trabalho também foi avaliado o uso do polietileno graftizado com anidrido maléico (PE-g-MAH) como agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos. Foram preparados compósitos reforçados com 5% (m/m) em misturador termocinético e injetados nas dimensões dos corpos de prova de impacto, conforme a Tabela 3.2 a fim de comparar com os compósitos reforçados com fibras da palmeira modificadas por mercerização.

Tabela 3.2 Descrição dos compósitos utilizando agente compatibilizante

Amostra	Quantidade de PEAD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)	Quantidade de PE-g-MAH (% m/m)
CP5%	95	5	--
CPC5%	90	5	5

CPT (compósitos reforçados com fibras da palmeira tratadas) e CPC (compósitos reforçados com fibras e agente compatibilizante)

3.6. Testes de absorção de água

O estudo de absorção de água foi realizado nos compósitos PEAD reforçados com 5% (m/m) usando a norma ASTM D 570, a fim de avaliar a influência do uso do agente compatibilizante. Os corpos de prova foram medidos, pesados e imersos em água destilada, à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retirados da água, pesados em uma balança de precisão ($\pm 0,1$ mg) e novamente colocados no banho. Este procedimento foi repetido durante 180 dias. Ao final do ensaio foi obtida a curva de absorção de água (%) *versus* tempo de imersão.

4. RESULTADOS

4.1. Análise das fibras modificadas

A modificação química das fibras da palmeira real australiana foi realizada a fim de diminuir a hidrofobicidade das fibras para melhorar a adesão entre fibra/matriz. Então, para avaliar o efeito da mercerização foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia de infravermelho (FTIR).

4.1.1. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das fibras da palmeira real australiana *in natura* evidenciam fragmentos achatados e cilíndricos dispostos de forma ordenada, os quais apresentam uma superfície lisa e homogênea (Figura 4.1) devido à presença dos extrativos, assemelhando-se a uma cera, que ainda estão presentes nas fibras, além dos constituintes amorfos como a lignina e a hemicelulose.

Após o tratamento observou-se o aparecimento da superfície rugosa, devido à modificação com NaOH que promoveu uma desagregação das fibras em microfibrilas, que visualmente torna as fibrilas mais expostas promovendo o processo de fibrilação (Figura 4.2).

Na micrografia da Figura 4.2 (d) foi possível observar a presença de “*pits*”, que são pequenos orifícios distribuídos ao longo das fibras naturais. A presença dos “*pits*” ajuda na ancoragem mecânica da fibra com a matriz polimérica. Estão presentes na maioria das fibras naturais, porém, permanecem cobertos pela camada superficial das fibras que foi retirada com o tratamento de mercerização (BENINI, 2011). As fibras tratadas (Figura 4.2 (c)) apresentaram a superfície de fibras mais internas, com a presença de vasos de xilemas, que tornam a fibra mais rugosa. Desta forma, as micrografias da Figura 4.2 mostra a presença de orifícios na superfície rugosa da fibra indicando que poderá ocorrer um aumento da área

superficial efetiva para o contato com a matriz polimérica evidenciando que o tratamento realizado na superfície das mesmas foi eficaz.

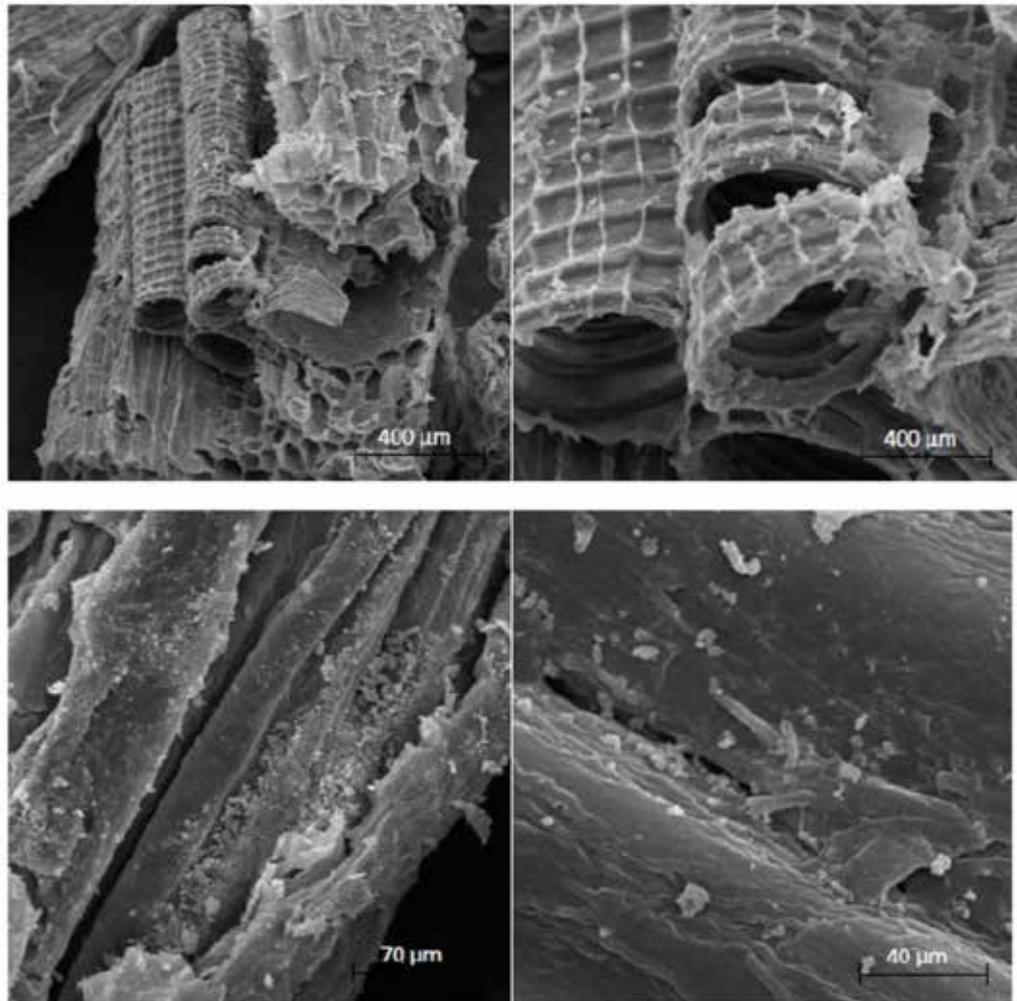


Figura 4.1. MEV das fibras *in natura*

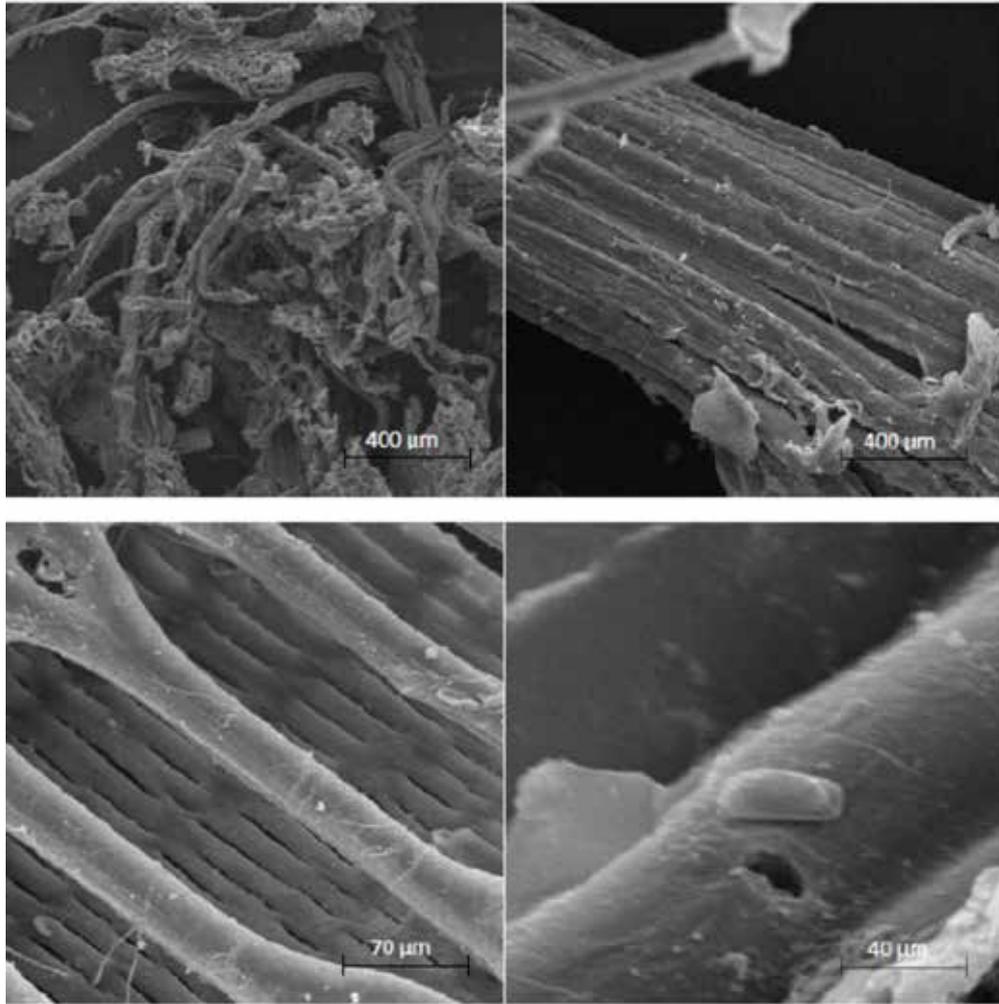


Figura 4.2. MEV das fibras mercerizadas

4.1.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho também revelou que o tratamento realizado na superfície das fibras da palmeira real australiana foi eficaz, indicando uma redução da hidrofiliabilidade da fibra.

Analisando-se a Figura 4.3 evidenciou-se que o tratamento causou uma diminuição das absorções na região de 3300 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação O-H presente nos polissacarídeos. Com a redução dos grupamentos hidroxila as fibras sofrem uma diminuição no teor de absorção de água e conseqüentemente em sua natureza polar, conferindo maior adesão à matriz polimérica apolar.

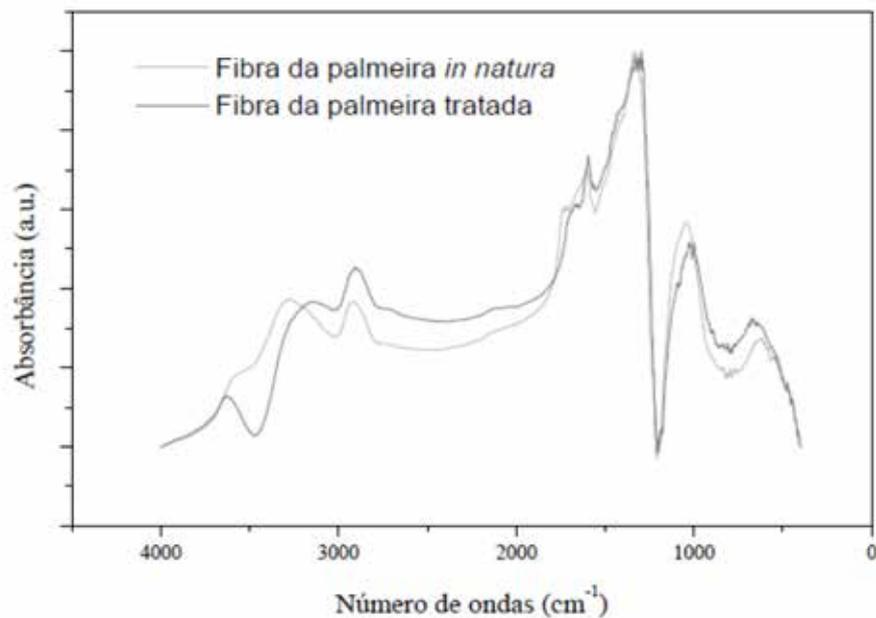


Figura 4.3. Espectroscopia de infravermelho das fibras da palmeira.

As principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos materiais lignocelulósicos, em geral, são resumidas na Tabela 4.1, em concordância com a literatura (COLOM *et al.*, 2003; TROEDEC *et al.*, 2008).

Tabela 4.1. Principais vibrações na região do FTIR observadas nos materiais lignocelulósicos

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibrações	Fonte
3300	Grupos O-H	Polissacarídeos
2885	C-H estiramento simétrico	Polissacarídeos
1607 - 1510	C-C anéis aromáticos	Lignina
1166 - 1157	C-O alcoóis primário	Celulose
1110	O-H	Hemicelulose

Análises comparativas dos espectros de FTIR das fibras também revelaram características importantes, quanto à modificação, tais como: aumento das absorções na região de 2885 cm⁻¹, referente ao estiramento simétrico da ligação C-H presente em polissacarídeos; e diminuição da absorção na região de 1732 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C=O presentes em xilanas, atribuídos à remoção de lignina e de hemicelulose.

4.1.3. Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das fibras da palmeira real australiana apresentaram um comportamento semelhante e mostraram características de materiais semicristalinos, com picos intensos e bem definidos, os quais correspondem aos planos cristalográficos (101) e (002), como evidenciado na Figura 4.4. O pico em $2\theta = 16^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (101) e os picos em $2\theta = 22^\circ$ correspondem ao plano (002), respectivamente (GUIMARÃES et al., 2010).

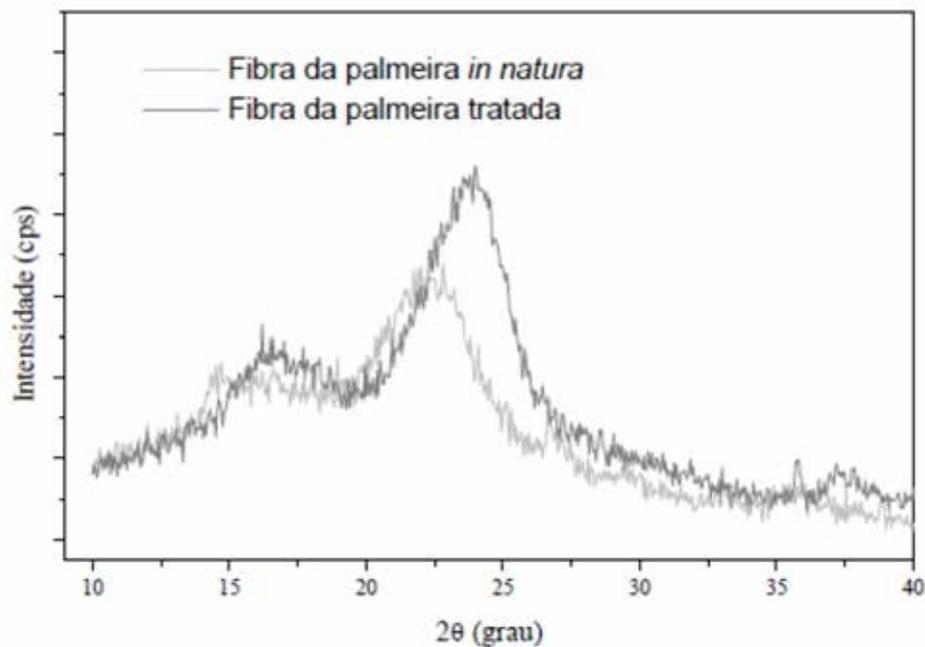


Figura 4.4. Difratogramas de Raios X das fibras da palmeira real australiana.

Analisando a Figura 4.4 observou-se que as intensidades dos picos das fibras *in natura* e tratadas são semelhantes. No entanto, empregando-se o método de Segal *et al.*, (1959) foi observada uma diferença no índice de cristalinidade das fibras (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 Índice de cristalinidade das fibras da palmeira real australiana.

Material	I_(am)	I₍₀₀₂₎	I_c(%)
Fibra in natura	526	870	39,5
Fibra tratada	581	1092	46,8

O índice de cristalinidade das fibras aumentou após a modificação, causando um aumento de 20%, respectivamente. Desta forma, pode-se afirmar que o tratamento proporcionou maior desfibrilação, a qual poderá causar uma melhor interação entre fibra/matriz na preparação de um compósito. Este fato ocorreu, pois após a remoção do material amorfo houve um melhor empacotamento das microfibrilas de celulose, aumentando o teor de cristalinidade da amostra, o que se reflete no aumento de intensidade e estreitamento dos picos 101 e 002.

4.2. Ensaio mecânicos dos materiais compósitos

4.2.1. Resistência à Tração

A Tabela 4.3 evidencia os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamento e módulo, obtidos dos ensaios mecânicos das misturas preparadas com diferentes quantidades de reforço. Os efeitos tanto do tipo de fibra quanto da quantidade de reforço foram comparados aos valores do PEAD puro.

Tabela 4.3 Valores do limite de resistência à tração.

Amostras	Propriedades		
	Alongamento no limite de resistência à tração (%)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD	8,9 ± 0,8	15,7 ± 1,1	732,45 ± 90,6
CP5%	8,1 ± 0,6	15,8 ± 1,7	733,7 ± 65,2
CP10%	7,4 ± 0,3	18,6 ± 0,8	862,2 ± 27,5
CP20%	6,5 ± 0,6	19,9 ± 0,3	928,4 ± 44,9
CPT5%	7,4 ± 0,2	18,2 ± 0,7	942,5 ± 98,6
CPT10%	6,5 ± 0,2	23,5 ± 0,1	979,0 ± 37,8
CPT20%	5,7 ± 0,3	25,8 ± 0,4	1229,3 ± 34,7

Analisando-se os dados da Tabela 4.3 observa-se que a resistência à tração dos compósitos de PEAD reforçados com fibras da palmeira

modificadas por mercerização aumentou, quando comparada ao PEAD puro e aos demais compósitos. No entanto, observou-se que ao inserir fibras como reforço na matriz de PEAD houve um aumento na resistência quando comparado à matriz pura.

Além disso, a rigidez dos compósitos aumentou ao se inserir maior teor de fibras. Essa diferença da rigidez nos compósitos pode ser explicada pela modificação química realizada nas fibras, fazendo com que houvesse melhor interação entre a fibra e a matriz.

A Figura 4.5 mostra os módulos de elasticidade obtidos nos compósitos reforçados com fibras *in natura* e modificadas e com diferentes quantidades de fibras inseridas na matriz.

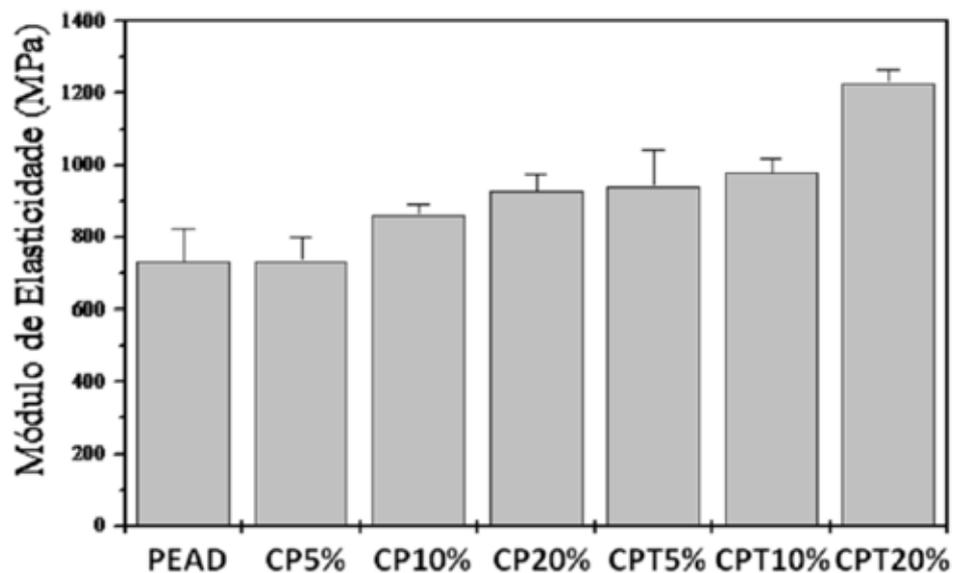


Figura 4.5. Módulo de elasticidade dos compósitos.

O alongamento na tensão máxima dos compósitos diminuiu comparado ao PEAD puro. Essa diferença no alongamento ocorreu devido à quantidade de reforço inserido na matriz e à interação entre fibra/matriz, a qual contribuiu para o aumento da resistência.

4.2.2. Resistência à Flexão

O estudo da resistência à flexão dos compósitos foi importante, pois permitiu avaliar o comportamento do material de resistir à força de dobramento aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal.

Os resultados obtidos nas propriedades de flexão dos compósitos evidenciaram que quantidade de reforço inserida na matriz influencia nas propriedades dos materiais.

A Tabela 4.4 apresenta os valores do limite de resistência à flexão dos compósitos.

Tabela 4.4 Valores do limite de resistência à flexão

Amostras	Propriedades	
	Resistencia à Flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PEAD	18,6 ± 0,2	793,7 ± 17,3
CP5%	18,2 ± 0,3	1018,4 ± 23,5
CP10%	20,6 ± 0,4	1474,9 ± 43,9
CP20%	21,1 ± 0,6	1527,7 ± 55,1
CPT5%	20,8 ± 0,9	1184,3 ± 49,3
CPT10%	29,4 ± 0,5	1323,5 ± 54,2
CPT20%	32,4 ± 0,7	1550,6 ± 48,3

Analisando-se as propriedades mecânicas em flexão observou-se que as fibras da palmeira modificadas contribuíram positivamente na resistência à flexão dos compósitos. O teor de fibras inseridos na matriz PEAD fez aumentar esta propriedade. No entanto, os compósitos CPT20% apresentaram maiores valores na resistência (80%) e na rigidez (95%) quando comparado ao PEAD puro e ao compósito reforçado com fibras *in natura*.

A inserção de fibras de celulose modificadas na matriz mostrou que os compósitos ficaram mais rígidos, quando comparados aos compósitos reforçados com fibras *in natura*, ficando evidente que o tratamento realizado

nas fibras influenciou nas propriedades mecânicas.

Dessa forma, foi observado que o tratamento dado às fibras da palmeira influenciou na resistência e no módulo em flexão.

4.3. Influência do uso de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos

O uso do PE-g-MAH como agente compatibilizante nos compósitos de PEAD reforçados com fibras da palmeira evidenciaram um aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos quando comparados aos compósitos processados sem o uso do agente compatibilizante e com fibras tratadas.

A Tabela 4.5 mostra os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamento e módulo.

Tabela 4.5 Valores do limite de resistência à tração dos compósitos compatibilizados

Amostras	Propriedades		
	Alongamento no limite de resistência à tração (%)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
CP5%	8,1 ± 0,6	15,8 ± 1,7	733,7 ± 65,2
CPT5%	7,4 ± 0,2	18,2 ± 0,7	942,5 ± 98,6
CPC5%	6,2 ± 0,5	21,3 ± 0,3	1359,4 ± 66,3

CP (compósitos reforçados com fibras da palmeira *in natura*); CPT (compósitos reforçados com fibras tratadas); CPC (compósitos reforçados com fibras e agente compatibilizante)

Analisando-se os compósitos compatibilizados com PE-g-MAH notou-se ganhos significativos na rigidez quando comparados aos compósitos sem o uso do agente compatibilizante. Isto ocorreu, pois o compatibilizante em contato com a superfície do reforço interagiu fortemente com as fibras por meio das ligações covalentes ou ligações de hidrogênio causando uma melhor interação entre fibra e matriz (Xie *et al.*, 2010).

Mulinari (2009) observou comportamento semelhante ao estudar compósitos de PEAD reforçados com fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar.

5. TESTES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A absorção de umidade para os plásticos, em geral, é baixa, enquanto que os materiais lignocelulósicos possuem a tendência de absorver umidade, pois estes são constituídos principalmente por celulose, lignina e hemicelulose que absorvem a umidade (hidrofílicos) entre 6 e 14% (MULINARI, 2009).

Materiais lignocelulósicos mudam as suas dimensões quando absorvem umidade, porque a parede celular destes materiais possui grupos hidroxila que interagem com água por meio de ligações de hidrogênio.

A Figura 4.6 mostra as curvas de absorção de água realizadas nos compósitos.

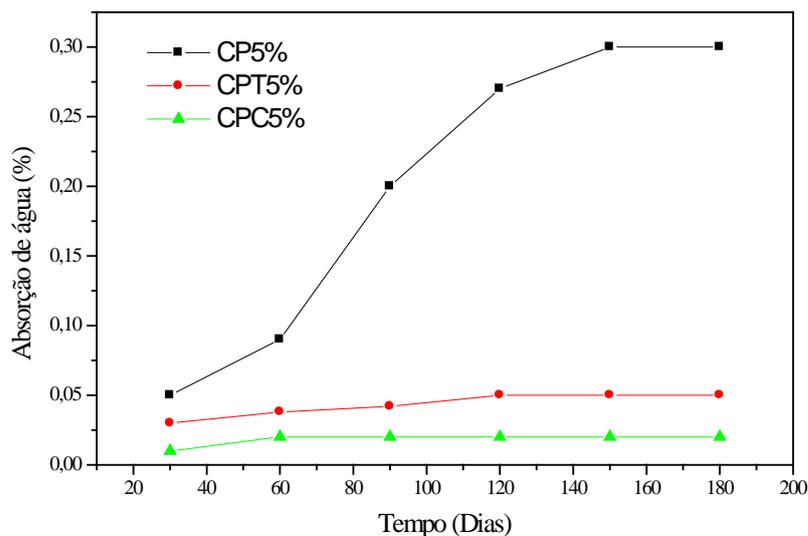


Figura 4.6. Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os compósitos.

A porcentagem de absorção de água nos compósitos foi calculada a partir da Equação 4.1:

$$DM(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \cdot 100, \quad (4.1)$$

onde: DM é a absorção de água, M_i e M_f correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em água.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 4.6, para o ensaio de absorção de água, foi verificado que o uso do agente compatibilizante influenciou nos resultados, pois os mesmos apresentaram menor percentual de absorção quando comparados aos demais compósitos. Isso ocorreu, pois o compatibilizante em contato com a superfície do reforço interagiu fortemente com as fibras.

Este resultado pode ser explicado devido à redução do caráter hidrofílico das fibras, reduzindo deste modo a interação dos grupos hidroxila destas fibras com as moléculas de água, resultando em uma melhor interação entre a fibra e a matriz.

6. CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho foi possível avaliar o efeito dos tratamentos químicos de mercerização e o uso do agente compatibilizante, assim como sobre as propriedades dos compósitos de PEAD reforçados com fibras da palmeira real australiana.

Quanto à caracterização das fibras foi possível chegar às seguintes conclusões:

- o tratamento químico provocou alteração na cristalinidade, na morfologia e nos grupos funcionais das fibras, removendo impurezas e constituintes amorfos como lignina e hemicelulose;

Quanto à caracterização e obtenção dos compósitos as principais conclusões foram:

- o uso da moldagem por injeção foi adequado, pois tornou o processo rápido e reprodutível fazendo com que seja perfeitamente viável o uso deste material em escala industrial;
- com a adição de fibras naturais no PEAD obteve-se um material com até 20% menos polímero e com propriedades mecânicas viáveis para determinadas aplicações do PEAD, em que o custo e o módulo elástico são mais importantes que a ductilidade;
- a adição de 20% das fibras da palmeira mercerizadas proporcionou o maior aumento na rigidez e na resistência à tração e à flexão quando comparado ao PEAD puro;
- por outro lado, a adição de PE-g-MAH no compósito aumentou a rigidez e a resistência à tração quando comparado aos compósitos reforçados com fibras da palmeira mercerizadas;

- no ensaio de absorção de água, a adição de PE-g-MAH influenciou nos resultados, pois os mesmos apresentaram menor percentual de absorção quando comparados aos demais compósitos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: Standard test method for tensile properties of plastics. United States, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. United States, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3039**: Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. United States, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6110**: Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. United States of America, 2006.

ARRAKHIZ, F. Z.; EL ACHABY, M.; MALHA, M.; BENSALAH, M. O.; FASSI-FEHRI, O.; BOUHFID, R.; BENMOUSSA, K.; QAISS, A. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. **Materials & Design**, v.43, p. 200-205, 2013.

BENINI, K. C. C. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, 2011.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006, p.591.

CANEVAROLO, S. V. **Técnica de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, p.209-229, 2004.

ÇAVDAR, A. The effects of high temperature on mechanical properties of cementitious composites reinforced with polymeric fibers. **Composites Part B: Engineering**, v45, p.78-88, 2013.

CLEMONS, C. Wood-plastics composites in the United States: the interfacing of two industries. **Journal Forest Products**, v.52, p.10-18, 2002.

ECOWOOD, **Madeira plástica e ecológica**. Disponível em <<http://www.ecowood.ind.br/monta.asp?link=home&lang=pt>>. Acesso em 09 fev. 2013.

FERNANDES, E. M.; CORRELO, V. M.; MANO, J. F.; REIS, R. L. Novel cork-polymer composites reinforced with short natural coconut fibres: Effect of fibre loading and coupling agent addition. *Composites Science and Technology*, v.78: p.56-62, 2013.

GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; RAMOS, L. P.; SATYANARAYANA, K.G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.130–138, 2010.

KIM, J. T.; NETRAVALI, A. N. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. *Composites Part A* 2010; 41(9): 1245–52.

KRAIEM, D.; PIMBERT, S.; AYADI, A.; BRADAI, C. Effect of low content reed (*Phragmites australis*) fibers on the mechanical properties of recycled HDPE composites. **Composites Part B: Engineering**, v.44, p.368-374, 2013.

KRIKER, A.; DEBICKI, G.; BALI, A.; KHENFER, M. M.; CHABANNET, M. Mechanical properties of date palm fibres and concrete reinforced with date palm fibres in hot-dry climate. **Cement & Concrete Composites**, v.27, p.554–564, 2005.

LU, N.; OZA, S. Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications. **Composites Part B: Engineering**, v.44, p.484-490, 2013.

LUZ, S. M. Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana. 2008. 153f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo, 2008.

MULINARI, D. R. Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar. 2009, 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; ROCHA, G. J. M., DA SILVA, M. L. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. **BioResources**, v.5(2), p.661-671, 2010.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; LIMA, C. A. A.; BAPTISTA, C. A. P. R.; ROCHA, G. J. M. Composite materials obtained from textile fiber residue. **Journal of Composite Materilas**, v.45, p.543-547, 2011.

NUTHONG W.; UAWONGSUWAN, P.; PIVSA-ART, W.; HAMADA, H. Impact Property of Flexible Epoxy Treated Natural Fiber Reinforced PLA Composites . **Energy Procedia**, v. 34, p. 839-847, 2013.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B: Engineering**, v.48, p. 1-9, 2013.

REWOOD, **Deck wood**. Disponível em < <http://www.rewood.eco.br/madeira-plastica/deck-rewood>>. Acesso em 12 fev. 2013.

RIBEIRO, J. H. SOS palmito. **Revista Globo Rural**, v.3, p.24-26, 1996.

SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p.786–794, 1959.

SHANMUGAM, D.; THIRUCHITRAMBALAM, M.. Static and dynamic mechanical properties of alkali treated unidirectional continuous Palmyra Palm Leaf Stalk Fiber/jute fiber reinforced hybrid polyester composites. **Materials & Design**, v.50, p. 533-542, 2013.

SHINOJA, S.; VISVANATHANB, R.; PANIGRAHIC, S.; KOCHUBABUA M. Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. **Industrial Crops and Products**, v.33, p.7–22, 2011.

SIMAS, K. N.; VIEIRA, L. N.; PODESTÁ, R.; VIEIRA, M. A.; ROCKENBACH, I. I.; PETKOWICZ, L. O.; MEDEIROS, J. D.; FRANCISCO, A.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. M. C. Microstructure, nutrient composition and antioxidant capacity of king palm flour: a new potential source of dietary fibre. **Bioresource and Technology**, v.101, p.5701-5707, 2010.

TOSUN-FELEKOGLU, K.; FELEKOGLU, B. Effects of fiber–matrix interaction on multiple cracking performance of polymeric fiber reinforced cementitious composites. **Composites Part B: Engineering**, v.52, p. 62-71, 2013.

TRAN, L. Q. N.; FUENTES, C. A.; DUPONT-GILLAIN, C.; VAN VUURE, A. W.; VERPOEST, I. Understanding the interfacial compatibility and adhesion of natural coir fibre thermoplastic composites. *Composites Science and Technology* 2013; 80: 23-30.

UZZO, R. P.; BOVI, M. L. A.; SPIERING, S. H.; SAES, L. A. Correlações fenotípicas entre caracteres vegetativos e de produção de palmito da palmeira real australiana. **Scientia Agricola**, v.59, p.505-511, 2002.

XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 806-819, 2010.

YEMELE, M. C. N.; KOUBAA, A.; CLOUTIER, A.; SOULOUNGANGA, P.; STEVANOVIC, T.; WOLCOTT, M. P. Effects of hot water treatment of raw bark, coupling agent, and lubricants on properties of bark/HDPE composites. **Industrial Crops and Products**, v.42, p.50-56, 2013.

8. ANEXO

Tempo (s)		Pressão & Vazão			Posição das Réguas (mm)		Seleção	
1- Injeção		Obs: Pressão (força) Vazão (velocidade)			Fechamento nº2		1- <i>dc/in</i>	
Modo de injeção	Simplex	Função	Pressão	Vazão	Avanço de machos	180	Habilita descompressão	
Tempo de injeção	5	fechamento nº1	60	60	Desaceleração	260	(.) - 0 Desligado	(X) - 1 ligado
Tempo de recalque	7	fechamento nº2	60	60	Segurança no molde	300	Habilita intrusão	
2- Resfriamento		Avan. de macho	0	0	Fechamento final	378	(x) - 0 Desligado	(.) - 1 ligado
Resfriamento	50	Desaceleração	20	20	Molde fechado	440	2- Extrator	
3- reciclo		Segur. de molde	10	60	Amortecimento no avanço do bico	34	(x) - 0 Contador	(.....) - 1 Tempo
Tempo de reciclo	0,5	fechamento final	60	60	Bico avançado	32	Número de ciclos de extração: 02	
4- Extrator/Sopro		Avanço do bico	30	30	Injeção 7	60	3- <i>recuo de bico</i>	
Retardo de acionamento do extrator	0,2	Amort. av. do bico	20	30	Dosagem	75	(.) - 0 Desligado	(X.....) - 1 ligado
Acionamento do sopro 1		Injeção 1	60	80	Descompressão	5		
Acionamento do sopro 2		Injeção 2	65	65	Amortecimento no recuo do bico	60	Parâmetros F4	
Acionamento do sopro 3		Veloc. da rosca	Máxima	50	Bico recuado	60	Tempo máx de alarme (s): 150	
		C. pressão rosca	10	Não	Abertura 2	310	Ciclos para lubrificação automática: 20	
		Descompressão	Máxima	95	Recuo de machos	0		
		Recuo do bico	20	20	Abertura 3	220	Temperatura (°C)	
		Amort. rec. do bico	20	20	Molde aberto	150	Bico (%)	75
		Abertura 1	30	60	Avanço do extrator	11	Zona 1	200
		Abertura 2	30	60	Recuo do extrator	5	Zona 2	190
		Recuo de macho	0	0	Recuo final do extrator	3	Zona 3	190
		Abertura 3	20	20				
		Avan. do extrator	10	20				
		Rec. do extrator	30	10				
		Av. / Rec. placa	50	40				