



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO
TÉRMICO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS PP/SISAL-OGANOBENTONITA**

Autora: Sueila Silva Araújo

Orientadora: Laura Hecker de Carvalho

Co-orientadora: Suédina Maria de Lima Silva

Campina Grande
Abril/2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO
TÉRMICO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS PP/SISAL-ORGANO Bentonita**

Sueila Silva Araújo

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

Orientadora: Laura Hecker de Carvalho
Co-orientadora: Suédina Maria de Lima Silva
Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande
Abril/2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663d Araújo, Sueila Silva.

Desenvolvimento, caracterização e envelhecimento térmico de compósitos híbridos PP/SISAL-Organobentonita / Sueila Silva Araújo. - Campina Grande, 2012.

109f.: il. col.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Laura Hecker de Carvalho, Prof^ª. Dr^ª. Suédina Maria de Lima Silva.

Referências.

1. Sisal. 2. Organobentonita . 3. Compósitos. 4. Polipropileno. I.
Título.

CDU 676.034.5 (043)

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO DE
COMPÓSITOS HÍBRIDOS PP/SISAL-ARGILA.**

Sueila Silva Araújo

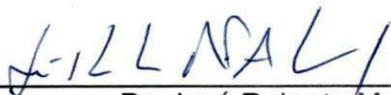
Tese Aprovada em 27/04/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho
(Orientadora)
UAEMA/UFCG



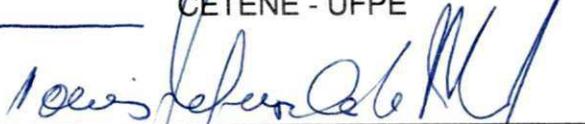
Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva
(Co-Orientadora)
UAEMA/UFCG



Dr. José Roberto Moraes D'Almeida
(Examinador Externo)
PUC/RJ



Dr^a. Renate Maria Ramos Wellen
(Examinadora Externa)
CETENE - UFPE



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
(Examinador Interno)
UAEMA/UFCG



Dr. Eduardo Luis Canedo
(Examinador Externo)
Polytech

DEDICATÓRIA

A Deus, aos meus pais e as minhas irmãs.

VITAE DO CANDIDATO

- Nível Técnico em Telecomunicações pela Escola Técnica Redentorista (1997)
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2005).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2008).

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e por caminhar sempre ao meu lado, me ajudando a superar e vencer os obstáculos.

Aos meus pais, Marcos Suel e Maria do Carmo, que sempre me apoiaram e que nunca mediram esforços para realização dos meus sonhos e que são o alicerce da minha vida.

Às minhas irmãs, Suênia e Suelene, pelo apoio, companhia, carinho e pelas palavras de incentivo.

Aos meus amigos, Pollyana, Brunno e Kaline por estarem ao meu lado em todos os momentos difíceis desta caminhada.

E de forma especial as minhas orientadoras, Laura e Suédina, pela orientação e dedicação para concretização desta pesquisa, mas principalmente por acreditarem no meu potencial, me dando a oportunidade de chegar até aqui.

Ao professor Eduardo Canedo, pela paciência, incentivo, amizade, atenção e dedicação prestada durante a realização deste trabalho.

Aos graduandos Neyber Fadio e Tiago Tibério, pela valiosa contribuição no desenvolvimento do procedimento experimental deste trabalho.

Às colegas, Débora Gama e Izabelle Duarte, pela colaboração na realização das atividades experimentais deste trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, pelo apoio, incentivo e dedicação aos alunos.

A todos do Laboratório de Engenharia de Materiais, funcionários, graduandos e pós-graduandos, pelo companheirismo.

À Bentonit União Nordeste (BUN), pelo fornecimento das amostras das argilas bentonitas.

À Braskem pelo fornecimento do polipropileno.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de certa forma contribuíram para realização deste momento tão importante na minha vida.

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS PP/SISAL-ORGANOBENTONITA

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência do tratamento químico das fibras de sisal, do teor de fibra e argila organofílica, do tipo de equipamento de processamento, e do tempo de envelhecimento térmico nas propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos PP/Sisal e PP/Sisal/Organobentonita. As fibras curtas de sisal naturais ou modificadas superficialmente com soluções aquosas de hidróxido de foram caracterizadas por FTIR, TGA e MEV. Compósitos PP/sisal com 10 e 20% em massa de fibra de sisal natural e/ou tratada foram preparados utilizando extrusora monorosca e dupla rosca co- e contra-rotativa. Compósitos híbridos PP/sisal-argila com 20% em massa de fibra de sisal natural e 1, 3, e 5% em massa de organobentonita foram preparados utilizando a extrusora dupla rosca corotativa. Os compósitos foram caracterizados por TGA e DSC; a qualidade da dispersão foi avaliada por microscopia ótica e MEV, as propriedades mecânicas (módulo elástico, resistência à tração e ao impacto, dureza) e termomecânicas (temperatura de deflexão térmica), e a capacidade de absorção de água foram estudadas. O desempenho dos materiais foi avaliado após envelhecimento térmico de até 15 dias. Os resultados mostraram que a adição de fibra sisal ao polímero resultou em compósitos mais rígidos e tenazes, mas o tipo de equipamento utilizado para a preparação dos compósitos não afetou significativamente as propriedades dos mesmos; o tratamento alcalino da fibra não alterou significativamente as propriedades. A organobentonita apresentou excelente distribuição na matriz. A adição de argila diminuiu significativamente o módulo elástico em tração, com queda moderada da resistência à tração e aumento moderado da resistência ao impacto. Os testes realizados nos compósitos expostos termicamente mostraram que as propriedades mecânicas diminuíram com o tempo de exposição; a presença de argila ocasionou a destruição da matriz após 15 dias de envelhecimento térmico.

DEVELOPMENT, CHARACTERIZATION, AND THERMAL AGING OF PP/SISAL-ORGANOCLAY HYBRID COMPOSITES

Abstract

The present work is concerned with the effect of the chemical treatment of the fibers, loading level of sisal fiber and organoclay, compounding equipment, and thermal aging time on the mechanical and thermo-mechanical properties of polypropylene/sisal composites and polypropylene/sisal/organoclay hybrids. Short sisal fibers natural or chemically treated with aqueous solutions of sodium hydroxide were characterized by FTIR, TGA and SEM. PP/sisal composites with 10 and 20% natural or modified fiber content were compounded in single and twin-screw extruders (co- and counter-rotating). Hybrid composites with 20% sisal fibers and 1, 3, and 5% organoclay were prepared in the corotating twin-screw extruder. Composites were characterized by TGA and DSC. The quality of dispersion was estimated from optical and electron microscopy. Mechanical properties in tension, impact strength, and hardness, heat deflection temperature, water absorption capacity were measured, and performance was studied after thermal aging for up to 15 days. Sisal fiber addition resulted in stiffer and tougher materials, but the type of processing equipment don't significantly affect the properties; chemical treatment of the fibers didn't affected properties either. Clay was found to be well dispersed in the hybrids. Clay addition lowered the elastic modulus and resulted in a moderate decrease in tensile strength and an equally moderate increase in impact strength. Thermal aging affected the performance in proportion to exposure time; the presence of organoclay resulted in the near complete breakdown of the PP matrix after 15 day aging.

PUBLICAÇÕES SOBRE O TEMA DA TESE

ARAÚJO, S. S., SANTOS, T. T., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H. Efeito da modificação da fibra nas propriedades mecânicas de compósitos PP/sisal processados por extrusão. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 2009, Foz do Iguaçu - PR, **Anais...**, v. CD-ROM.

ARAÚJO, S. S., CAVALCANTI, N. F., SANTOS, T. T., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H. Efeito do equipamento de processamento nas propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos PP/sisal extrudados. In: *Plastshow* Feira e Congresso 2010, 2010, São Paulo- SP. **Anais...**, v. CD-ROM.

ARAÚJO, S. S., CAVALCANTI, N. F., DUARTE, I. S., SANTOS, T. T., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H. Efeito do tratamento alcalino das fibras nas propriedades mecânicas e termomecânicas. In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM, Compósitos PP/sisal extrudados, 2010, Campina Grande - PB, **Anais...**, v. CD-ROM.

ARAÚJO, S. S., CAVALCANTI, N. F., SANTOS, T. T., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H. The influence of clay sonication on the morphology of PP/organoclay nanocomposites. In: 6th International ECNP Conference, Madri – Espanha, **Anais...**

AZEVEDO, A. P. S. B., ARAÚJO, S. S., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H. In: 6th International ECNP Conference, Clay purification method effects on the structure of pristine and organoclay, 2010, Madri – Espanha, **Anais...**

ARAÚJO, S. S., CAVALCANTI, N. F., SANTOS, T. T., SILVA, CANEDO, E. L., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H. Development of PP/sisal/bentonite composites by screw extrusion: Effect of organoclay loading on mechanical and thermomechanical properties. In: The Polymer Processing Society - 26th Annual Meeting – PPS, 2010, Banff – Canadá, **Anais...**, v. CD-ROM.

ARAÚJO, S. S., CAVALCANTI, N. F., DUARTE, I. S., SANTOS, T. T., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H. Análise do envelhecimento térmico de compósitos híbridos a base de PP. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECIMat, , 2010, Campos do Jordão – SP, **Anais...**, v. CD-ROM.

ARAÚJO, S. S., CANEDO, E. L., D'ALMEIDA, J. R. M., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H.. Morfologia e propriedades mecânicas de compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 2011, Campos do Jordão – SP, **Anais...**, v. CD-ROM.

ARAÚJO, S. S., CANEDO, E. L., D'ALMEIDA, J. R. M., SILVA, S. M. L., CARVALHO, L. H.. Morfologia e propriedades mecânicas de compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita. Revista Ciências e Polímeros (submetido).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Fibras Vegetais.....	4
2.1.1. Fibras de Sisal	5
2.1.2. Microestrutura da Fibra de Sisal.....	7
2.1.3. Propriedades Físicas e Mecânicas da Fibra de Sisal	10
2.1.4. Aplicação da Fibra de Sisal	11
2.2. Compósitos	12
2.2.1. Compósitos Reforçados com Fibras Vegetais	18
2.2.2. Compósitos Híbridos	20
2.2.3. Processamento de Materiais Compósitos	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Materiais	34
3.2. Métodos	36
3.2.1. Tratamento Alcalino das Fibras de Sisal	36
3.2.2. Tratamento da Argila Bentonita com os Surfactantes Orgânicos.....	36
3.2.3. Preparação dos Compósitos (PP/sisal e Híbridos PP/sisal/bentonita) ...	37
3.2.4. Envelhecimento Térmico	38
3.2.5. Caracterização	39
3.2.5.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	39
3.2.5.2. Difração de Raios- X (DRX)	39
3.2.5.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	40
3.2.5.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	40
3.2.5.5. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas	40
3.2.5.6. Capacidade e Cinética de Absorção de Água	42
3.2.5.7. Microscopia Ótica (MO).....	43
3.2.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Compósitos PP/sisal	44
4.1.1. Caracterização das Fibras.....	44
4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	44

4.1.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	45
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.2. Caracterização dos Compósitos PP/sisal	49
4.2.1. Efeito do Teor de Fibra e do Tipo de Equipamento nas Propriedades Mecânicas	49
4.2.2. Efeito da Concentração do Tratamento Alcalino das Fibras nas Propriedades Mecânicas e Termomecânicas	51
4.2.3. Microscopia Ótica dos Compósitos PP/sisa	56
4.3. Compósitos Híbridos PP/sisal/argila organofílicas.....	59
4.3.1. Caracterização da Argila Organofílicas	59
4.4. Caracterização dos Compósitos Híbridos PP/sisal/argila organofílicas	64
4.4.1. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas	64
4.4.2. Morfologia	66
4.5. Envelhecimento Térmico	71
4.6. Capacidade e Cinética de Absorção de Água	78
4.7. Propriedades Térmicas	83
4.7.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	83
4.7.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	87
5. CONCLUSÕES	90
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
Apêndice 1	105
Apêndice 2	107
Apêndice 3	108
Apêndice 4	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química e morfologia das fibras de sisal	09
Tabela 2.2 – Funções dos componentes principais das fibras de sisal	09
Tabela 2.3 – Sumário das propriedades físicas e mecânicas das fibras de sisal	11
Tabela 3.1 – Propriedades do PP H103.....	34
Tabela 3.2 – Composição e codificação das amostras estudadas	36
Tabela 3.3 – Dados das amostras estudadas	41
Tabela 4.1 – Bandas de absorção das fibras de sisal natural e tratadas	45
Tabela 4.2 – Perdas de massa das fibras de sisal não tratada e tratadas.....	46
Tabela 4.3 – Absorção de água dos compósitos estudados	79
Tabela 4.4 – Valores da temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c); calor latente de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c)	86
Tabela 4.5 – Efeito do envelhecimento na cristalinidade	87
Tabela 4.6 – Temperaturas de decomposição e perda de massa dos compósitos PP/sisal/argila organofílica com mistura dos sais alquil amônio e alquil fosfônio	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Microestrutura da fibra de sisal.....	08
Figura 2.2 – Esquema de uma fibro-célula de sisal	08
Figura 2.3 – Estrutura da celulose	10
Figura 2.4 – Representação esquemática de compósitos fibrosos (a), laminados (b) e particulados (c)	14
Figura 2.5 – Nanopartículas de reforço da matriz em um compósito de fibra unidirecional.....	30
Figura 3.1 – Estrutura química dos surfactantes orgânicos: (a) brometo de cetil trimetil amônio (massa molar 364,45 g/mol) e (b) brometo de tributil hexadecil fosfônio (massa molar 507,65 g/mol)	35
Figura 3.2 – Perfis das roscas: (a) extrusora dupla co-rotativa; (b) extrusora dupla contra-rotativa e (c) extrusora mono rosca	38
Figura 4.1 – Espectros no infravermelho da fibra de sisal: natural (SINAT) e tratadas (SITRAT2 e STRAT10) com soluções aquosas de hidróxido de sódio a 2 e a 10%, respectivamente	45
Figura 4.2 – Curvas TG da fibra de sisal: não tratada (SINAT) e tratadas (SITRAT2 e STRAT10) com soluções aquosas de hidróxido de sódio a 2 e 10%, respectivamente.....	47
Figura 4.3 – Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal não tratada e tratada: (a) fibra de sisal não tratada; (b) fibra de sisal tratada com solução de hidróxido de sódio a 2% e (c) fibra de sisal tratada com solução de hidróxido de sódio a 10%. Ampliação de 300, 500 e 1000x.	48
Figura 4.4 – Efeito do teor de fibra no módulo de elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/SINAT contendo: 10% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT10) e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT20) extrudados na MONO, DUPLACT e DUPLACR	49
Figura 4.5 – Efeito do teor de fibra na resistência á tração do PP puro e dos sistemas PP/SINAT contendo: 10% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT10) e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT20) extrudados na MONO, DUPLACT e DUPLACR.....	50
Figura 4.6 – Efeito do teor de fibra no alongamento na ruptura do PP puro e dos sistemas PP/SINAT contendo: 10% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT10) e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT20) extrudados na MONO, DUPLACT e DUPLACR.	50

- Figura 4.7** – Efeito do tratamento de modificação química nas propriedades mecânicas dos compósitos de PP contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10): (a) Módulo de elasticidade; (b) Resistência á tração; (c) Alongamento na ruptura53
- Figura 4.8** – Efeito do tratamento de modificação química na resistência ao impacto dos compósitos de PP contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10).....55
- Figura 4.9** – Efeito do tratamento de modificação química na dureza dos compósitos de PP contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10)55
- Figura 4.10** – Efeito do tratamento de modificação química na temperatura de deflexão térmica dos compósitos contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10).....56
- Figura 4.11** – Imagens do microscópio ótico dos compósitos de PP contendo 10 e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT) e tratada (PP/SITRAT) processados nas extrusoras mono rosca (MONO), dupla rosca contra-rotativa (DUPLACT) e co-rotativa (DUPLACR). Ampliação de 20x58
- Figura 4.12** – Espectros no infravermelho: (a) sal orgânico Cetremide e Fosfônio; (b) bentonita natural (AN); (c) organobentonita modificada com a mistura dos surfactantes, Cetremide e Fosfônio (ANOCF).....60
- Figura 4.13** – Difractogramas de: (a) bentonitas natural e modificada com a mistura de surfactantes (ANOCF) e (b) compósito PP/organobentonita (PP/ANOCF).63
- Figura 4.14** – Curvas TG das bentonitas: natural (ANO) e organofilizada com mistura dos sais alquil amônio e alquil fosfônio (ANOCF)63
- Figura 4.15** – Propriedades mecânicas dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 1, 3 e 5% em massa de argila: (a) Módulo de Young; (b) Resistência à tração.....65
- Figura 4.16** – Propriedades mecânicas dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 1, 3 e 5% em massa de argila: (a) Resistência ao impacto; (b) Dureza (escala Shore D).65
- Figura 4.17** – Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 1, 3 e 5% em massa de argila.....65
- Figura 4.18** – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito PP/sisal contendo 20% em massa da fibra não tratada67

- Figura 4.19** – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito híbrido PP/HB1. As setas indicam a presença de micropartículas de argila.....68
- Figura 4.20** – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito híbrido PP/HB3. As setas indicam a presença de micropartículas de argila.....69
- Figura 4.21** – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito híbrido PP/HB5. As setas indicam a presença de micropartículas de argila.....70
- Figura 4.22** – Efeito do tempo de envelhecimento nas principais propriedades mecânicas no módulo de Young das amostras de PP, sistemas PP/Sisal (PP/SINAT) e dos sistemas híbridos PP/Sisal/argila organofílica (PP/HB).72
- Figura 4.23** – Efeito do tempo de envelhecimento nas principais propriedades mecânicas na resistência à tração das amostras de PP, sistemas PP/Sisal (PP/SINAT) e dos sistemas híbridos PP/Sisal/argila organofílica (PP/HB)73
- Figura 4.24** – Aspecto visual do PP e dos compósitos PP/sisal e híbridos PP/Sisal/argila organofílica envelhecidos termicamente75
- Figura 4.25** – Ampliação do aspecto visual dos compósitos híbridos PP/Sisal/organofílica contendo 5% em massa de argila (PP/HB5) envelhecidos por 15 dias.....76
- Figura 4.26** – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita envelhecidos por 15 dias: (a) PP/HB1; (b) PP/HB3 e (c) PP/HB577
- Figura 4.27** – Efeito do teor de fibra na absorção de água do PP puro e dos sistemas PP/SINAT contendo: 10% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT10) e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT20) extrudados.....80
- Figura 4.28** – Efeito do tratamento de modificação química das fibras na absorção de água dos compósitos de PP contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10).....81
- Figura 4.29** – Efeito do teor de organobentonita na absorção de água dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 1, 3 e 5% em massa de argila82
- Figura 4.30** – Efeito do tempo de envelhecimento térmico e do teor de organobentonita nas temperaturas de fusão e cristalização da matriz pura e dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 3 e 5% em massa de argila85

Figura 4.31 – Efeito do tempo de envelhecimento térmico na cristalinidade da matriz e dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB3 e PP/HB5) contendo 3 e 5% em massa de argila86

Figura 4.32 – Curvas TG: da matriz de PP não envelhecida (PP-0) e envelhecida por 15 dias (PP-15), e compósitos PP/fibra natural de sisal não envelhecida (PP/SINAT20-0) e envelhecida por 15 dias (PP/SINAT20-15).....87

Figura 4.33 – Curvas TG para os compósitos híbridos PP/Sisal/Organobentonita com 1, 3 e 5% de argila, não envelhecidos e envelhecidos por 15 dias.88

SÍMBOLOS E ABREVIações

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AN – Bentonita natural
- ANOCF – Bentonita natural organofilizada com a mistura dos surfactantes orgânicos brometo de cetil trimetil amônio e brometo de tributil hexadecil fosfônio
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- BUN – Bentonit União Nordeste
- C – Sal orgânico brometo de cetil trimetil amônio (Cetermide)
- CG – Campina Grande
- CTC – Capacidade de Troca de Cátions
- D – Diâmetro da fibra
- d_{001} – Distância interlamelar (interplanar) basal
- D_p – Diâmetro médio de partículas
- DRX – Difração de raios-X
- DUPLACR – Extrusora dupla rosca co-rotativa
- DUPLACT – Extrusora dupla rosca contra-rotativa
- F – Sal orgânico brometo de tributil hexadecil fosfônio (Fosfônio)
- FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
- HDT – Temperatura de deflexão térmica
- L – Comprimento da fibra
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MONO – Extrusora monorosca
- NaOH – Hidróxido de sódio
- nm – Nanômetro
- OH – Grupos hidroxilas
- PA – Poliamida
- PB – Paraíba
- PE – Polietileno
- PEAD – Polietileno de alta densidade

- PEBD – Polietileno de baixa densidade
- PE-g-MA – Polietileno enxertado com anidrido maléico
- PP – Polipropileno
- PP/HB – Híbrido polipropileno/fibra de sisal natural/organobentonita
- PP/SINAT– Polipropileno com 10% em massa de fibra de sisal natural
- PP/SITRAT10 – Polipropileno/fibra de sisal tratada com NaOH a 10%
- PP/SITRAT2 – Polipropileno/fibra de sisal tratada com NaOH a 2%
- PP-g-MA – Polipropileno modificado com anidrido maléico
- PS – Poliestireno
- PVC – Poli(cloreto de vinila)
- RI – Resistência ao impacto
- SEBS-g-MA – Polímero tribloco de estireno/etileno-butileno/estireno enxertado com anidrido maléico
- TG – Termogravimétrica
- UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
- UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, diversos setores industriais têm buscado desenvolver novos materiais para atender demandas crescentes de competitividade, segurança e preservação ambiental (Albano et al., 1999; Alsina et al., 2007; Burgueño et al., 2004; Chow et al., 2007; Fung et al., 2002; Lu et al., 2004; George et al., 1998). Entretanto, à medida em que as aplicações tornam-se mais sofisticadas, fica mais difícil um único material satisfazer a todas as expectativas. Este dilema tem obrigado o homem a conjugar diferentes materiais, por meio de suas propriedades individuais, para alcançar as características finais desejadas. Por essa razão os materiais compósitos, são de grande interesse tecnológico e industrial (Nwabunma & Kyu, 2007).

Nos últimos anos, compósitos poliméricos contendo fibras naturais têm recebido atenção considerável na área tecnológica e industrial, uma vez que a crise energética e uma maior preocupação com o meio ambiente levaram cientistas do mundo inteiro a estudar a utilização de fibras naturais na produção de compósitos com o intuito de substituir, pelo menos parcialmente, as fibras sintéticas, que além de constituírem recursos não renováveis, são dispendiosas (Nwabunma & Kyu, 2007). Dentre as várias fibras vegetais disponíveis, as mais empregadas são: sisal, juta, abacaxi, curauá e coco. A fibra de sisal se destaca entre as fibras foliares, em termos de qualidade e de aplicação comercial, e também por possuir um dos maiores valores de módulo de elasticidade. Dentre outras vantagens do sisal pode-se apontar a facilidade de modificação superficial, sua abundância no Brasil, importância econômica para a região Nordeste e facilidade de cultivo (Albano et al., 1999; Alsina et al., 2007; Burgueño et al., 2004; Fung et al., 2002; Lu et al., 2004; George et al., 1998). Além disto, a versatilidade das fibras de sisal em se adequarem a diferentes processos de conformação de compósitos tais como enrolamento de filamentos, laminação, moldagem por transferência de resina (RTM), extrusão, injeção etc., tornam esse material estrategicamente importante no desenvolvimento de novos compósitos (Mochnacz et al., 2002).

Ao contrário do observado para compósitos poliméricos tradicionais, os nanocompósitos mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) empregando baixos níveis de carregamento (1-5% em peso). Isto é possível uma vez que as cargas dispersas em escala nanométrica interagem com a matriz em nível macromolecular. Porém, a dispersão em escala nanométrica de silicatos em camadas, naturalmente hidrofílicos, em matrizes poliméricas apolares requer a modificação ou organofilização do mineral para torná-lo com mais afinidade química com o polímero. Neste sentido, não só o tipo de modificador (sais quaternários de amônio, fosfônio ou imidazólios, entre outros) utilizado na organofilização da argila que determina o grau de intercalação e afinidade com a matriz polimérica utilizada na produção do nanocompósito, mas também, e não menos importante, as condições de processamento adotadas, determinam se um micro ou um nanocompósito será obtido (Ray & Okamoto, 2003; Wang et al., 2001). Dentre os silicatos em camadas, a montmorilonita tem sido a mais empregada na preparação de nanocompósitos poliméricos. A bentonita é uma argila que tem como principal componente o argilomineral montmorilonita. A bentonita, além de ser ambientalmente correta, naturalmente abundante e de baixo custo, esta argila pode ser expandida e mesmo intercalada/delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas. Outro fator de destaque é que a maior reserva latino-americana e responsável por 96% da produção brasileira de bentonita encontra-se na região Nordeste, especificamente no estado da Paraíba – Município de Boa Vista. Portanto, propor novas utilizações para a argila bentonita é importante para a nossa região.

Neste estudo pretendeu-se integrar os dois temas de pesquisa e investigar as propriedades a curto e a longo prazo de materiais compósitos utilizando como matriz o polipropileno e como carga, combinações de fibras vegetais e de cargas minerais nanoparticuladas quimicamente modificadas (organofilizadas). Além disso, o tipo e condições de processamento também serão analisados. A motivação para pesquisa tem como base alguns estudos desenvolvidos pelos grupos: Pinto, 2004; Laranjeiras, 2004; Pinto et al., 2005; Laursen & Carvalho, 2006 que mostraram que a adição de carga nanoparticulada pode promover aumento no módulo desses compósitos, o que foi atribuído a uma

possível sinergia existente entre os mecanismos de atuação dos reforços, já que a carga fibrosa atua por transferência de tensões enquanto a carga nanoparticulada promove enrijecimento por dispersão, corroborando os dados da literatura (Nwabunma & Kyu, 2007). Sendo assim, o foco deste estudo reside na utilização de recursos naturais economicamente importantes para a nossa região tais como sisal e bentonita, bem como na consolidação de competências na área de desenvolvimento, processamento e caracterização de compósitos poliméricos seguindo a linha “*ecofriendly*”, ou seja, de materiais considerados ecologicamente corretos ou menos agressivos ao meio-ambiente. Espera-se, com o desenvolvimento deste projeto, ampliar nossos conhecimentos teóricos e aplicados sobre este assunto, bem como agregar valor e propor novas utilizações para recursos naturais (fibras vegetais e carga mineral) de importância regional.

O objetivo deste estudo é preparar e caracterizar compósitos híbridos a base de polipropileno (PP) com fibras curtas de sisal e argila bentonita modificada organicamente como reforço e avaliar os efeitos de vários fatores sobre a morfologia e propriedades mecânicas dos compósitos PP/sisal e PP/sisal-organobentonita obtidos. Nesse sentido serão considerados:

- O tratamento alcalino da fibra de sisal;
- O teor de fibra de sisal e de argila;
- O tipo de equipamento de processamento utilizado;
- O efeito de exposição térmica (envelhecimento) e a capacidade de absorção de água.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fibras Vegetais

As fibras vegetais são classificadas em: a) Fibras de gramínea – ex: bambu, bagaço de cana-de-açúcar, junco; b) Fibras de folhas – ex: abacá, abacaxi, sisal, banana; c) Fibras de caule – ex: juta, rami, linho; d) Fibras de fruto - ex: coco; e) Fibras de semente - ex: algodão, sumaúma; f) Fibras de raiz – ex: zacatão; g) Fibras de madeira – ex: eucalipto, pinho.

As fibras vegetais, por serem compostas principalmente de celulose, são também chamadas de fibras celulósicas; sendo a lignina um componente secundário, mas essencial, o termo lignocelulósicas é também utilizado. As propriedades apresentadas pelas fibras vegetais são dependentes da idade da planta, tipo de solo, condições climáticas, do local e das condições de processamento, bem como de sua estrutura e composição química (Carvalho, 1997).

Além disso, essas fibras vegetais são abundantes e disponíveis em todo o mundo e apresentam importância econômica considerável em países como Brasil, Índia, Egito e no continente Africano. Tradicionalmente, estas fibras são utilizadas em cordas, produtos têxteis e produtos artesanais, ou seja, em aplicações com baixo valor agregado. O conjunto de propriedades mecânicas destas fibras, no entanto, permite o seu uso como elemento de reforço em matrizes poliméricas para gerar compósitos que podem ser empregados em outros setores como no automobilístico e na construção civil, expandindo o escopo de utilização e o valor agregado das fibras vegetais (Burgueño et al., 2004). As fibras vegetais apresentam como vantagens o baixo custo, baixa densidade, são recursos renováveis e biodegradáveis, possuem baixa abrasividade e apresentam boa resistência à quebra durante o processamento. Além disso, o módulo elástico e a resistência destas fibras as tornam viáveis para reforço em matrizes poliméricas. As desvantagens observadas no uso das fibras vegetais em compósitos poliméricos estão relacionadas à sua incompatibilidade com muitas das matrizes poliméricas, elevada susceptibilidade ao ataque por fungos, baixa resistência em meios alcalino e ácido e à alta absorção de água. A absorção de umidade pode

resultar em inchamento das fibras e o interesse na estabilidade dimensional dos reforços em compósitos não pode ser ignorado. No compósito, a absorção de umidade é minimizada devido ao recobrimento da fibra pelo polímero. A absorção de umidade das fibras pode ser reduzida através de modificações químicas, embora isto implique em acréscimo no custo do produto. Uma boa adesão fibra/matriz também pode diminuir a razão e quantidade de água absorvida pelo compósito. Outro fator relevante quanto à utilização de fibras vegetais em compósitos poliméricos está associado à baixa temperatura de processamento, requerida para evitar a degradação das fibras lignocelulósicas que podem gerar a emissões de voláteis que também podem afetar as propriedades dos compósitos. Por essa razão no processamento dos compósitos poliméricos são empregados curtos períodos de tempo em temperaturas superiores a 200°C, a estabilidade térmica destas fibras limita o tipo de termoplástico que pode ser usado como matriz, de modo que, as matrizes termoplásticas mais utilizadas em compósitos termoplásticos lignocelulósicos são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poliestireno (PS) (Rowell et al., 1996).

2.1.1. Fibras de Sisal

A fibra de sisal é uma fibra lignocelulósica leve e atóxica, considerada como a principal fibra dura produzida no mundo e contribuindo com mais da metade da produção comercial de todas as fibras deste tipo. A fibra de sisal é obtida dos vegetais da família *Amaryllidaceae*, subfamília *Agavoide*, que compreende mais de 1300 espécies, cuja área de distribuição principal se estende pelas regiões tropicais e subtropicais de ambos os hemisférios, sendo raras as espécies que chegam até a zona temperada fria. São, na maioria, plantas ornamentais, porém o principal emprego consiste no aproveitamento de fibras estruturais, contidas nas folhas das plantas pertencentes ao gênero *Agave* e *Furcraea* (www.cnpa.embrapa.br).

O sisal é originário do México em especial da península de Yucatã. A partir de 1982 começaram os primeiros ensaios de cultivo na África. Hoje o maior volume de sisal é produzido na África Oriental. O sisal chegou ao Brasil em 1903 na Bahia. Da Bahia o sisal migrou para todo o Nordeste. No cenário nacional, segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, o

estado a Bahia é o maior produtor desta cultura, com mais de 95% da produção da fibra nacional, o cultivo do sisal se estende por 75 municípios atingindo uma área de 190 mil hectares. Aproximadamente cerca de 700 mil pessoas na região nordeste vivem do cultivo do sisal sendo, portanto esta, uma fibra de alto valor econômico para o país (www.cnpa.embrapa.br).

As fibras de sisal, assim como as fibras vegetais em geral, constituem-se, basicamente, de celulose, hemicelulose e lignina sendo, por isso, chamadas alternativamente de fibras lignocelulósicas. Esses constituintes, por sua vez, são polímeros naturais de constituição e propriedades similares, às dos plásticos sintéticos podendo, substituí-los total ou parcialmente, após modificação química (Alvarez & Vázquez, 2006).

As macromoléculas de celulose são polares e formam ligações de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares. As ligações intramoleculares conferem rigidez às cadeias poliméricas, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação de estruturas supramoleculares. Acredita-se que as estruturas primárias formadas pelas pontes de hidrogênio formam as microfibrilas, que constituem as camadas da parede celular (Silva & Beltrão, 1999). O arranjo fibrilar das cadeias de celulose origina um sistema ordenado com algumas propriedades semelhantes às de um cristal. Como consequência da estrutura fibrosa e das fortes pontes de hidrogênio, a celulose pode ser cristalina, pois apresenta alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes, além de ser infusível (Silva & Beltrão, 1999; Rowell et al., 1996).

As ligninas são, depois da celulose, a substância orgânica mais abundante na natureza, e a primeira quando se consideram carbonos em estruturas aromáticas. Sua composição e estrutura química heterogênea diferem significativamente das dos polissacarídeos; uma vez que são constituídos por unidades fenilpropânicas unidas através de ligações éter e de carbono (em menor proporção) para formar um reticulado polimérico tridimensional. Do ponto de vista estrutural, as ligninas são substâncias amorfas, localizadas principalmente na parede celular e na lamela média; de modo que, as fibras vegetais não fundem nem amolecem (devido aos seus constituintes), o que impossibilita o seu processamento pelas técnicas de preparação utilizadas para os plásticos

convencionais; no entanto, podem resistir a temperaturas de até 200°C, sem perda significativa das principais propriedades (Rowell et al., 1996), o que os torna bastante atraentes para a utilização como fibra de reforço em compósitos com plásticos (Silva & Beltrão, 1999). O teor de lignina e celulose varia com a idade da planta, sendo assim lotes distintos de fibras podem apresentar diferenças de propriedades (Mochnacz et al., 2002).

As propriedades das fibras vegetais podem ser modificadas ou melhoradas por meio da modificação química da fibra, o que permite aumento do seu potencial de aplicação tecnológica.

2.1.2. Microestrutura da Fibra de Sisal

De acordo com Gram (1983) a fibra de sisal é constituída, em seção transversal, por cerca de 100 fibro-células. A seção transversal das fibras de sisal não é circular, nem uniforme em dimensões. O lúmen varia de tamanho, mas é, em geral, bem definido. A Figura 2.1 ilustra a microestrutura da fibra de sisal.

Fisicamente, cada fibro-célula é constituída de quatro partes: a parede primária, a parede secundária, a parede terciária e o lúmen. A Figura 2.2 ilustra, esquematicamente, a fibro-célula da fibra de sisal. As paredes das células são formadas de várias camadas de estrutura composta por fibrilas. Nas paredes primárias, as fibrilas têm uma estrutura reticulada. Na camada externa da parede secundária (S_1) as fibrilas são arranjadas em espirais com um ângulo espiral de 40° em relação ao eixo da célula. As fibrilas da parede secundária interna (S_2) são arranjadas na forma de uma espiral mais íngreme, formando um ângulo de 18-25°. A parede terciária, mais interna e fina, tem estrutura fibrilar paralela ao eixo da célula e envolve o lúmen. As fibrilas são constituídas de micro-fibrilas com uma espessura de cerca de 20 nm. As micro-fibrilas são compostas por cadeias moleculares de celulose com espessura de 0,7 nm e comprimento de poucos micrometros (Toledo Filho & Scrinever, 1995).

Quimicamente, as fibras vegetais são constituídas de celulose, hemicelulose, lignina, pectina e uma pequena quantidade de substâncias graxas. A Tabela 2.1 apresenta a composição química e a morfologia das fibras de sisal. Dinwoodie (1981) sumariza o estado polimérico, os derivativos moleculares, e a

função da celulose, da hemicelulose, da lignina e dos extrativos como apresentado na Tabela 2.2.

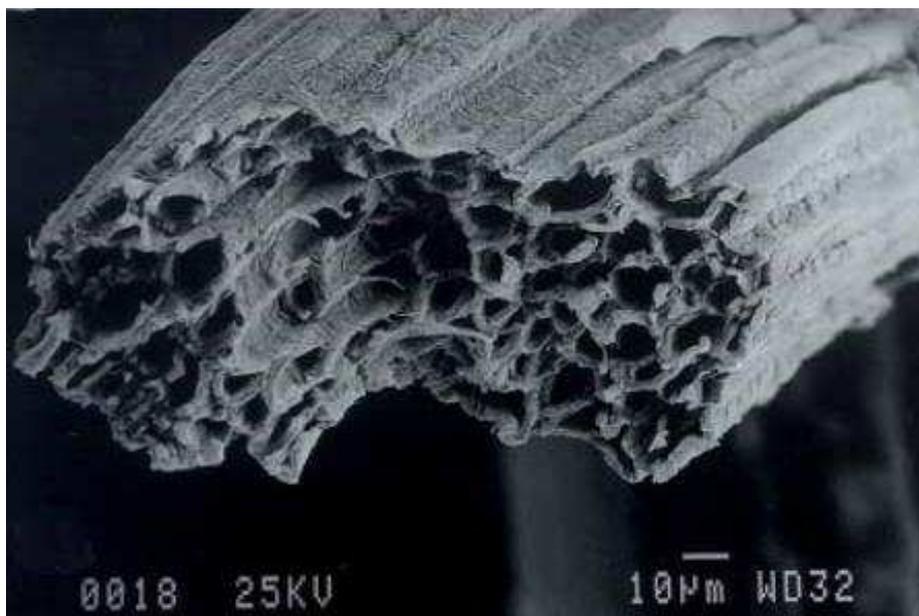


Figura 2.1 – Microestrutura da fibra de sisal. Fonte: Martins, 2001.

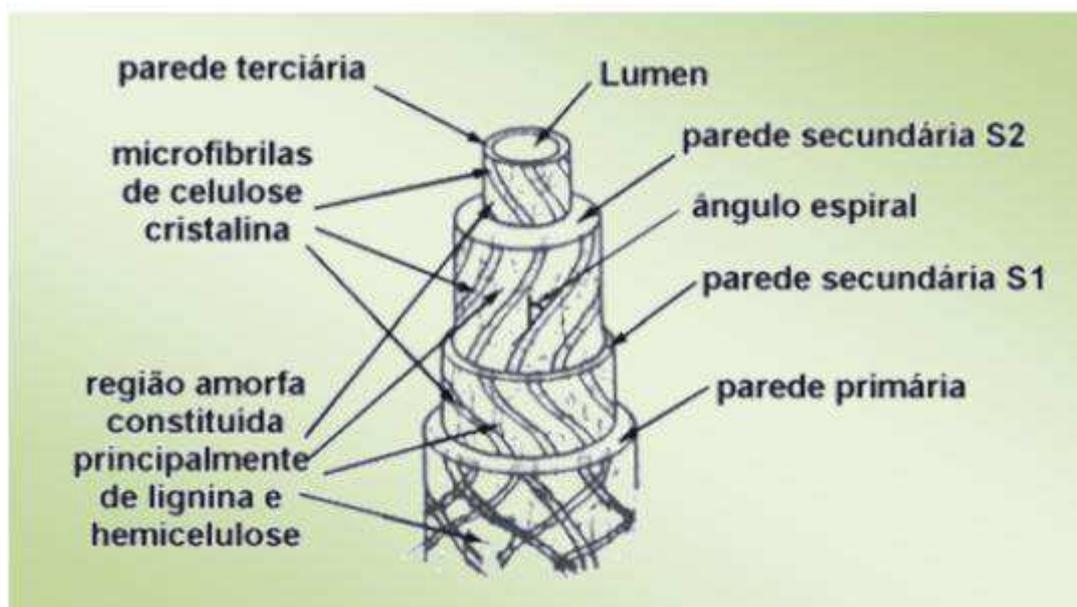


Figura 2.2 – Esquema de uma fibro-célula de sisal. Fonte: Rong et al., 2001.

Tabela 2.1 – Composição química e morfologia das fibras de sisal.

Composição	Celulose	70%
	Hemicelulose	12%
	Lignina	10%
Morfologia	Ângulo espiral	20°
	Comprimento da célula	2,5 mm
	Largura da célula	25 µm
	Espessura das paredes	12,5 µm

Fonte: Dinwoodie, 1981.

Tabela 2.2 – Funções dos componentes principais das fibras de sisal.

Componente	Estado	Derivados	Função
Celulose	cristalino	glicose	fibra
Hemicelulose	semicristalino	galactose, manose, xilose	matriz
Lignina	amorfo	fenilpropano	matriz
Extrativos	-	polifenol	-

Fonte: Dinwoodie, 1981.

A celulose é o principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar (1,4-β-D-glucopyranose). As propriedades mecânicas das fibras naturais dependem do tipo de celulose, pois cada tipo de celulose gera uma geometria celular particular e as condições geométricas é que determinam as propriedades mecânicas. A Figura 2.3 ilustra a estrutura da celulose. As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídos de vários tipos de unidades de açúcares. O termo hemicelulose (ou polioses) refere-se a uma mistura de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose. A hemicelulose constitui a matriz de suporte para as microfibrilas de celulose, é muito hidrofílica, solúvel em alcalis, e facilmente hidrolisada em ácidos (John & Anandjiwala, 2008).

Os polioses são responsáveis pela flexibilidade e atuam como agente de ligação entre a celulose e a lignina. A lignina é um polímero amorfo, de composição complexa e de estrutura não totalmente caracterizada; confere firmeza e solidez ao conjunto de fibras de celulose; difere dos polissacarídeos pela sua resistência à hidrólise ácida e pela sua alta reatividade com agentes oxidantes. A pectina é um termo genérico usado de polissacarídeos, caracterizado pelo alto conteúdo de ácido úrico e presença de grupos metil-éster. Os extrativos são compostos orgânicos e inorgânicos facilmente solúveis em água ou solventes orgânicos, ou ainda em ambos. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade e região de procedência da planta, etc. (Bledzi & Gassan, 1999; Oliveira, 2007; John & Anandjiwala, 2008).

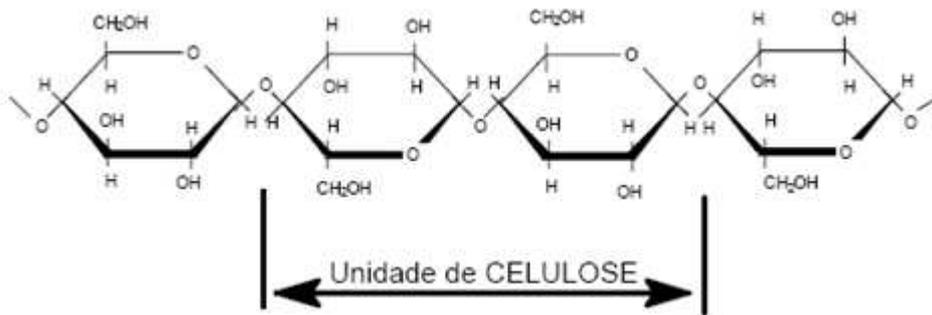


Figura 2.3 – Estrutura da celulose.

2.1.3. Propriedades Físicas e Mecânicas da Fibra de Sisal

A Tabela 2.3 apresenta as propriedades físicas e mecânicas das fibras de sisal. Uma larga faixa de valores é observada, uma vez que tais propriedades dependem da idade da planta, do local de cultivo, das condições climáticas e da microestrutura da fibra. Os valores médios mostram que as fibras de sisal possuem propriedades adequadas para serem usadas como reforço em matrizes frágeis.

Tabela 2.3 – Sumário das propriedades físicas e mecânicas das fibras de sisal.

Propriedade	Fibra de sisal	
	Min – Max	Média
Diâmetro (mm)	0,08 – 0,30	0,12
Massa específica (g/cm ³)	0,75 – 1,07	0,90
Teor de umidade natural (%)	10,8 – 11,4	11,2
Absorção de água, 5 min (%)	67 – 92	82
Absorção de água, saturação (%)	190 – 250	230
Módulo elástico (GPa)	10,9 – 26,7	19,0
Resistência à tração (MPa)	278 – 1002	578
Alongamento na ruptura (%)	2,1 – 4,2	3,0

Fonte: Toledo Filho et al, 1990.

2.1.4. Aplicação da Fibra de Sisal

A maior utilização do sisal, até a década de 60, era quase que exclusivamente na fabricação de cordas, barbantes grossos, redes de dormir, chapéus, tapetes, capachos e objetos de artesanato. A partir de então, as fibras vegetais, como o sisal, vêm sendo pesquisadas visando sua utilização em aplicações avançadas como em compósitos, principalmente pela indústria automobilística (Quirino, 1997). O sisal pode ser utilizado de maneira bastante satisfatória para o reforço de peças plásticas com diferentes aplicações na indústria automobilística. Várias indústrias fornecedoras de peças plásticas para as montadoras de automóveis, desde então, já vêm utilizando fibras vegetais em suas formulações. As aplicações destas fibras vegetais destacam-se nas seguintes peças dos automóveis: revestimento interno da cabina (teto, parede traseira e portas), apoio de cabeça e encosto de banco, pára-sol externo, painel de instrumentos, bolsa de ferramentas, encapsulamento de cabina/motor e pára-choque (Silva & Beltrão, 1999; Nwabunma & Kyu, 2007).

As fibras vegetais já foram largamente empregadas no passado na indústria automobilística, como foi o caso de compósitos de látex de borracha

natural, reforçado com fibra de coco para uso em estofamentos de automóveis; no entanto, a partir da década de 60 começaram a ser gradativamente substituídos pelas espumas de poliuretano. Esta substituição deve-se puramente à maior produtividade e ao menor custo da espuma, sem levar em conta o seu menor desempenho e questões ambientais e sociais. A fibra vegetal apresenta maior perspirabilidade (capacidade de absorver umidade da transpiração humana) o que proporciona maior conforto, essencial aos motoristas profissionais de táxi, ônibus e caminhões, que passam longos períodos de tempo sentados. Algumas empresas automotivas, como a Mercedes Benz, da Alemanha, utilizam fibras naturais em estofamento dos carros de luxo. Recentemente a montadora Ford, divulgou a utilização das fibras de sisal, em partes internas e externas de alguns automóveis da sua linha. Outra grande vantagem do uso de fibras vegetais é a sua não toxicidade. A espuma de poliuretano, à base de isocianato, libera um gás altamente tóxico (ácido cianídrico) durante a sua combustão. Em 1970, num acidente em uma aeronave no aeroporto de Orly, Paris, dezenas de passageiros morreram pela toxicidade do gás liberado das poltronas de poliuretano (Silva & Beltrão, 1999).

Portanto, fica evidenciado que o desenvolvimento de novos materiais compósitos com propriedades avançadas para aplicação neste segmento industrial é amplamente justificável, uma vez que vários produtos já estão disponíveis no mercado de peças para a indústria automobilística.

2.2. Compósitos

Compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais materiais onde estão presentes a fase contínua (constituída pela matriz) e a fase descontínua (a carga, sob a forma de fibras, partículas esféricas ou plaquetas) embebida na matriz, sendo que cada qual permanece com suas características individuais (Callister, 2005; Nwabunma & Kyu, 2007).

Os materiais compósitos têm sido convencionalmente classificados de acordo com a sua natureza química e física em: cerâmicos, metálicos e poliméricos. Os materiais cerâmicos são inorgânicos e têm como características principais a elevada resistência ao calor e sua extrema fragilidade; os materiais

metálicos apresentam como características gerais a ductilidade e excelente condutividade térmica e elétrica. A grande limitação do uso de metais em compósitos é a sua elevada densidade e custo do processo de fabricação. Os materiais poliméricos, por sua vez destacam-se pela baixa densidade, fácil conformação e elevada resistividade elétrica (Ferrante, 2002).

Uma outra forma de se classificar os compósitos é através do tipo de reforço, sendo assim os compósitos podem ser classificados em: (George & Thomas, 1997).

- **Compósitos Particulados:** consistem de partículas dispersas em uma matriz. Estas partículas possuem razão de aspecto próximo de 1. A maioria dos reforços são de origem mineral (como por exemplo, caulim e carbonato de cálcio) e, neste caso, em geral, tem-se um aumento na rigidez sem que haja melhora na resistência à tração do compósito.
- **Compósitos Fibrosos:** são materiais reforçados por fibras (que, normalmente, apresentam elevada resistência e módulo) embebidas em uma matriz. Os compósitos fibrosos são divididos em duas grandes áreas: os reforçados por fibras curtas (≤ 50 mm de comprimento) e os reforçados com fibras contínuas (> 50 mm de comprimento). Normalmente as fibras curtas são mais utilizadas como reforço devido à facilidade de fabricação do compósito.
- **Compósitos Híbridos:** são compósitos onde o reforço consiste da mistura de cargas de origem distinta. Estas podem ser fibrosas ou particuladas ou então consistirem da mistura de cargas fibrosas e particuladas de origem mineral ou orgânica.
- **Compósitos Laminados:** nos compósitos laminados, camadas individuais da resina e do reforço são colocadas umas sobre as outras e consolidadas para formar um elemento ou uma placa, podendo-se ou não variar a arquitetura e/ou a natureza do reforço.

A Figura 2.4 ilustra uma representação esquemática desses tipos de compósitos.

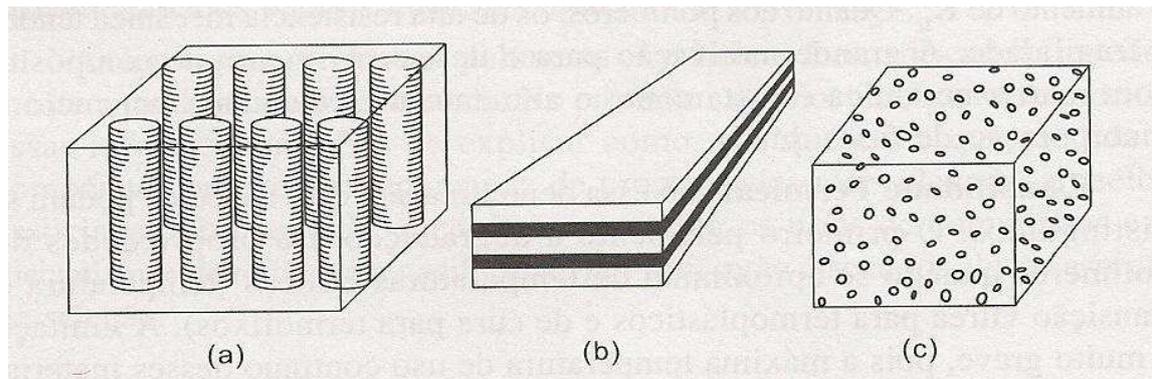


Figura 2.4 – Representação esquemática de compósitos fibrosos (a); laminados (b) e particulados (c). Fonte: Ferrante, 2002.

As propriedades físicas e mecânicas de um compósito dependem de fatores como: propriedades dos materiais constituintes (matriz e carga), grau de dispersão, concentração e orientação da carga, geometria (forma e tamanho) da carga, razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro), bem como da natureza da região interfacial (Joseph et al., 1999; Manson, 1985). De acordo com Paiva et al. (1999), quando a interface carga-matriz é fraca, ou seja, quando essa ligação é fraca, pode ocorrer uma diminuição da resistência à oxidação, por facilitar a exposição da carga, e ainda estimular a oxidação no interior do compósito.

A adesão entre carga-matriz é um dos principais fatores que caracterizam o comportamento físico e mecânico de um compósito (Theocaris, 1985). A adesão inadequada entre as fases envolvidas poderá provocar o início de falhas interfaciais, comprometendo o desempenho do compósito. A adesão depende da estrutura e da polaridade entre fibra e matriz (Alvarez & Vázquez, 2006).

Em compósitos com matrizes poliméricas a falha deveria ocorrer na matriz. Na prática, a adesão nunca é perfeita e o processo de ruptura é gerado na interface. Portanto, na maioria dos casos, a falha do polímero reforçado ocorre por cisalhamento na região interfacial. A falha ocorre em função de debilidade das ligações atômicas ou intermoleculares entre a superfície da matriz e a superfície do reforço (Nwabunma & Kyu, 2007).

Um dos fatores que favorece a interação interfacial é o fenômeno de contração que a matriz polimérica sofre durante a sua cura ou a sua solidificação. Para que ocorra uma melhor distribuição de tensões sobre a superfície do reforço, durante o fenômeno de contração é necessário que ocorra um molhamento perfeito do reforço pela resina (Cavalcanti, 2000).

Como a qualidade da interface matriz-reforço é muito significativa para aplicação das fibras como reforço em polímeros e conseqüentemente para a determinação das propriedades físicas e mecânicas destes materiais, diversos métodos de modificação físicos e químicos podem ser utilizados para otimizar essa interface. Cada um desses métodos de modificação apresenta eficiência diferente na adesão entre a fibra e a matriz (Bledzi & Gassan, 1999).

Métodos físicos de modificação das fibras vegetais tais como: alongamento, calandragem, tratamentos térmicos e a produção de fios híbridos não alteram a composição química das fibras. Os tratamentos físicos modificam as propriedades estruturais e superficiais da fibra e deste modo influenciam a adesão mecânica fibra/matriz (Bledzki et al., 1996). Os principais tratamentos físicos empregam descarga elétrica (corona e plasma a frio) (Pinto, 2004).

A modificação química de fibras vegetais pode ser utilizada para melhorar a compatibilidade entre o reforço e a matriz, a estabilidade dimensional, a baixa temperatura de degradação, a temperatura de processamento e a resistência à degradação biológica (Rowell et al., 1996). Um dos métodos clássicos de modificação química da fibra celulósica é a mercerização, que consiste em um tratamento alcalino com a finalidade de remover cera e graxas da superfície das fibras, além de remover parcialmente a hemicelulose e a lignina, que são parcialmente solúveis em álcalis (Silva, 2003). De acordo com dados reportados na literatura (Bledzi & Gassan, 1999), normalmente, efeitos do tratamento alcalino de modificação superficial da fibra nas propriedades da fibra natural dependem do tipo e da concentração da solução alcalina, como também da temperatura e do tempo empregado no tratamento. O tratamento alcalino tem sido muito empregado na modificação superficial das fibras devido ao baixo custo. No entanto, outros tratamentos superficiais das fibras celulósicas empregando

isocianato, peróxido de dicumila ou benzoíla e permanganato também podem ser utilizados (Alvarez & Vázquez, 2006).

O tratamento alcalino afeta a morfologia da superfície em fibras naturais que resultam notavelmente em uma distinta exposição na superfície das fibrilas e um alívio de superfície mais pronunciado (Alvarez & Vázquez, 2006).

De forma geral, os tratamentos de modificação de superfície de fibras naturais não só causam diminuições na absorção de umidade, mas aumentam a molhabilidade das fibras pela matriz polimérica e a interação interfacial, ambos críticos para a obtenção de propriedades mecânicas melhoradas (Alvarez & Vázquez, 2006). Esses tratamentos de modificação química têm como objetivo reduzir o número de grupos OH das fibras ou introduzir reticulações através de ligações físicas ou químicas entre a fibra e a matriz. A estabilidade das novas estruturas depende da natureza das ligações. Isto tem uma influência importante nas propriedades mecânicas dos compósitos (Nwabunma & Kyu, 2007). Além destes tratamentos químicos, alguns pesquisadores têm investigado também o uso de agentes compatibilizantes que podem melhorar as propriedades físicas e químicas dos compósitos e estão reportados na literatura:

Joseph & Tomas (1996), reportaram o efeito de vários tratamentos químicos utilizando hidróxido de sódio, isocianato, peróxido e permanganato nas propriedades de compósitos de PEBD/sisal. Os tratamentos químicos empregados promoveram um melhoramento na interação interfacial entre fibra e a matriz. Os resultados de MEV realizados na superfície de fratura das amostras estudadas indicaram claramente a extensão da adesão interfacial da fibra-matriz. Tal fato foi atribuído à redução da natureza hidrofílica das fibras de sisal e que, por conseguinte melhorou as propriedades dos compósitos PEBD/sisal analisados.

Rong et al. (2001), estudaram o efeito do tratamento da fibra nas propriedades mecânicas de compósitos unidirecional de epóxi reforçado com fibra de sisal. Para tanto, foram utilizados no estudo fibras de sisal sem tratamento (UTSF) com diâmetros de 100 a 200 μm e resina epóxi comercial com massa molar de 392 g/mol. Tratamentos de alcalinização (solução a 2% de NaOH; 4 horas a 60°C), acetilação (solução a 18% de NaOH por 5 minutos a

temperatura ambiente) e cianoetilização. Quando as fibras tratadas foram incorporadas na matriz de epóxi, a caracterização mecânica das laminados revelou a importância de dois tipos de interface: um entre os pacotes de fibra e a matriz; e o outro entre as células. Em geral, os tratamentos da fibra podem melhorar significativamente a interface de adesão, conduzindo a um maior contato da matriz com as fibras, obstruindo assim arrancamento das células. Como resultado, propriedades mecânicas dos compósitos tornaram-se dependentes dos métodos de tratamento empregados. A partir dos dados obtidos, os autores concluíram que: (i) as fibras de sisal podem ser modificadas efetivamente por meio de substância química e tratamentos físicos. Os métodos químicos normalmente podem promover uma superfície ativa introduzindo alguns grupos reativos, proporcionando assim uma maior exposição das fibras devido a remoção parcial da lignina e hemicelulose. Contudo, os tratamentos térmicos das fibras podem resultar em um aumento de dureza de fibras devido ao aumento de cristalinidade da celulose; (ii) a adesão na interface entre as fibras de sisal e a matriz faz um papel fundamental no comportamento mecânico; (iii) compósitos reforçados por fibras de sisal tratadas são um caminho para o desenvolvimento desses materiais. Acredita-se que o tratamento de fibras de sisal pode aumentar: a força da fibra e a adesão entre os pacotes de fibra e a matriz, introduzindo uma nova ligação na região intercelular para impedir que as células sejam arrancadas, favorecendo assim melhoras nas propriedades mecânicas (propriedades especialmente elásticas) dos compósitos; (iv) variações na composição, estrutura, dimensões, morfologia e propriedades mecânicas das fibras de sisal podem ser induzidas por diferentes meios e métodos de modificação.

Alvarez & Vázquez (2006), investigaram o efeito dos tratamentos de acetilação e alcalino nas propriedades dos compósitos MaterBi-Y/sisal. Na preparação dos sistemas compósitos foi utilizado como matriz o polímero comercial, denominado MaterBi-Y fornecido pela Novamont e 15% em massa de fibras curtas de sisal. As fibras foram tratadas em solução aquosas de NaOH (5%w/v) por 24, 48 e 72 horas em diferentes temperaturas: 5, 25 e 40°C. As fibras de sisal e o polímero foram misturados em um mixer operando a 180°C, 25 rpm por 6 min, em seguida triturados e moldados por compressão nas seguintes condições: 180°C e 70 MPa. Os resultados demonstraram que o tipo de

tratamento empregado promove mudanças na morfologia das fibras, devido à remoção de celulose e de hemicelulose, gerando vazios e produzindo a fibrilação das fibras. Estes efeitos melhoram a adesão entre as fibras e a matriz. Os autores reportaram que o tratamento alcalino foi mais eficiente que o tratamento de acetilação.

Liu et al. (2009), reportaram a preparação e as propriedades de compósitos reforçados com fibra de bananeira e mistura de PEAD/Nylon-6. Neste estudo os compósitos foram preparados em extrusora contra-rotativa operando a temperatura de 200-235°C e 30 rpm para a preparação das blendas. Na segunda extrusão as blendas foram misturadas com as fibras nas seguintes condições: 160-175°C e 40 rpm. Para a obtenção das amostras o material extrudado foi triturado e injetado a 190°C. Para a preparação dos sistemas compósitos foram utilizados PEAD/ Nylon-6 (80/20); SEBS-g-MA em concentrações que variaram de 0, 3 e 6 phr; PE-g-Ma que foi adicionado durante a segunda extrusão em uma quantidade fixa de 2,9% baseado na massa total do compósito final. O polímero tribloco de estireno/etileno-butileno/estireno graftizado com anidrido maléico (SEBS-g-MA) e o polietileno graftizado com anidrido maléico (PE-g-MA) foram utilizados para melhorar a ligação interfacial entre as fibras de banana e a matriz polimérica e o desempenho mecânico de resistência ao impacto destes compósitos. Na presença de SEBS-g-MA, melhores valores de resistência à tração e melhores módulos foram encontrados nos compósitos baseados em PEAD/Nylon-6 em comparação com os compósitos à base apenas de PEAD. Em uma relação ao PE-g-MA foi observado uma melhoria no módulo e na resistência à flexão de compósitos final, enquanto a tenacidade ao impacto foi reduzida gradualmente. Na presença de SEBS-g-MA, a adição de Nylon-6 levou a um aumento no valor da propriedade de absorção de água dos compósitos.

2.2.1. Compósitos Reforçados com Fibras Vegetais

De acordo com a literatura (Bledzi & Gassan, 1999), há uma grande variedade de compósitos preparados que utilizam matriz polimérica e fibras vegetais. Esses compósitos resultam em uma combinação de materiais com propriedades tais como: alto módulo de resistência, alta resistência à fadiga e ao impacto.

A alta resistência das fibras vegetais não tem sido explorada intensivamente em compósitos, com reforço de fibras, por serem higroscópicas e por apresentarem pouca molhabilidade com as matrizes poliméricas. Sendo necessário para sua utilização na preparação destes materiais, um amplo estudo de modificadores químicos e físicos que possam viabilizar a sua aplicação industrial. Essas características são decorrentes da presença de grupos hidroxilas e grupos polares em vários constituintes da fibra, principalmente celulose e lignina (Rana et al., 1998).

Apesar do grande número de pesquisas desenvolvidas sobre as fibras vegetais, existem problemas relacionados à sua estrutura que dificultam a sua utilização como: baixo módulo de elasticidade, alta absorção de água, susceptibilidade ao ataque de fungos e insetos, baixa durabilidade das fibras em meio alcalino, variação das propriedades das fibras de mesmo tipo e a compatibilidade da interface fibra-matriz (Silva, 1999 *apud* Oliveira, 2007).

A rugosidade superficial é uma característica inerente às fibras naturais que favorece a adesão em resinas matriz poliméricas. No entanto, a impregnação da fibra é difícil, o que impede a sua utilização em ambiente úmido (D`arsie, 1996 *apud* Fonseca, 1998). Outro aspecto importante é que as fibras são higroscópicas. Por isso, a quantidade de água que uma determinada fibra vai absorver depende da quantidade de água presente na atmosfera em que a mesma se encontra, e esta absorção é menor à medida que se estabelece um equilíbrio entre as fibras e o ar. Quando ocorre essa absorção e com a posterior secagem, ocorre uma retração da fibra, o que prejudica a interação da interface fibra-matriz, prejudicando assim as propriedades mecânicas do material (Araújo & Castro, 1984 *apud* Oliveira, 2007).

Uma das maiores limitações dos compósitos reforçados com fibras vegetais é a sua baixa resistência ao impacto, que pode ser melhorada com a adição de cargas na matriz ou reforço. Em pequenas concentrações, essas cargas podem formar uma fase separada na matriz polimérica. De forma que, a tensão aplicada é transferida para essa fase mais dúctil e assim dissipada, ao invés de se acumular em regiões indesejáveis que poderiam ocasionar o colapso

do material. Desta forma, essas cargas atuam como modificadores de impacto (English, 1996 *apud* Oliveira, 2007).

A incorporação das fibras naturais afeta também a umidade dos compósitos, pois essas fibras que contêm lignocelulose são altamente hidrofílicas e sua incorporação em matrizes poliméricas, gera, portanto um aumento na capacidade de absorção de água do material. Conforme observado por Sreekala et al. (2002), que mostraram que as fibras de palmeira contêm 65% de celulose e 19% de lignina, e isso faz com que a mesma seja altamente hidrofílica devido as polaridades existentes entre os grupos hidroxila livres da celulose e da lignina, por causa da presença de ligações de hidrogênio, que podem segurar as moléculas de água. Além disso, estudos realizados por Paiva et al. (1999), mostraram que higroscopicidade das fibras vegetais ocasionam a diminuição na propriedade mecânica de dureza. Isto foi atribuído a essa característica das fibras que promove um maior teor de umidade e as moléculas de água que ocasionam um efeito plastificante na superfície.

Contudo, para solucionar problemas referentes à densidade, durabilidade em condições ambientais adversas, alta resistência mecânica, instabilidade dimensional, biodegradabilidade, flamabilidade e a sua degradação causada por raios ultravioletas, ácidos e bases, esses grupos lignocelulósicos podem ser combinados com outros materiais para produzir novos materiais que atendam a exigências específicas dos produtos finais desejados (Rowell, 1996). Ressaltando assim, a importância no estudo de materiais combinados, em especial, os compósitos híbridos.

2.2.2. Compósitos Híbridos

O desenvolvimento de compósitos híbridos pode representar uma alternativa importante para área tecnológica, uma vez que estes podem contribuir para a descoberta de novos materiais compósitos, e também para a otimização de propriedades dos materiais compósitos já existentes, devido a uma possível sinergia existente entre os mecanismos de atuação dos reforços, como reportado por alguns estudos desenvolvidos por pesquisadores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMA/UFCG (Pinto, 2004; Laranjeira, 2004;

Pinto et al., 2005; Laursen & Carvalho, 2006), empregando matriz polimérica termoplástica ou termorrígida e no reforço fibras naturais e argila organofílica.

Em compósitos, os reforços tradicionais e as cargas devem ser usados em grande quantidade, o que leva a um aumento do peso e causam um efeito adverso. Cargas argilosas são consideradas de “enchimento”, ou seja, não apresentam propriedades reforçantes significativas, sendo empregadas apenas para barateamento da formulação. Entretanto, quando um composto orgânico contendo íon quaternário de amônio é adicionado à argila, ocorre a troca iônica entre este composto e a estrutura lamelar da argila. A inserção do sal orgânico na carga mineral reduz sua característica hidrofílica ao mesmo tempo em que aumenta o espaçamento entre lamelas, permitindo a posterior inserção de monômero ou polímero entre as suas lâminas, em dimensões nanométricas. Esta íntima dispersão confere propriedades singulares ao compósito, com aumento significativo de tenacidade, módulo, resistência térmica, redução na permeabilidade, entre outras.

As explicações para o reforço provocado pela argila modificada organicamente (organofílicas) são baseadas nas propriedades interfaciais e na mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato com as lamelas. A melhoria nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young tem sido relacionado com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; a densidade de carga lamelar e as interações interfaciais polímero-argila (Kornmann et al., 1999). Sendo assim, fica evidenciado que a incorporação de cargas minerais além de representar uma alternativa a mais, para reduzir o custo dos materiais, também melhora as suas propriedades, possibilitando assim a obtenção de compósitos mais competitivos no mercado.

A preferência do uso de bentonitas na preparação de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais, à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) e especialmente à alta capacidade de expansão em presença de solventes, tornando as reações de intercalação rápidas, podendo atingir trocas de até 100% (Souza Santos, 1992). Resultados observados por análise de DRX indicam que esta modificação favorece o aumento do espaçamento interlamelar

basal pela presença da cadeia do alquil amônio intercalado no espaço intercamadas, aumentando a distância interlamelar, cujos valores iniciais de 1,2 e 1,6 nm são alterados para valores situados entre 2,0 e 4,0 nm, respectivamente (Lertwimolnum & Vergnes, 2005). Segundo Souza Santos (1992), as argilas organofílicas, sintetizadas com sais quaternários de amônio, são atóxicas.

De acordo com Leszczynska et. al. (2007), os surfactantes do tipo alquil amônio são os modificadores orgânicos mais comumente usados na modificação orgânica da argila via reação de troca iônica. No entanto, a estrutura química do sal orgânico como comprimento e número de cadeias alquílicas é também o fator determinante na estabilidade térmica da matriz polimérica (Xie et al., 2002). Entretanto, embora esses modificadores de amônio sejam efetivos no aumento do espaçamento basal da argila, além de tornar o polímero compatível com a carga inorgânica, outros compostos químicos, tais como fosfônio, piridínio e imidazólio, são considerados bons intercalantes orgânicos para a argila devido à sua maior estabilidade térmica (Xie et al., 2002; Awad et al., 2004; Patel et al., 2007). As argilas organofílicas baseadas nestes surfactantes geralmente apresentam alta estabilidade térmica quando comparadas às argilas modificadas com os surfactantes amônios convencionais. Além disso, as argilas organofílicas a base de fosfônio apresentam melhores propriedades de retardância de chama (Calderon et. al., 2008). Esse tratamento se faz fundamental uma vez que, o caráter hidrofílico da argila natural torna difícil sua esfoliação na matriz polimérica (Ultracki, 2004). As argilas modificadas organicamente têm sido muito utilizadas na preparação dos nanocompósitos poliméricos. Nanocompósitos são definidos como uma classe de compósitos em que o reforço tem pelo menos uma dimensão na faixa nanométrica (Saujanya et al., 2001). Com baixos níveis de carregamento, (1 a 5% em massa), eles oferecem desempenho similar aos compósitos poliméricos convencionais com 30 a 50 % em massa de material de reforço.

O interesse atual em compósitos de PP deve-se as oportunidades de aplicações comerciais na área automotiva, como em pára-choques e itens do interior dos automóveis, *deckers* para piscinas, até aplicações em embalagens. Além disso, o polipropileno (PP) é um termoplástico de grande interesse para a preparação de compósitos, pois exhibe uma combinação atrativa de boa

processabilidade, propriedades mecânicas e resistência, baixo custo; baixa densidade e a extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclabilidade (Andrade, 2003; Yuan & Misra, 2006; Othman et al., 2006). De forma que esses fatores contribuíram para a escolha deste polímero na preparação dos sistemas compósitos estudados nesta pesquisa.

Os estudos em compósitos híbridos vêm crescendo muito nos últimos anos, como reportado pela literatura:

Joseph et al. (1996), estudaram as propriedades mecânicas, reológicas, elétricas e viscoelásticas de compósitos de PEBD reforçados com fibras curtas de sisal e fibra de vidro em função do processamento utilizado. De acordo com os autores, a incorporação das fibras durante a extrusão ocasionou a quebra excessiva das fibras, que poderia ser evitado utilizando-se uma mistura por solução. Os resultados obtidos mostraram que processo de extrusão leva ao alinhamento das fibras curtas e que a resistência e o módulo dos compósitos extrusados avaliados ao longo do eixo de alinhamento das fibras, foram significativamente cerca de duas vezes maiores do que os dos compósitos em que o reforço se encontrava distribuído ao acaso.

Bledzki & Gassan (1999), avaliaram a influência da adição de fibras curtas de vidro nas propriedades mecânicas de compósitos de PEBD reforçado com sisal. Os resultados indicaram que a adição de um teor de 3% em volume de fibras de vidro levou a um aumento de mais de 80% na resistência longitudinal (fibras orientadas) dos compósitos, além disso, a tendência à absorção de água destes compósitos decresceu com a hibridização.

Sreekala et al. (2002), estudaram a cinética de sorção de compósitos de fenol-formaldeído reforçado por fibras de palma e nos híbridos fenol-formaldeído/palma/fibra de vidro em função do teor e do tratamento superficial das fibras e da variação da temperatura (30, 50 e 70°C). As amostras foram tratadas superficialmente com uma solução de hidróxido de sódio (5% por 48h, a temperatura ambiente) e com agentes de acoplamento do tipo silano e isocianato. De acordo com os resultados verificou-se que o valor máximo de sorção foi para o compósito com fibras não tratadas e no teor de 10%, e submetidas à temperatura de 30°C. O tratamento alcalino diminuiu a sorção de água dos compósitos, o que

foi atribuído a uma reação química entre os grupos hidroxilas da celulose e da lignina com as fibras tratadas, reduzindo seu caráter hidrofílico devido à diminuição de umidade das mesmas. O tratamento com os agentes de acoplamento aumentou a sorção de água nos compósitos, tendo em vista que não houve uma boa interação fibra-matriz. Dessa forma os autores concluíram que sorção de água não só depende da estrutura da fibra e do polímero, mas também da interação entre a fibra e matriz.

Thwe & Liao (2002), estudaram o efeito do teor de fibra, comprimento da fibra e do polipropileno anidrido maléico (PPAM) como agente compatibilizante nas propriedades tênses e de flexão de compósitos de polipropileno reforçado com fibras curtas de bambu e compósitos híbridos de polipropileno reforçado por fibra de vidro-bambu, sendo ambos os sistemas fabricados pelo método de moldagem por compressão. O comportamento de sorção e efeito do envelhecimento ambiental nas propriedades tênses de ambos os sistemas foram estudados em amostras imersas em água à 25°C por 1200 h. Os autores concluíram que um aumento de até 40% (em peso) no teor de fibra de bambu no compósito polipropileno reforçado com fibra de bambu resultou no aumento de 60% no módulo. E que depois do envelhecimento em água por 1200 h, a redução nas propriedades do sistema híbrido foi quase 2 vezes menor do que o sistema não híbrido. Também foi observado, que o agente compatibilizante (PPMA) usado na resina de polipropileno resultou no decréscimo do nível de absorção na saturação e melhorou as propriedades mecânicas de ambos sistemas. E que o envelhecimento em água à 25°C causou degradação nas propriedades mecânicas de ambos sistemas, degradação da fibra de bambu e da adesão interfacial. Em geral, foi mostrado que a hibridização com fibra sintética tanto melhorou as propriedades mecânicas e o comportamento de resistência à umidade, como também aumentou a durabilidade do compósito com fibra vegetal.

Bourmaud & Baley (2007), investigaram a reciclagem de compósitos de polipropileno reforçado com combinações linho e fibra de sisal. Testes mecânicos, reológicos, térmicos e microscópicos foram realizados para determinar o comportamento dos compósitos PP/fibra vegetal reciclados. Neste estudo foram utilizadas diferentes combinações de compósitos na proporção (70/30): PP/linho,

PP/sisal, PP-g-MA/linho, PP virgem/fibra vegetal, PP/fibra de vidro, fibras de linho antes da incorporação dentro dos compósitos. Todos os resultados foram comparados com combinações de PP-g-MA/linho e PP/fibra de vidro. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas são bem conservadas com o reprocessamento das combinações de PP/fibra vegetal, mas evidenciam também que há pobre adesão entre as fibras e PP sem qualquer tratamento. As microscopias indicaram que adição de PP-g-MA promoveu uma melhoria na união dos compósitos, mas este efeito desaparece depois de sete ciclos de injeção. Embora o reprocessamento não tenha demonstrado efeito significativo nas propriedades mecânicas de PP/linho ou combinações de sisal. O uso de PP-g-MA induziu uma melhoria no alongamento na ruptura, mas este efeito torna-se insignificante depois de três ciclos de injeção. As fibras vegetais induzem um aumento na porcentagem de cristalinidade e na temperatura de cristalização que foi explicado pela habilidade de nucleação das fibras que melhoram a cristalização de PP. A viscosidade Newtoniana, η_0 , diminuiu com ciclos de processamento, indicando uma diminuição do peso molecular e a cisão de cadeia induzidos pelo reprocessando. A diminuição de comprimento de fibra com reprocessamento poderia ser outra razão para diminuição de viscosidade.

Da Silva et al. (2008), estudaram o desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. Foi avaliado neste trabalho desenvolvimento de um compósito laminado híbrido associando fibras naturais (curauá) e sintéticas (vidro, tipo E) em uma matriz de resina poliéster. Para tanto, foi realizado um estudo comparativo das propriedades mecânicas em flexão do laminado híbrido e de dois outros laminados, um apenas com fibras de vidro e um apenas com fibras de curauá. Os compósitos laminados foram fabricados utilizando a técnica de moldagem manual (*hand-lay-up*). Os laminados foram fabricados por uma indústria local, com as seguintes combinações: laminados com sete camadas de mantas de fibras de vidro (LV), laminado híbrido com quatro camadas de mantas de fibras de vidro intercaladas com três camadas de mantas de fibras contínuas de curauá (LH) e laminado com 7 camadas de mantas de fibras contínuas de curauá (LC). Considerando-se a substituição parcial da fibra de vidro por uma fibra natural de menor resistência mecânica, os autores concluíram que o desempenho apresentado pelo laminado híbrido foi excelente.

Este comportamento está relacionado ao uso de fibras contínuas de curauá como também à configuração idealizada para o laminado híbrido. A influência da absorção de água nas propriedades mecânicas em flexão do laminado híbrido também foi avaliada. As propriedades do laminado híbrido foram muito próximas do laminado de fibra de vidro, já o laminado de curauá teve um desempenho bastante inferior. Nos ensaios de absorção de água foi comprovada a eficiência da hibridização na redução do percentual de absorção de água do laminado apenas com fibra natural. O laminado híbrido vidro/curauá mostrou ser um promissor substituto para os laminados de fibra de vidro mesmo em aplicações de contato direto com água. Neste estudo, praticamente não houve alteração na resistência à flexão do laminado, contrariando o comumente observado em outros trabalhos. Este comportamento está intrinsecamente relacionado ao bom desempenho da configuração adotada, simétrica quanto à distribuição das camadas. Vale lembrar que as mantas de fibra de vidro nas camadas externas além de atuarem como barreira, protegendo as fibras de curauá da ação direta da água, também facilitam o processo de laminação (*hand lay-up*), garantindo uma espessura mais uniforme ao laminado.

Jarukumjorn & Suppakarn (2009), avaliaram o efeito da hibridização de fibras de vidro nas propriedades físicas dos compósitos de polipropileno/sisal. Para a preparação do compósito foi utilizado como matriz: um polipropileno homopolímero e um polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA). O PP-g-MA foi utilizado como compatibilizante para melhorar a compatibilidade entre as fibras e matriz de polipropileno. E como cargas fibras de sisal e fibras de vidro. As fibras de sisal (comprimento de 4 mm) foram tratadas a solução de 2% de hidróxido de sódio por 2 horas. As fibras de vidro empregadas apresentaram aproximadamente o mesmo comprimento (4 mm), foram aquecidas a 500°C por 4 horas. Os compósitos foram preparados em um misturador interno (Hakke: Rheomix Polylab), operando a 170°C, 50 rpm e um tempo total de 13 minutos de mistura, e posteriormente as amostras dos compósitos estudados foram injetados. Para a formulação dos compósitos foi empregado 30% de carga e 3phr de PP-g-MA. A incorporação de fibra de vidro em compósitos de polipropileno/sisal melhorou a resistência à tração, flexão e o impacto, mas não promove efeito significativo sobre o módulo de flexão. Adição de fibra de vidro melhorou também

a estabilidade térmica dos compósitos de PP, sendo observado que a temperatura de decomposição térmica dos compósitos aumentou com o aumento do teor de fibra de vidro. Além disso, a temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP aumentou consideravelmente com a adição de fibras de sisal e foi melhorada pela hibridização com as fibras de vidro. No entanto, a incorporação de fibras de vidro nos compósitos de PP/sisal não alterou a viscosidade. A hibridização com fibras de vidro resultou em uma diminuição da absorção de água dos compósitos PP/sisal avaliados.

Conforme apresentado anteriormente embora existam muitos estudos sobre compósitos híbridos encontrados na literatura, ainda existem poucos trabalhos que reportam os compósitos híbridos empregando combinações de carga fibrosa e nanoparticulada. Contudo, os estudos que tratam deste tema ainda não elucidaram os fatores que contribuem para o desempenho térmico e mecânico e que podem está relacionados à preparação das argilas organofílicas ainda não estão bem esclarecidos. Alguns pesquisadores têm desenvolvido estudos que investigam as propriedades destes materiais:

Pinto (2004) estudou o desenvolvimento de compósitos a base de poliuretano derivado do óleo de mamona, sisal e bentonita. Neste trabalho foi utilizado como matriz poliuretano, fibras curtas de sisal e uma argila bentonita organofilizada com os sais quaternários cloreto de alquil dimetil benzil amônio - Dodigen e o brometo de cetil trimetil amônio – Cetremide. Os sistemas compósitos investigados foram: poliuretano/sisal, poliuretano/bentonita e poliuretano/bentonita/sisal. O efeito do teor de fibras, do tratamento da argila com ácido clorídrico e com sais quaternários de amônio e da hibridização dos reforços nas propriedades mecânicas, térmicas e sorção de água dos diferentes sistemas foram determinados. Os resultados indicam que as propriedades mecânicas dos compósitos poliuretano/sisal aumentaram com o teor de fibra e que estas, em teores acima de 15% em peso, atuam como reforço na matriz polimérica. O tratamento ácido da argila levou á sua exfoliação e os tratamentos com sais quaternários de amônio levaram organofilização das argilas. A incorporação de 5% da argila ao poliuretano resultou em melhores propriedades mecânicas, principalmente quando tratada com Cetremide. Híbridos poliuretano/sisal-

bentonita apresentaram propriedades mecânicas mais elevadas, embora sua sorção de água tivesse aumentado.

Laranjeira (2004) estudou as propriedades mecânicas de compósitos de poliéster/juta e híbridos poliéster/juta/bentonita. Na preparação dos compósitos foi utilizado um poliéster insaturado ortoftálico pré-acelerado, fibras de juta e uma bentonita organofilizada com os sais cloreto de alquil dimetil benzil amônio - Dodigen e o brometo de cetil trimetil amônio – Cetremide. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas, particularmente tração e impacto, dos compósitos foram fortemente dependentes do teor e da orientação da fibra; teor e modificação química da argila e composição do sistema. A incorporação de argilas organofílicas nos sistemas afetou o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto. A modificação da argila com sal quaternário de amônio Cetremide favoreceu a formação de um sistema compósito híbrido com aumento da retardância de chama. As propriedades de sorção de água aumentaram com a adição da fibra de juta e da argila na matriz.

Laursen & Carvalho (2006), estudaram o envelhecimento térmico e sorção de água de compósito híbridos PP/sisal-argila. As propriedades tênsis de compósitos PP/sisal, PP/bentonita organofílica e de híbridos PP/sisal/bentonita foram investigadas em função do tempo de envelhecimento térmico e, a cinética de sorção de água de sistemas não envelhecidos também foi determinada. Compósitos tendo como matriz o polipropileno (PP) e como reforço argila organofílica e/ou de fibra de sisal com teores fixados em, respectivamente, 3 e 20% em peso foram moldados por injeção. Os compósitos foram processados em misturador interno, acoplado a um reômetro de torque operando com rotores do tipo *roller* a 50rpm, 7min e 180°C. Os compósitos foram termicamente envelhecidos em uma estufa com circulação forçada de ar operando à 110°C por período de 0 à 15 dias, e testados mecanicamente. Os dados indicam que os compósitos apresentaram módulo superior e resistência à tração inferior à da matriz e que os sistemas contendo argila organofílica sofreram uma maior degradação quando envelhecidos termicamente. Os resultados indicam que a sorção de água dos compósitos é superior à da matriz e que aumenta mais

significativamente quando ambos os reforços (sisal e argila) são adicionados à matriz (PP).

Mohan & Kanny (2011), investigaram a propriedade de barreira de compósitos reforçados com fibras de sisal e nanocarga. Compósitos de fibra de sisal-epóxi foram sintetizados com a adição de nanoargilas comerciais (Closites 30B e Na⁺), por moldagem infusão de resina a vácuo. O efeito de nanoargila em propriedades de barreira de água foi estudado e comparado com compósitos microargila. Testes mecânicos em tração na análise dinâmica-mecânica (DMA) foram realizados nesses compósitos antes e depois de colocar em contato com a água. Os resultados mostraram que a captação de água dos compostos contendo nanoargila diminui à medida que aumenta o teor de nanoargila. A taxa de transmissão de água (WTR) para os compósitos contendo 5% em massa de nanocarga foi reduzida cerca de três vezes quando comparadas com os compósitos sem nanocarga. A partir dos resultados obtidos foi observado que as propriedades diminuíram muito para os compósitos sem carga e os que tinham microargila, contudo os sistemas compósitos contendo nanocarga apresentaram melhora significativa. Os polímeros reforçados com fibra de sisal e resina epóxi são mais propensos a absorção de umidade e deteriora as propriedades térmicas e mecânicas. A difusividade de todos os sistemas compósitos estudados contendo a nanoargila é vista uma clara tendência no valor da difusividade em função do teor de argila. Os testes de DMA em tração apresentam uma degradação em propriedades depois de serem colocados na água, no entanto, a degradação é menos grave para nanoargila cheia estrutura composta. Com base nos resultados pode-se concluir que a nanoargila pode ser utilizada com sucesso como carga que proporciona boas propriedades de barreira de água, conseqüentemente, melhora as propriedades que são susceptíveis de serem afetadas por água ou umidade.

Para Gibson (2010), o uso de nanoreforço em compósitos poliméricos tem produzido melhorias sem precedentes em propriedades mecânicas dos compósitos. Relatos da literatura reportam que essas melhorias significativas podem ser alcançadas com novos compósitos híbridos que incorporam reforços em nanoescala, bem como fibras convencionais em escala micrôn ou reforços de

partículas. Por exemplo, enquanto as propriedades dominadas pela fibra (ou seja, resistência à tração longitudinal e módulo de elasticidade) de compósitos poliméricos convencionais unidirecional com reforços de fibra de tamanho micrométrico são excelentes, as que correspondem e são dominadas pela matriz (resistência à tração transversal/longitudinal, resistência à compressão) são frequentemente pobres. No entanto, essas propriedades tradicionalmente pobres podem ser significativamente melhoradas mediante (a) substituição da resina pura da matriz polimérica por uma matriz de nanocompósito e/ou (b) crescimento de nanoreforços na superfície das fibras. A Figura 2.5 mostra um esquema de nanopartículas de reforço da matriz em um compósito de fibra unidirecional, reportado na literatura (Vlasveld et al., 2005).

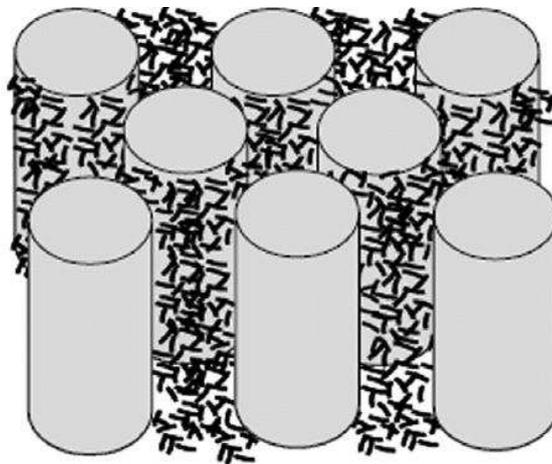


Figura 2.5 – Nanopartículas de reforço da matriz em um compósito de fibra unidirecional. Fonte: Vlasveld et al. (2005).

2.2.3. Processamento de Materiais Compósitos

No processamento de compósitos com matriz termoplástica é conveniente distinguir entre: (MacKelvey, 1962; Tadmor & Gogos, 2006)

- Processos *formativos*, onde o produto é uma peça ou objeto do material compósito. Ainda que possam ser necessárias etapas posteriores de finalização, o produto adquire a forma final durante este estágio de processamento. Exemplos típicos são os processos de moldagem por injeção, extrusão de placas, tubos e perfis, etc.

- Processos *não-formativos*, onde o objetivo é dispersar as cargas na matriz; o produto é uma massa que pode ou não ser granulada, mas que não tem a forma da peça final; para isso é necessário um estágio posterior de processamento formativo. Exemplo típico deste tipo de processamento é o *compounding* em misturadores internos ou em extrusoras de dupla rosca.

Em muitos casos, a dispersão da carga ocorre no mesmo estágio e no mesmo equipamento em que a peça é formada. Porém, é bastante comum separar as operações de mistura e dispersão (que pode incluir a mistura do compósito com a enorme variedade de aditivos estabilizantes ou funcionais) e as operações formativas. Às vezes os dois estágios são conduzidos por empresas diferentes; o compósito (misturado) é comercializado então na forma de grânulos ou placas, para ser utilizado posteriormente na formação de diversos produtos em outro local.

Neste estudo será considerado principalmente o processamento não-formativo de mistura e dispersão da carga na matriz polimérica. Porém, para caracterizar os compósitos é necessário injetar corpos de prova (processo formativo). Dessa forma, os resultados obtidos podem ser considerados representativos do ciclo completo de preparação do compósito, incluindo os dois estágios: mistura e formação.

Os processos mais comumente utilizados para se produzir compósitos com fibras naturais são a injeção e a extrusão. Entretanto, devido à baixa densidade das fibras e a natural incompatibilidade destas com as poliolefinas, uma etapa de mistura com agentes de acoplamento e/ou densificação (mistura com a matriz polimérica) se faz necessária. Esta mistura prévia pode ser feita por solução, onde a matriz polimérica é dissolvida, por ação de um solvente (por exemplo, o polietileno é dissolvido pelo tolueno), e a esta solução são adicionadas fibras curtas. Em seguida, o solvente é retirado e a mistura (fibra+matriz) é triturada e injetada (Joseph et al., 1996; Paul et al., 1997; George et al., 1998; Kalaprasad et al., 2000). Outras formas de se adicionar às fibras agentes de acoplamento antes da injeção é através de uma mistura à quente realizada em misturadores internos tipo Banbury (Arbelaiz et al., 2006; Bos et al., 2006). Estes também podem ser utilizados, para mistura da matriz com o agente de

acoplamento sendo as fibras incorporadas na etapa de extrusão. Outra possibilidade é a incorporação simultânea das fibras e do agente de acoplamento durante a extrusão (Keener et al., 2004). A extrusora também é utilizada em um processo misto de pultrusão. Neste caso, a matriz polimérica é processada pela extrusora que despeja o material fundido em um molde por onde passa a fibra em um movimento contínuo. Este fio (fibra e matriz) é então, resfriado e triturado, para depois ser injetado (Bos, 2006; Ganster, 2006).

No processo de extrusão também se utiliza uma mistura prévia dos componentes dos compósitos (fibra, matriz, agentes compatibilizantes, aditivos, etc.), normalmente a quente. Este material é então colocado na extrusora, com duas roscas, podendo ser co-rotacionais ou contra-rotacionais. Neste processo também ocorre quebra da fibra (Wang et al., 2005).

Embora todas as outras técnicas de processamento citadas anteriormente possam ser utilizadas no processamento de materiais compósitos, a escolha da técnica adequada é fundamental para a obtenção de um compósito final com boas propriedades. Além disso, as condições empregadas no processamento devem ser avaliadas cuidadosamente, uma vez que afetam a dispersão e a integridade das cargas (material de reforço), a degradação do polímero e influenciam a morfologia cristalina e grau de cristalinidade do compósito final (Pinto, 2004).

De acordo com a literatura (Nwabunma & Kyu, 2007), as condições de mistura e as características de configuração da extrusora são importantes para a obtenção de uma boa dispersão e tamanhos pequenos de aglomerados. As condições de processamento devem ser tal qual que possibilite a diminuição no tamanho dos aglomerados, porém os níveis de dispersão melhoram com o aumento de velocidade da rosca embora as tendências de tempo de residência diminuam. A ação do cisalhamento que beneficia a quebra dos agregados e dos aglomerados é proporcional à rotação de velocidade da rosca, e parece ser uma variável importante neste caso. A quantidade de aglomerados diminui com o aumento da velocidade da rosca e a viscosidade do polímero diminui quando o perfil de temperatura aumenta, como consequência tem-se uma melhor molhabilidade e dispersão.

Segundo Solís & Zhang, (2009), quando matrizes termoplásticas são reforçadas com fibras naturais, a razão de aspecto precisa ser controlada, uma vez que as propriedades finas são influenciadas por esta razão, a relação entre o comprimento da fibra (L) e diâmetro da fibra (D) é definida como razão de aspecto. Razões de aspectos maiores são mais eficientes na transferência de carga da matriz para a fibra, conferindo aos compósitos melhores propriedades mecânicas, tais como a resistência e tenacidade. A razão de aspecto torna-se ainda mais importante em compósitos termoplásticos reforçado com fibras curtas, pois neste caso durante o processamento, as fibras e as resinas termoplásticas e/ou os aditivos são geralmente misturados em equipamentos de processamento comuns tais como: misturadores e extrusoras dupla-rosca, que promovem fortes esforços cisalhantes sobre estes materiais, podendo ocasionar ruptura das fibras. Em geral, a ruptura da fibra ocorre pelas seguintes interações: (a) de fibra-fibra, (b) de fibra-polímero e (c) fibra-superfície (contato das fibras com as superfícies dos equipamentos de processamento). Estudos de compósitos de polipropileno/fibra de sisal preparados em um misturador interno mostraram que a ruptura de fibra aumentou em temperaturas mais baixas, com maior velocidade do rotor e em longos tempos de mistura (Joseph et al., 1999).

Tendo em vista que estes fatores (tipo e condições de processamento) são determinantes para a obtenção de compósitos com propriedades otimizadas, neste trabalho o efeito do tipo de equipamento de processamento utilizado e sua influência nas propriedades dos compósitos neles processados foram investigados. Para tanto, compósitos foram preparados empregando três extrusoras distintas: (a) extrusora de dupla rosca co-rotativa com uma configuração de rosca de alta intensidade de mistura; (b) extrusora de dupla rosca contra-rotativa cônica e (c) extrusora monorosca operando com rosca dotada de elementos de mistura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e os procedimentos experimentais empregados nas etapas de: modificação superficial das fibras de sisal, organofilização da bentonita e preparação dos compósitos PP/sisal e dos híbridos PP/sisal/organobentonita assim como, as técnicas empregadas para caracterizá-los.

3.1. Materiais

A matriz polimérica utilizada foi um polipropileno isotático (PP), fornecido pela Braskem/Brasil, na forma de *pellets*, sob o nome comercial de PP H103. De acordo com a informação do fornecedor, este polímero é aditivado para uso geral e apresenta excelente processabilidade, possui uma massa molar média $M_w = 167,8$ kg/mol e um índice de dispersão $M_w/M_n = 3,1$. Algumas propriedades desse polímero estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades do PP H103.

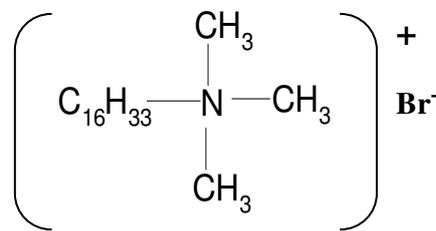
Propriedade	Método ASTM	Unidade	Valor
Densidade (23 °C)	D-792-A	g/cm ³	0,905
Resistência à tração	D-638	MPa	33
Alongamento na ruptura	D-638	%	12
Dureza Rockwel	D-785-A	Escala R	94
Resistência ao Impacto IZOD a 23 °C	D-256-A	J/m	20
Temperatura de flexão térmica (HDT) a 1.820 kPa	D-648	°C	57
Índice de Fluidez (230 °C/2,16Kg)	D-1238-L	g/10min	40

Fonte: www.braskem.com.br.

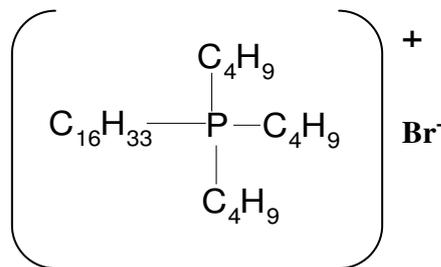
Fibras de sisal, provenientes da Indústria Corona – BA, com comprimento médio de 3 mm, foram utilizadas na preparação dos compósitos nas formas não tratadas e tratadas com solução de hidróxido de sódio em duas concentrações

distintas (2 e 10% de NaOH), selecionadas com base na literatura. A bentonita Argel 35, codificada como (AN), fornecida pela Bentonit União Nordeste - Campina Grande/Paraíba, sob a forma de pó com tamanho médio de partículas $D_p \leq 74 \mu\text{m}$ foi empregada, como carga nanoparticulada. Esta argila bentonita foi organicamente modificada com os surfactantes orgânicos: brometo de cetil trimetil amônio (C) e o e brometo de tributil hexadecil fosfônio (F), fornecidos pela Vetec e Aldrich, respectivamente. As estruturas químicas dos referidos sais estão apresentadas na Figura 3.1.

Hidróxido de sódio fornecido pela Empresa Nuclear foi utilizado como recebido no tratamento alcalino de modificação superficial das fibras.



(a)



(b)

Figura 3.1 – Estrutura química dos surfactantes orgânicos: (a) brometo de cetil trimetil amônio (massa molar 364,45 g/mol) e (b) brometo de tributil hexadecil fosfônio (massa molar 507,65 g/mol).

As composições e codificação das amostras estudadas estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição e codificação das amostras estudadas.

Amostra	Código	PP (%)	Sisal (%)	Argila (ANOCF) (%)
Polipropileno	PP	100	0	0
Polipropileno/fibra de sisal	PP/SINAT10	90	10	0
natural	PP/SINAT20	80	20	0
Polipropileno/fibra de sisal tratada com NaOH a 2%	PP/SITRAT2-10	90	10	0
Polipropileno/fibra de sisal tratada com NaOH a 10%	PP/SITRAT10-10	90	10	0
Polipropileno/fibra de sisal natural/organobentonita	PP/HB1	79	20	1
	PP/HB3	77	20	3
	PP/HB5	75	20	5

3.2. Métodos

3.2.1. Tratamento Alcalino das Fibras de Sisal

As fibras de sisal foram tratadas com uma solução de hidróxido de sódio em concentrações de 2 e 10% em massa. O tratamento alcalino consiste na imersão das fibras em solução aquosa de hidróxido de sódio na concentração desejada, por uma hora na temperatura ambiente. Após o tratamento, as amostras foram lavadas em água destilada, e em seguida, secas ao ar por 24 horas.

3.2.2. Tratamento da Argila Bentonita com os Surfactantes Orgânicos

Visando, sintetizar uma bentonita organofílica com características semelhantes as das argilas organofílicas comerciais, mas de custo mais baixo, neste estudo, uma bentonita sódica (AN) foi organofilizada com a mistura dos surfactantes orgânicos brometo de cetil trimetil amônio (C) e brometo de tributil hexadecil fosfônio (F). Para tanto, dispersões aquosas com 2% de argila foram

aquecidas a aproximadamente $70 \pm 5^\circ\text{C}$. Os surfactantes, em quantidades equivalentes a 100 % da capacidade total de troca catiônica da argila, foram adicionados às dispersões que foram mantidas a 3000 rpm por períodos de 30 minutos. Terminado o tempo total de agitação o aquecimento foi interrompido, o recipiente fechado e o sistema deixado em repouso por 24h à temperatura ambiente. Em seguida, as argilas organofílicas foram filtradas e lavadas com água destilada para remover o excesso dos íons brometo. Por fim, as argilas foram secas em estufa com circulação de ar a temperatura de 60°C por 24 horas e então, peneiradas em malha 200 para homogeneizar o tamanho de partículas. A bentonita modificada organicamente (organobentonita) foi codificada como ANOCF.

3.2.3. Preparação dos Compósitos (PP/sisal e Híbridos PP/sisal/bentonita)

Os compósitos PP/sisal com teores de 10 e 20% em massa de fibra foram inicialmente pré-misturados (mistura a frio) e posteriormente misturados por fusão em extrusora. Três extrusoras diferentes foram empregadas:

(a) Extrusora dupla co-rotativa de 22 mm de diâmetro com razão L/D = 38, NZ SJ20 com uma configuração de rosca de alta intensidade de mistura (Figura 3.2a).

(b) Extrusora dupla contra-rotativa cônica Haake TW-100 de 20 mm de diâmetro (nominal) e razão L/D 25 com uma rosca padrão (Figura 3.2b).

(c) Extrusora monorosca Haake Rheomex 254 de 20 mm de diâmetro com razão L/D = 25, dotada de uma seção de mistura de tipo Z-Screw de desenho próprio (Figura 3.2c).

A descrição detalhada destes equipamentos está apresentada no Apêndice 1.

Para a preparação dos híbridos PP/sisal/organobentonita, inicialmente concentrados de PP e argila organofílica foram preparados em um misturador interno Haake Rheomix 600, operando com rotores de alta intensidade (tipo *roller*) a 200°C e 50 rpm por 10 min. Os concentrados foram misturados com o PP e

com o sisal em quantidades que resultaram em teores nominais de 1, 3 e 5 % em massa de argila organofílica e 20% em massa de sisal.

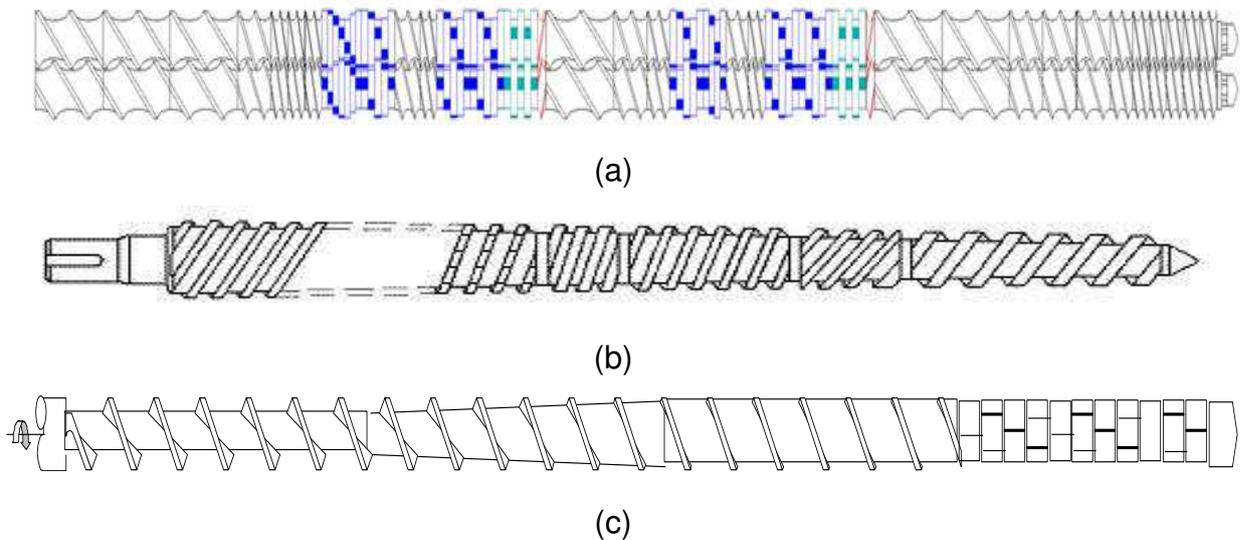


Figura 3.2 – Perfis das roscas: (a) extrusora dupla co-rotativa; (b) extrusora dupla contra-rotativa e (c) extrusora mono rosca.

Fibras não-tratadas foram pré-misturadas a frio ao polipropileno na concentração de 20% em massa e posteriormente misturadas por fusão em extrusora de dupla rosca co-rotacional SJ-20 (22 mm de diâmetro, 38 L/D) configurada com rosca de alta intensidade. Todos os sistemas PP/sisal e híbridos PP/sisal/organobentonita foram processados por extrusão com um único perfil de temperatura: 150 °C na primeira zona e 200 °C nas demais zonas de aquecimento das extrusoras e 60 rpm de velocidade das roscas. Os extrusados obtidos foram resfriados em água na temperatura ambiente (25 °C ± 5 °C), cortados na forma de *pellets*, secos em estufa á vácuo 80 ± 5 °C por 3 horas imediatamente antes de serem moldados por injeção na forma de corpos de prova de tração, de impacto e HDT, segundo as normas da ASTM D638, D256 e D648, respectivamente. A moldagem por injeção foi conduzida em uma injetora Fluidmec modelo H30-40, operando com o mesmo perfil de temperatura da extrusão.

3.2.4. Envelhecimento Térmico

O envelhecimento térmico a seco, foi conduzido na temperatura de 110°C em estufa de circulação forçada de ar, por tempos de envelhecimento

estabelecidos (0, 5, 10 e 15 dias). Posteriormente, as amostras envelhecidas foram caracterizadas mecanicamente em tração.

3.2.5. Caracterização

As fibras não tratadas e tratadas foram caracterizadas por: espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). As bentonitas natural (AN) e organofilizada (ANOCF) foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

Os compósitos PP/sisal e os híbridos PP/sisal/bentonita foram caracterizados por: análise termogravimétrica (TG), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas (tração, impacto e dureza Shore) e termomecânicas (temperatura de deflexão térmica - HDT). As propriedades de resistência ao impacto e de temperatura de deflexão térmica foram determinadas para os sistemas selecionados em função do equipamento de processamento que promoveu a melhor dispersão. As propriedades mecânicas em tração, envelhecimento térmico e capacidade de sorção em água foram realizados para os sistemas selecionados em função da composição e do tempo de exposição.

3.2.5.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das fibras não tratadas e tratadas foram realizadas em um espectrômetro SPECTRUM 400 (FT-IR/FT-NIR) SPECTROMETER da PerkinElmer com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . As amostras foram prensadas na forma de lâminas obtidas por prensagem a frio sob uma força de 10 toneladas, aplicada por um minuto.

As bentonitas natural e organofilizada (na forma de pó com tamanho médio de partículas $\leq 0,074$ mm) também foram analisadas empregando este equipamento.

3.2.5.2. Difração de Raios- X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram conduzidas na temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 com um comprimento de

onda $\lambda\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras de bentonitas AN e ANOCF foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 12° a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$.

3.2.5.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas das amostras estudadas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA S1HA, com uma quantidade de material de aproximadamente 10 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). As curvas TG foram registradas na faixa de 30 a 1000°C (bentonitas), de 30 a 550°C (fibras) e de 30 a 600°C (compósitos).

3.2.5.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os compósitos PP/sisal e os híbridos PP/sisal/bentonita estudados envelhecidos por tempos pré-determinados (0, 5, 10 e 15 dias) foram analisados por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises de DSC foram conduzidas em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q20, utilizando suporte de amostra de alumínio tampado e massa de amostra em torno de 5 mg aproximadamente. Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento da temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) até 250°C , resfriamento até temperatura ambiente, e reaquecimento novamente até 250°C . A taxa de aquecimento/resfriamento foi mantida em $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em todos os casos sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min). Na Tabela 3.3 estão apresentadas as amostras estudadas.

3.2.5.5. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas

Os sistemas estudados foram submetidos a testes de tração, impacto, e temperatura de deflexão térmica.

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM D638 em uma Máquina Universal de Ensaio Lloyd LR-10K, operando na temperatura ambiente e com uma velocidade da travessa móvel de 50 mm/min. Os resultados obtidos foram uma média de sete determinações.

Tabela 3.3 – Dados das amostras estudadas.

Amostra	Composição			Envelhecimento Térmico (dias)	Massa da amostra (mg)
	PP	Sisal	Argila		
	(frações mássicas)				
PP – 0	1,00	0	0	0	5,2
PP – 15	1,00	0	0	15	5,2
PP/SINAT20 – 0	0,80	0,20	0	0	5,4
PP/SINAT20 – 5	0,80	0,20	0	5	5,0
PP/SINAT20 – 15	0,80	0,20	0	15	5,2
PP/HB3 – 0	0,77	0,20	0,03	0	5,5
PP/HB3 – 5	0,77	0,20	0,03	5	5,3
PP/HB3 – 10	0,77	0,20	0,03	10	5,4
PP/HB3 – 15	0,77	0,20	0,03	15	5,1
PP/HB5 – 0	0,75	0,20	0,05	0	5,4
PP/HB5 – 5	0,75	0,20	0,05	5	5,0
PP/HB5 – 10	0,75	0,20	0,05	10	5,3
PP/HB5 – 15	0,75	0,20	0,05	15	5,2

*Os números 0, 5, 10 e 15 se referem ao tempo de exposição térmica dos sistemas estudados.

Os ensaios de impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 em uma máquina de impacto modelo Resil 5.5, da Ceast, com pêndulo de 2,75 J e energia de atrito média medida de 0,015J. Os resultados obtidos foram uma média de sete determinações. A resistência ao impacto em joules/metro foi calculada de acordo com a Equação 3.1.

$$R.I = \frac{E_{cp}(J) - E_{ar}(J)}{e(m)} \quad \text{Equação (3.1)}$$

onde:

- RI resistência ao impacto (J/m);
- E_{cp} energia para fraturar o corpo de prova (J);
- E_{ar} energia de atrito (J);
- e espessura do corpo de prova (m) (ASTM D256).

As medidas de dureza foram realizadas de acordo com a norma da ASTM D2240 conduzidas em um durômetro WULTEST, empregando-se um penetrador esférico. As amostras foram pressionadas durante 10 s sob uma carga de 5 N e a dureza foi medida em uma escala de 0 a 100 Shore D. Os resultados da dureza foram reportados como a média de dez determinações para cada amostra estudada.

A determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT), do PP e sistemas estudados foi conduzida em equipamento DAVENPORT, de acordo com a norma da ASTM D648 em equipamento DAVENPORT, operando a uma taxa de aquecimento de $2 \pm 0.2^\circ\text{C}/\text{min}$. Para determinar a HDT as amostras foram imersas em um banho de silicone, sob a ação carga de 1,82 MPa aplicada no centro do corpo de prova. Os resultados de HDT apresentados foram obtidos quando o corpo de prova defletiu 2,5 mm. Os resultados são reportados como uma média de quatro determinações.

3.2.5.6. Capacidade e Cinética de Absorção de Água

A capacidade de absorção de água de sistemas compósitos selecionados foi determinada por gravimétrica. As amostras foram secas em estufa à 110°C por 24 horas e imediatamente após a secagem as amostras foram pesadas e imersas em água destilada na temperatura ambiente. Após períodos de tempo pré-determinados as amostra foram retiradas da água, secas rapidamente com papel de baixa absorção e pesadas. Os testes de sorção de água foram conduzidos de acordo com a norma da ASTM D570 empregando amostras na forma de corpos de prova de impacto com espessura média de aproximadamente de 3,2 mm. O teor de água absorvido foi calculado comparando-se a massa seca e a massa úmida, conforme mostrado na Equação 3.2.

$$\%A = \frac{PU - PS}{PS} * 100\% \quad \text{Equação (3.2)}$$

onde : % A percentagem de água sorvida

 PU massa úmida

 PS massa seca

3.2.5.7. Microscopia Ótica (MO)

Para avaliar qualitativamente o grau de dispersão das fibras na matriz os compósitos preparados foram analisados por microscopia ótica digital. Os compósitos preparados por extrusão foram triturados e secos em estufa com circulação forçada de ar por $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 2 horas imediatamente antes de serem prensados na forma de filmes. Os filmes obtidos foram analisados em um microscópio ótico digital, da HIROX com ampliação máxima 3500X.

3.2.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para determinar o estado de dispersão das cargas, bem como a interação interfacial carga/matriz em função do tratamento alcalino empregado no aspecto superficial das fibras. A MEV também foi utilizada para avaliar o efeito do tratamento alcalino das fibras na morfologia superficial das fibras. As análises nas fibras foram conduzidas em equipamento MEV Shimadzu SSX – 550, com as amostras metalizadas com ouro, realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande - PB.

As micrografias dos compósitos PP/sisal e dos híbridos PP/sisal/organobentonita foram realizadas a partir de análise das superfícies de fratura dos corpos de prova testados em tração empregando equipamento MEV Zeiss 960 DSM equipado com EDS. As análises foram feitas com elétrons secundários, com voltagem do feixe entre 10-15 kV. As amostras foram metalizadas com ouro. Essas análises foram realizadas no Laboratório da PUC- Rio, Rio de Janeiro, RJ.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

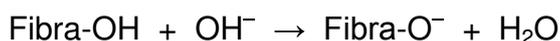
Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das fibras, das argilas, dos compósitos PP/sisal e híbridos PP/sisal/organobentonita extrudados.

4.1. Compósitos PP/Sisal

4.1.1. Caracterização das Fibras

4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Visando avaliar as consequências do tratamento alcalino adotado nas características das fibras de sisal, a fibra natural (SINAT) e as fibras tratadas por imersão em solução alcalina (SITRAT2 e SITRAT10) foram caracterizadas por FTIR, TG e MEV. Na Figura 4.1 estão apresentados os espectros de FTIR das fibras de sisal natural (SINAT) e tratadas (SITRAT2 e SITRAT10) em soluções aquosas de hidróxido de sódio a 2 e a 10%, respectivamente. Na Tabela 4.1 estão apresentadas as atribuições das bandas de absorção das amostras de fibras estudadas. Podem ser observadas bandas em intensidades variadas na faixa de $3691-2996\text{ cm}^{-1}$, correspondentes às ligações O-H. No caso de fibras tratadas (SITRAT2 e SITRAT10), a área das bandas nesta faixa aumenta indicando a presença de um número maior de grupos O-H. As bandas na faixa de $1779 - 1708\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à vibração do grupo carbonila (C=O) da hemicelulose. O tratamento alcalino produz a dissolução parcial da hemicelulose, podendo ocasionar mudanças nas posições e intensidades das bandas. A banda na faixa de $1691-1534\text{ cm}^{-1}$, e atribuída à água absorvida nas fibras tratadas. De uma forma geral, os espectros de FTIR sugerem que as fibras tratadas têm uma estrutura mais aberta e conduzem à sua maior molhabilidade quando a hemicelulose é dissolvida ou removida (Rong et al., 2001; Alvarez & Vázquez, 2006). De acordo com a literatura (Alvarez & Vázquez, 2006), o tratamento alcalino muda a estrutura supermolecular e a morfologia das fibras, enquanto a química da estrutura não é muito alterada. A possível reação química entre a solução alcalina de hidróxido de sódio e os grupos OH da fibra é:



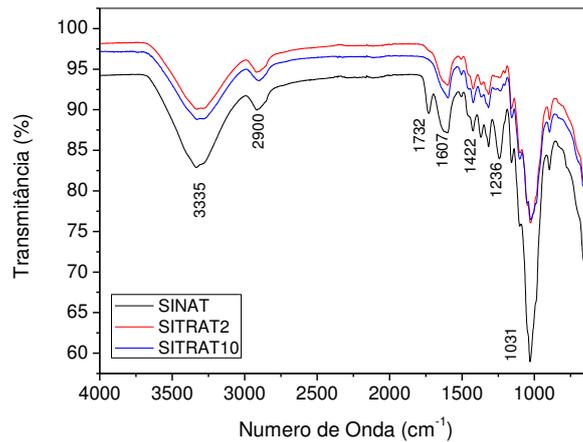


Figura 4.1 – Espectros no infravermelho da fibra de sisal: natural (SINAT) e tratadas (SITRAT2 e STRAT10) com soluções aquosas de hidróxido de sódio a 2 e a 10%, respectivamente.

Tabela 4.1 – Bandas de absorção das fibras de sisal natural e tratadas.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3691-2996	Vibrações ligações O–H
2979-2822	Vibrações das ligações C–H (celulose-hemicelulose)
1779-1708	Vibração das ligações C=O (ácido carboxílico e grupos éster da hemicelulose)
1691-1534	Água absorvida
1432	Componentes da lignina

4.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)

Para avaliar o efeito da concentração da solução alcalina empregada na estabilidade térmica das fibras foi realizada a análise termogravimétrica nas fibras de sisal não tratada (SINAT) e tratadas (SITRAT2 e SITRAT10). Na Figura 4.2 estão apresentadas as curvas termogravimétricas de perda de massa como função da temperatura das fibras de sisal não tratada e tratadas. Os valores de todas as perdas de massa e suas respectivas temperaturas, apresentadas pelas fibras de sisal estudadas estão reportados na Tabela 4.2.

Comparando a curva de TG das amostras observa-se que o comportamento das fibras tratadas quimicamente é praticamente independente da concentração de álcali utilizada, mas é um pouco diferente do comportamento das fibras não tratadas. A perda de massa pode ser dividida em três ou quatro etapas:

(i) Perda de massa inicial de 4 a 5% no intervalo de temperatura entre 45 e 105°C para SINAT e entre 40 e 120°C para SITRAT. Esta queda pode ser atribuída à perda de água presente nas fibras (reações de desidratação intra e intermoleculares) (Fairbridge & Ross *apud* Martin et al., 2009).

(ii) Perda de massa de 56% entre 225 e 360°C para SINAT e de 60% entre 250 e 370°C para SITRAT. Atribuída à decomposição de componentes da hemicelulose e acoplamentos glicosídicos da celulose (Albano et al., 1999).

(iii) Perda de massa de 16% entre 360 e 470°C para SINAT e de 17% entre 370 e 500°C (temperatura limite do teste) para SITRAT. A queda nesta etapa, mais lenta que a anterior, é atribuída à degradação da celulose.

(iv) Nas amostras de fibra não tratada uma quarta etapa “rápida” resulta em uma perda de massa adicional de 16% entre 470 e 500°C (temperatura limite do teste). Continuação da etapa anterior, com degradação mais extensiva da celulose.

A massa residual (a 500°C) é de 18% do valor inicial nas amostras de fibra tratadas quimicamente (SITRAT), mas só 8% nas amostras de fibra não tratada (SINAT). Supõe-se que o acréscimo na estabilidade térmica das fibras modificadas deve-se à remoção parcial da lignina, hemicelulose e produtos de baixa massa molar, como graxas e açúcares, pelo tratamento alcalino (Mochnacz et al., 2002).

Tabela 4.2 – Perdas de massa das fibras de sisal não tratada e tratadas.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		4ª Etapa		Resíduo
	ΔT (°C)	%	ΔT (°C)	%	ΔT (°C)	%	ΔT (°C)	%	%
SINAT	45-105	4	225-360	56	260-470	16	470-500+	16	8
SITRAT	40-120	5	250-370	60	370-500+	17	---	---	18
Atribuído a:	Perda de água		Decomposição da hemicelulose		Decomposição da celulose				-

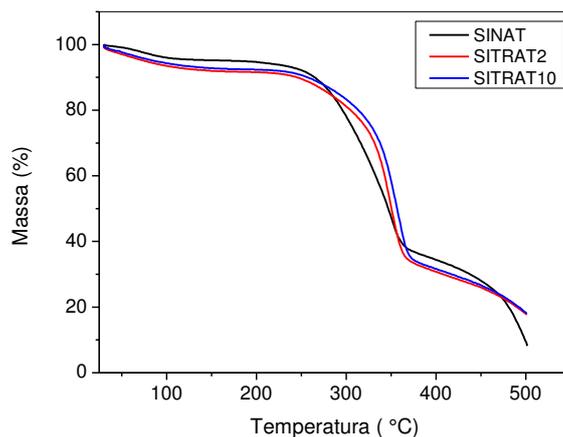


Figura 4.2 – Curvas TG da fibra de sisal: não tratada (SINAT) e tratadas (SITRAT2 e STRAT10) com soluções aquosas de hidróxido de sódio a 2 e 10%, respectivamente.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A influência da concentração da solução alcalina na morfologia da fibra de sisal foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias da superfície longitudinal da fibra de sisal não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2, SITRAT10) está mostrada na Figura 4.3. De acordo com a literatura (Martin et al., 2009), as fibras são formadas por um feixe composto de células individuais denominadas de microfibrilas, unidas entre si por lignina e polioses, de maneira a formar filamentos contínuos no sentido do comprimento da fibra, proporcionando, uma certa rigidez à mesma. A partir das micrografias obtidas para a fibra SINAT, Figura 4.3a, é possível observar que superfície da fibra apresenta células do parênquima distribuídas por toda a fibra, bem como impurezas e resíduos provenientes do beneficiamento e manuseio, corroborando observações semelhantes de outros autores (Iozzi et al., 2010; Martin et al., 2009). A presença de resíduos nas fibras diminui a adesão fibra/matriz polimérica, e por essa razão vários tratamentos têm sido investigados com o objetivo de melhorar as propriedades superficiais das fibras (Joseph et al, 1996; Geethamma et al, 1998). Observa-se também que o tratamento alcalino a 2 e 10% de hidróxido de sódio (NaOH) removeu os resíduos da superfície da fibra e, parcialmente, as células do parênquima. Comparando as

micrografias da fibra não tratada e da tratada a 2 % de hidróxido de sódio (NaOH) verifica-se uma semelhança no aspecto morfológico e uma aparência levemente rugosa (Figura 4.3b). Por outro lado, o tratamento alcalino de hidróxido de sódio a 10%, parece deixar as fibrilas que compõem as fibras mais expostas, o que leva a um aumento na área efetiva de contato entre a fibra e a matriz, (Figura 4.3c). Para Sreekumar et al. (2009), isto é possível porque durante o tratamento alcalino quando o NaOH reage com os grupos hidroxila da hemicelulose ocorre a destruição da estrutura celular e assim as fibras se dividem em filamentos, caracterizando o fenômeno de fibrilação. E esta fibrilação aumenta a área de superfície efetiva disponível para contato com a matriz.

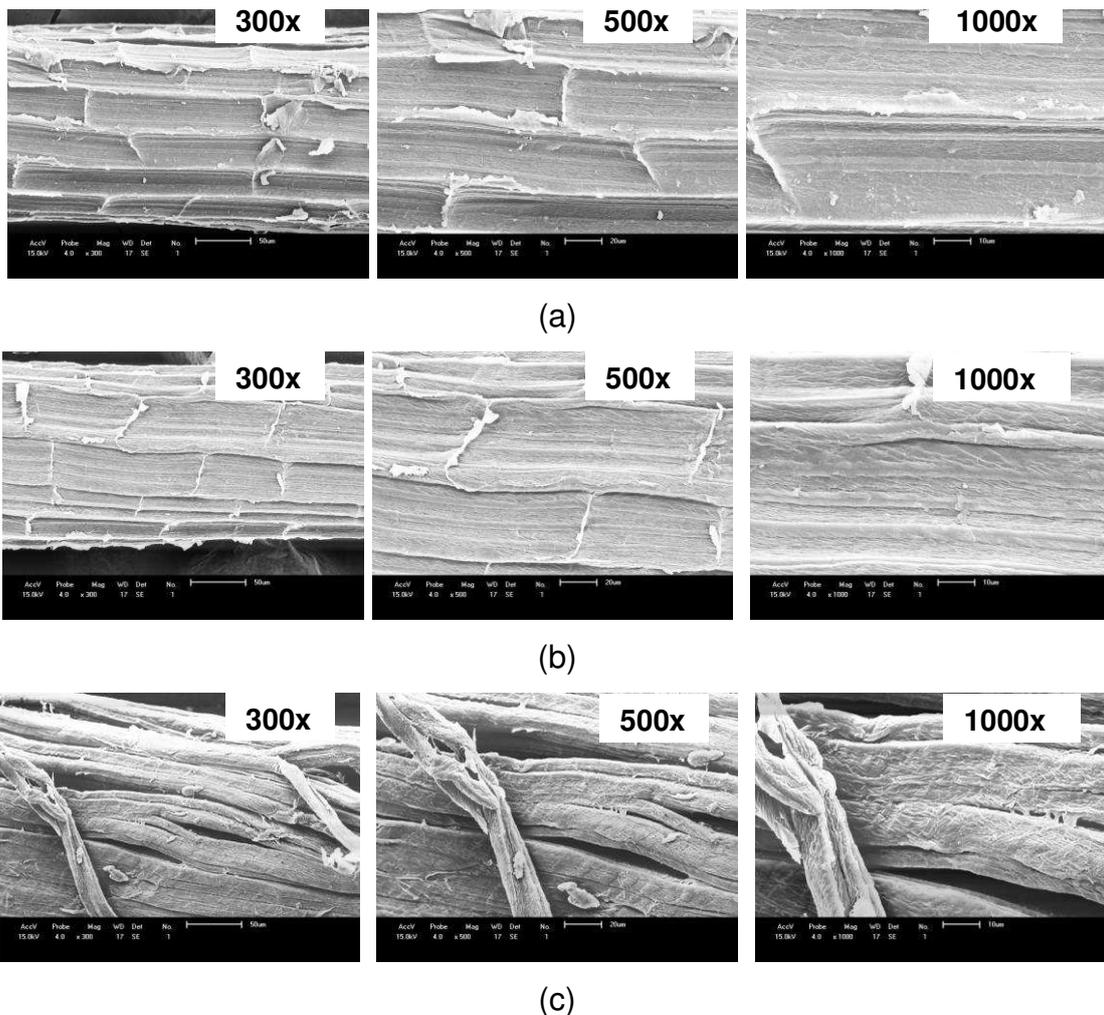


Figura 4.3 – Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de sisal não tratada e tratada: (a) fibra de sisal não tratada; (b) fibra de sisal tratada com solução de hidróxido de sódio a 2% e (c) fibra de sisal tratada com solução de hidróxido de sódio a 10%. Ampliação de 300, 500 e 1000x.

4.2. Caracterização dos Compósitos PP/sisal

4.2.1. Efeito do Teor de Fibra e do Tipo de Equipamento de Processamento nas Propriedades Mecânicas

O efeito do teor de fibra incorporado à matriz polimérica nas propriedades mecânicas dos compósitos PP/sisal fibra natural (SINAT) processados nas três extrusoras estudadas (mono rosca, dupla rosca contra-rotativa e dupla rosca co-rotativa), foi avaliado e os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente. Os valores médios destas propriedades estão apresentados no Apêndice 2.

Os resultados obtidos indicam que a incorporação das fibras afetou algumas propriedades mecânicas e que a tendência na variação das propriedades foi independente do tipo de equipamento utilizado. O módulo de Young aumentou com a incorporação de fibra na matriz, sendo o aumento maior quanto maior o teor de fibra incorporada (Figura 4.4).

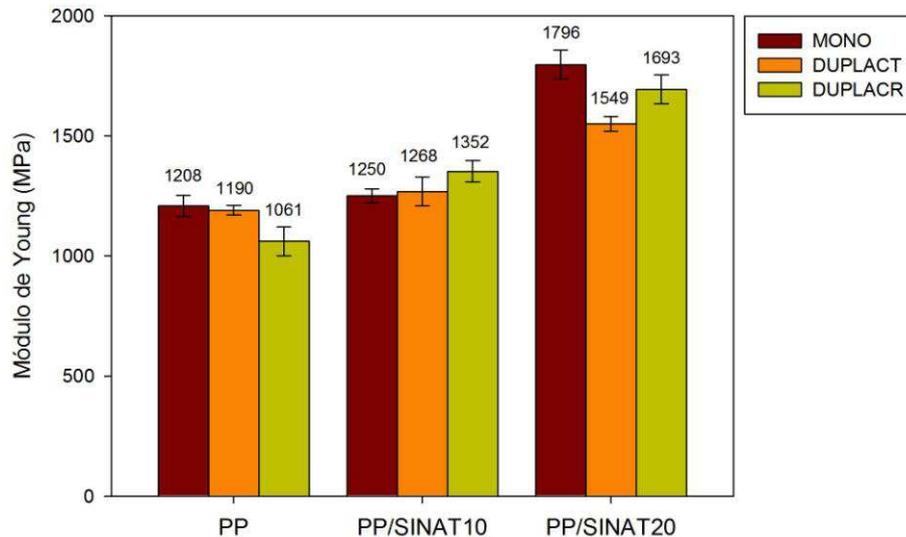


Figura 4.4 – Efeito do teor de fibra no módulo de elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/SINAT contendo: 10% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT10) e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT20) extrudados na MONO, DUPLACT e DUPLACR.

A tendência oposta foi observada para o alongamento na ruptura, que diminuiu consistentemente com a incorporação de fibra (Figura 4.6). A resistência à

tração, no entanto, não apresentou variação significativa com a incorporação de fibra natural à matriz polimérica (Figura 4.5). Sendo assim, os resultados mostram que a incorporação das fibras tornou o material mais rígido, mas não mais resistente sob tração, possivelmente devido a uma pobre adesão interfacial entre fibra-matriz.

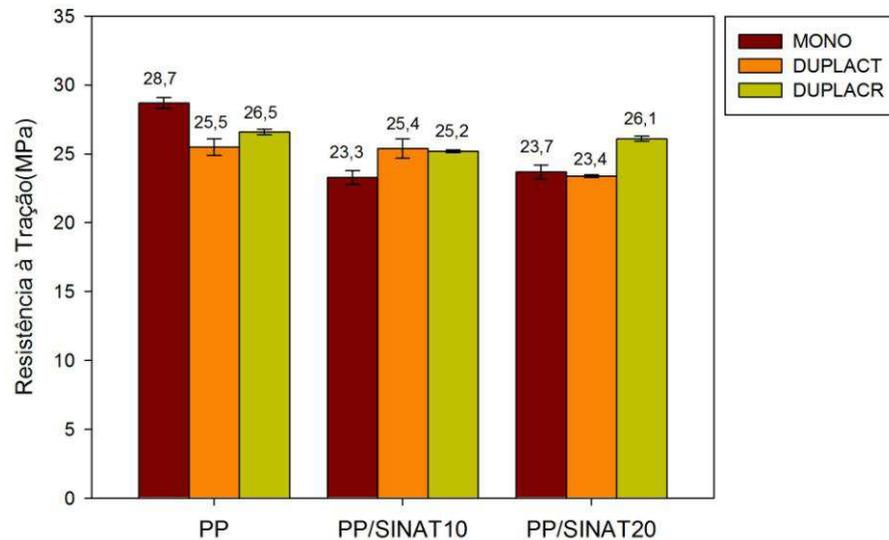


Figura 4.5 – Efeito do teor de fibra na resistência à tração do PP puro e dos sistemas PP/SINAT contendo: 10% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT10) e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT20) extrudados na MONO, DUPLACT e DUPLACR.

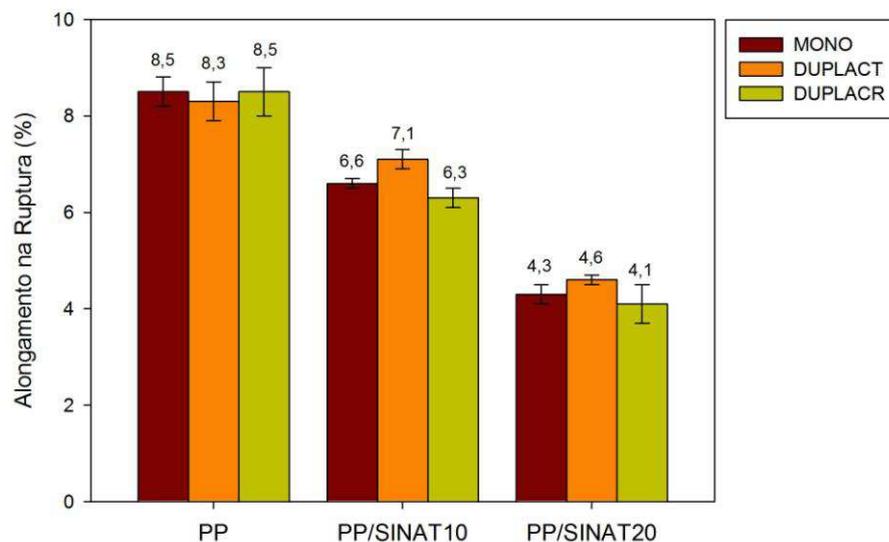


Figura 4.6 – Efeito do teor de fibra no alongamento na ruptura do PP puro e dos sistemas PP/SINAT contendo: 10% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT10) e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT20) extrudados na MONO, DUPLACT e DUPLACR.

Os resultados mostram que o tipo de equipamento de processamento empregado teve um efeito não muito significativo nas propriedades mecânicas estudadas. Porém, a extrusora dupla rosca co-rotativa apresentou um desempenho ligeiramente superior e mais consistente em comparação às demais extrusoras utilizadas. É possível que as pequenas variações observadas estejam associadas ao nível de dispersão e distribuição das fibras na matriz polimérica, conforme mostrado nas imagens da microscopia ótica (Figura 4.9). De acordo com a literatura (Rabello, 2000), a extrusora co-rotativa proporciona uma mistura dispersiva e distributiva, conforme a configuração utilizada, tão eficiente quanto à obtida em misturadores internos. Portanto, a extrusora dupla rosca co-rotativa (DUPLACR) foi escolhida como o equipamento de processamento para a continuidade deste estudo.

4.2.2. Efeito da Concentração do Tratamento Alcalino das Fibras nas Propriedades Mecânicas e Termomecânicas

É sabido que o comportamento de materiais compósitos depende não somente da composição, morfologia e propriedades das fases constituintes, mas também da natureza da região interfacial (Manson, 1985). A adesão entre carga-matriz é um dos principais fatores que caracterizam o comportamento físico e mecânico de um compósito (Theocaris, 1985). Portanto, visando obter um compósito PP/sisal que possa apresentar uma combinação de boas propriedades mecânicas e termomecânicas, foram preparados compósitos de PP contendo 10% em massa de fibras de sisal natural e tratada em solução aquosa de hidróxido de sódio a 2 e 10% (PP/SITRAT2 e PP/SITRAT10) empregando a extrusora dupla rosca co-rotativa (DUPLACR). A modificação química das fibras pode ser utilizada para melhorar a compatibilidade entre o reforço e a matriz, a estabilidade dimensional, a baixa temperatura de degradação, a temperatura de processamento e a resistência à degradação biológica (Rowell et al. 1996). O efeito da incorporação da fibra natural (SINAT) e das fibras tratadas (SITRAT2 e SITRAT10) nas propriedades mecânicas (tração e impacto) e termomecânicas (HDT) dos compósitos estudados (contendo 10% em massa de fibra) estão

apresentados nas Figuras 4.7 a 4.9, Os valores numéricos destas propriedades estão apresentados no Apêndice 2.

Os resultados obtidos indicam que o tratamento alcalino das fibras promoveu uma pequena redução no módulo de elasticidade (Figura 4.7a) e na resistência á tração (Figura 4.7b) dos compósitos PP/SITRAT em relação aos formulados com fibra natural (PP/SINAT). O tratamento alcalino por imersão em solução de NaOH a 2% por uma hora na temperatura ambiente é considerado brando, permitindo a remoção parcial dos contaminantes, o inchamento incompleto das fibras e uma exposição parcial das fibrilas. Nestas condições, apesar do aumento da área de contato, a penetração do polímero na estrutura da fibra é bastante limitada. A pequena redução média nas propriedades mecânicas analisadas encontra-se dentro do erro experimental. O aumento desta propriedade para os compósitos PP/SITRAT10, pode ser atribuído a uma maior remoção da lignina e da hemicelulose que possivelmente levou a uma maior separação das fibrilas quando a solução mais concentrada (solução a 10% de NaOH) foi empregada. Acredita-se que quando mais concentrada a solução de NaOH, mais material poderia ser removido e mesmo que a fibra se tornasse mais quebradiça, então poderia haver mais adesão por exposição das fibras. Portanto, a redução da resistência apresentada para os compósitos reforçados com as fibras tratadas (SITRAT2, SITRAT10), é atribuído à fragilização da fibra com a remoção da lignina e da hemicelulose. De acordo com dados reportados na literatura (Bledzki & Gassan,1999), normalmente, efeitos do tratamento alcalino de modificação superficial da fibra nas propriedades da fibra natural dependem do tipo e da concentração da solução alcalina, bem como da temperatura e do tempo empregado no tratamento. O alongamento na ruptura dos compósitos praticamente não foi influenciado pelo tratamento da fibra (Figura 4.7c). Por outro lado, a incorporação de fibras natural (SINAT) e tratada (SITRAT) ao polipropileno, promoveu aumentos de 43, 54 e 46%, respectivamente, na resistência ao impacto dos compósitos em relação à matriz (Figura 4.8). Em geral, a incorporação de fibras, sobretudo daquelas menos rígidas, eleva a resistência ao impacto dos compósitos. O pequeno aumento obtido na resistência ao impacto do compósito formulado com fibras tratadas (PP/SITRAT) pode ser atribuído à remoção parcial da hemicelulose e maior exposição das microfibrilas de celulose, aumentando a

área de contato fibra/matriz onde as fibras divergem a trinca na frente de fratura. Os resultados apresentados também evidenciam que a dureza dos compósitos PP/sisal não foi afetada pelo tratamento alcalino empregado (Figura 4.9).

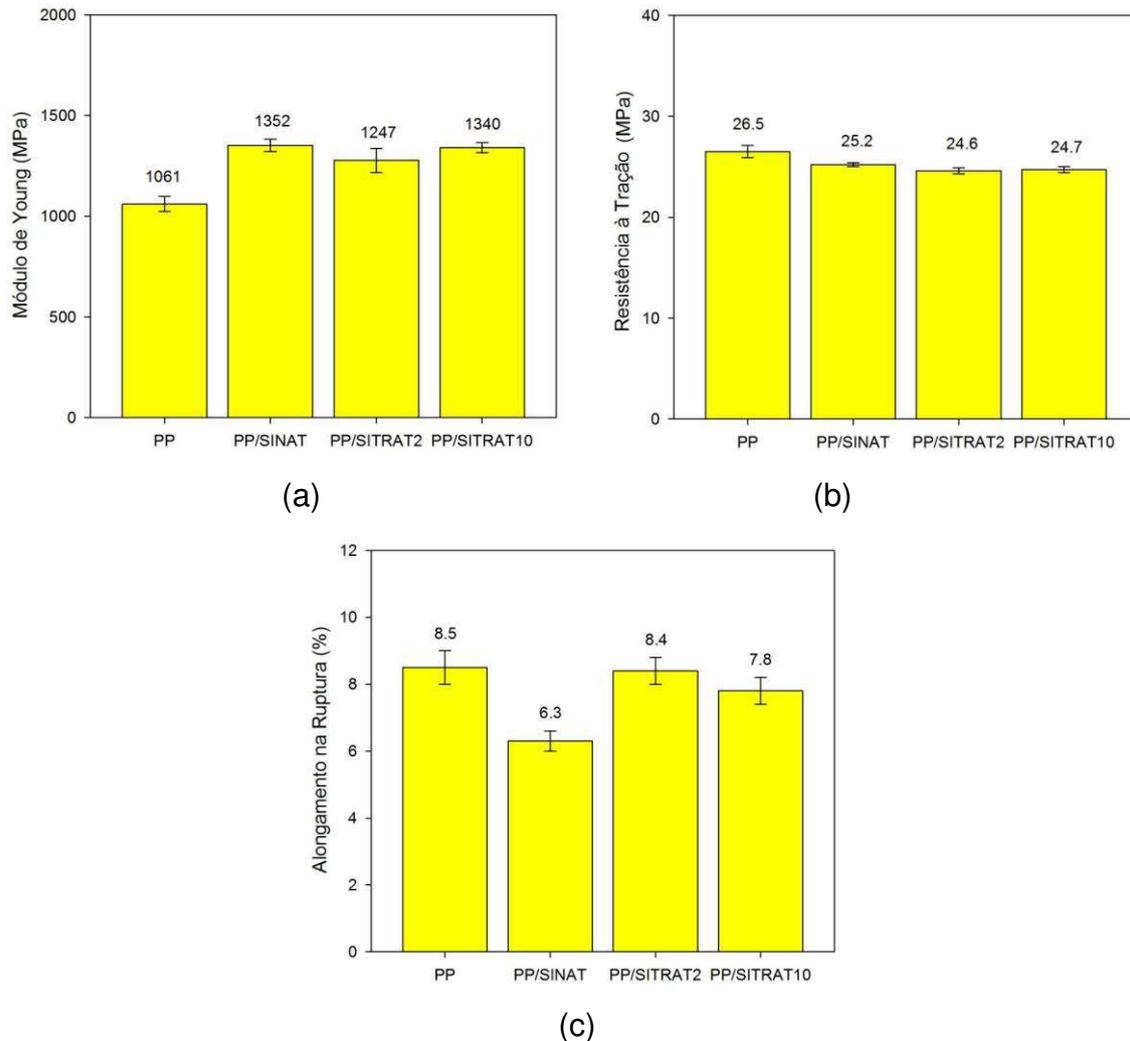


Figura 4.7 – Efeito do tratamento de modificação química nas propriedades mecânicas dos compósitos de PP contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10): (a) Módulo de Young; (b) Resistência á tração; (c) Alongamento na ruptura.

Por outro lado, este tratamento aumenta a cristalinidade das fibras por causa da remoção destes materiais, que conduz a uma melhor organização das cadeias celulósicas das fibras. Rong et al. (2001), também observou que o tratamento alcalino favorece uma melhoria na adesão da fibra-matriz e promove o aumento da cristalinidade da fibra. De acordo com a literatura (Sreekumar et al., 2009), essa variação nas propriedades mecânicas para fibra

tratada pode ser explicada da seguinte forma: durante o tratamento alcalino o NaOH reage com grupos de hidroxila da hemicelulose, provocando a destruição da estrutura celular ocasionando a divisão das fibras em filamentos. Esse fenômeno, denominado fibrilação, implica na quebra de um feixe de fibras não tratadas quando ocorre a dissolução (total ou parcial) da hemicelulose. A fibrilação aumenta a área de superfície efetiva disponível para contato com a matriz (Cao et al., 2006). A remoção de lignina e hemicelulose afeta as características elásticas das fibras. Quando as frações de hemicelulose são afastadas, a região de interfibrilar é provavelmente menos densa e rígida, o que pode fazer as fibrilas mais capazes de se rearranjar ao longo da direção de deformação elástica. Vázquez et al. (1999) e Cyras et al. (2001), reportaram também que o tratamento alcalino em fibras de sisal causa fibrilação e um colapso da estrutura celular devido à remoção da hemicelulose e da lignina. Por outro lado, este tratamento aumenta a cristalinidade das fibras por causa da remoção destes materiais, que conduz a uma melhor organização das cadeias celulósicas das fibras. Rong et al. (2001), também reportaram que o tratamento alcalino favorece uma melhoria na adesão da fibra-matriz e promove o aumento da cristalinidade da fibra.

Um aspecto importante para os materiais poliméricos modernos é a obtenção de materiais resistentes a altas temperaturas. O parâmetro usado para quantificar essa propriedade é a temperatura de deflexão térmica (HDT). A HDT representa a temperatura máxima que um material submetido a um determinado esforço permanece sem se deformar (Paoli, 2009). No que se refere à temperatura de deflexão térmica (HDT), a incorporação das fibras promoveu pequenas variações desta propriedade que estão dentro do erro experimental (Figura 4.10). Os resultados obtidos demonstraram também que a dureza (Figura 4.9) dos compósitos estudados não foi afetada pelo tratamento alcalino. Portanto, conforme evidenciado nos resultados obtidos o tratamento alcalino de modificação superficial nas fibras de sisal empregado neste estudo não resultou em uma melhora significativa das propriedades estudadas. Sendo assim, as fibras de sisal foram empregadas na forma natural (não-tratada) na preparação dos compósitos híbridos PP/sisal/prganobentonita.

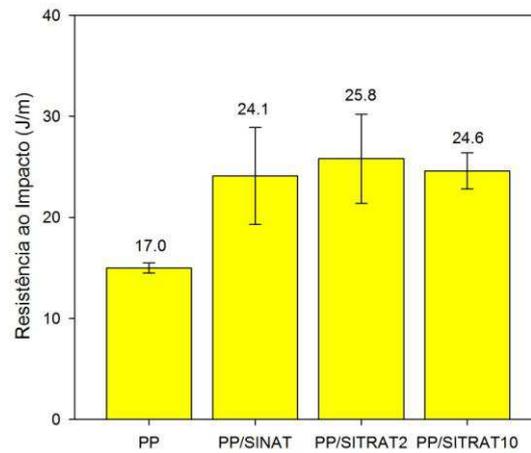


Figura 4.8 – Efeito do tratamento de modificação química na resistência ao impacto dos compósitos de PP contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10).

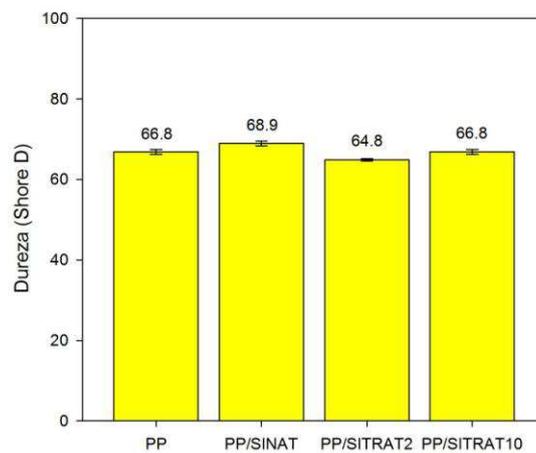


Figura 4.9 – Efeito do tratamento de modificação química na dureza dos compósitos de PP contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10).

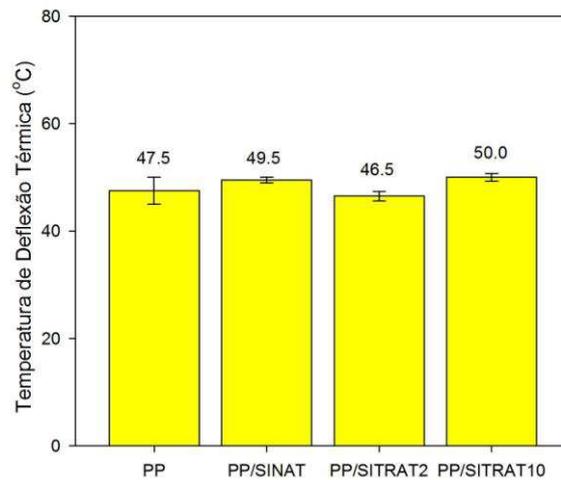
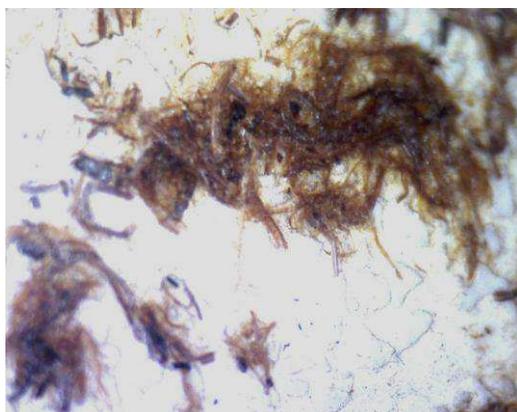


Figura 4.10 – Efeito do tratamento de modificação química na temperatura de deflexão térmica dos compósitos contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10).

4.2.3. Microscopia Ótica dos Compósitos PP/Sisal

O sistema compósito mais promissor deve ser o que apresente a combinação de boas propriedades, facilidade de dispersão das fibras na matriz polimérica e boa adesão na interface. Os efeitos do teor de carga, concentração do tratamento alcalino das fibras e do tipo de equipamento de processamento adotados na dispersão das fibras na matriz foram analisados por microscopia ótica digital e o aspecto visual dos compósitos está apresentado na Figura 4.11. As imagens de microscopia ótica apresentadas nesta figura foram obtidas a partir de filmes prensados do material granulado dos compostos preparados nas extrusoras: mono rosca (MONO), dupla rosca contra-rotativa (DUPLA CT) e co-rotativa (DUPLACR). Os resultados indicam que a dispersão das fibras foi influenciada predominantemente pelo tipo de equipamento utilizado. Os compósitos PP/SINAT processados na extrusora mono rosca mostraram a presença de aglomerados de fibra, enquanto os processados nas extrusoras dupla rosca contra-rotativa (DUPLACT) e co-rotativa (DUPLACR), apresentaram uma melhor dispersão das fibras. De forma geral, os compósitos PP/SITRAT processados na extrusora co-rotativa apresentam dispersão ainda melhor quando comparados com os compósitos PP/SINAT processados no mesmo equipamento, o que pode estar associado a um aumento na molhabilidade das fibras pela matriz

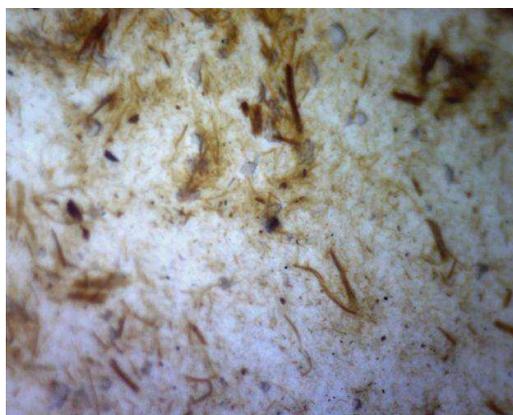
polimérica e na interação interfacial, ambos críticos para a obtenção de propriedades mecânicas melhoradas (Alvarez & Vázquez, 2006). As imagens da microscopia ótica dos compósitos PP/SITRAT processados na extrusora co-rotativa (DUPLACR) mostraram que o aumento da concentração da solução de hidróxido de sódio (PP/SITRAT10) utilizada no tratamento de modificação química parece reduzir a separação dos aglomerados de fibras, aumentando a sua área superficial e por consequência, sua molhabilidade. Essas observações justificam a escolha deste tipo de equipamento para o uma análise mais aprofundada das propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos estudados (Figura 4.7 a 4.10).



PP/SINAT MONO10



PP/SINAT DUPLACT10



PP/SINAT DUPLACR10

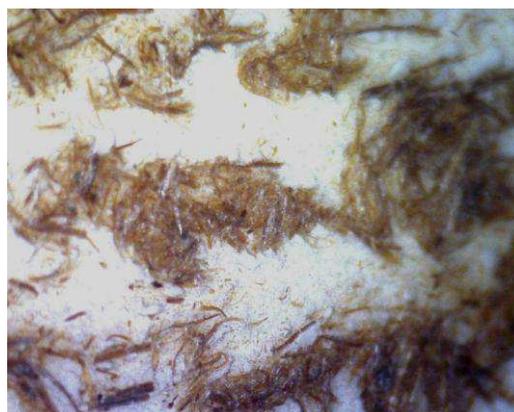
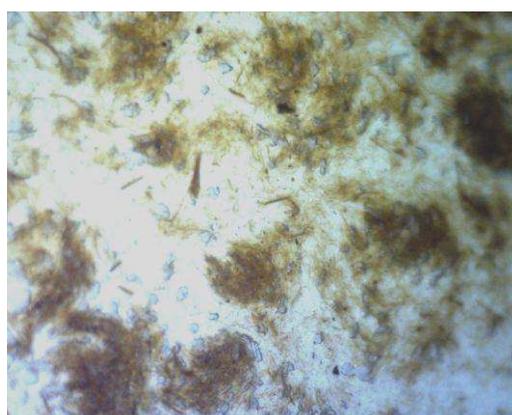
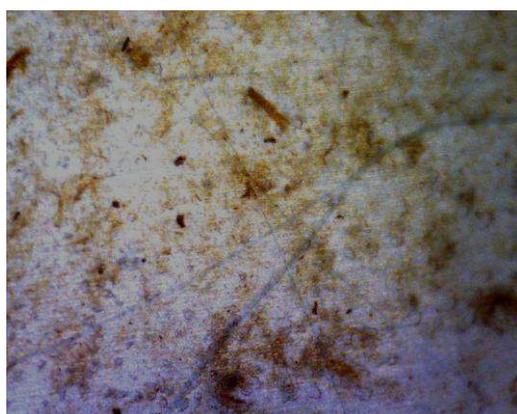
**PP/SINAT MONO20****PP/SINAT DUPLACT20****PP/SINAT DUPLACR20****PP/SITRAT2 DUPLACR****PP/SITRAT10 DUPLACR**

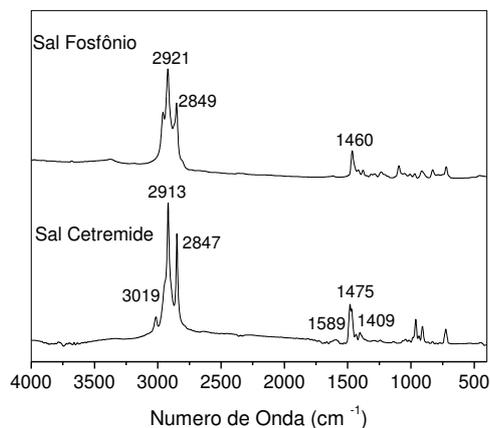
Figura 4.11 – Imagens do microscópio ótico dos compósitos de PP contendo 10 e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT) e tratada (PP/SITRAT) processados nas extrusoras mono rosca (MONO), dupla rosca contra-rotativa (DUPLA CT) e co-rotativa (DUPLACR). Ampliação de 20x.

4.3. Compósitos Híbridos PP/Sisal/Argila Organofílica

Os compósitos híbridos PP/sisal/argila organofílica estudados nesta pesquisa foram desenvolvidos a partir da avaliação de todas as variáveis apresentadas anteriormente (tipo de equipamento, teor de fibra e tratamento alcalino das fibras), bem como de estudos previamente realizados pelo nosso grupo de pesquisa em trabalhos anteriores (Araújo et al., 2009; Araújo et al., 2010) que reportaram as condições de preparação de argilas organofílicas (tempo de dispersão, tipo e teor de surfactante orgânico). Para tanto, os compósitos híbridos estudados foram processados em extrusora dupla rosca co-rotativa empregando PP/fibra de sisal natural (20% em massa)/argila organofílica (em teores de 1, 3 e 5% em massa).

4.3.1. Caracterização da Argila Organofílica (Organobentonita)

Várias técnicas podem ser usadas no estudo das interações entre bentonitas e intercalantes orgânicos. Nesta pesquisa, a natureza organofílica da bentonita foi avaliada por FTIR, DRX e TG. Os espectros de FTIR dos sais orgânicos de amônio (Cetremide) e de fosfônio, das bentonitas natural (AN), modificada organicamente com a mistura dos sais (organobentonita - ANOCF), estão apresentados nas Figuras 4.12 (a), (b) e (c), respectivamente.



(a)

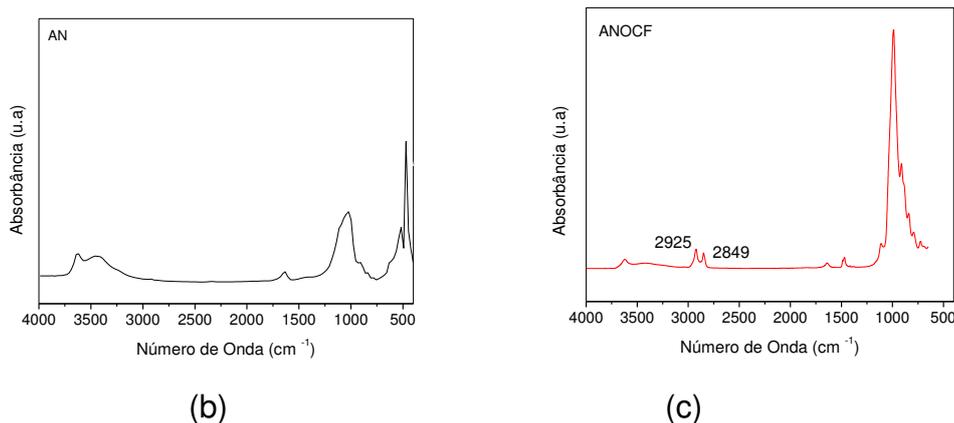


Figura 4.12 – Espectros no infravermelho: (a) sal orgânico Cetremide e Fosfônio; (b) bentonita natural (AN); (c) organobentonita modificada com a mistura dos surfactantes, Cetremide e sal de Fosfônio (ANOCF).

As amostras de bentonita mostram bandas em aproximadamente 3720 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico próprio da argila e, em aproximadamente 3497 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida no silicato (Madejová, 2003; Cervantes-Uc et al., 2007). Nos espectros dos sais orgânicos (Figura 4.13a) observa-se o surgimento de duas bandas na faixa de $3019 - 2847\text{ cm}^{-1}$, correspondentes aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo CH_2 e a presença de uma banda na região de $1589 - 1409\text{ cm}^{-1}$ correspondente à deformação assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 . (Madejová, 2003; Cervantes-Uc et al., 2007). Comparando os espectros da bentonita modificada ANOCF, pode-se observar o surgimento de bandas de estiramento na faixa de $2925\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ (ANOCF), que encontra-se na mesma faixa das apresentadas pelos sais orgânicos, indicando portanto, a presença dos surfactantes nas argilas. Sugerindo, desta forma que o processo de organofilização adotado neste estudo foi eficiente na obtenção de argilas organofílicas.

Conforme descrito anteriormente para avaliar a eficiência da mistura dos surfactantes orgânicos no processo de organofilização da bentonita natural (AN), as argilas estudadas foram investigadas por DRX. Os difratogramas das bentonitas AN e ANOCF estão apresentados na Figura 4.12. Os dados mostram que a distância interplanar basal (espaçamento basal d_{001}), da bentonita AN,

aumentou depois que a bentonita foi modificada organicamente com mistura dos surfactantes estudados. Este aumento no espaçamento interlamelar é de aproximadamente 0,62 nm (46%) para ANOCF, confirmando a intercalação do cátion quaternário de amônio entre as galerias das bentonitas e, portanto, a obtenção (síntese) de argilas organofílicas. De acordo com a literatura (Klapyta et al., 2001; Yui et al., 2002), o aumento no espaçamento basal de argilas organofílicas depende do comprimento das cadeias alquílicas e da densidade de empacotamento, além do arranjo conformacional da molécula do surfactante entre as camadas da argila. Patel et al. (2007), reportaram que a modificação orgânica de argilas com o sal brometo de tributíil hexadecil fosfônio recobre eficientemente a superfície da argila, resultando na diminuição das forças de ligação entre as camadas da mesma, favorecendo, portanto, em um maior espaçamento basal.

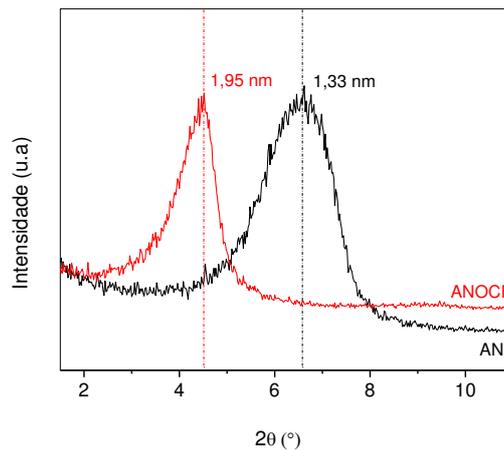
Dependendo do tipo de dispersão da argila no polímero, três tipos de nanocompósitos podem ser preparados: imiscível, intercalado ou esfoliado. Em um sistema imiscível, também conhecido como microcompósito, o polímero não entra dentro do espaço das galerias da argila e a argila age como a carga em um compósito convencional, ou seja, a estrutura do nanocompósito é formada por *tactóides* de argila com as camadas agregadas na forma não intercalada. Um nanocompósito intercalado é obtido quando o polímero entra nos espaços das galerias da argila e o registro entre as camadas é mantido. Em um sistema esfoliado, também referido como um sistema delaminado, uma excelente nanodispersão do silicato em camadas dentro da matriz polimérica é acompanhada por uma perda do registro entre as camadas e neste caso a ordem de empilhamento das camadas de argila é completamente perdida (Manzi-Nshuti & Wilkie 2007; Yuan & John, 2007).

O estado da argila no nanocompósito tem sido tradicionalmente estudado por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Em um difratograma de DRX medido em um equipamento que utiliza radiação da linha $\text{CuK}\alpha$ (como o utilizado neste estudo) o pico de interesse na caracterização de nanocompósitos de bentonita está localizado para ângulos θ entre 1° e 5° que corresponde (de acordo com a lei de Bragg) ao espaçamento basal (001) na argila de 1 a 4,5 nm. O completo desaparecimento do pico (001) indica o estado de

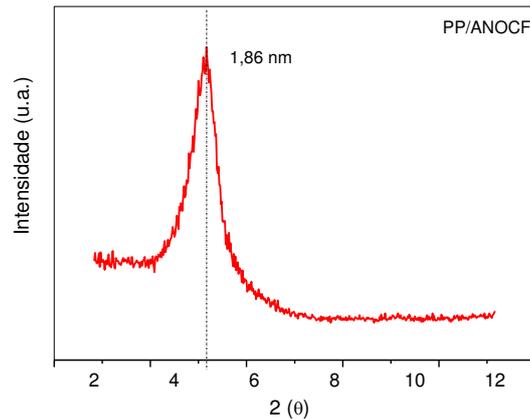
esfoliação. O deslocamento do pico para um ângulo menor indica intercalação. O não deslocamento do pico ou o deslocamento para um ângulo maior indica o estado de agregação das camadas na forma não intercalada (Ray & Okamoto, 2003; Ramos Filho et al., 2005).

A Figura 4.13a apresenta os difratogramas da argila natural e organofilizada. O deslocamento do pico na argila organofílica em relação à argila natural, correspondente a mudança da distância interplanar basal de 1,33 nm para 1,95 nm confirma a incorporação do cátion orgânico no espaço interlamelar.

O difratograma do sistema PP/ANOCF contendo 1% em massa de argila está apresentado na Figura 4.13b, mostra que nanocompósito com morfologia intercalada foi obtida. De acordo com a literatura (Kawasumi et al., 1997; Cho & Paul, 2001; Sanchez-Solís et al., 2004) o sucesso na esfoliação dos silicatos em camadas está associado com a presença de fortes interações entre a argila e as cadeias poliméricas, portanto, a afinidade polímero/argila é essencial para se ter dispersão das cargas na matriz polimérica e, assim favorecer a obtenção de nanocompósitos com morfologia intercalada ou esfoliada.



(a)



(b)

Figura 4.13 – Difratogramas de: (a) bentonitas natural e modificada com a mistura de surfactantes (ANOCF) e (b) compósito PP/organobentonita (PP/ANOCF).

A Figura 4.14 mostra as curvas de TG para as argilas AN e ANOCF. A argila natural (AN) tem o seguinte comportamento: perde 17% de massa, associada à água livre de hidratação superficial e interlamelar, entre a temperatura ambiente e 70°C. O percentual de 83% restante se mantém até a máxima temperatura testada (600°C).

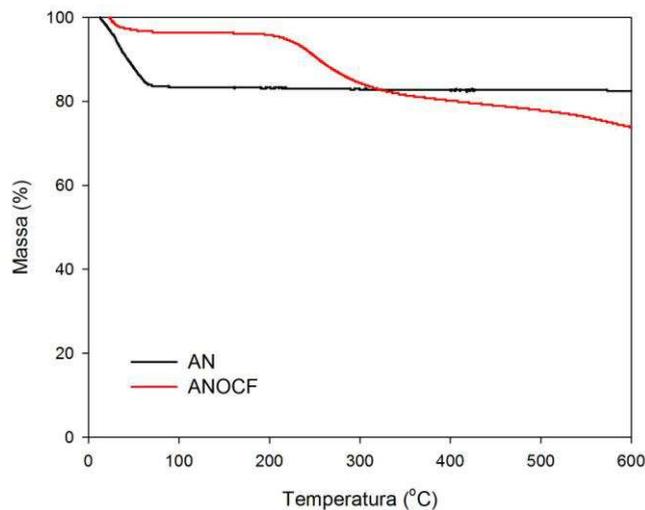


Figura 4.14 - Curvas TG das bentonitas: natural (ANO) e organofilizada com mistura dos sais alquil amônio e alquil fosfônio (ANOCF).

Duas etapas principais são observadas para a decomposição térmica da argila organofílica (ANOCF): a primeira associada à perda de umidade e a segunda com um máximo em torno de 250°C, associada à degradação parcial do sal quaternário de amônio. Para a argila ANOCF, a perda de massa total de água livre foi de 3,5% de massa entre a temperatura ambiente e 70°C. A perda de massa, atribuída à degradação do surfactante foi 14% de massa entre 210°C e 330°C. A partir de 330°C a argila ANOCF perde massa continuamente até atingir 73% de massa à máxima temperatura testada (600°C).

De acordo com Madejová (2003), existem pelo menos duas razões porque as argilas organofílicas contêm menos água livre do que os minerais inorgânicos puros: o grande tamanho dos cátions orgânicos ocupa fisicamente o espaço que a água poderia ocupar em um sistema inorgânico e a menor energia de hidratação dos cátions orgânicos. Como resultado, a quantidade de água nas argilas organofílicas é consideravelmente reduzida. Uma importante consequência da substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos é que a superfície da argila passa a ter caráter menos hidrofílico (sem chegar a ser hidrofóbico), tornando-a mais compatível com matrizes poliméricas.

5.4. Caracterização dos Compósitos Híbridos PP/sisal/argila organofílica

5.4.1. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas

O efeito do teor de argila organofílica (organobentonita) nas propriedades mecânicas (tração, impacto e dureza) e termomecânicas (temperatura de deflexão térmica) dos compósitos híbridos PP/sisal/argila organofílica está apresentado nas Figuras 4.15 a 4.17. Os valores numéricos destas propriedades estão apresentados no Apêndice 2.

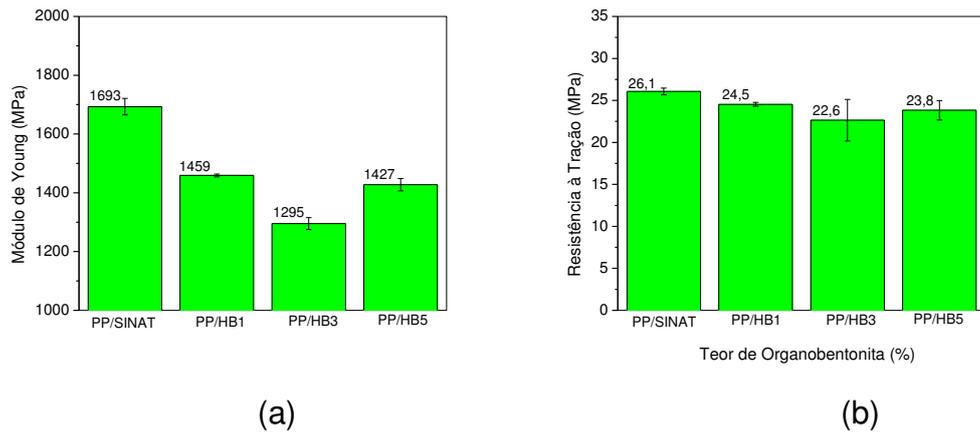


Figura 4.15 – Propriedades mecânicas dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 1, 3 e 5% em massa de argila: (a) Módulo de Young; (b) Resistência à tração.

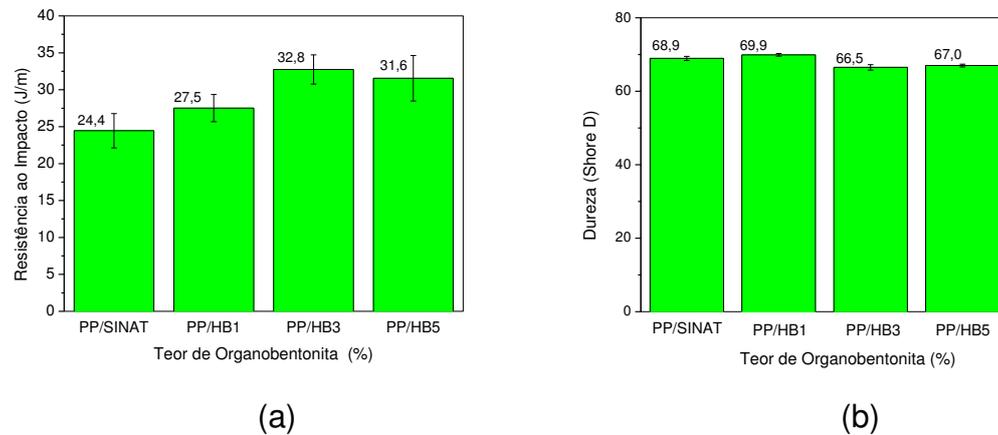


Figura 4.16 – Propriedades mecânicas dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 1, 3 e 5% em massa de argila: (a) Resistência ao impacto; (b) Dureza (escala Shore D).

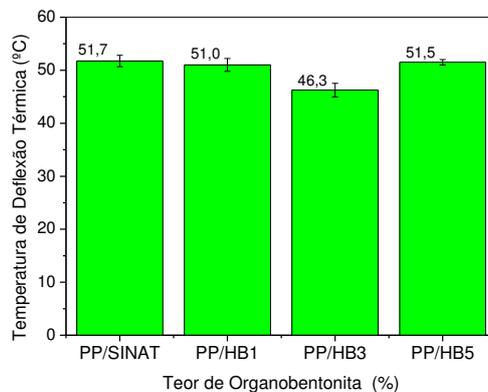


Figura 4.17 – Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 1, 3 e 5% em massa de argila.

A adição da organobentonita ao compósito polímero/fibra de sisal promoveu uma clara redução no módulo de Young (Figura 4.15a) dos sistemas. Este comportamento não era esperado e vai de encontro ao observado para sistemas afins investigados pelos autores (Laursen & Carvalho, 2006). Esperava-se que a incorporação de pequena quantidade de argila organofílica ou não alterasse ou elevasse o módulo dos sistemas já que, conforme corroborado pelas análises de MEV (Figuras 4.18 a 4.21), e reportado por Laursen & Carvalho, (2006) em sistema afim, a presença das fibras parece ter auxiliado a dispersar homogeneamente a carga mineral no compósito o que, em princípio, poderia elevar o módulo do sistema. Os motivos para o menor módulo de Young apresentado pelos compósitos híbridos em relação ao compósito PP/sisal não são claros. É possível que a presença da organobentonita associada ao equipamento de processo e as condições de processamento adotadas tenham provocado maior degradação das fibras e/ou da matriz do que a observada em estudo similar reportado anteriormente (Laursen & Carvalho, 2006). A resistência ao impacto, por sua vez, aumentou significativamente (Figura 4.16a) com a incorporação da organobentonita. Os aumentos nesta propriedade foram em torno de 12, 33 e 29% quando 1, 3 e 5% em massa de organobentonita foram incorporadas, respectivamente. Tanto a resistência à tração (Figura 4.15b), quando a dureza (Figura 4.16b) e a temperatura de deflexão térmica (Figura 4.17) não foram significativamente afetadas pela presença da organobentonita.

4.4.2. Morfologia

A adesão da nanocarga na matriz polimérica foi investigada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), na região central da superfície de fratura dos compósitos PP/sisal e híbridos PP/sisal/organobentonita submetidos ao ensaio de tração. As micrografias obtidas estão apresentadas nas Figuras 4.18 a 4.20, respectivamente.

Nas micrografias dos compósitos PP/sisal (Figura 4.18) é possível observar fibras de pequeno diâmetro uniformemente espalhadas, (Figura 4.18a), bem como a presença de numerosas fibrilas (Figura 4.18c) e fibras arrancadas (Figura 4.18d) que sugere uma fraca adesão fibra/matriz. A presença de fibrilas não foi detectada no estudo conduzido por Laursen & Carvalho, (2006) em

sistema afim. Acredita-se que sejam consequência do equipamento de processo e condições de processamento mais severas utilizadas no presente estudo.

Comparando as micrografias dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita contendo 1, 3 e 5% em massa de argila modificada organicamente (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5), observa-se que a presença da organobentonita parece não afetar a homogeneidade ou a adesão fibra/matriz dos compósitos híbridos estudados (Figuras 4.19 a 4.21).

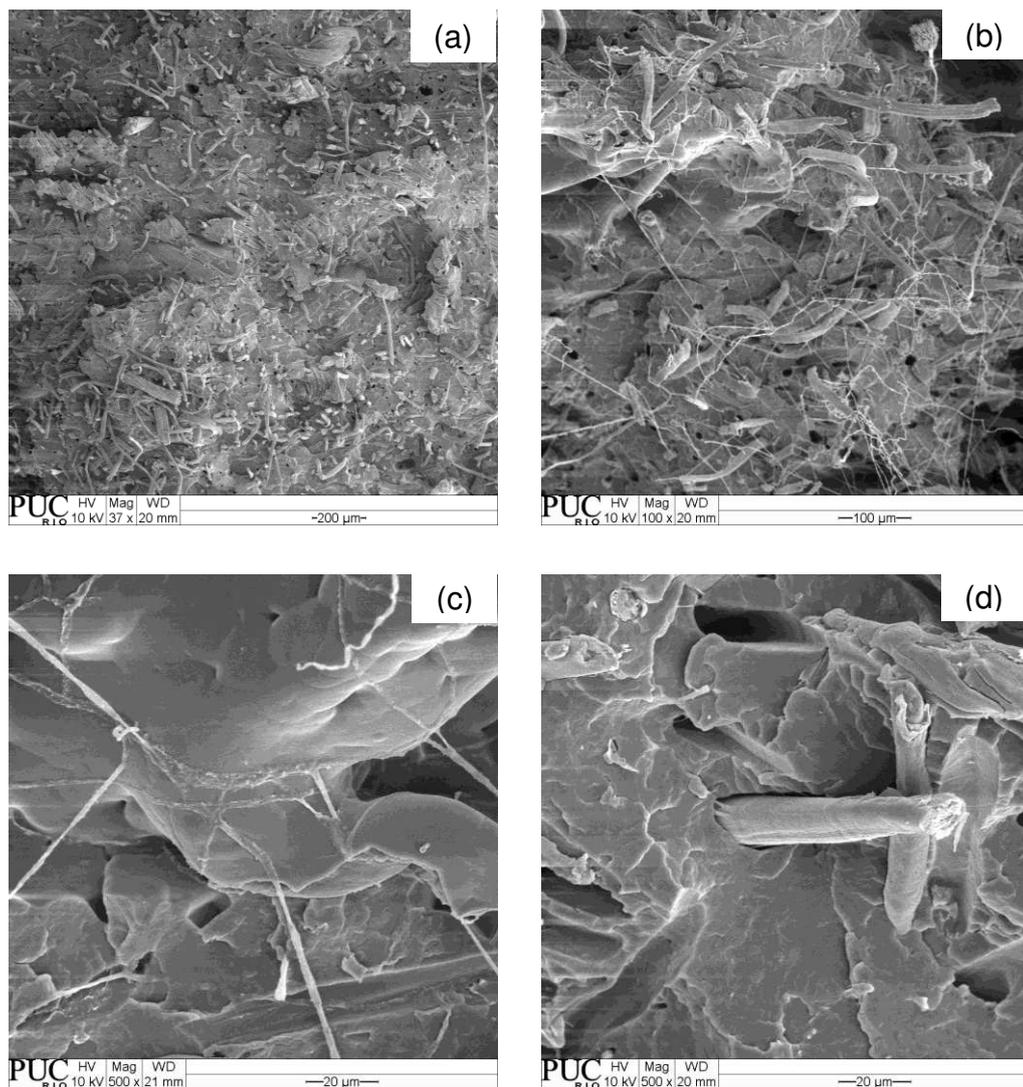


Figura 4.18 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito PP/sisal contendo 20% em massa da fibra não tratada.

As micrografias de alta resolução (500x a 5000x), Figuras 4.19d, 4.20d e 4.21d, mostram partículas da organobentonita dispersas na matriz, como indicado

pelas setas e confirmado pelo EDS (Apêndice 3). A excelente microdispersão da argila (ausência de aglomerados, boa distribuição e alinhamento) indica afinidade entre matriz e a organobentonita. A análise das micrografias permite estimar que as micropartículas de argila têm entre 0,1 a 0,3 μm (100 a 300 nm) de espessura e comprimento 5 a 10 vezes maior e estão formadas por 100 a 300 camadas de montmorillonita. É importante ressaltar que a resolução do MEV não permite visualizar *tactóides* menores ou camadas esfoliadas, nem provar a intercalação da matriz na organobentonita, não sendo possível avaliar o grau de nanodispersão no compósito híbrido.

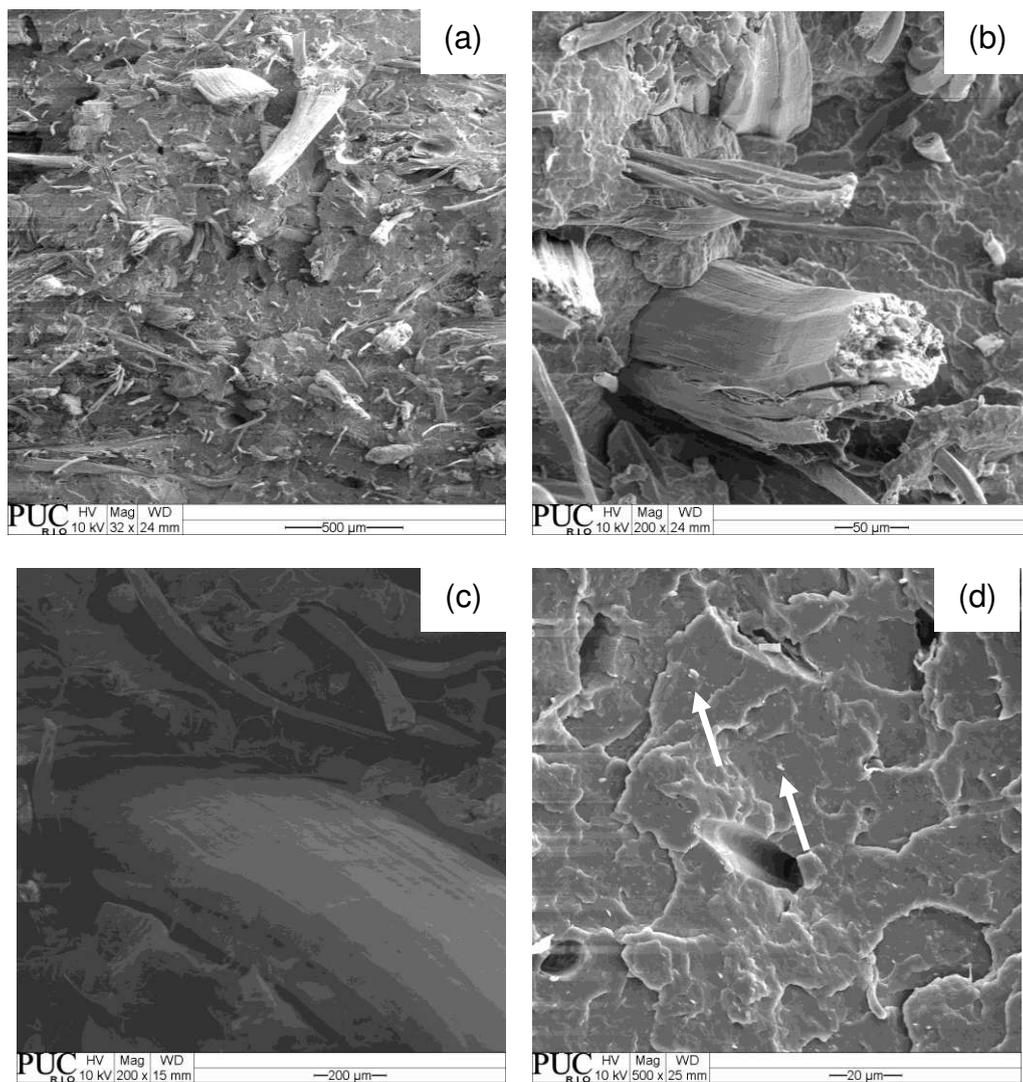


Figura 4.19 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito híbrido PP/HB1. As setas indicam a presença de micropartículas de argila.

A boa dispersão da organobentonita nos compósitos híbridos pode ser atribuída a um fato muito interessante: as fibras de sisal podem ter atuado como agente exfoliador das partículas de organobentonita, conforme reportado na literatura (Laursen & Carvalho, 2006).

Estas observações corroboram os resultados de resistência ao impacto reportados anteriormente (Figura 4.16a).

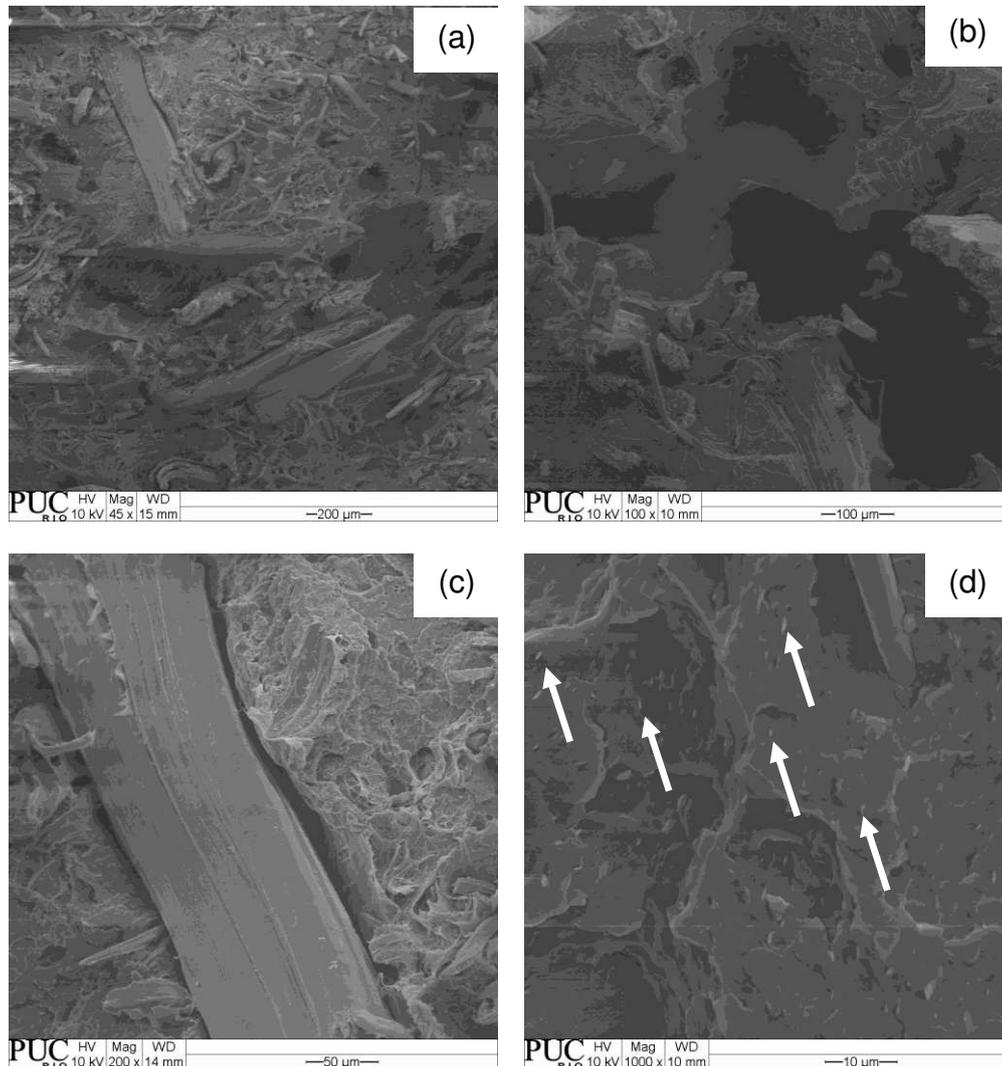


Figura 4.20 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito híbrido PP/HB%. As setas indicam a presença de micropartículas de argila.

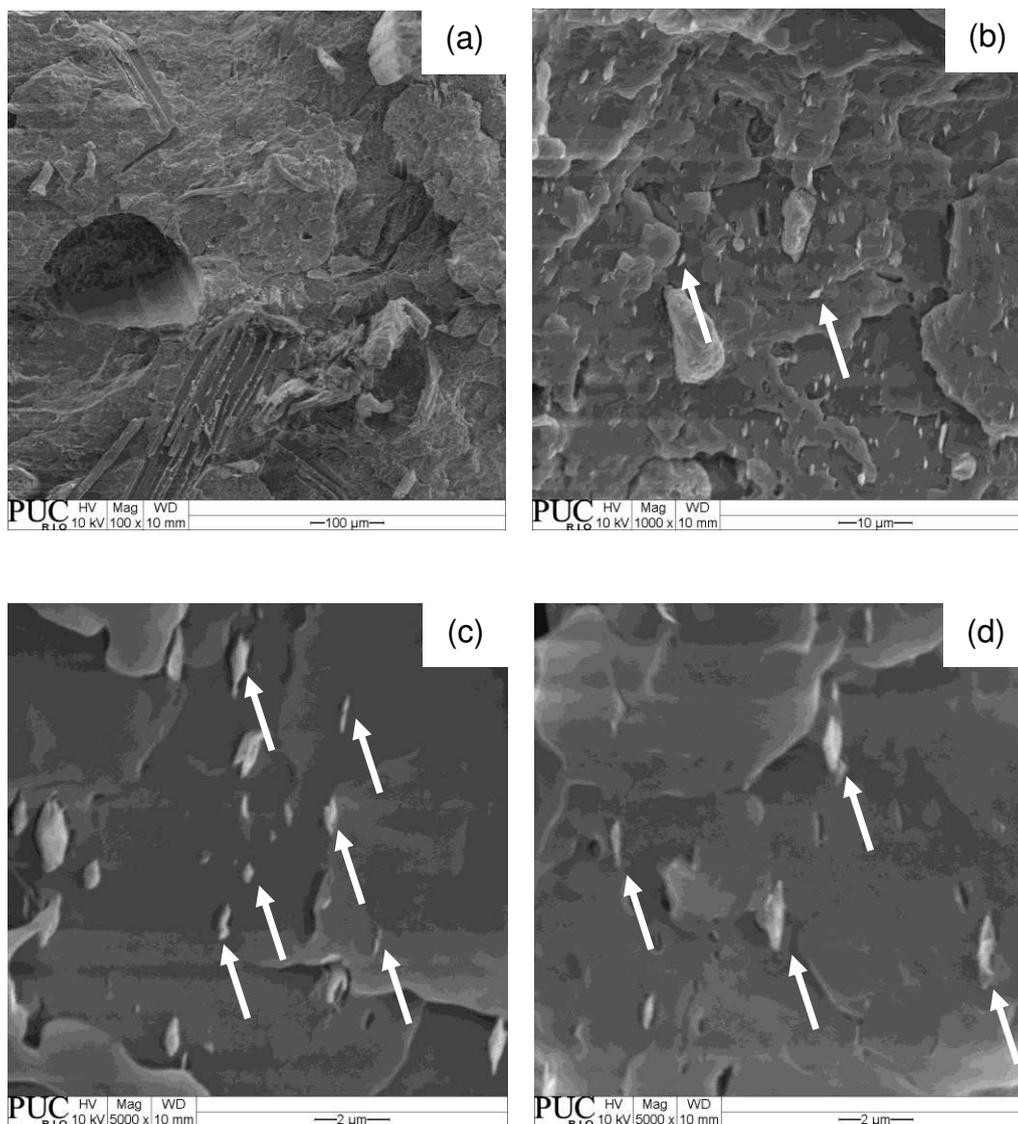


Figura 4.21 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito híbrido PP/HB5. As setas indicam a presença de micropartículas de argila.

4.5. Envelhecimento Térmico

As propriedades dos polímeros e, em especial, as de blendas e compósitos poliméricos, variam com o tempo e condições de uso. A exposição isolada ou conjunta, à umidade, ao calor e ao ar, pode causar alterações estruturais e/ou superficiais nestes materiais (Bledzki et al., 2007; Chow et al.; 2007; George et al., 1998). É esperado que o ganho de umidade em certos tipos de materiais afete algumas de suas propriedades, sendo este efeito mais acentuado em materiais hidrofílicos. Fibras vegetais, por exemplo, têm sua resistência diminuída com o ganho de umidade, o que afeta negativamente as propriedades mecânicas e estabilidade dimensional de compósitos onde são utilizadas (Lu et al., 2004; Bledzki & Gassan, 1997; Joseph & Thomas, 1995). Diante do exposto, fica evidenciado que a análise das propriedades destes materiais em longo prazo é de fundamental importância.

Os valores das propriedades mecânicas em tração das amostras dos compósitos estudados em função do tempo de exposição térmica estão apresentados no Apêndice 4. As Figuras 4.22 e 4.23 ilustram o efeito da exposição térmica nestas propriedades. É possível observar que as propriedades dos compósitos aumentaram com a adição da organobentonita e diminuíram com o tempo de exposição térmica. O decréscimo das propriedades mecânicas dos compósitos expostos termicamente foi mais acentuado na presença dos maiores teores da argila organofílica, PP/HB3 e PP/HB5, respectivamente. O compósito híbrido PP/HB3 apresentou uma redução em torno de 52% no módulo elástico, quando comparado a matriz de PP no período de exposição de 10 dias (Figura 4.22). Acima de 10 dias de exposição não foi possível determinar as propriedades mecânicas dos sistemas contendo os maiores teores de argila modificada organicamente teores de (PP/HB3 e PP/HB5) devido à fragilização e a desintegração física das amostras analisadas, conforme apresentado na Figura 4.25 (PP/HB5-15). Os resultados apresentados sugerem que a argila organofílica, ou os sais orgânicos utilizados na sua organofilização podem ter catalisado a degradação da matriz de PP. Laursen & Carvalho (2006), reportaram resultados semelhantes e justificaram os dados obtidos, atribuindo ao fato da

estabilidade térmica da argila organofílica ser menor do que a das fibras de sisal ou a argila exercer um efeito pró-oxidativo na matriz.

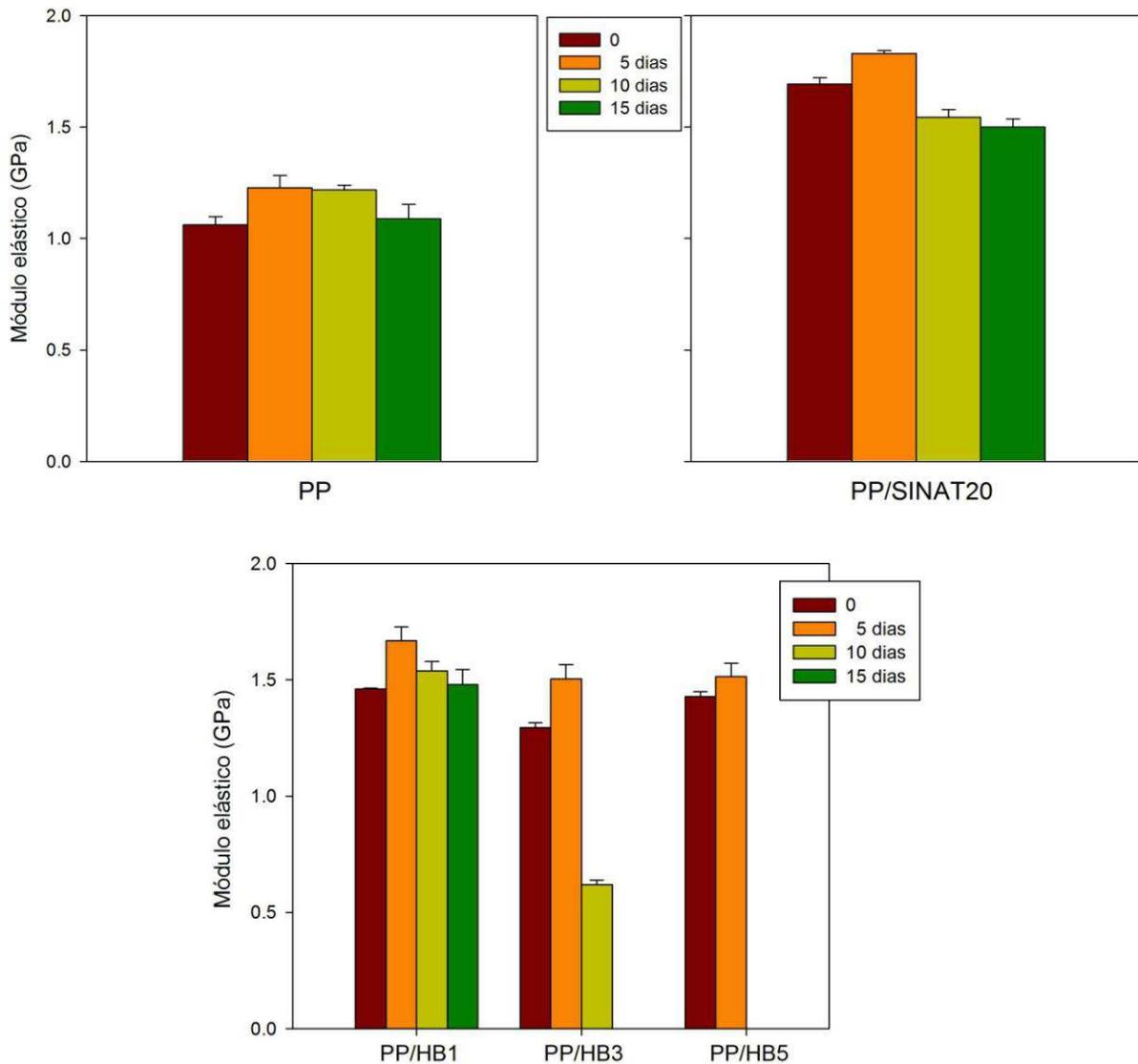


Figura 4.22 – Efeito do tempo de envelhecimento nas principais propriedades mecânicas no módulo de Young das amostras de PP, sistemas PP/Sisal (PP/SINAT) e dos sistemas híbridos PP/Sisal/argila organofílica (PP/HB).

A Figura 4.23 ilustra a influência do tempo de envelhecimento na resistência à tração dos sistemas investigados. A partir dos dados obtidos observa-se que, para sistemas não envelhecidos, a resistência dos compósitos é inferior à da matriz. Este tipo de comportamento tem sido reportado na literatura, sobretudo em compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais curtas e de disposição aleatória. Normalmente, as principais razões para a baixa resistência

relativa deste tipo de compósito, são: i) diferença relativamente pequena entre as resistências máximas da matriz polimérica e da carga de reforço; ii) disposição aleatória das fibras; iii) baixa adesão fibra-matriz (Nwabunma & Kyu, 2007).

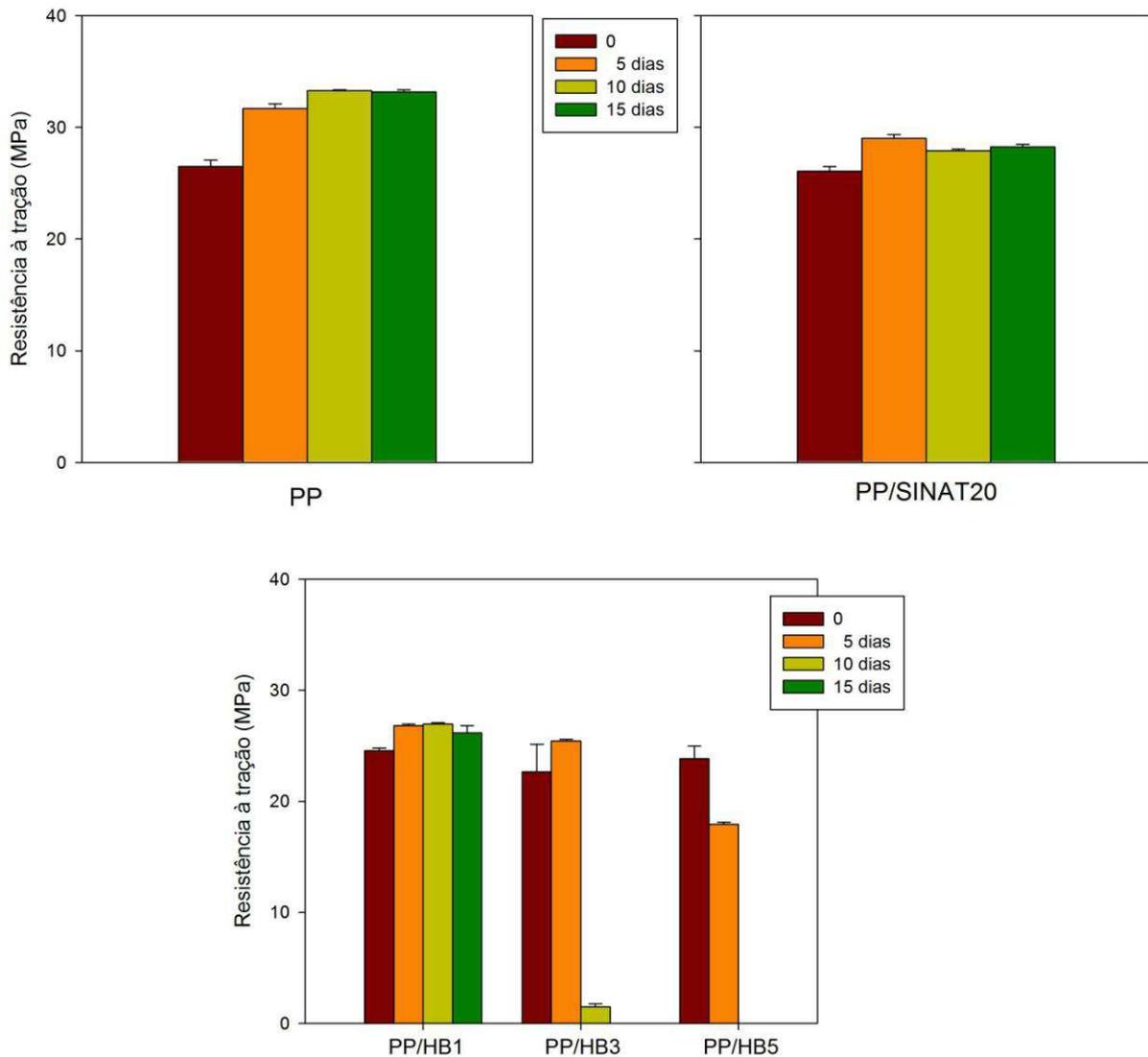


Figura 4.23 – Efeito do tempo de envelhecimento nas principais propriedades mecânicas na resistência à tração das amostras de PP, sistemas PP/Sisal (PP/SINAT) e dos sistemas híbridos PP/Sisal/argila organofílica (PP/HB).

Os compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita apresentaram comportamento semelhante ao observado para o módulo elástico, sendo possível observar que as propriedades dos sistemas investigados tendem a diminuir com o tempo de exposição térmica e que, os sistemas contendo argila organofílica em

sua composição, foram o que apresentaram decréscimo mais acentuado nesta propriedade com o tempo de envelhecimento. Estas observações são coerentes com a premissa que a argila organofílica ou seria capaz de acelerar a degradação da matriz ou estaria se decompondo mais significativamente do que as fibras de sisal, nas condições experimentais adotadas.

Na Figura 4.24 está apresentado o aspecto visual do PP e dos compósitos PP/sisal e dos híbridos PP/sisal/organobentonita preparados neste estudo com exposição térmica acelerada. É possível observar que ocorre uma mudança significativa da coloração das amostras estudadas em função do tempo de exposição térmica. Os dados apresentados evidenciam que uma coloração amarelada é apresentada pelos compósitos híbridos contendo maior teor de argila organofílica (3-5% em massa de organobentonita), PP/HB3 e PP/HB5, para exposição térmica de 10 dias, indicando a degradação da matriz. Além disso, observa-se também que os compósitos híbridos contendo 5% em massa de organobentonita, (PP/HB5), após 15 dias de exposição térmica apresentam também outras mudanças superficiais como rachaduras/fissuras, indicando fragilização, bem como a desintegração física da amostra evidenciada pela perda de material (“pó”), conforme apresentado na Figura 4.25, que mostra a superfície ampliada deste compósito (PP/HB5).

Embora este estudo, não tenha sido realizado para tempos mais longos de exposição térmica a relevância dos testes de envelhecimento térmico para os compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita permite demonstrar que o estudo desta variável é de fundamental importância para projetos que buscam aplicação de novos materiais que necessitem de maiores critérios de durabilidade e confiabilidade.

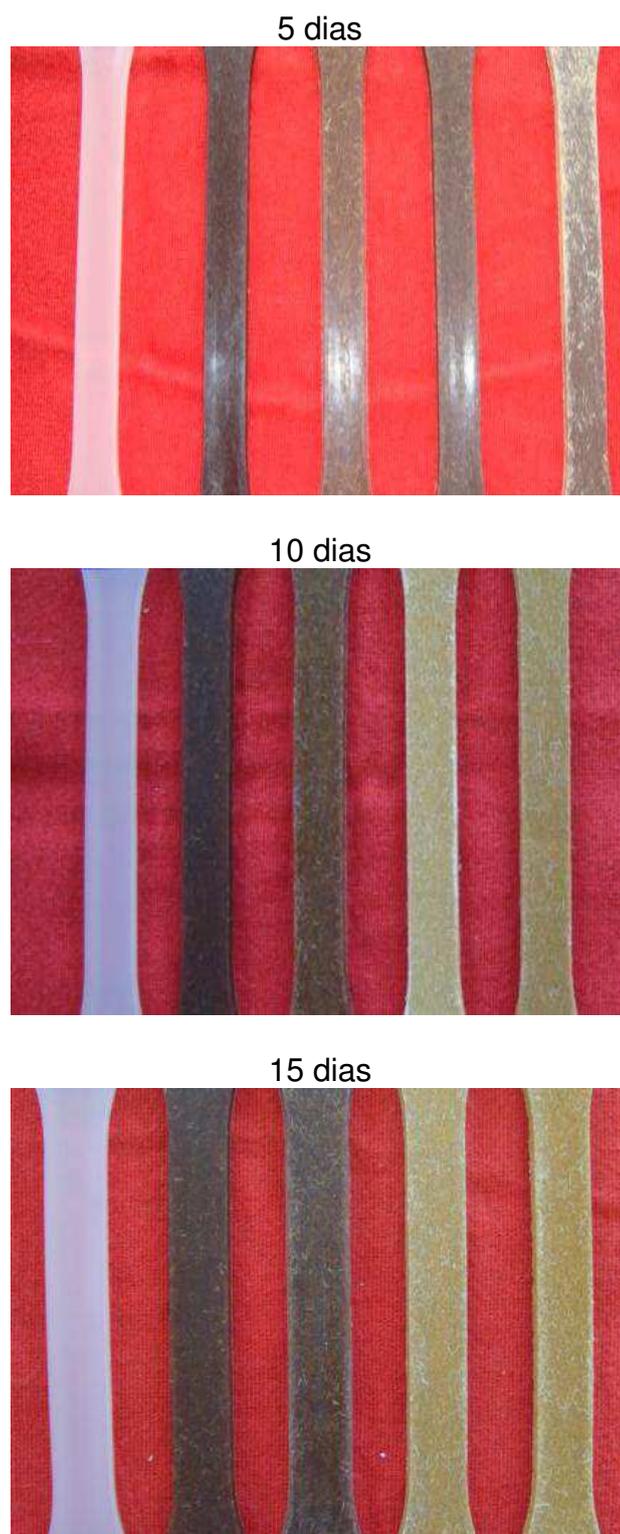


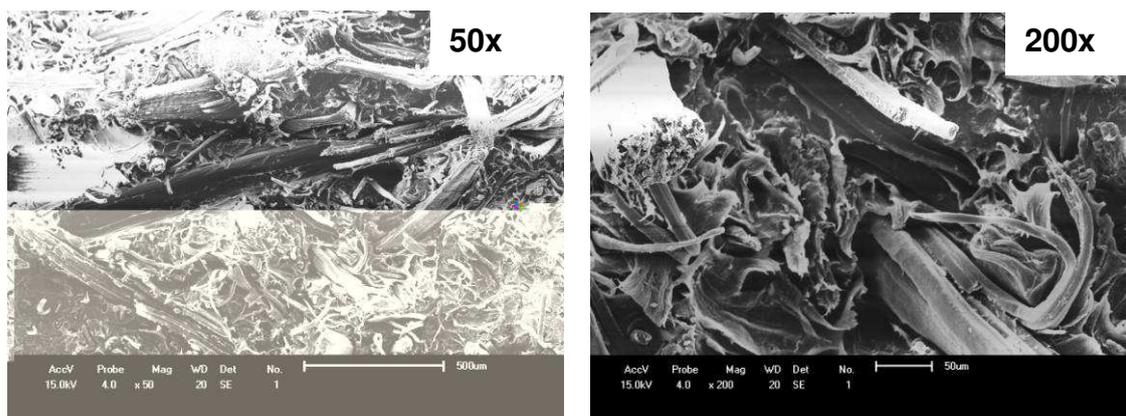
Figura 4.24 – Aspecto visual do PP e dos compósitos PP/sisal e híbridos PP/sisal/argila organofílica envelhecidos termicamente. Da esquerda para a direita: PP, PP/SINAT, PP/HB1, PP/HB3, PPHB5.

15 dias

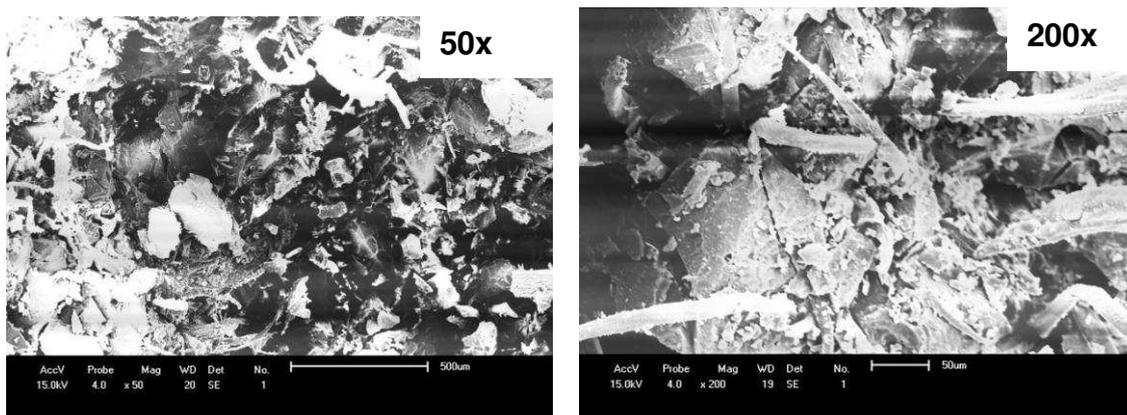


Figura 4.25 – Ampliação do aspecto visual dos compósitos híbridos PP/sisal/organofílica contendo 5% em massa de argila (PP/HB5) envelhecidos por 15 dias.

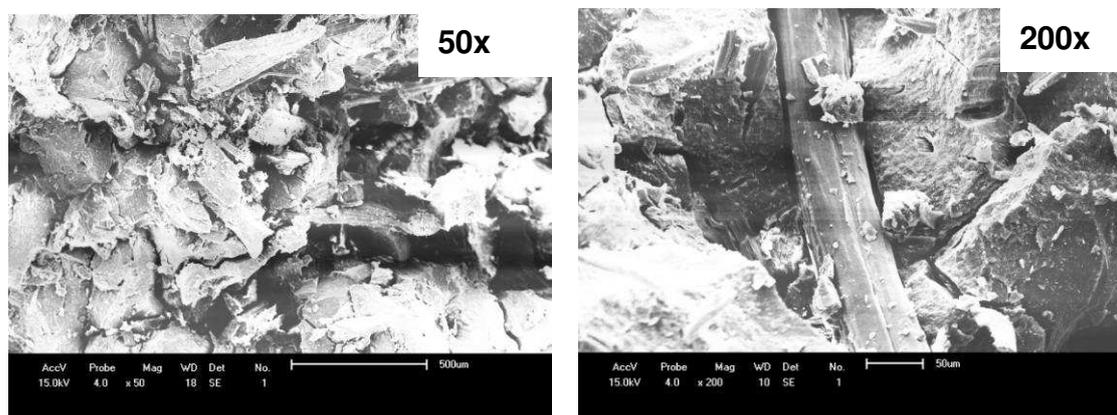
Visando elucidar o decréscimo das propriedades mecânicas dos compósitos híbridos envelhecidos termicamente, atribuídos à presença da nanocarga, a superfície de fratura dos compósitos híbridos contendo teores 1, 3 e 5% em massa de organobentonita foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), na região central da superfície de fratura destes compósitos expostos termicamente por 15 dias. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 4.26. As micrografias dos compósitos híbridos PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5, indicaram que o aumento do teor de organobentonita parece ocasionar a destruição da matriz (Figura 4.26 b-c). Por outro lado, o compósito híbrido PP/HB1 exposto durante o mesmo período (15 dias) parece não afetar a adesão dos sistemas híbridos estudados (Figura 4.26a).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.26 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita envelhecidos por 15 dias: (a) PP/HB1; (b) PP/HB3 e (c) PP/HB5.

4.6. Capacidade e Cinética de Absorção de Água

O interesse nessa análise deve-se a rápida absorção e desorção de água e a biodegradabilidade do sisal que podem representar características negativas na produção de compósitos poliméricos (Mochnacz et al., 2002). De acordo com estudo relativamente recente reportado na literatura (Bessadok et al., 2009), água pode ser absorvida pela combinação de dois mecanismos: (a) sorção de moléculas de água na superfície de micro cavidades e microporos, e (b) absorção devido à presença de grupos hidrofílicos (grupos hidroxila da celulose). Em geral, a absorção de água provoca redução nas propriedades tênséis dos compósitos, e esta redução é proporcional ao teor de umidade absorvido (Lin et al., 2002; Barsberg & Thygesen, 2001; Joseph et al., 2002). Uma vez adquirida umidade, as fibras tendem a inchar, provocando tensões internas, ao mesmo tempo em que a matriz tende a sofrer plastificação (Hyo & Do, 2006), de modo que o comportamento final do compósito é bastante complexo e fortemente dependente do teor de água absorvido.

Além disso, o grau de absorção de água é uma importante característica a ser avaliada nos compósitos preparados com fibras naturais, para determinar o potencial desses materiais para utilização em certas aplicações, como por exemplo, em aplicações externas nas quais exista contato prolongado com água líquida. Dentre os efeitos adversos resultantes da absorção de água estão a perda de propriedades mecânicas, o favorecimento da biodegradabilidade e possíveis mudanças dimensionais que comprometem o desempenho do material a longo prazo (Sharma et al., 2006 *apud* Santos et al., 2010). A absorção de água nos compósitos com fibras naturais ocorre devido à natureza higroscópica da fase dispersa, bem como através da difusividade por espaços vazios ou defeitos presentes (Wang et al., 2006 *apud* Santos et al., 2010).

As Figuras 4.27 a 4.29 ilustraram, respectivamente, a evolução da absorção de água com relação ao tempo de imersão do PP e dos sistemas compósitos estudados, em função do teor de fibras, do tratamento alcalino superficial das fibras e do teor de argila organofílica (organobentonita). Os valores médios desta propriedade foram obtidos a partir de uma média de 12 dados medidos para tempos maiores que 30 dias e estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Absorção de água dos compósitos estudados.

Amostra	Absorção de água (%)
PP	1,24 ± 0,20
PP/SINAT10	1,89 ± 0,17
PP/SINAT20	3,18 ± 0,18
PP/SITRAT2	1,68 ± 0,17
PP/SITRAT10	1,81 ± 0,12
PP/HB1	3,30 ± 0,13
PP/HB3	3,39 ± 0,16
PP/HB5	3,07 ± 0,19

Os resultados mostraram que a incorporação das fibras de sisal aumentou a absorção de água de 1,24% (PP) para 1,89% (PP/SINAT10) e 3,18% (PP/SINAT20) quando teores de 10% e 20% em massa de fibras não tratadas foram empregados, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.27. De acordo com a literatura (Bledzki & Gassan, 1997; Kim & Seo, 2006), o aumento da absorção de água é causado, entre outros fatores, pela maior natureza hidrofílica da fibra de sisal e a maior área interfacial (efeito capilar) quando comparado com a matriz. O caráter hidrofílico de fibras naturais é responsável pela absorção de água nos compósitos, sendo assim, quanto maior a quantidade de fibras presente maior a capacidade de absorção de água. Além disso, outro fator importante que pode ter contribuído para a absorção de água é a fraca interface entre a fibra de sisal e a matriz que conduz a uma maior capacidade de absorção de água em compósitos PP/sisal.

Estes resultados corroboram os de Sreekala, et al. (2002), que atribuem o aumento no nível de absorção de água dos compósitos reforçados por fibras vegetais à natureza hidrofílica e à permeabilidade deste tipo de reforço.

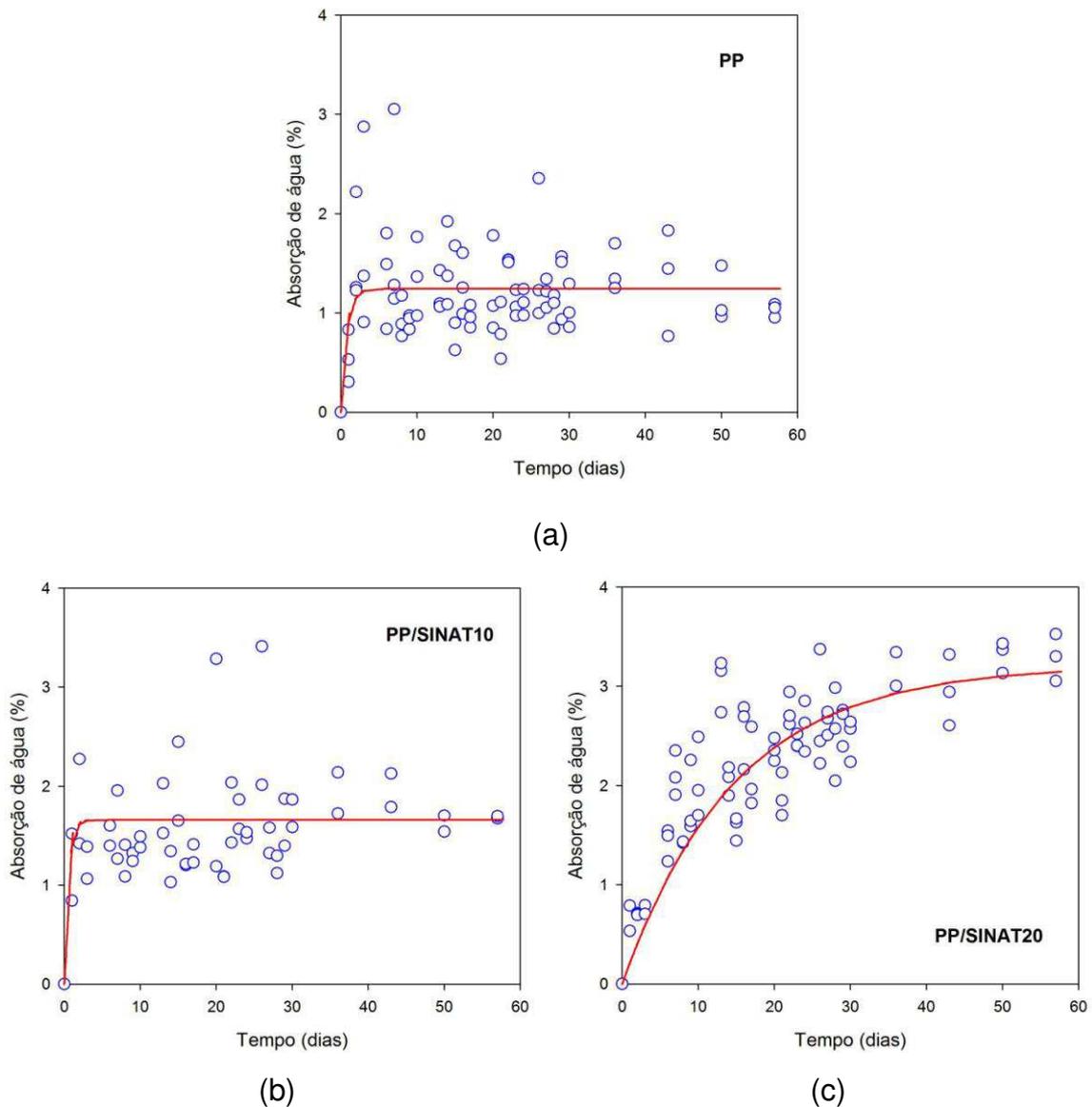


Figura 4.27 – Efeito do teor de fibra na absorção de água do PP puro e dos sistemas PP/SINAT contendo: 10% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT10) e 20% em massa de fibra não tratada (PP/SINAT20) extrudados, respectivamente.

O efeito do tratamento de modificação química fibras empregando 10% em massa de fibras de sisal natural tratada em solução aquosa de hidróxido de sódio a 2 e 10% (PP/SITRAT2 e PP/SITRAT10) na absorção de água dos compósitos estudados estão apresentados nas Figuras 4.28. Os resultados obtidos mostraram que o tratamento de modificação superficial realizado nas fibras de sisal promoveu uma redução de 1,89% (PP/SINAT) para 1,68% (PP/SITRAT2) e 1,81% (PP/SITRAT10), representando assim um percentual de diminuição 12,5% (PP/SITRAT2) e 4,5% (PP/SITRAT10), respectivamente, na capacidade de

absorção dos sistemas tratados, quando comparado com o mesmo sistema empregando fibras não-tratadas (Figura 4.27b).

Kim & Seo (2006), reportaram em seu estudo que as fibras de sisal têm uma região central oca, o lúmen, que facilita à penetração da água por capilaridade, especialmente quando compostos têm alto teor de fibras. Assim, embora o tratamento de modificação química das fibras promova uma superfície hidrofóbica na fibra, não é possível impedir a entrada de água no compósito devido ao efeito de capilaridade, ocasionado pela exposição das extremidades de fibras. Desta forma, para fins práticos é necessária e recomendada a vedação das superfícies externas com agentes impermeabilizantes de água para minimizar esse efeito.

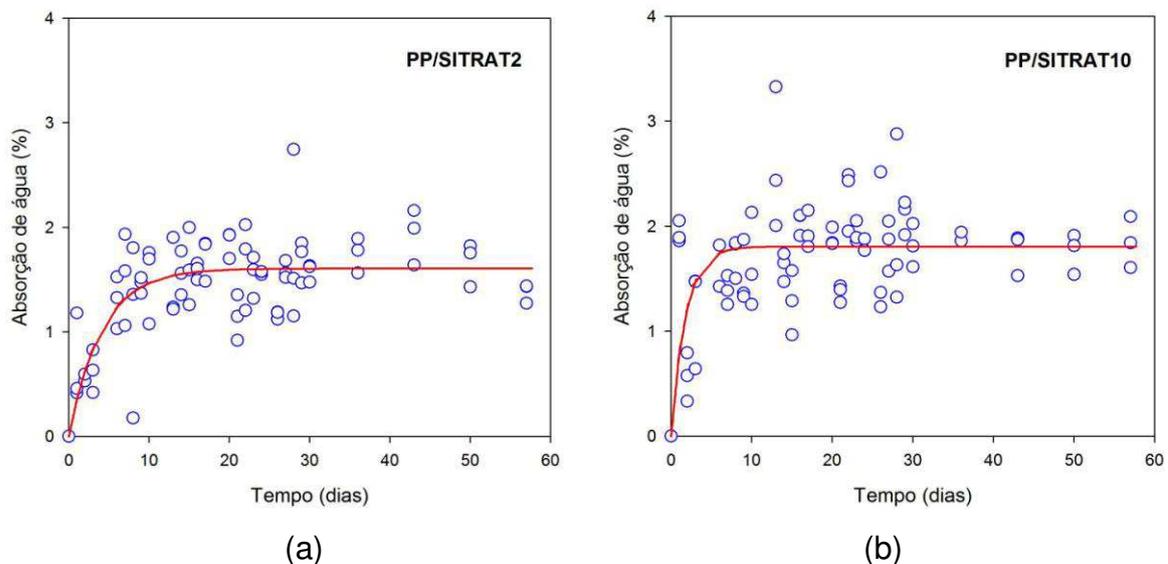


Figura 4.28 – Efeito do tratamento de modificação química das fibras na absorção de água dos compósitos de PP contendo 10% em massa de fibra não tratada (SINAT) e tratada (SITRAT2 e SITRAT10), respectivamente.

O efeito do teor de argila organofílica (organobentonita) na capacidade de absorção dos híbridos está apresentado nas Figuras 4.29. Comparando os resultados dos compósitos híbridos PP/sisal/ organobentonita contendo 1, 3 e 5% em massa de argila modificada organicamente (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5), observa-se que a presença da organobentonita parece afetar significativamente a capacidade de absorção de água dos sistemas estudados.

A incorporação da organobentonita em teores de 1, 3 e 5% em massa de argila modificada organicamente (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5), favoreceu o aumento da absorção de água de 1,24% (PP) para 3,30% (PP/HB1), 3,39% (PP/HB3) e 3,07% (PP/HB5), respectivamente. Observa-se que a presença da organobentonita, representa um aumento percentual de 166% (PP/HB1), 173% (PP/HB3) e 147% (PP/HB5) respectivamente, na capacidade de absorção dos compósitos estudados, quando comparado a matriz (Figura 4.27b).

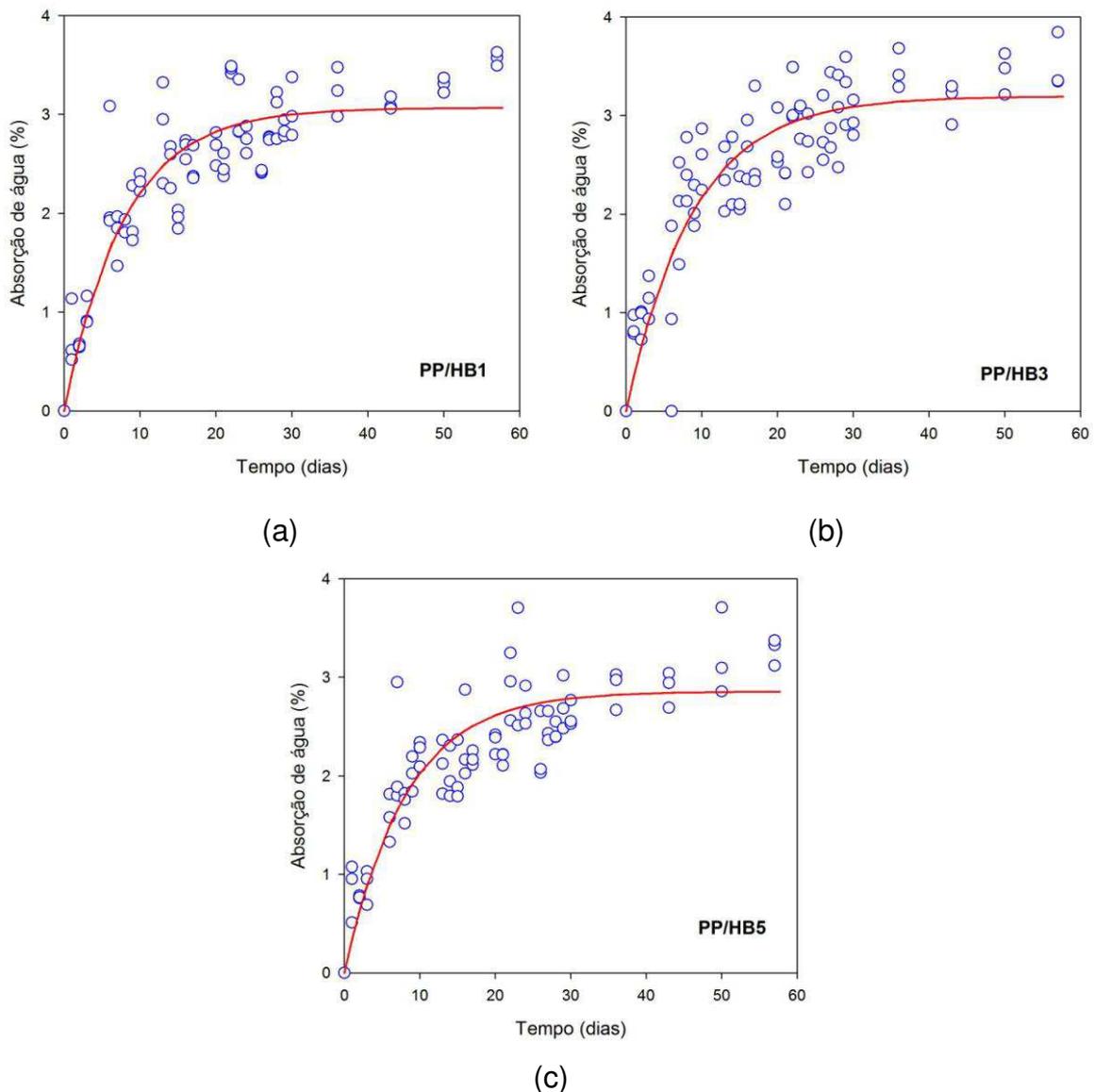


Figura 4.29 – Efeito do teor de organobentonita na absorção de água dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 1, 3 e 5 % em massa de argila, respectivamente.

As Figuras 4.29 mostraram que os compósitos híbridos não parecem ter atingido a saturação após 60 dias de exposição. Isto pode ser atribuído à degradação da matriz ocasionada pela adição da argila ainda durante o processamento ou a características higroscópicas da carga, ocasionando a adsorção de água na superfície das partículas de organobenonita. Outra possível explicação, baseia-se no incremento da área superficial da argila nanodispersa, conforme corroboram os dados de MEV apresentados anteriormente (Figuras 4.18 a 4.20), favorecendo a sorção de água nestes sistemas.

Em estudos anteriores conduzidos em compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais desenvolvidos pelo grupo de pesquisa (UAEMa/UFCG), empregando como matriz polimérica poliéster insaturado ou poliuretana, verificou-se em ambos os casos também, que a sorção de água destes compósitos aumentou significativamente quando o reforço foi hibridizado através da adição de uma argila bentonita (Pinto, 2004; Laranjeira, 2004; Laursen & Carvalho, 2006). Os dados indicaram que a incorporação da carga mineral tem efeito positivo (no sentido de gerar material mais rígido e/ou resistente), positivo a curto prazo, porém, em situações de uso, com sorção de umidade e variações de temperatura, este efeito pode não ser positivo, corroborando os dados obtidos nesta pesquisa.

4.7. Propriedades Térmicas

4.7.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O efeito da incorporação de organobentonita em teores de 3 e 5% em massa de argila (PP/HB3 e PP/HB5) e do envelhecimento térmico nas propriedades térmicas dos sistemas híbridos também foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos nos ensaios de DSC mostram informações importantes sobre a temperatura de fusão (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c) dos compósitos estudados. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4,30 e 4.31. Valores numéricos obtidos para as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c); calor latente de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c) estão apresentados na Tabela 4.4.

A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que:

- (a) A adição de carga não muda apreciavelmente as temperaturas de fusão, e cristalização, nem a cristalinidade da matriz.
- (b) O envelhecimento térmico não afeta T_m , T_c ou X_c da matriz de PP ou dos compósitos de PP/fibra de sisal natural (PP/SINAT).
- (c) O envelhecimento térmico dos compósitos híbridos PP/sisal-argila empregando organobentonita em teores de 3 e 5% em massa (PP/HB3 e PP/HB5) afeta significativamente T_m , T_c e X_c .

Em relação as temperatura de fusão e de cristalização:

- (a) Com 5 dias de envelhecimento térmico os compósitos híbridos contendo 3% em massa de organobentonita (PP/HB3) não foram afetados significativamente. Após 10 dias de envelhecimento a temperatura de fusão desses sistemas diminuiu 24°C (de 162°C para 138°C) e a temperatura de cristalização foi reduzida em 12°C (de 120°C para 108°C). A T_m e a T_c não apresentaram alteração significativa após essa redução, mesmo após 15 dias de envelhecimento.
- (b) Os compósitos híbridos contendo 5% em massa de organobentonita (PP/HB5) apresentam reduções semelhantes na temperatura de fusão e de cristalização após 5 dias de envelhecimento, e nenhuma alteração subsequente a partir desse ponto.

Portanto, o comportamento dos compósitos foi afetado pelo teor de carga já que foi observada uma queda pronunciada nas temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos híbridos PP/HB5 após os primeiros 5 dias de envelhecimento térmico enquanto o comportamento dos híbridos PP/HB3 não foi afetado significativamente. Uma vez iniciada a degradação, no entanto, o teor de carga parece não afetar o comportamento desses compósitos híbridos já que, após 10 dias de envelhecimento, ambos, sofreram uma queda significativa das suas temperaturas de fusão e cristalização (24 e 12°C, respectivamente). É importante ressaltar que, considerando que a incerteza nas temperaturas de fusão e cristalização medidas pelo DSC em nosso laboratório é da ordem de 1 a 2°C, reduções de 24°C em T_m e de 12°C em T_c , são significativas.

A cristalinidade foi avaliada assumindo que o calor latente de fusão do PP 100% cristalino é 207 kJ/kg (Brandrup et al., 1999). Em relação à cristalinidade os resultados são mais ambíguos (Figura 4.31). Os resultados obtidos permitem afirmar que a cristalinidade da matriz pura (PP) não é afetada significativamente pelo envelhecimento dentro do intervalo de tempo testado. A adição de argila afeta minimamente a cristalinidade dos compósitos novos (sem envelhecer). O envelhecimento resulta na queda da cristalinidade. Por exemplo, compósitos que exibem uma cristalinidade de aproximadamente 36% quando não envelhecidos, tem sua cristalinidade reduzida para aproximadamente 24% depois de 15 dias de envelhecimento, mas a dispersão dos dados não permite avaliar quantitativamente o efeito do teor de carga na diminuição da cristalinidade.

Quedas catastróficas da cristalinidade foram observadas em alguns casos: de 36% para 5% no compósito com 3% de argila (PP/HB3) após 10 dias de envelhecimento, de 37% para 14% no compósito com 5% de argila (PP/HB5) após 5 dias de envelhecimento. Diminuições desta magnitude só podem ser atribuídas ao afeito catalítico da argila organofílica (seja da argila ou do sal orgânico utilizado na sua modificação) na degradação da matriz.

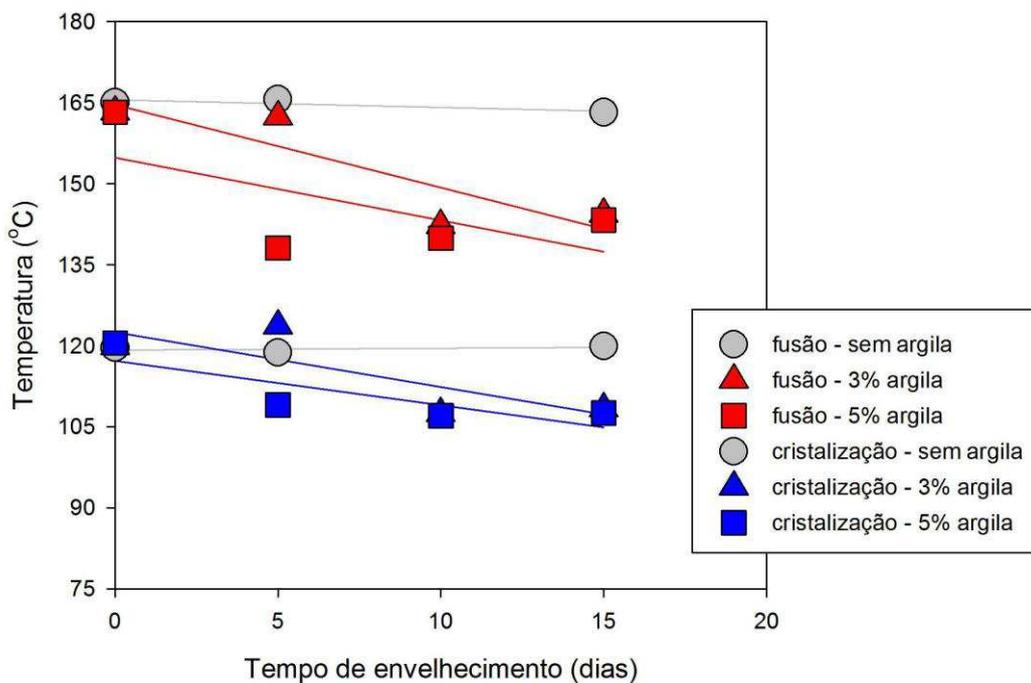


Figura 4.30 – Efeito do tempo envelhecimento térmico e do teor de organobentonita nas temperaturas de fusão e cristalização da matriz pura e dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB1, PP/HB3 e PP/HB5) contendo 3 e 5% em massa de argila, respectivamente.

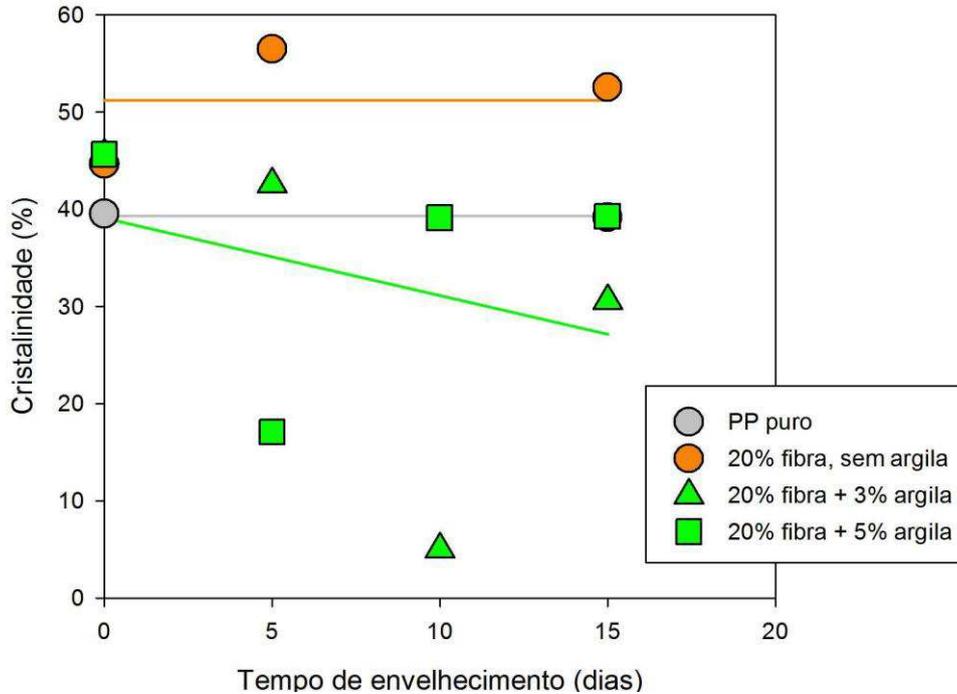


Figura 4.31 – Efeito do tempo de envelhecimento térmico na cristalinidade da matriz e dos compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (PP/HB3 e PP/HB5) contendo 3 e 5% em massa de argila, respectivamente.

Tabela 4.4 – Valores da temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c); calor latente de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c).

Amostra	Primeira fusão		Cristalização		Segunda fusão	
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PP – 0	167,2	79,2	122,8	97,2	163,7	81,8
PP–15	167,1	79,7	123,3	94,0	163,4	81,0
PP/SINAT 20 – 0	163,0	72,5	119,6	95,0	167,0	73,9
PP/SINAT 20 – 5	164,0	87,6	118,7	103,2	167,1	93,5
PP/SINAT 20 – 15	161,8	67,6	119,9	88,3	164,5	87,0
PP/HB 3 – 0	165,0	64,9	119,9	85,6	161,5	72,6
PP/HB 3 – 5	162,9	64,4	123,7	85,1	161,8	67,8
PP/HB 3 – 10	147,0	11,2	107,5	9,3	137,5	8,0
PP/HB 3 – 15	149,5	54,7	108,4	42,1	139,3	48,7
PP/HB 5 – 0	164,2	71,5	120,5	89,6	162,2	70,8
PP/HB 5 – 5	142,6	26,9	109,0	30,3	133,5	26,5
PP/HB 5 – 10	146,7	78,5	107,0	64,4	133,0	60,7
PP/HB 5 – 15	147,9	44,8	107,5	46,7	138,5	60,9

Tabela 4.5 – Efeito do envelhecimento na cristalinidade.

Envelhecimento (dias)	Cristalinidade (%)			
	PP	PP/SINAT20	PP/HB3	PP/HB5
0	39,5	44,5	45,5	45,5
5	-	56,5	42,5	17,0
10	-	-	5,0	39,0
15	39,0	52,5	30,5	39,0

4.7.2. Análise Termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico do PP e dos compósitos PP/sisal e PP/sisal/organobentonita foi examinado por TG. Neste trabalho, as análises TG foram utilizadas com a finalidade de estimar a influência da organobentonita na estabilidade térmica dos compósitos a base de PP. As curvas TG estão apresentadas nas Figuras 4.32 e 4.33.

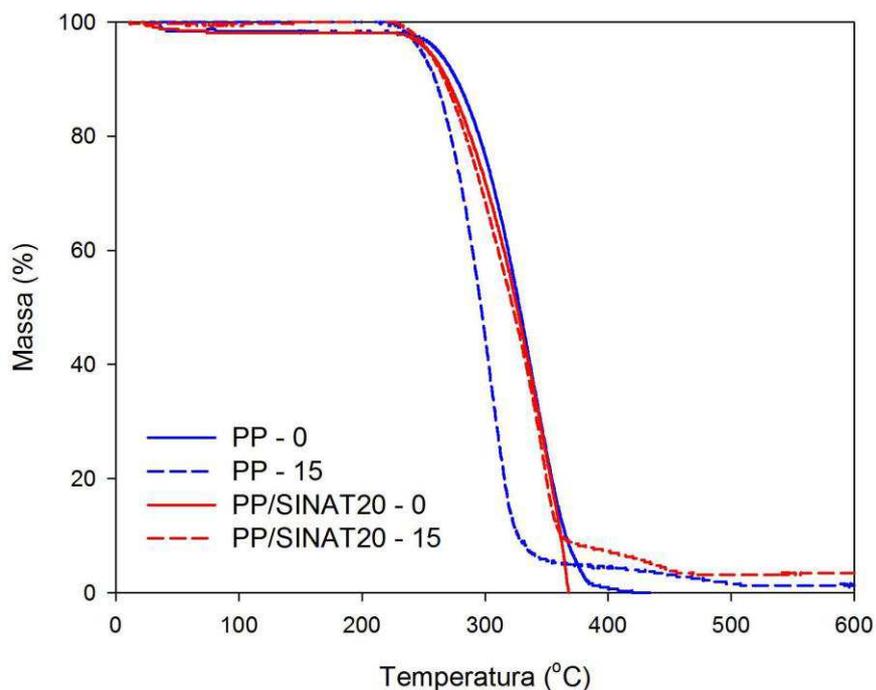


Figura 4.32 – Curvas TG da matriz de PP não envelhecida (PP-0) e envelhecida por 15 dias (PP-15), e compósitos PP/fibra natural de sisal não envelhecida (PP/SINAT20-0) e envelhecida por 15 dias (PP/SINAT20-15).

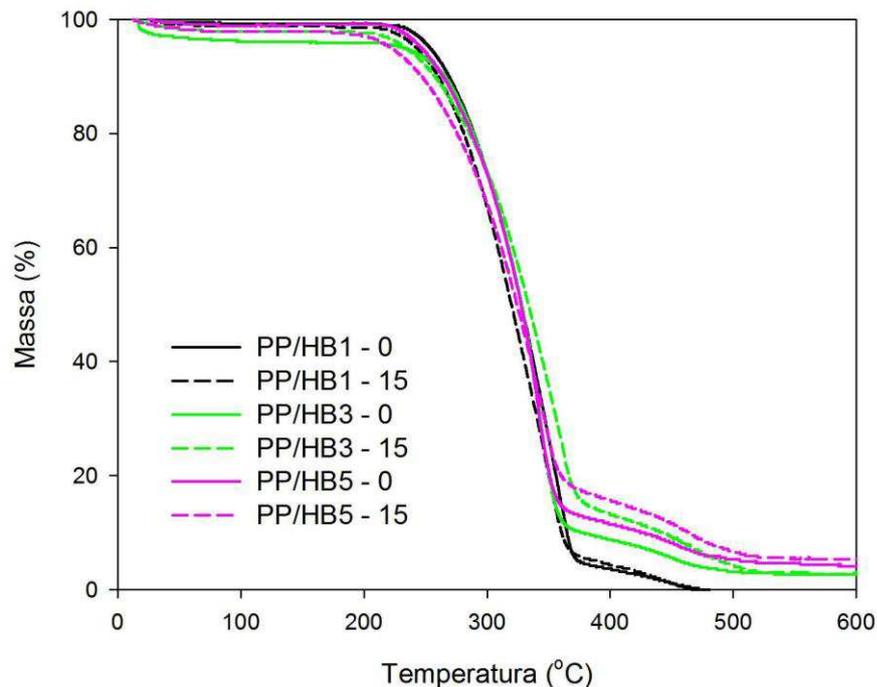


Figura 4.33 – Curvas TG para os compósitos híbridos PP/Sisal/ Organobentonita com 1, 3 e 5% de argila, não envelhecidos e envelhecidos por 15 dias.

Os compósitos a base de PP e fibras de sisal natural não envelhecido (PP-0 e PP/SINAT-0) tem uma evolução parecida: perdem aproximadamente 1,5% de massa a 25 a 45°C, e o restante (98.5%) entre 220°C e 360-420°C (Figura 4.32). É possível observar também que os compósitos a base de PP e fibras de sisal natural envelhecidos por 15 dias (PP-15 e PP/SINAT-15) também tem evolução parecida, mas ligeiramente diferente da anterior, pois:

- Não perdem massa em temperaturas inferiores a 225°C.
- Perdem 90 a 95% da massa entre 220-360°C, respectivamente.
- Perdem gradualmente um adicional 4 a 6% de massa entre 340-500°C, respectivamente.
- Um resíduo de 1,2% (PP) e 3,2% (PP/SINAT) da massa original das amostras se mantém a temperaturas acima de 500°C.

Para os compósitos híbridos PP/sisal/organobentonita (Figura 4.33), podem ser identificados três eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre entre a temperatura ambiente e 60-70°C, onde é volatizada uma pequena massa

(geralmente menor que 1%). O segundo evento, entre 190-220°C e 360-380°C (entre 190-380°C) resulta na perda de 80 a 95% da massa, e no terceiro evento, que ocorre imediatamente após o segundo, entre 360-380°C e 470-520°C (entre 360-520°C), se perde um adicional de 5 a 13% de massa, respectivamente. O resíduo que permanece a temperaturas acima de 520°C parece ser diretamente proporcional à concentração de argila: 0% para os compósitos com 1% de argila, 3% para os compósitos com 3% de argila e em torno de 5% para os compósitos com 5% de argila. A Tabela 4.6 apresenta as perdas de massa (Δm) para cada evento, a temperatura correspondente a 50% da transformação ($T_{1/2}$), e a massa residual a temperaturas maiores que 520°C (m_{res}).

Tabela 4.6 – Temperaturas de decomposição e perda de massa dos compósitos PP/sisal/argila organofílica com mistura dos sais alquil amônio e alquil fosfônio.

Compósito	Δm_1 (%)	$(T_{1/2})_1$ (°C)	Δm_2 (%)	$(T_{1/2})_2$ (°C)	Δm_3 (%)	$(T_{1/2})_3$ (°C)	m_{res} (%)
PP/HB1 – 0	0,2	~40	94,9	320,1	4,9	425	0,0
PP/HB1 – 15	0,6	~40	92,9	316,6	6,5	420	0,0
PP/HB3 – 0	2,7	~40	86,3	324,1	8,0	430	3,0
PP/HB3 – 15	0,0	-	85,0	324,3	12,0	450	3,0
PP/HB5 – 0	0,3	~40	85,7	315,7	9,3	440	4,7
PP/HB5 – 15	0,3	~40	81,2	319,5	12,7	445	5,8

*Os números 0, 5, 10 e 15 se referem ao tempo de exposição térmica dos sistemas estudados.

5. CONCLUSÕES

As principais observações dos estudos conduzidos foram:

A adição de fibra sisal (em teores de 10 a 20 % em massa) ao polímero resulta em moderado aumento do módulo de elasticidade em tração e redução do alongamento na ruptura, com ligeira queda da resistência à tração e moderado aumento da resistência ao impacto. Os compósitos PP/sisal são mais rígidos e tenazes, mas não mais resistentes sob tração, que a matriz.

O tipo de equipamento utilizado para a preparação dos compósitos (extrusora monorosca ou dupla-rosca co- ou contra-rotacional) não afeta significativamente as propriedades mecânicas do produto. Porém os compósitos processados na extrusora de dupla-rosca corotacional apresentam na microscopia ótica uma melhor dispersão da fibra.

O tratamento alcalino (solução aquosa de 2 a 10% de hidróxido de sódio) da fibra antes da preparação do compósito não altera significativamente as propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos PP/sisal. Porém, discretas variações na superfície das fibras são observáveis por microscopia eletrônica de varredura.

A adição de argila bentonita organicamente modificada (em teores de 1 a 5%) a compósitos com 20% de fibra de sisal não-tratada, processados em extrusora de dupla rosca co-rotacional, diminui significativamente o módulo elástico em tração, com queda moderada da resistência à tração e aumento moderado da resistência ao impacto. A dureza e a temperatura de deflexão térmica não são afetadas significativamente. Moderada desfibrilação do sisal e excelente *micro*-dispersão e distribuição da organobentonita a nível microscópico são observáveis por microscopia eletrônica de varredura.

As propriedades dos compósitos aumentaram com a adição da organobentonita e diminuíram com o tempo de exposição térmica. Além disso, observa-se também que os compósitos híbridos contendo 5% em massa de organobenonita, (PP/HB5), após 15 dias de exposição térmica apresentam também mudanças superficiais como rachaduras/fissuras, indicando fragilização,

bem como a desintegração física da amostra evidenciada pela perda de material (“pó”).

As microscopias eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos híbridos expostos termicamente por 15 dias evidenciaram que o aumento do teor de organobentonita parece ocasionar a destruição da matriz.

A incorporação da organobentonita favoreceu o aumento, na capacidade de absorção de água dos compósitos estudados, quando comparado a matriz. Os resultados obtidos mostraram também que o tratamento de modificação superficial realizado nas fibras de sisal promoveu uma redução na capacidade de absorção dos sistemas tratados, quando comparado com o mesmo sistema empregando fibras não-tratadas.

Os resultados de DSC permitem afirmar que a cristalinidade da matriz pura não é afetada significativamente pelo envelhecimento dentro do intervalo de tempo testado. A adição de argila afeta minimamente a cristalinidade dos compósitos não envelhecidos. E o envelhecimento térmico resulta na queda da cristalinidade.

As análises termogravimétricas mostraram que o comportamento dos compósitos é afetado pelo teor de carga já que foi observada uma queda pronunciada nas temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos híbridos PP/HB5 após os primeiros 5 dias de envelhecimento térmico enquanto o comportamento dos híbridos PP/HB3 não foi afetado significativamente.

Conclui-se, portanto, apesar da adição de organobentonita ter promovido algum aumento nas propriedades de compósitos PP/sisal, estas são fortemente e negativamente afetadas pela presença e teor de argila organofílica quando esses sistemas são expostos a temperaturas elevadas (110°C).

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ✓ Preparar compósitos PP/Sisal e PP/Sisal/Organobentonita em condições otimizadas de processamento empregando agente compatibilizante;
- ✓ Avaliar as propriedades mecânicas e termomecânicas a curto e longo prazo dos compósitos PP/Sisal e PP/Sisal/Organobentonita compatibilizados;
- ✓ Estudar o processamento de preparar PP/Sisal e PP/Sisal/Organobentonita em um homogeneizador termocinético;
- ✓ Estudar as propriedades mecânicas dos compósitos PP/Sisal e PP/Sisal/Organobentonita saturados com água em tempos superiores a 60 dias e avaliar a morfologia da interface dos compósitos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANO, C.; GONZÁLES, J.; ICHAZOM; K. D. Thermal stability of blends of polyofefins and sisal fiber. **Polymer Degradation Stability**, v. 66, p. 179-190, 1999.

ALSINA, O. L. S.; CARVALHO, L. H.; RAMOS FILHO, F. G.; DALMEIDA, J. R. M.. Immersion temperature effects on the water absorption behavior of hybrid lignocellulosic fiber reinforced-polyester matrix composites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 46, p. 515-520, 2007.

ALVAREZ, V.; VÁZQUEZ, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. **Composites: Part A**, v. 37, 1672–1680, 2006.

ALVES, T. S.; CIPRIANO, P. B.; LIRA, V. F.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Bentonite/polypropylene nanocomposites by melt compounding in a single-screw extruder with a novel mixing section. Submetido a **International Polymer Processing**, 2010.

ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. 2003. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

ARAUJO, P.E.R; FERREIRA, K.R.M.; CANEDO, E.L.; CARVALHO L.H.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L. Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites **Polymer Engineering and Science**, 2009. DOI 10.1002/pen.21399. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ARAÚJO, S.S.; ARAÚJO, S.S.; CARVALHO, L.H.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L. Aperfeiçoamento da técnica de obtenção de argilas organofílicas. In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá – SP, 2009. Anais...

ARAÚJO, S.S.; ARAÚJO, S.S.; LEITE, I. F.; SANTOS, T. T.; SILVA, S. M L. Envelhecimento físico de nanocompósitos poli(tereftalato de etileno)/argila organofílicas. In: VII Congresso de Iniciação Científica da UFCG - PB, Campina Grande – PB, 2010. Anais...

ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(e-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 224-232, 2006.

AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, **Thermochimica Acta**, v. 409, p. 3-11, 2004.

BARSBERG, S; THYGESEN, L.G; Nonequilibrium phenomena influencing the wetting behavior of plants fibers. **Journal of Colloid Interface Science**; 234, p.59-67, 2001.

BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; GOUANVÉ, F.; CHAPPEY, C.; ROUDESLI, S.; MARAIS, S. Study of water sorption on modified Agave fibres. **Carbohydrate Polymers**, 76, p.74-85, 2009.

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

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Properties and modification methods for vegetables fibers for natural fiber composites. **Journal Applied Polymer Science**, v. 59, p. 1329 – 1336, 1996.

BOS, H. L.; MÜSSIN, J.; OEVER, M. J. Mechanical properties of short-flax-fibre reinforce compounds. **Composites: Part A** , v. 37, p. 1591-1604, 2006.

BOURMAUD, A.; BALEY, C. Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1034 -1045, 2007.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. (eds), **Polymer Handbook**, 4th ed. Wiley-Interscience, New York, p. VI-223, 1999.

BURGUEÑO, R.; QUAGLIATA, M.J.; MOHANTY, A.; MEHTA, G.; DRZAL, L.; MISRA, M. Load-bearing natural fiber composite cellular beams and panels. **Composites: Parte A**, v. 35, p. 645-656, 2004.

CALDERON, J. U.; LENNOX, B.; KAMAL, R. Thermal stable phosphonium-montmorillonite organoclays. **Applied Clay Science**, v. 40, p. 90-98, 2008.

CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentals of materials science and engineering – An integrated approach**, 2^a edição, John Wiley & Sons, 2005.

CAO Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fiber before and after alkali treatments. **Composites: Part A: Applied Science Manufacturing**, v. 37, p. 423-432, 2006.

CARVALHO, L. H. Chemical modification of fibers for plastics reinforcement in composites. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. Lignocellulosic. **Plastics Composites**, p. 197-222, São Paulo, 1997.

CAVALCANTI, W. S. **Propriedades mecânicas de Compósitos Poliéster/Juta: Efeitos de Tratamentos Superficiais, Envelhecimento Térmico e Absorção de Água**. Dissertação de Mestrado. Campina Grande, PB: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. 2000.

CERVANTES-UC; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. M.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; GARFIAS-MESÍAS, L. F.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA - FTIR. **Thermochimica Acta**. v. 457, p. 92-102, 2007.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, p.1083-1094, 2001.

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

CYRAS, V.P; IANNACE, S.; KENNY, J.M.; VÁZQUEZ, A. Relationship between processing and properties of biodegradable composites based on PCL/starch matrix and sisal fibers. **Polymer Composites**, v. 22, n.1, p. 104114, 2001.

DA SILVA, R.V.; AQUINO, E.M.F.; RODRIGUES, L.P.S.; BARROS, A.R.F. Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, pp. 154–161, 2008. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10974>.

DINWOODIE, J. M. **Timber – Its Nature and Behaviour**. Van Nostrand Reinhold Company, 1981.

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais**. São Paulo, EdUFSCar, 2002.

FONSECA, V. M. **Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas em Compósitos Poliéster/sisal Quimicamente Tratado**. 1998. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

FUNG, K. L; LI, R. K. Y.; TJONG, S. C. Interface modification on the properties of sisal fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal Applied Polymer Science**, v.85, 169-176, 2002.

GANSTER, J.; FINK, H. F.; PINNOW, M. High-tenacity man-made cellulose fibre reinforced thermoplastics - Injection moulding compounds with polypropylene and alternative matrices. **Composites: Part A**, v. 37, p. 1796-1807, 2006.

GEETHAMMA, V. G.; MATHEW, K.T.; LAKSHMINARAYANAN, R.; THOMAS, S. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. **Polymer**, 39, 1483-1491, 1998.

GEORGE, J.; BHAGAWAN, S. S.; THOMAS, S. Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. **Composites Science and Technology** , v. 58, p. 1471-1485, 1998.

GEORGE, J.; THOMAS, S. **Short Fiber Reinforce Plastic Composites**. In: N. P. CHEREMISINOFF, Handbook of Engineering Polymeric Materials, p. 811-838, New York: Marcel Dekker, Inc., 1997.

GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, 92, 2793–2810, 2010.

GRAM, H. E. Durability of natural fibres in concrete. Swedish cement and concrete research institute. **Research Forum**, v.1, n. 83, p. 225, 1983.

<http://www.braskem.com.br>. Acesso em outubro de 2007.

<http://www.cnpa.embrapa.br>. Acesso em outubro de 2008.

IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; FERREIRA, F. C.; JOB, A. E. Estudo da Influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n.1, 25-32, 2010.

JARUKUMJORN, K.; SUPPAKARN, N. Effect of glass fiber hybridization on properties of sisal fiber–polypropylene. **Composites: Part B**, 40, 623–627, 2009.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites. **Polymer Composites**, 2008. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v.37, n. 23, p. 5139-5149, 1996.

JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v.59, p. 1625-1640, 1999.

JOSEPH, P.V; RABELLO, M.S; MATTOSO, L.H.C; JOSEPH, K; THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science Technology**, p.1357-72, 2002.

KALAPRASAD, G.; PRADEEP, P.; MATHEW, G.; PAVITHRAN, C.; THOMAS, S. Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibres. **Composites Science and Technology** , v. 60, p. 2967-2977, 2000.

KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A.; Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay. **Macromolecules**, v. 30, p. 6333-6338, 1997.

KEENER, T. J.; STUART, R. K.; BROWN, T. K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. **Composites: Part A** , v. 35, p. 357-362, 2004.

KIM, H.J.; SEO, D.W. Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of sisal textile-reinforced composites, **International Journal of Fatigue**, v.28, p.1307–1314, 2006.

KLAPYTA, Z.; FUJITA, T.; IYI, N. Adsorption of dodecyl- and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas, **Applied Clay Science**, v. 19, p.5-10, 2001.

KORNMANN, X. Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites, Introduction, **Publicação Interna**, Lulea Tekniska Universite, 1999.

LARANJEIRA, E. **Propriedades de Compósitos Poliéster/Juta. Influência da Adição de Carga Mineral Nanoparticulada e Sistema Antichama**. 2004. 159f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande-PB.

LAURSEN, A & CARVALHO, L. H. Envelhecimento térmico e sorção de água de compósitos híbridos PP/Sisal-Argila. In: IV Congresso de Iniciação Científica da UFCG- PB, Campina Grande – PB, 2006. Anais...

LERTWIMOLNUN, W. & VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v. 46, p. 3462-3471, 2005.

LESZCZNSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007.

LIN, Q.; ZHOU, X.; DAI, G., Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites. **Journal Applied Polymer Science**, v. 85, n. 14, p. 2824-2856, 2002.

LIU, H.; WUA, Q.; ZHANG, Q. Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/Nylon-6 blends. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6088–6097, 2009.

LU, X.; ZHANG, M. Q.; RONG M. Z.; YUE, D.L; YANG, G.. C. Environmental degradability of self-reinforced composites made from sisal. **Composites Science and Technology**, v. 64, p.1301–1310, 2004.

MADEJOVÁ, J. FTIR: techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p.1-10, 2003.

MANSON, J. A. Interfacial effects in composites. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 1667-1678, 1985.

MANZI-NSHUTI, C. & WILKIE, A. C. Ferrocene and ferrocenium modified clays and their styrene and EVA composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1803-1812, 2007.

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

McKELVEY, J. M, **Polymer Processing**. John Wiley and Sons, New York, 1962.

MOCHNACZ S.; S. C. AMICO; T. H. D. SYDENSTRICKER. Caracterização e modificação superficial de fibras de sisal para utilização em compósitos poliméricos. In: Congresso em Ciências dos Materiais do Mercosul, Joinville-SC , 14 a 17 de Setembro, 2002.

MOHAN, T.P.; KANNY, K. Water barrier properties of nanoclay filled sisal fibre reinforced epoxy composites. **Composites: Part A**, *article in press*, 2011.

NWABUNMA, D.; KYU, T. **Polyolefin Composites**. Wiley Interscience, 2007.

OLIVEIRA, J. F. S. **Estudos da Influência da Configuração em Compósitos Poliméricos Híbridos**. 2007 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

OTHMAN, N.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M. Effect of compatibilizers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. **Polymer Degradation Stability**, v. 91, p. 1761-1774, 2006.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, Abril/Junho, p. 78-87, 1999.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica com fibras vegetais. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, Outubro/Dezembro, p. 170-176, 1999.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Editora Artliber, São Paulo, 2009.

PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 194-200, 2007.

PAUL, A.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites with short sisal fibers. **Composites Science and Technology**, p. 67-79, 1997.

PINTO, M. R. O. **Desenvolvimento de Compósitos à Base de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona, Sisal e Bentonita** 2004. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande-PB.

PINTO, M. R. O.; ÁVILA, M. M. ; SILVA, S. M. L. Influência da adição e da modificação química de uma carga mineral nanoparticulada nas propriedades mecânicas e no envelhecimento térmico de compósitos poliuretanos/sisal **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 313-319, 2005.

QUIRINO, A. P. **Cordões de Sisal Como Reforço em Compósitos de Matriz Poliéster**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande-PB, 1997.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**, Artliber Editora, São Paulo, 2000.

RAMOS FILHO, F. G.; MELO, T. J. A.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites Based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 383-392, 2005.

RANA, A. K.; MANDAL, B. C.; JACOBSON, R.; BANERJEE, A. N. Short jute fiber-reinforced polypropylene composites: effect of compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 2, p. 329-338, 1998.

RAY; OKAMOTO, M. Polymer/layer silicates: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, 28, p. 1539-1641, 2003.

RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; LIU; Y.; YANG, G. C.; ZENG, H. M. The effect of fiber on the treatment mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced

epoxy composites. **Composites Science and Technology**, 61, p. 1437-1447, 2001.

ROWELL, R. M.; SANADI, A.; CAULFIELD, D. F.; JACOBSON, R. E. Utilization of natural fibers in plastic composites problems and opportunities. First international lignocellulosics plastics composites, São Paulo, 1996.

SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ROMERO-IBARRA, I.; ESTRADA, M. R.; CELDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 1094-1102, 2004.

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

SILVA, O.R.R.F., BELTRÃO, N. E. M. **O Agronegócio do Sisal no Brasil**. Campina Grande – PB: Embrapa CNPa/Embrapa SPI, 1999, 205p.

SILVA, R. V. **Compósito de Resina Poliuretano Derivada do Óleo de Mamona e Fibras Vegetais**. 2003. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2003.

SOLÍS, Q. C.; YAN, N.; ZHANG, S.Y. Effect of mixing conditions and initial fiber morphology on fiber dimensions after processing. **Composites: Part A**, 40, p. 351–358, 2009.

SOUZA SANTOS, P. de. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 3, 2ª ed., 1992.

SREEKALA, M. S.; GEORGE, J.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. The mechanical performance of hybrid phenol-formaldehyde-based composites reinforced with glass and oil palm fibres. **Composites Science and Technology**, v. 62, n.3, p. 339-353, 2002.

SREEKUMAR, P. A.; SELVIN, P. T.; JEAN MARC, S.; KURUVILLA J.; UNNIKRISHNAN, G.; SABU, T. Effect of fiber surface modification on the

mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. **Composites: Part A**, 40, p.1777–1784, 2009.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G., **Principles of Polymer Processing**, Segunda Edição. Wiley-International, New York, 2006.

THEOCARIS, P. S. The Unfolding model for the representation of the mesophase layer in composites. **Journal Applied Polymer Science**, v. 30, p. 621-645, 1985.

THWE, M. M.; LIAO, K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, p. 43-52, 2002.

TOLEDO FILHO, R. D.; SCRINEVER, K. Interface characteristics and long-term durability of natural fibre reinforced mortar. **Cement and Concrete Science**, University of Aberdeen, 1995.

ULTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Rapra, 2004.

VÁZQUEZ, A.; DOMINGUEZ, V.; KENNY J.M. Bagasse fiber-polypropylene based composites. **Journal Therm Composites Mater**, v.12, p.477-497, 1999.

VLASVELD D.P.N.; BERSEE, H.E.N.; PICKEN, S.J. Nanocomposite matrix for increased fibre composite strength. **Polymer**, 46, p.10269–10278, 2005.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clays nanocomposites. **Polymer**, v.42, p. 9819-9826, 2001.

XIE, W.; XIE, R.; PAN, W.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L.; VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4837-4845, 2002.

YUAN, Q. & MISRA, R. D. K. Impact fracture behavior of clay reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 4421-44, 2006.

YUAN, Q. R. & JOHN M. P. Mechanics of polymer-clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 40, p. 290-296, 2007.

YUI, T.; YOSHIDA, H.; TACHIBANA, H.; TRYK, D. A.; INOUE, H. Intercalation of polyfluorinated surfactants into clay minerals and the characterization of the hybrid compounds. **Langmuir**, v. 18, 891-896, p. 2002.

Apêndice 1. Descrição dos equipamentos utilizados para o processamento dos compósitos.

1.1. Extrusora monorosca

A extrusora monorosca Haake Rheomex 254 é parte do reômetro de torque Haake Rheocord 90. O barril de 500 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro interno está dividido em 5 zonas de aquecimento/resfriamento. A rosca está dividida em quatro seções de 125 mm de comprimento cada uma. As três primeiras formam um estágio de rosca padrão com “passo quadrado” de 20 mm: uma seção de transporte de sólidos com canal de 4,3 mm de profundidade e outra de transporte de fundido com canal de 1,3 mm de profundidade, separadas por uma seção de transição com razão de compressão de 3,5 aproximadamente. A última seção é um elemento de mistura de desenho próprio, baseado no conceito do “z-screw”. Está formado por 11, discos cada um deles com dois filetes de cisalhamento e dois filetes de transporte. A profundidade do canal é 3,7 mm e a espessura do *gap* entre a ponta dos filetes de cisalhamento e a parede do barril é de 0,7 mm. Um *offset* angular de 45° é imposto entre discos sucessivos (Figura A1).

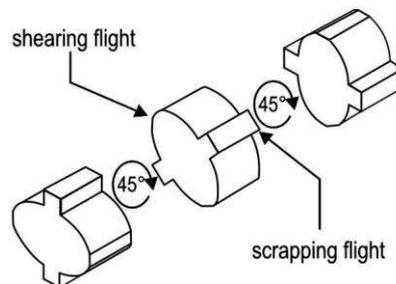


Figura A1 - Detalhe do elemento de mistura (Alves et al., 2010).

A velocidade máxima de rotação da rosca é de 200 rpm e o torque máximo fornecido pelo motor de 2,4 kW é de 120 N·m.

1.2 Extrusora de dupla rosca co-rotacional

A extrusora de dupla rosca corotacional entrelaçada da marca NZ, modelo SJ-20 é completamente modular. O barril de 830 mm de comprimento está formado por 7 seções de 120 mm, sendo a temperatura de cada uma controlada. A primeira seção tem uma porta de alimentação (volumétrica) e na sexta uma porta de ventilação (atmosférico). As roscas, de 21,6 mm de diâmetro de filete, com uma profundidade do canal de 4,2 mm e uma espessura do *gap* entre a ponta do filete e a parede do barril de 0,2 mm, foram configuradas com 36 elementos (excluído o tip), tendo o comprimento total de 828 mm ($L/D = 37,6$). A configuração de alta intensidade utilizada neste trabalho apresenta duas zonas de mistura intensiva, como detalhado na Tabela A1. A extrusora admite uma velocidade máxima de rotação das roscas de 600 rpm e o motor de 5,5 kW fornece um torque máximo de 43 N·m por eixo.

Tabela A1 - Configuração da rosca da extrusora corotacional.

Transporte dos sólidos	3 × SE 24/48	Seção de mistura	KB 45/5/24
	SE 24/24		KB 60/4/16
	3 × SE 12/12		SE 16/16
Seção de mistura (fusão)	KB 30/7/28	Transporte do fundido e pressurização	SE 12/12
	KB 45/5/24		2 × KB 45/5/24
	SE 18/18		KB 90/5/24
	SE 12/12		SE 12/6 LH
	2 × KB 45/5/24		2 × SE 24/48
Transporte do fundido	SE 24/48	Transporte do fundido e pressurização	2 × SE 24/24
	SE 24/24		SE 18/18
	SE 16/16		2 × SE 16/16
			3 × SE 12/12
			Conical Tip

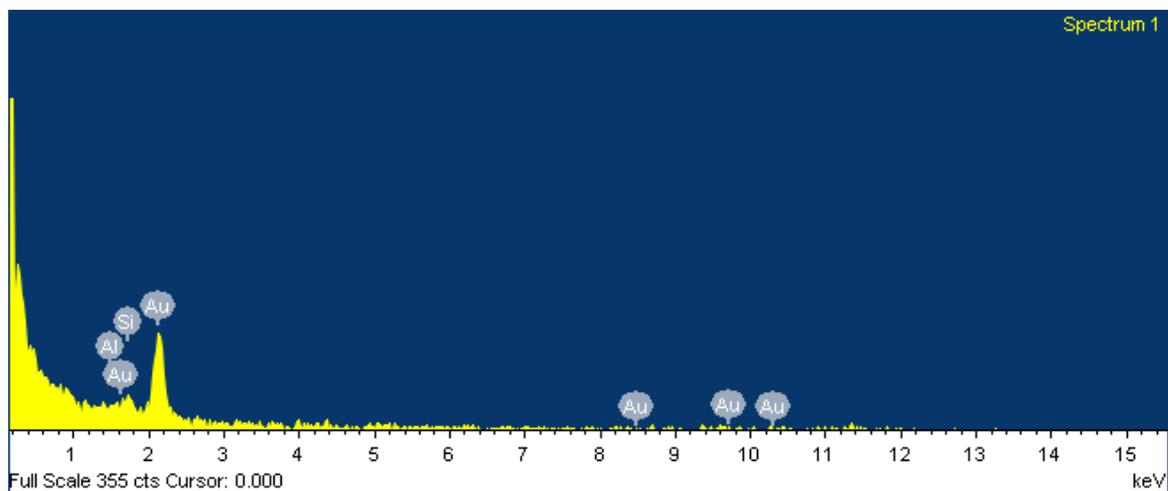
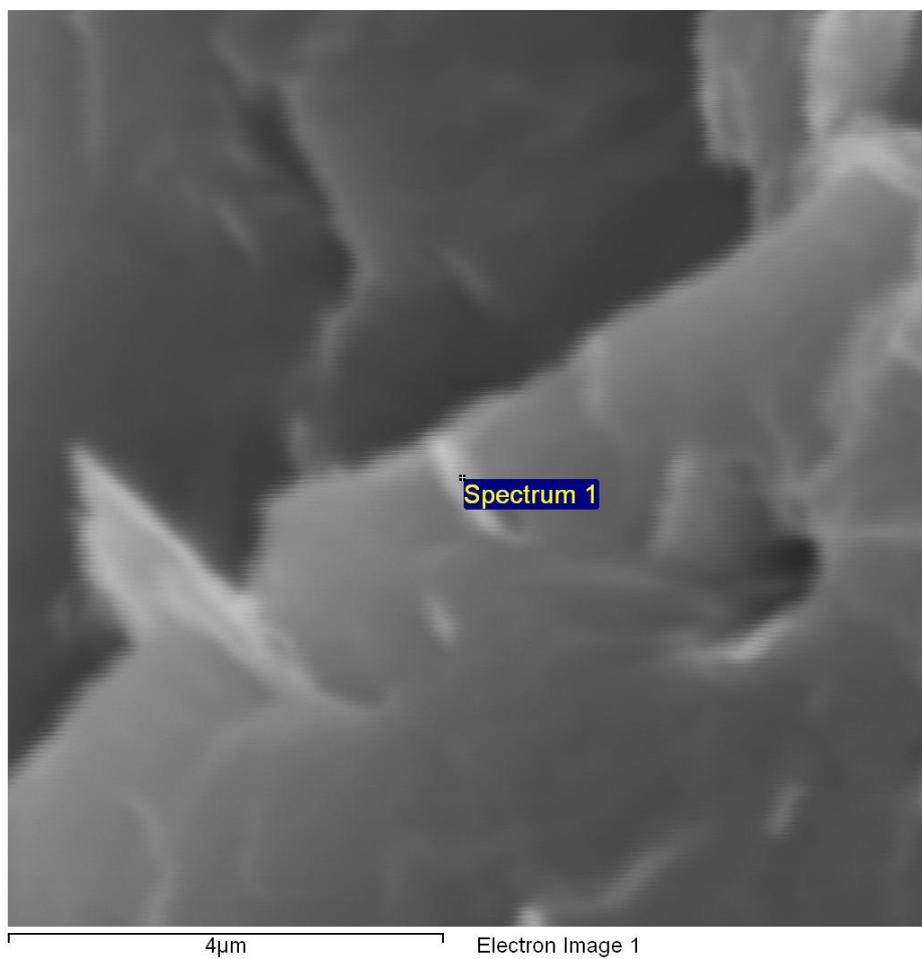
SE = elemento de transporte (parafuso), KB = bloco de discos de malaxagem, LH = elemento de passo reverso. As características geométricas dos elementos de transporte são indicadas por dois números: o passo da rosca e o comprimento total (em milímetros); as características dos blocos de malaxagem por três: o *offset* angular entre discos (em graus), o número de discos e o comprimento total (em milímetros).

Apêndice 2. Propriedades Mecânicas e termomecânicas dos materiais estudados

Código	Equipamento	Módulo de Young (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto (J/m)	Dureza (Shore D) -	HDT (°C)
PP		1208 ± 26	28,7 ± 0,2	8,5 ± 0,5	*	*	*
PP/SINAT10	MONO	1251 ± 20	23,3 ± 0,5	6,6 ± 0,1	*	*	*
PP/SINAT20		1796 ± 24	23,7 ± 0,2	4,3 ± 0,3	*	*	*
PP		1190 ± 10	25,5 ± 0,5	8,3 ± 0,5	*	*	*
PP/SINAT10	DUPLACT	1268 ± 32	25,4 ± 0,2	7,1 ± 0,3	*	*	*
PP/SINAT20		1549 ± 16	23,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1	*	*	*
PP		1061 ± 38	26,5 ± 0,6	8,5 ± 0,5	17,0 ± 0,5	66,9 ± 0,6	47,5 ± 2,5
PP/SINAT10		1353 ± 30	25,2 ± 0,2	6,3 ± 0,3	24,1 ± 4,8	68,1 ± 0,6	49,5 ± 0,5
PP/SINAT20		1693 ± 28	26,1 ± 0,4	4,1 ± 0,4	24,5 ± 2,3	69,0 ± 0,6	51,8 ± 1,1
PP/SITRAT2	DUPLACR	1277 ± 60	24,6 ± 0,3	8,4 ± 0,4	25,8 ± 4,4	64,8 ± 0,3	46,5 ± 0,9
PP/SITRAT10		1341 ± 25	24,7 ± 0,3	7,8 ± 0,4	24,6 ± 3,9	68,8 ± 0,6	50,0 ± 0,7
PP/HB1		1459 ± 5	24,5 ± 0,2	*	27,5 ± 1,8	69,9 ± 0,4	51,0 ± 1,2
PP/HB3		1295 ± 20	22,7 ± 2,5	*	32,8 ± 2,0	66,5 ± 0,7	46,3 ± 1,3
PP/HB5		1428 ± 21	23,8 ± 1,2	*	31,6 ± 3,1	67,0 ± 0,4	51,5 ± 0,5

* Propriedade não determinada

Apêndice 3. Análise de EDS para o compósito híbrido PP/sisal/argila organofílicas (PP/HB3)



Apêndice 4. Propriedades mecânicas dos compósitos estudados com e sem envelhecimento.

Código	Tempo de Envelhecimento (dias)	Módulo de Young (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PP	0	1061 ± 38	26,5 ± 0,6	8,5 ± 0,5
	5	1227 ± 56	31,7 ± 0,4	4,3 ± 0,3
	10	1219 ± 20	33,3 ± 0,1	13,1 ± 2,0
	15	1088 ± 65	33,2 ± 0,2	8,5 ± 0,5
PP/SINAT20	0	1693 ± 28	26,1 ± 0,2	4,1 ± 0,4
	5	1830 ± 13	29,0 ± 0,3	4,3 ± 0,3
	10	1543 ± 35	27,9 ± 0,1	4,9 ± 0,3
	15	1500 ± 35	28,3 ± 0,2	4,4 ± 0,3
PP/HB1	0	1459 ± 5	24,5 ± 0,2	*
	5	1667 ± 59	26,8 ± 0,2	*
	10	1539 ± 40	27,0 ± 0,1	*
	15	1478 ± 66	28,3 ± 0,2	*
PP/HB3	0	1295 ± 20	22,7 ± 2,5	*
	5	1504 ± 61	25,4 ± 0,2	*
	10	618 ± 20	1,5 ± 0,3	*
	15	*	*	*
PP/HB5	0	1428 ± 21	23,8 ± 1,2	*
	5	1514 ± 57	22,7 ± 2,5	*
	10	*	*	*
	15	*	*	*

* Propriedade não determinada