



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

EFEITO DE AGENTE DE ACOPLAMENTO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM
CARGAS VEGETAIS

Mauro Moresco
155995

Orientadora: Profa. Sônia M. B. Nachtigall

Dezembro, 2009

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS.....	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Compósitos poliméricos	4
3.2 Polipropileno	5
3.3 Materiais lignocelulósicos	7
3.4 Agente compatibilizante	9
3.5 Polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM).....	10
3.6 Propriedades de compósitos com materiais lignocelulósicos.....	12
3.7 Testes de tração	13
3.8 Ensaio dinâmico-mecânico.....	14
3.9 Propriedades térmicas.....	16
3.10 Propriedades calorimétricas.....	17
3.11 Densidade	19
3.12 Morfologia.....	20
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.1 Materiais	21
4.2 Equipamentos	21
4.3 Preparação das cargas.....	22
4.4 Preparação dos compósitos.....	23
4.5 Preparação dos corpos de prova	23
4.6 Caracterizações.....	23
5. RESULTADOS E DISCUSSões.....	25
5.1 Morfologia das cargas vegetais	25
5.2 Comportamento do torque dos compósitos	27
5.3 Propriedades mecânicas.....	28
5.4 Propriedades dinâmico-mecânicas	33

5.5 Comportamento da degradação térmica	36
5.6 Propriedades calorimétricas.....	40
5.7 Densidade	41
5.8 Morfologia dos compósitos	43
6. CONCLUSÕES.....	45
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	47
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Polimerização do propeno utilizando catalisador do tipo Ziegler-Natta.....	6
Figura 2. Modelo estrutural das fibras vegetais: a) três; b) duas dimensões	8
Figura 3. Esquema da reação de modificação do PP com AM.....	10
Figura 4. Interação do PPAM na interface de compósitos contendo fibras lignocelulósicas	11
Figura 5. Exemplo de curva de decomposição térmica de um material.....	16
Figura 6. Exemplos de curvas TG e DTG.....	17
Figura 7. Representação da curva de DSC: fluxo de calor versus temperatura.....	18
Figura 8. Interface transcristalina de compósitos de PP e fibra de linho.....	19
Figura 9. Imagem das cargas utilizadas: a) bambu; b) bagaço de cana; c) farinha de madeira.....	25
Figura 10. Distribuição de comprimentos das partículas de cana.....	26
Figura 11. Distribuição de comprimentos das partículas de bambu.....	26
Figura 12. Comportamento do torque em função do tempo.....	27
Figura 13. Efeito das cargas na tensão de ruptura dos compósitos.....	29
Figura 14. Efeito das cargas no módulo elástico dos compósitos.....	30
Figura 15. Efeito do agente de acoplamento (PPAM) na tensão de ruptura dos compósitos.....	31
Figura 16. Efeito do agente de acoplamento (PPAM) no módulo elástico dos compósitos.....	32
Figura 17. a) Módulo de armazenamento (E') e b) Módulo de perda (E'') dos compósitos.....	33
Figura 18. a) Módulo de armazenamento (E') e b) Módulo de perda (E'') dos compósitos contendo PPAM.....	35
Figura 19. Comportamento de $\tan \delta$: a) compósitos contendo 30% de carga; b) compósitos contendo 30% de carga e 5% de PPAM.....	36
Figura 20. Curvas termogravimétricas das cargas: a) TG; b) DTG.....	37
Figura 21. Propriedades termogravimétricas dos compósitos contendo 30% de carga em massa e PP: a) TG, b) DTG.....	39
Figura 22. Densidade do PP e dos compósitos.....	42
Figura 23. Efeito do agente de acoplamento na densidade dos compósitos.....	42
Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos materiais após fratura frágil: a) Bambu 30%, b) Bambu 30%AM5%, c) Madeira 30% e d) Madeira 30%AM5%.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química dos materiais lignocelulósicos utilizados	7
Tabela 2. Torque final do processo de mistura dos compósitos.....	28
Tabela 3. Resultados obtidos através da análise termogravimétrica.	38
Tabela 4. Propriedades térmicas determinadas por DSC.	40

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

AM – Anidrido maleico
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
DTA – Análise térmica diferencial
DTG – Termogravimetria derivativa
E – Módulo elástico
E' – Módulo de armazenamento
E'' – Módulo de perda
Es – Módulo do sistema
i-PP – Polipropileno isotático
WPC's – Wood plastic composites
PE – Polietileno
PP – Polipropileno
PPAM – Polipropileno modificado com anidrido maleico
tan δ – Fator de perda
T_c – Temperatura de cristalizao
T_f – Temperatura de fusão
TGA – Análise termogravimétrica
T_i – Temperatura inicial
T_{fl} – Temperatura final
T_g – Temperatura de transio vítrea
rpm – Rotaes por minuto
 σ_{max} – Tensão máxima

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de compósitos de matriz de polipropileno (PP) com cargas vegetais (farinha de madeira, cana e bambu) visando sua utilização em diversas áreas do setor automobilístico e na indústria de calçados. Compósitos de termoplásticos com cargas vegetais, além de permitirem a obtenção de bom acabamento nos artefatos com eles produzidos, são materiais leves e de baixo custo. Para melhorar a adesão entre a matriz e a carga vegetal e melhorar as propriedades mecânicas, foi adicionado um agente de acoplamento, polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM). Inicialmente as cargas utilizadas foram caracterizadas através de medidas de comprimento e por termogravimetria. Os compósitos foram processados em câmara de mistura, moldados por compressão e caracterizados através de ensaios mecânicos, dinâmico-mecânicos, análises térmicas, determinação de densidade e microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se que o aumento do teor de carga aumentou o módulo dos materiais, porém diminuiu os valores de resistência à tensão e deformação na ruptura. Os compósitos com maior quantidade de agente compatibilizante (PPAM) apresentaram um aumento nas propriedades mecânicas em relação aos compósitos não compatibilizados. A presença das cargas não aumentou significativamente a densidade dos materiais, sendo que a adição de PPAM levou à redução da densidade dos compósitos.

1. INTRODUÇÃO

Compósitos são materiais multifásicos formados por dois ou mais componentes, que exibem proporções significativas de ambas as fases e são preparados visando à obtenção de propriedades superiores às dos constituintes puros [1]. A utilização de cargas lignocelulósicas em compósitos poliméricos tem sido crescente nas últimas décadas devido às suas excelentes propriedades, tais como baixo custo, biodegradabilidade, baixa abrasividade, baixa densidade, boas propriedades mecânicas e origem de fontes renováveis. Dentre as resinas termoplásticas o polipropileno torna-se uma escolha versátil devido à sua alta estabilidade térmica, facilidade de processamento, boa resistência à abrasão e corrosão.

As propriedades mecânicas de resinas termoplásticas são às vezes inadequadas para algumas aplicações específicas, devido a isso cargas de reforço são adicionadas para conferir melhores propriedades finais. Fibras de vidro têm sido muito utilizadas para reforçar nylon e PP, mas apesar das boas propriedades mecânicas resultantes apresentam algumas desvantagens, tais como alto custo, elevado peso final do produto, fragilidade, além de apresentarem alta abrasividade aos equipamentos empregados no seu processamento [2]. Uma alternativa ao uso das fibras de vidro consiste no emprego de materiais que apresentem vantagens ao meio ambiente por isso são crescentes as pesquisas relacionadas ao uso de cargas vegetais como reforço em polímeros [3]. Compósitos com cargas vegetais vêm sendo extensivamente estudados ao longo dos anos tendo atingido grande desenvolvimento a partir da década de 80 com a tecnologia dos WPCs (*Wood plastic composites*). Os WPCs são compósitos de termoplásticos contendo derivados da madeira, muito utilizados nos EUA como uma alternativa viável de reaproveitamento de resíduos lignocelulósicos [4].

As fibras vegetais são compostas basicamente de lignina, celulose, hemicelulose, pectina, ceras e outras substâncias solúveis em água [5]. A celulose é o maior constituinte dessas fibras, determinando suas principais propriedades físicas e químicas, como alta dureza e resistência mecânica. As propriedades das fibras vegetais variam de acordo com a natureza da espécie

utilizada, podendo sofrer grandes variações por condições climáticas, idade da planta e tratamentos químicos posteriores. A estrutura da molécula de celulose contendo grupamentos hidroxila em sua unidade repetitiva proporciona às fibras um caráter altamente hidrofílico não sendo compatível com matrizes poliméricas hidrofóbicas.

Visando obter melhores propriedades nos compósitos têm sido utilizados diversos métodos de compatibilização, como a modificação da superfície das fibras, a modificação da matriz polimérica e a adição de agentes de acoplamento. A compatibilização fibra/matriz propicia um maior transferência de esforços da matriz para fibra, sendo de grande importância para as propriedades mecânicas e aplicabilidade do produto final.

Neste trabalho foram estudadas propriedades dos compósitos contendo PP como matriz polimérica e cargas vegetais como agente de reforço (farinha de madeira, cana e bambu). Para aumentar a adesão entre a fase dispersa e a matriz foi utilizado um agente de acoplamento, o polipropileno modificado com anidrido maleico. Foram estudados compósitos contendo 10, 20 e 30 % (m/m) de carga vegetal. Os compósitos contendo 30% de carga foram selecionados para o estudo do efeito do agente compatibilizante, cujo teor foi variado de 0,5 a 10% em massa.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Preparação e caracterização de compósitos poliméricos de PP e cargas lignocelulósicas, utilizando agente de acoplamento para a obtenção de melhores propriedades.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterização das cargas utilizadas (madeira, bambu e bagaço da cana) por análise térmica e medidas de comprimento.
- Preparação dos compósitos de PP com as cargas lignocelulósicas em câmara de mistura, utilizando agente de acoplamento.
- Caracterização das propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compósitos poliméricos

Compósito é um material multifásico que exhibe proporções significativas de dois ou mais componentes, que apresentam propriedades diferentes, de modo a produzir uma combinação dessas propriedades. De acordo com esse princípio da ação combinada, melhores propriedades são obtidas através de uma escolha adequada de distintos materiais. A possibilidade de alterações nas propriedades dos materiais com a adição de cargas corretas e em concentrações apropriadas resultou em uma nova classe de materiais, cujo desempenho mecânico e propriedades são esperados serem superiores aos dos constituintes puros [1].

Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: uma das fases é chamada de matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das fases constituintes, das suas quantidades relativas, da geometria da fase dispersa (forma das partículas, tipo, tamanho, distribuição e orientação), bem como do grau de adesão entre elas [1].

Os compósitos em geral, são classificados como compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais (laminares ou tipo sanduíche). Tecnicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa encontram-se na forma de fibra, os quais são sub-classificados de acordo com o comprimento das fibras em compósitos com fibras descontínuas e com fibras contínuas.

Para cada combinação fibra/matriz existe um dado comprimento crítico, sendo que nos compósitos de fibras contínuas o comprimento das fibras excede em muito esse valor crítico (razão de aspecto $L/D > 100$) [1]. O comprimento de fibra crítica pode ser definido como o mínimo comprimento de fibra necessário para a produção de reforço. Se a fibra for mais curta que esse comprimento crítico, facilmente se soltará da matriz quando submetido a um esforço.

Por outro lado, nas fibras curtas as extremidades podem atuar como concentradores de tensões, diminuindo a resistência do material [6]. Quando o comprimento for maior que o comprimento crítico, um esforço elevado produzirá a quebra das fibras, atribuindo ao compósito uma maior resistência mecânica [7].

Nos compósitos com fibras curtas e descontínuas essas podem estar alinhadas ou não. No caso de compósitos de fibras curtas alinhadas podem ser observadas resistência mecânica e rigidez significativa na direção longitudinal. Apesar de algumas limitações na eficiência do reforço, as propriedades dos compósitos com fibras curtas e com orientação aleatória têm a vantagem de serem isotrópicas.

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz. Assim, a magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra/matriz é importante para extensão dessa transmissão de carga [1].

3.2 Polipropileno

O PP é uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, apresentando nos últimos anos crescimento significativo em sua produção e aplicações, sendo um dos termoplásticos mais versáteis em sua área, tanto em termos técnicos quanto econômicos. O PP é derivado da polimerização do gás propeno (Figura 1) sendo normalmente produzido com elevada massa molecular (200.000 a 700.000 g/mol), geralmente produzido utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta, que resulta em um polímero de cadeias cristalizáveis com propriedades industrialmente interessantes [8].

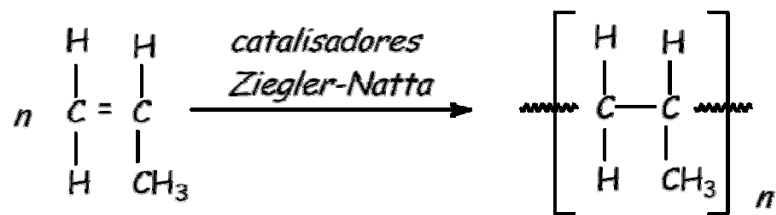


Figura 1. Polimerização do propeno utilizando catalisador do tipo Ziegler-Natta.

Em geral as alfa-olefinas, tais como PP, não podem ser polimerizadas por catalisadores radiculares ou iônicos. Em 1950 Natta mostrou que catalisadores de coordenação poderiam ser usados para produzir PP estereoregular com cristalinidade elevada. O primeiro PP comercial foi produzido em 1957, com alta isotaticidade. Os homopolímeros comerciais apresentam-se em sua maior parte na forma isotática (90 a 95%), com seus grupos metila orientados todos para o mesmo lado da cadeia polimérica. Entretanto, existem outras possibilidades de estruturas, como a atática (sem regularidade) e a sindiotática (metilas alternadas) [8].

O PP isotático (i-PP) apresenta-se como sólido semicristalino com boas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas. As propriedades mecânicas mais características do PP são sua rigidez, resistência à tensão e resistência ao impacto. O módulo de flexão, relacionado com a rigidez, tende a aumentar com a cristalinidade. A baixa densidade do PP ($0,905 \text{ g/cm}^3$) é outro atrativo, visto que sua aplicação produz peças e produtos relativamente leves. Essas propriedades mecânicas são utilizadas para prever as propriedades dos produtos finais obtidas a partir do PP[9]. O PP semicristalino apresenta ambas as fases, cristalina e amorfa, onde as proporções dependem de fatores estruturais e estereoquímicos, bem como do modo de preparação. Diferentes propriedades são obtidas através da alteração da regularidade das cadeias (taticidade)[8].

As boas propriedades do PP, seu baixo custo, e variedade nas propriedades que podem ser obtidas, resultam em diferentes produtos e se refletem em diversas aplicações para este polímero. O PP pode ser encontrado em diversas formas, em embalagens rígidas e flexíveis, assim como na forma de fibra e em uma grande variedade de artefatos termoformados para o setor automobilístico e calçadista. A facilidade de reciclagem e incineração do PP é outro atrativo para sua aplicação, devido ao fato de que hoje em dia aspectos relacionados em garantir processos e produtos que

sejam ambientalmente corretos estão sendo utilizados por todas as áreas. A grande aplicação do PP também se expande em competir com os plásticos de engenharia, onde ele está cada vez mais utilizado na forma de compósitos poliméricos[8].

3.3 Materiais lignocelulósicos

Fibras naturais lignocelulósicas são utilizadas em diversas aplicações, tais como em roupas, utensílios, móveis, materiais sorventes e, também, como cargas na fabricação de compósitos poliméricos, devido principalmente às propriedades que estes materiais apresentam, com vantagens econômicas e ambientais. Fibras derivadas da madeira, cana, bambu, entre outras, estão aptas a atuarem como reforço em plásticos devido às suas atrativas propriedades como baixo custo e biodegradabilidade[3].

A composição química das fibras está relacionada com suas propriedades mecânicas, sendo sensível a diversos fatores, tais como condição climática e de plantio, idade e parte da planta de onde são extraídas, etc.[5]. Essas cargas introduzem algumas vantagens quando comparadas às cargas inorgânicas tradicionais, devido à sua natureza renovável, baixa densidade, propriedades não abrasivas, resistência mecânica e rigidez. Durante o processo esses materiais são mais flexíveis, mais econômicos e ecológicos, sendo possível a utilização dos mesmos equipamentos usualmente empregados no processamento das matrizes poliméricas[10].

Tabela 1. Composição química dos materiais lignocelulósicos utilizados [11].

Amostra	Celulose	Hemi-celulose	Lignina	Extrativos	Cinzas
Bambu	42 - 49	24 - 28	24 - 26	-	1 - 2
Cane	54 - 55	17 - 30	25	1 - 3	1
Madeira	40 - 50	21 - 36	22 - 34	3	-

Os principais constituintes dos materiais lignocelulósicos são celulose, lignina e hemicelulose, como pode ser observado na Tabela 1. Por si só esses materiais podem ser considerados como compósitos, constituídos por camadas de celulose, hemicelulose e lignina, dispostas em torno de uma parte oca central denominada lúmen [12]. A celulose pode ser considerada um polímero linear da glicose constituído de ligações beta 1,4-glicosídicas. Essa estrutura permite a formação de regiões cristalinas, que se refletem em uma alta rigidez e elevado módulo elástico (entre 40 e 130 GPa), responsáveis pela rigidez final das plantas [10]. Em contraste, a hemicelulose é um polissacarídeo ramificado composto por muitas pentoses e hexoses, que contêm um grande número de hidroxilas, apresentando maior polaridade que a celulose porém menores propriedades mecânicas. A presença de ramificações na hemicelulose dificulta a formação de cristalitos, atribuindo-lhe características de um polímero amorfo [12].

A lignina é a estrutura mais complexa entre as três, sendo um polímero amorfo constituído de grupos alifáticos e aromáticos, possui natureza hidrofóbica e também propriedades mecânicas inferiores a celulose. Por causa de sua baixa polaridade tem sido já estudado o comportamento da lignina como agente de acoplamento em compósitos com polímeros apolares [10]. Fibras lignocelulósicas podem ser comparadas a microcompósitos contendo microfibrilas celulósicas envoltas por uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose, como ilustrado na Figura 2 [13].

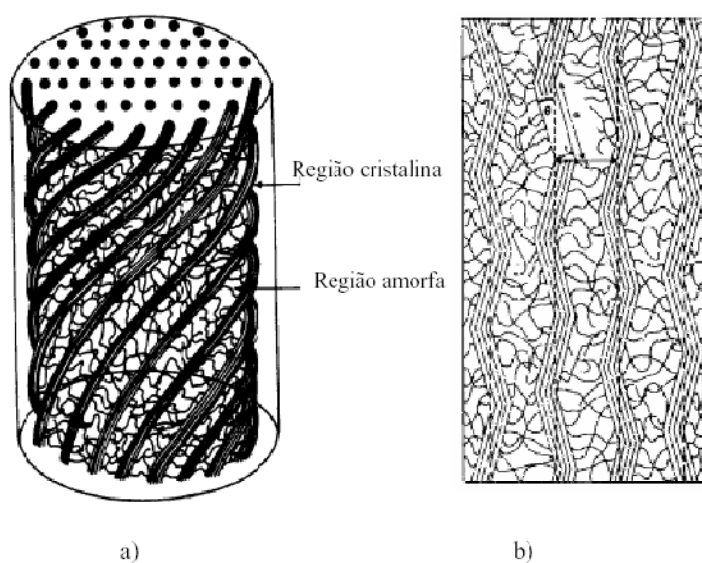


Figura 2. Modelo estrutural das fibras vegetais: a) três; b) duas dimensões [13]

Na maioria das fibras vegetais as microfibrilas estão orientadas com relação ao eixo da fibra apresentando certo ângulo característico, como ilustrado na Figura 2b. Quanto maior a quantidade de celulose e quanto menor o ângulo formado entre as microfibrilas de celulose na fibra, maiores são os valores de módulo elástico e resistência mecânica das fibras.

A utilização de fibras lignocelulósicas em compósitos poliméricos se dá devido a diversos fatores, dentre eles a redução de custo e o menor peso. As propriedades mecânicas assim como as composições das fibras apresentem variações consideráveis em seu valor devido a influência dos fatores ambientais e à natureza da própria fibra [13].

3.4 Agente compatibilizante

Na incorporação de cargas lignocelulósicas em termoplásticos poliolefinicos apolares, o caráter polar da celulose requer a compatibilização do sistema, que pode ser feito através da incorporação dos chamados agentes de acoplamento ou de adesão interfacial, visando uma maior adesão na interface fibra/matriz [14]. A escolha desses agentes de acoplamento deve seguir alguns critérios básicos. Inicialmente, o compatibilizante ou agente de acoplamento, em contato com a superfície de reforço, deve interagir fortemente com a carga através de ligações covalentes fortes, interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante de modo a possibilitar a reação com as hidroxilas da celulose [15]. Outro aspecto a ser considerado é o comprimento das cadeias do compatibilizante, que devem ser suficientemente longas para permitir a formação de emaranhados moleculares com a matriz polimérica na interface, através de ancoramento mecânico [15].

3.5 Polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM)

A adição de poliolefinas modificadas para a compatibilização de compósitos com materiais lignocelulósicos facilita o processamento, pois descarta a necessidade do uso de solvente e de posteriores tratamentos térmicos. Esses agentes de acoplamento são muito utilizados na compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis e/ou incompatíveis e também na fabricação de compósitos poliméricos, onde o PP e o PE (polietileno) modificados com anidrido maleico (AM) são amplamente utilizados[16].

Diferentes métodos têm sido utilizados na preparação desses polímeros modificados, permitindo a obtenção de materiais com diferentes concentrações de grupos anidrido. O método geralmente descrito na literatura para funcionalização do PP com AM consiste na introdução dos grupos funcionais na presença de peróxido orgânico tanto no estado fundido, sólido ou em solução. Um possível mecanismo para a modificação do PP com AM é representado na Figura 3[17].

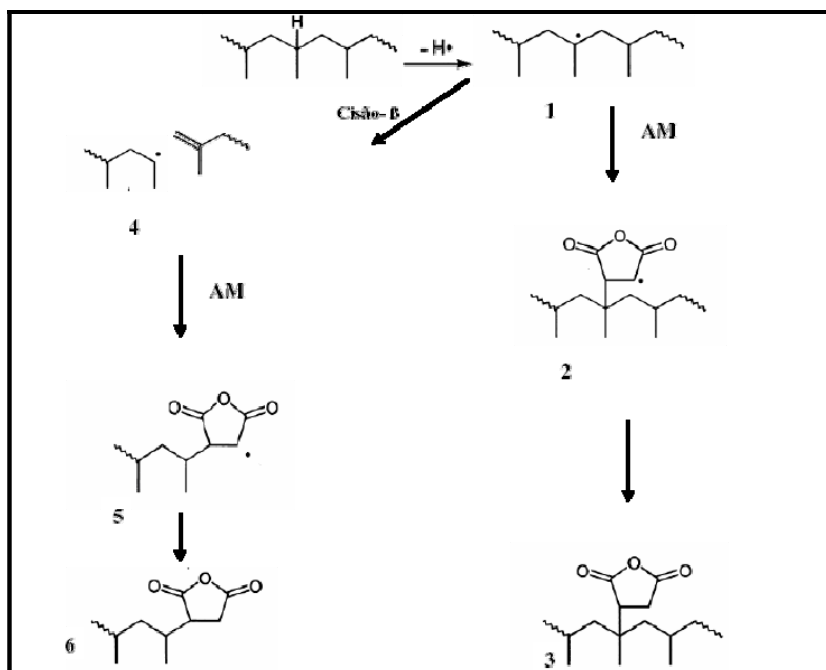


Figura 3. Esquema da reação de modificação do PP com AM[17].

Para ocorrer a funcionalização do PP com AM é necessária a formação de radicais livres pela decomposição do peróxido, iniciador da reação. O iniciador ataca o átomo de hidrogênio presente no carbono terciário da cadeia polimérica, levando à formação de macrorradicais (Estrutura 1, Figura 3). Na presença de um monômero funcional como AM, pode ocorrer uma inserção, formando um grupo funcional pendente na cadeia polimérica (Estrutura 3, Figura 3). Paralelamente, a formação do macroradical pode ocasionar quebra de uma ligação (cisão beta), resultando na diminuição da massa molar e permitindo gerar uma porção significativa de polímero contendo grupos anidrido terminais na estrutura. Pesquisas mostram que quando o grau de funcionalização aumenta a massa molar diminui, indicando que o caminho que passa pela cisão da cadeia e a presença de grupos anidridos terminais no final da cadeia é mais frequente[18].

Os grupos funcionais AM presentes no polímero modificado PPAM são aptos a interagir fortemente com os grupos hidroxila presentes na superfície dos materiais lignocelulósicos, enquanto a longa cadeia provinda do PP se difunde na matriz polimérica apolar, melhorando a adesão da interface carga/matriz e formando entrelaçamentos entre as longas moléculas [19].

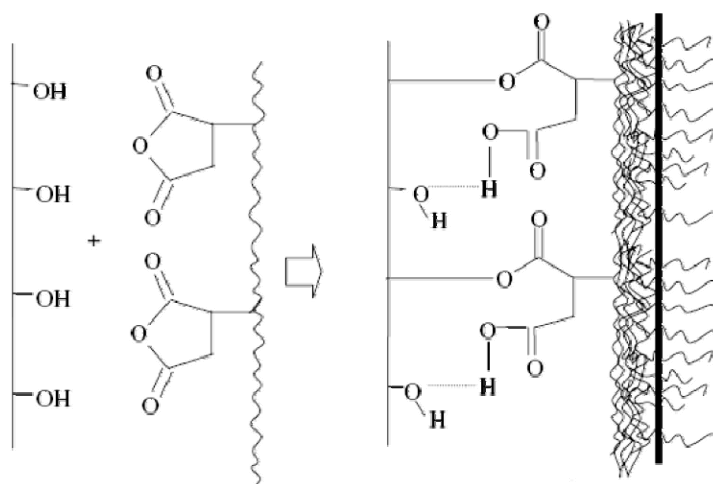


Figura 4. Interação do PPAM na interface de compósitos contendo fibras lignocelulósicas [19].

Com a adição de PPAM ou o tratamento com esse agente de acoplamento, a energia superficial das fases dispersa fica mais próxima à da matriz, como consequência das interações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) ou formação de ligações covalentes, resultando em uma maior

adesão interfacial, uma melhor e maior transferências de esforços da matriz para a fase dispersa e um melhor desempenho mecânico desses materiais [19].

3.6 Propriedades de compósitos com materiais lignocelulósicos

Compósitos de PP com materiais lignocelulósicos vêm sendo amplamente estudados nas últimas décadas. Farinha de madeira e fibras diversas (sisal, bambu, linho, etc.) oferecem muitos benefícios quando usadas como reforço para polímeros sintéticos tais como alta resistência mecânica, rigidez específica elevada, densidade relativa baixa, biodegradabilidade e baixo custo. A utilização dessas cargas favorece aspectos ambientais e econômicos permitindo obter materiais com propriedades interessantes para diversas aplicações. Além de matrizes termoplásticas existem estudos com outras matrizes poliméricas (termofixas e elastoméricas) e diferentes modos de processamento[5, 13, 20].

O principal problema detectado nos estudos com o uso de fibras naturais lignocelulósicas em compósitos poliméricos é a sua natureza altamente hidrofílica e a baixa estabilidade térmica que essas fibras apresentam em relação às matrizes poliméricas[5]. A fração amorfa das matrizes poliméricas contém uma grande quantidade de volume livre em sua estrutura possibilitando assim a incorporação de grandes quantidades de fibras naturais. Além disso, seu baixo caráter abrasivo permite que os compósitos poliméricos contenham grandes quantidades das mesmas. O modo de processamento torna-se muito importante para prevenir a aglomeração das fibras na matriz do polímero, podendo também ocasionar quebra das fibras dependendo dos parâmetros selecionados.

O método mais utilizado para a confecção de compósitos termoplásticos consiste em uma etapa inicial de mistura, seguida de extrusão, moldagem por injeção ou por compressão. Uma ótima dispersão de materiais particulados e fibras curtas na matriz pode ser alcançada dessa maneira [3]. O processo por extrusão apresenta algumas vantagens, principalmente econômicas, por ser uns processos contínuos, permitindo produzir em grandes quantidades. As extrusoras possuem geralmente uma ou duas roscas, as quais são responsáveis pela mistura do material. Essas roscas são constituídas por diferentes zonas, variando seu perfil de acordo com o processo.

Existem duas zonas principais: zona da rosca direcionada para o transporte do material e zona direcionada à homogeneização, focada em aumentar o cisalhamento do material. As principais variáveis desse processo são temperatura, pressão e velocidade da rosca [21]. Esses parâmetros, bem como o perfil da extrusora, são fundamentais para o processamento. Compósitos de PP e fibras naturais apresentaram melhores propriedades mecânicas quando processados em extrusora de dupla rosca quando comparados a equipamentos de mono rosca, devido à melhor dispersão da carga na matriz [21].

Processos realizados em câmara de mistura e outros misturadores internos também são utilizados para processamento de compósitos com fibras naturais, apresentando menores problemas em relação à alimentação do que processos por extrusão, devido à introdução dos componentes de uma única vez no equipamento[3]. Esse tipo de processo por batelada é mais utilizado em pesquisas acadêmicas. Em geral é seguido de um processo de termoformagem, onde o polímero e a fibra são dispostos sobre um molde pré-aquecido e moldados sob altas pressões[3].

3.7 Testes de tração

Os testes de tração se constituem em um dos testes mais utilizados para caracterização de propriedades mecânicas de materiais poliméricos, os quais permitem a obtenção de vários resultados com um único teste. O módulo elástico (E) do material é obtido através da inclinação da curva tensão-deformação (até 0,2%), sendo este geralmente relacionado com a rigidez do material [1]. A adição de fibras e cargas lignocelulósicas em compósitos de matriz polimérica produz, em geral, um aumento linear no módulo elástico do material [22]. A influência da presença de agente de interfaciais no módulo elástico dos materiais difere para cada sistema. Alguns autores dizem que esta propriedade não depende da interação entre as fases, não apresentando alteração na presença de compatibilizantes, por outro lado outros autores obtiveram aumento da tensão e do módulo elástico nos compósitos com compatibilizante [3, 23, 24].

Uma das vantagens da utilização dos materiais lignocelulósicos nos compósitos é a alta quantidade de carga que pode ser incorporada aos polímeros. Porém tem sido observado que a resistência mecânica desses materiais diminui com altos teores de cargas, com os compósitos suportando uma tensão máxima (σ_{\max}) inferior ao polímero puro [17]. Para fibras curtas tem sido verificado que a resistência do material aumenta com a adição de fibra até certo teor (~30-40% em massa), onde atinge o máximo e diminui novamente [22]. Esse comportamento é decorrente da aglomeração das cargas em grande quantidade devido à baixa compatibilidade entre a carga hidrofílica e a matriz hidrofóbica, impossibilitando ou dificultando a transferência de esforços da matriz para fibra. Estudos indicam que a utilização de agentes de acoplamento ou diferentes tratamentos nas fibras se refletem diretamente na resistência dos materiais, comprovando uma maior adesão entre as fases. Muitos trabalhos utilizando PPAM como agente de acoplamento resultaram em melhores valores de tensão em comparação a compósitos sem agentes de acoplamento [22, 25].

3.8 Ensaios dinâmico-mecânicos

Materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico, que é intermediário entre sólido e líquido: parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob forma de calor. Através de análises dinâmico-mecânicas é possível obter informações a respeito do comportamento viscoelástico dos sistemas, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa [26]. Os três modos principais pelos quais os materiais sofrem deformação são tração, cisalhamento e compressão. Se uma amostra é submetida ao mesmo ensaio, porém com uma temperatura superior, o módulo tenderá a decrescer, isto é, a resistência do material quanto à deformação é reduzida. Sólidos perfeitamente elásticos, quando submetidos a uma deformação, armazenam toda a energia sob forma de energia potencial. Na deformação de líquidos, toda a energia usada é dissipada sob forma de calor. Nessa técnica a tensão e deformação são funções oscilatórias, normalmente senoidais, com uma frequência angular ($\omega=2\pi f$). Se aplicada uma deformação senoidal pode-se medir a tensão resposta como uma

função da variação da temperatura ou da frequência. Essa tensão resposta irá depender do comportamento do material[26, 27].

Um material viscoelástico será caracterizado por dois valores de módulo, o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''). O módulo do sistema (E_s), pode ser representado como um número complexo composto pelas duas componentes: $E_s = E' + iE''$, onde a parte real do número complexo constitui-se do módulo de armazenamento e a parte imaginária do módulo de perda[27].

A razão entre os valores de módulo de perda (E'') e módulo de armazenamento (E'), define uma grandeza denominada tangente de perda, $\tan \delta = E''/E'$. A $\tan \delta$ também é denominada amortecimento e é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Materiais mais rígidos apresentam valores de $\tan \delta$ menores[26].

Análises dinâmico-mecânicas podem ser realizadas em compósitos, fornecendo importantes propriedades do material ao longo de uma faixa de temperatura desejada. Nesses testes propriedades macroscópicas são relacionadas com relaxações moleculares. O módulo de armazenamento (E') dos compósitos contendo cargas naturais aumenta com a adição de carga, mesma tendência identificada para os ensaios estáticos. Do mesmo modo, o módulo de perda do material (E''), que está relacionada com a energia viscosa, dissipada durante o ensaio dinâmico, apresenta um aumento com o teor de carga, enquanto o fator de perda ($\tan \delta$) diminui. Com análises dinâmico-mecânicas podemos avaliar a adesão interfacial dos compósitos contendo cargas naturais[10, 28].

3.9 Propriedades térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma taxa de velocidade selecionada ou ser mantida à temperatura constante. As taxas de aquecimento mais comuns para amostras poliméricas vão de 5 a 10°C/min.

Os resultados das análises de TGA, normalmente são expressas por um gráfico (Figura 5) contendo na abscissa registros de temperatura (ou tempo) e na ordenada o percentual de massa perdido ou ganho (curva TG). Um exemplo típico é expresso por um programa de aquecimento em que a temperatura varia de 50 a 500°C (polímeros), a velocidade de aquecimento em 10°C/min, onde em uma determinada temperatura começa uma degradação da amostra convertida em substâncias voláteis. Esse fenômeno produz uma perda de massa, que é detectada por um sensor e registrada na curva[27].

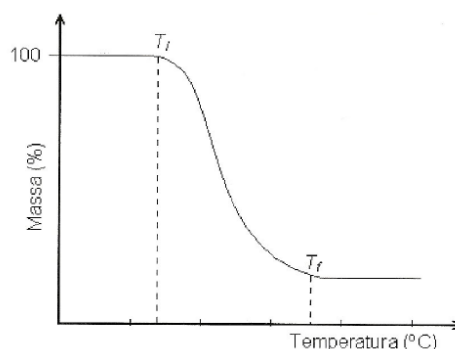


Figura 5. Exemplo de curva de decomposição térmica de um material.

Na Figura 5 estão representadas duas temperaturas, a inicial (T_i) e a final (T_f). A T_i indica a menor temperatura em que começa ocorrer variação de massa e T_f indica a maior temperatura em que o processo de variação de massa foi concluído. Alguns softwares podem nos fornecer a derivada da curva de TGA, que é a DTG (termogravimetria derivativa), muito útil nos casos onde nos registros da TGA ocorre sobreposição, decorrentes do tipo de amostra ou de condições experimentais (Figura 6)[26].

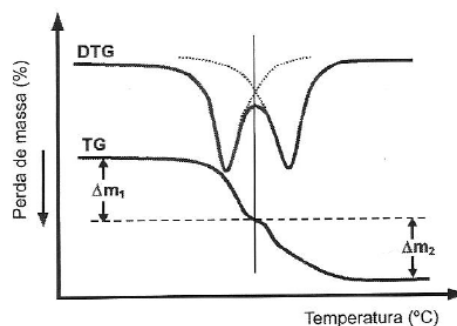


Figura 6. Exemplos de curvas TG e DTG.

Podemos observar pela curva DTG da Figura 8 que, nesse caso, existem duas etapas de decomposição da amostra. Os picos indicam a temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima (taxa máxima de conversão).

A análise termogravimétrica fornece informações muito importantes a respeito dos compósitos e seus constituintes, especialmente para compósitos contendo fibras naturais, visto que um dos fatores limitantes de sua incorporação em polímeros é a sua temperatura de degradação relativamente baixa. A celulose, que é o constituinte da carga responsável pelo reforço, inicia sua degradação pouco acima de 200°C, seguida da degradação da hemicelulose e lignina[26, 27]. Esses dados limitam a escolha das matrizes àquelas que podem ser processadas em temperaturas inferiores à de degradação das cargas. Entretanto, Nunes e colaboradores verificaram que compósitos de PP com fibras curtas de sisal apresentaram maior estabilidade térmica do que a matriz e as fibras isoladas [29].

3.10 Propriedades calorimétricas

Quando uma amostra sofre uma mudança física ou química observa-se uma variação na entalpia. Nas técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de

varredura (DSC) esses processos são promovidos por uma variação controlada de temperatura, permitindo a análise de muitas propriedades térmicas dos materiais[26].

Na calorimetria diferencial de varredura (DSC) a quantidade de energia elétrica fornecida ao sistema é registrada, não apenas a ΔT conforme obtida na análise de DTA. Com isso pode-se medir a variação de entalpia que ocorre em cada transformação através da área sob os picos. Essa técnica mantém constante o calor fornecido, sendo que a temperatura da amostra acompanha a temperatura da amostra de referência através do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento. O registro das curvas de DSC é expresso em fluxo de calor (miliwattz, mW) versus temperatura ($^{\circ}C$) ou tempo (min)[27].

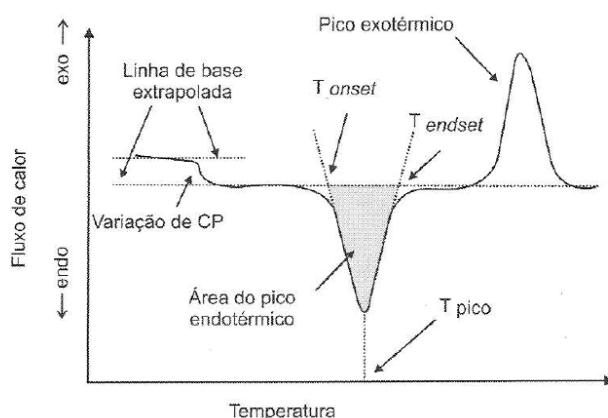


Figura 7. Representação da curva de DSC: fluxo de calor versus temperatura.

Resultados obtidos por análise de DSC em compósitos de PP com cargas naturais mostram um aumento na temperatura de cristalização (T_c) do PP na presença das cargas, em relação ao PP puro. Entretanto, a temperatura de fusão (T_f) permanece inalterada [7]. Esse resultado indica que a carga apresenta um efeito nucleante na matriz polimérica de PP [7], pois qualquer partícula que impeça o movimento de uma molécula da matriz no estado fundido tende a diminuir a sua possibilidade de movimentos conduzindo a molécula a obter uma configuração mais ordenada tornando-se mais cristalina[27].

A morfologia transcristalina, algumas vezes observada, é caracterizada por uma alta densidade de cristais formados a partir da superfície das cargas, inibindo o crescimento radial dos cristais e definindo um crescimento normal à superfície das fibras [7]. A Figura 8 ilustra a interface transcristalina de compósitos de PP com fibra de linho obtida pela técnica de microscopia óptica a 134°C.

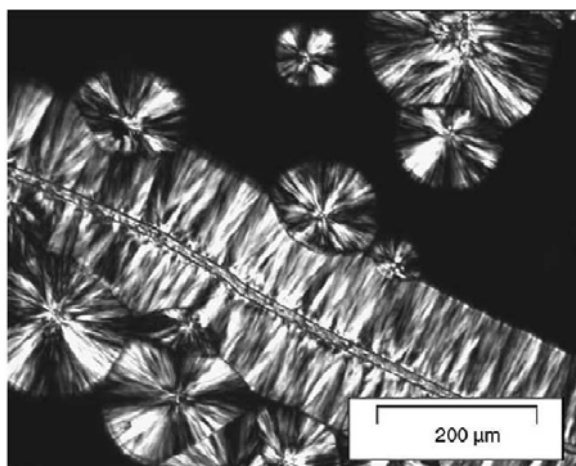


Figura 8. Interface transcristalina de compósitos de PP e fibra de linho.

3.11 Densidade

Um corpo submerso num líquido recebe em todos os pontos uma pressão exatamente igual à pressão que o líquido que foi deslocado recebia. O fluido exerce sobre o corpo uma força denominada empuxo, dirigida para cima, igual ao peso do fluido que ocupava originalmente o volume limitado pela superfície de contorno, e cuja linha de ação passa pelo centro original de gravidade. Ou seja, todo corpo mergulhado num líquido vai deslocar uma massa de líquido delimitada pelo volume do corpo, e essa massa corresponde ao volume do líquido que foi deslocado.

A densidade ou densidade específica de um material ou líquido é uma propriedade que pode ser medida corretamente para identificar um material, para mostrar mudanças na estrutura de uma mesma amostra, para indicar grau de uniformidade de uma mesma amostra ou espécie ou indicar a densidade média de um item grande.

Mudanças na densidade de uma amostra podem se causadas devida a mudança na cristalinidade, perda de plastificante, absorção de solvente ou outras causas. Porções de amostras podem ter diferentes densidades por diferença de cristalinidade, história térmica, porosidade e composição.

3.12 Morfologia

A avaliação da morfologia dos compósitos feita por microscopia eletrônica permite interpretar com mais clareza o grau de distribuição da fibra dentro da matriz e o grau de adesão entre as fases. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se avaliar, também a superfície tracionada de compósitos poliméricos com fibras naturais [23].

Nos compósitos sem agente de acoplamento uma grande quantidade de buracos é geralmente observada na superfície dos corpos de prova, resultante do arrancamento das partículas dispersas, devido à fraca adesão na interface com a matriz apolar. Ao contrário, em compósitos contendo agente de acoplamento, é possível visualizar uma camada de polímero revestindo a fase dispersa, indicando uma maior compatibilidade entre as fases[23].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

- Polipropileno BRASKEM - H 503 - Índice de fluidez: 3,5 g/10 min; Densidade: 0,905 g/cm³ ; Módulo elástico: 1470 MPa ; Tensão de ruptura: 30 MPa; Impacto: 37 J/m.
- Cargas naturais utilizadas: bambu, bagaço de cana e farinha de madeira, doadas pela ARTECOLA.
- Polipropileno modificado com anidrido maleico – DW-1100PP Daewoon LTD.

4.2 Equipamentos

- Câmara de mistura: Haake Rheomix, modelo 600p - volume total de 69 cm³, rotores contra-rotatórios (Instituto de Química UFRGS);
- Prensa Hidráulica: Carver Monarch, modelo 3710C (Instituto de Química UFRGS);
- Microscopia Eletrônica de varreduras (MEV): Microscópio JEOL, modelo 6060 (Centro de Microscopia Eletrônica UFRGS);
- Calorímetro diferencial de varredura: TA Instruments, 2010 v4. 4E (Instituto de Química UFRGS);

- Análise Termogravimétrica (TGA): TA Instruments, modelo Q50 (Instituto de Química UFRGS);
- Máquina universal de ensaios: EMIC, modelo DL 10.000 com garras pneumáticas (Instituto de Química UFRGS);
- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): TA Instruments, modelo Q800 (Instituto de Química UFRGS);
- Estufa a vácuo: Napco modelo 5830 (Instituto de Química UFRGS);
- Balança analítica: Sartorius modelo 1801-MP8 com precisão de 0,0001g (Instituto de Química UFRGS).

4.3 Preparação das cargas

As cargas naturais, doadas pela empresa ARTECOLA, foram previamente secas a 70°C, até peso constante. Essa etapa foi realizada para extrair a maior quantidade de água possível, pois uma quantidade alta de umidade influenciaria nas propriedades mecânicas do material.

As amostras com aspecto de fibra (bagaço da cana e bambu) foram distribuídas aleatoriamente em uma superfície plana e branca e foram fotografadas com auxílio de uma câmara digital Sony Digital DSCT5. Posteriormente foram analisadas para determinação de comprimento médio, com auxílio do programa Image J, tendo sido realizadas medidas de 200 unidades de fibras para cada amostra.

4.4 Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados em câmara de mistura com rotores ajustados a uma rotação de 50 rotações por minuto (rpm) durante 5 minutos, a 180°C. Foram preparados compósitos contendo diferentes teores de cargas (10, 20 e 30% em massa de cargas), sendo que os compósitos com teor de 30% de carga em massa foram selecionados para estudo do agente compatibilizante PPAM. O estudo foi realizado adicionando 1, 2, 3, 5 e 10% em massa de PPAM. Os compósitos contendo apenas as cargas foram introduzidos juntamente na câmara de mistura enquanto que nos demais o agente de acoplamento foi introduzido 2,5 minutos após o início do processamento.

4.5 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de provas foram moldados por compressão, utilizando uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710C. Os compósitos obtidos por câmara de mistura foram pré-aquecidos durante 5 minutos e prensados por 5 minutos a uma pressão de 2500 lbf. A seguir foram resfriados a uma taxa constante até a temperatura de 40°C.

4.6 Caracterizações

- Teste de tração: Os corpos de prova obtidos por compressão foram submetidos a testes de tração conforme norma ASTM D 638. As análises foram realizadas com auxílio de um extensômetro com resolução de três casas decimais, velocidade de afastamento entre as garras de 10 mm/min e célula de carga de 5000N.

- Análises dinâmico-mecânicas (DMA): os testes foram operados em modo “single cantilever” com frequência fixa de 1Hz e taxa de aquecimento de 3°C/min, de -35°C até 135°C.
- Análises termogravimétricas (TGA): Amostras das cargas e dos compósitos obtidos por compressão foram analisadas por TGA (~ 10,0 mg), tendo sido aquecidas a 20°C/min, entre 35 e 700°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Os materiais lignocelulósicos foram mantidos em condições normais de temperatura e umidade antes das análises.
- Análises por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): Pequenos pedaços dos compósitos obtidos por compressão foram cortados e acondicionados em uma cápsula de alumínio (massa entre 8,0 a 10,0 mg). O padrão de referência foi uma cápsula de alumínio vazia, as análises foram realizadas sob atmosfera inerte. Os parâmetros utilizados nas análises consistiram de duas rampas de aquecimento de 10°C/min, entre 35 a 180°C, com um resfriamento entre elas, a 20°C/min. O primeiro aquecimento é feito para apagar a história térmica do material.
- Densidade específica: os corpos de prova dos compósitos moldados por compressão tiveram sua densidade determinada pelo método ASTM D 792-A - Determinação específica de densidade de sólidos e líquidos. Esse método consiste em determinar a densidade de um líquido usando um dispositivo padrão com volume e peso conhecidos, líquido esse que possui uma densidade menor que o sólido a analisar. Através de equações matemáticas e medições do peso do sólido ao ar e imerso no líquido podemos determinar sua densidade.
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Corpos de prova modelo gravata obtidos por compressão foram submetidos a um resfriamento em nitrogênio líquido durante 5 min. A seguir foram fraturados. Com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com uma voltagem de aceleração de 10kV foi possível realizar a análise da superfície dos corpos de prova fraturados. As amostras receberam uma fina camada de ouro e as imagens foram obtidas a partir dos sinais dos elétrons secundários ou retro-espalhados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Morfologia das cargas vegetais

Inicialmente as cargas lignocelulósicas foram caracterizadas quanto à sua morfologia. A Figura 9 mostra as imagens dos três materiais utilizados: bambu, bagaço de cana e farinha de madeira.



Figura 9. Imagem das cargas utilizadas: a) bambu; b) bagaço de cana; c) farinha de madeira.

As amostras de bagaço de cana e bambu, que apresentavam aspecto mais fibroso, foram submetidas a uma análise de imagem com auxílio do programa ImageJ (amostragem: 200 partículas), para determinar seu comprimento médio. A mesma técnica não pode ser utilizada com a farinha de madeira devido ao seu tamanho pequeno e geometria muito irregular. Foram obtidos gráficos de distribuição de comprimento das partículas, medidos na sua maior dimensão. Como podemos observar na Figura 10 o maior número de partículas de cana apresenta comprimento na faixa de 2 a 5 mm. Podemos observar na Figura 11 que a amostra de bambu apresentou tamanhos menores de fibra, com maior número de partículas na faixa de 1 a 3 mm de comprimento.

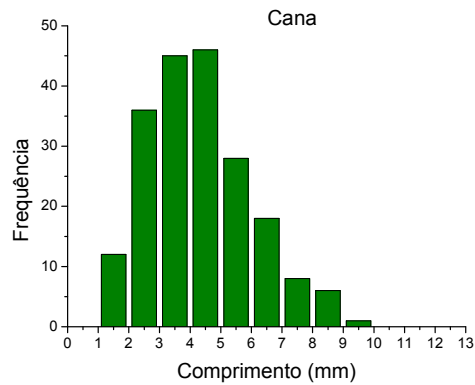


Figura 10. Distribuição de comprimentos das partículas de cana.

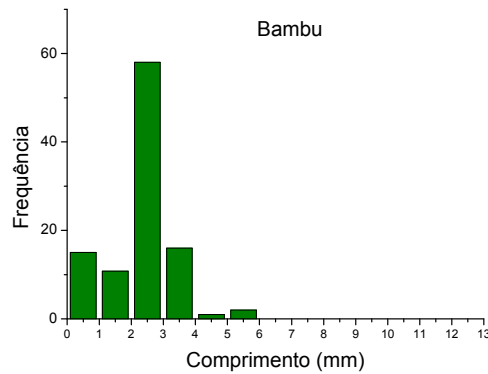


Figura 11. Distribuição de comprimentos das partículas de bambu.

A utilização de cargas de pequenas dimensões em compósitos de matrizes termoplásticas facilita o processamento dos compósitos, devido ao fato de que podem ser empregados processos que são comumente utilizados para matrizes. Quanto menor o tamanho das partículas, menores são os efeitos da redução de tamanho causados pela sua quebra durante o processamento pois quanto menor o tamanho de partícula maior a energia necessária para ocasionar sua quebra [19].

5.2 Comportamento do torque dos compósitos

Os compósitos foram preparados em uma câmara de mistura, com controle de temperatura e velocidade de rotação das roscas. De acordo com a viscosidade do sistema, o equipamento registra os dados de torque, o qual é expresso na forma de um gráfico em função do tempo. Um exemplo representativo do comportamento do torque nos sistemas é mostrado na Figura 12. Como se pode observar, inicialmente ocorre uma elevação do torque devido à introdução dos componentes sólidos na câmara de mistura. A resistência mecânica desses materiais leva o torque a um máximo. À medida que os componentes da mistura vão sendo aquecidos o torque do sistema começa a diminuir devido à fusão do polímero, até atingir uma região de estabilidade, indicando uma homogeneização do material.

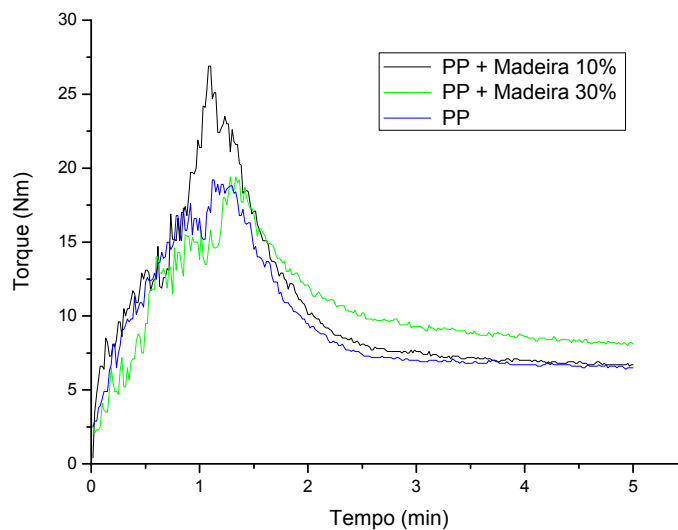


Figura 12. Comportamento do torque em função do tempo.

Verificou-se que com o aumento do teor de fibras o torque final aumentou (Tabela 2). Esse comportamento é consequência da maior rigidez das fibras e do menor teor de polímero presente nos sistemas. A presença do agente de acoplamento não modificou consideravelmente o torque final dos compósitos. Nos compósitos onde foi adicionado o agente de acoplamento observou-se somente uma oscilação a partir dos 2,5min de processamento devido à abertura da câmara de mistura e introdução do novo componente.

Tabela 2. Torque final do processo de mistura dos compósitos.

Torque final (N.m)	Carga (% massa)		
	10	20	30
Bambu	6,5	7,1	7,5
Cana	7,1	7,8	8,3
Madeira	6,6	7,2	8,1

Entre as três cargas utilizadas, verificou-se que as fibras de cana produziram os maiores valores de torque. Isso pode estar relacionado com o maior comprimento dessas fibras, que dificulta a difusão das cadeias poliméricas no meio.

5.3 Propriedades mecânicas

Inicialmente foram comparadas as propriedades mecânicas dos compósitos contendo as diferentes cargas (bagaço de cana, bambu e farinha de madeira) dispersas na matriz de PP, nas concentrações 10, 20 e 30% em massa. Podemos observar na Figura 13 o comportamento da tensão de ruptura dos compósitos contendo os diferentes teores de carga.

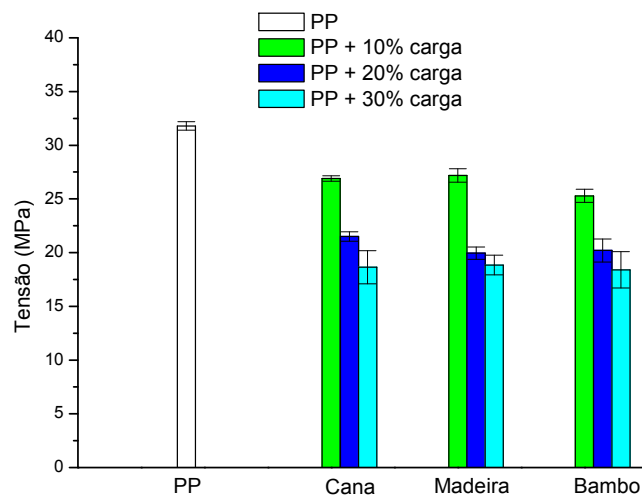


Figura 13. Efeito das cargas na tensão de ruptura dos compósitos.

Podemos observar que o aumento do teor de carga ocasionou uma diminuição na tensão de ruptura dos compósitos em relação ao PP, independente do tipo de carga adicionado. Aumentando a proporção de carga, ocorre um aumento na área interfacial entre a matriz hidrofílica e a carga hidrofóbica, produzindo regiões mal dispersas de alta fragilidade, reduzindo a tensão máxima suportada pelo compósito [30]. Além disso, as cargas aglomeram-se facilmente, gerando falhas, tornando-se maiores com o aumento no percentual da carga. A adição de carga gera micro-vazios entre a matriz e a carga que interfere na distribuição de força no teste de tração, reduzindo sua resistência à tração [4].

Podemos avaliar os valores de módulo elástico em relação ao teor de carga adicionado nos compósitos, visualizando a Figura 14. Os resultados de módulo elástico apresentam aumento da propriedade em todas as amostras quando comparados ao PP puro, mostrando o aumento na rigidez dos sistemas. De acordo com a literatura um aumento no percentual de carga restringe a mobilidade das cadeias do polipropileno, refletindo-se em um aumento nos valores de módulo[31]. Podemos observar que o compósito que apresentou maior valor de módulo elástico foi o compósito contendo bambu, o que se deve provavelmente às propriedades intrínsecas desse material, por ser mais resistente). Os grandes desvios padrões encontrados provavelmente estão relacionados a imperfeições dos corpos de prova, produzidos durante sua preparação pelo processo de prensagem a quente.

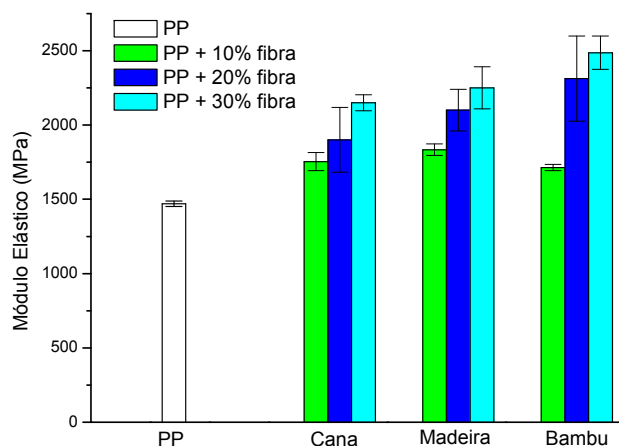


Figura 14. Efeito das cargas no módulo elástico dos compósitos.

Neste trabalho foi selecionado um agente de acoplamento, polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM), com o objetivo de melhorar a compatibilidade entre os constituintes do compósito, melhorando a transferência de esforços entre carga/matriz e com isso suas propriedades mecânicas. O uso de agente de compatibilização PPAM promove uma melhoria na dispersão e adesão entre cargas e a matriz devido à formação de ligações covalentes entre o anidrido maleico e os grupos hidroxila presentes nas cargas naturais.

Para avaliar o efeito do agente de acoplamento foram selecionados os compósitos contendo 30% em massa de carga vegetal e adicionando diferentes concentrações de agente de acoplamento. Foi realizado um estudo variando a concentração de agente de acoplamento, pois uma quantidade muito pequena pode não atuar efetivamente, não apresentando uma melhora nas propriedades, enquanto que um excesso pode atuar desfavoravelmente resultando em perda nas propriedades mecânicas.

A Figura 15 mostra o efeito do agente de acoplamento sobre a resistência à tensão dos compósitos contendo 30% em massa de carga vegetal.

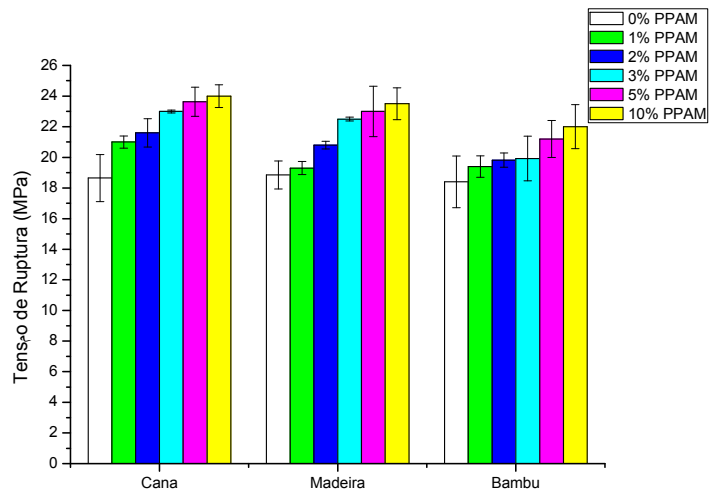


Figura 15. Efeito do agente de acoplamento (PPAM) na tensão de ruptura dos compósitos.
Teor de carga: 30% em massa.

Podemos observar que o aumento da concentração de agente de acoplamento ocasionou um aumento na tensão de ruptura dos compósitos, tornando-os mais resistentes em relação ao compósito contendo apenas PP e cargas. Isso se deve à melhor transferência de esforços carga/matriz. Em todos os casos, a adição de 10% de PP-AM produziu os melhores resultados de resistência à tração. Os compósitos contendo farinha de madeira e bagaço de cana apresentaram propriedades e tendência semelhantes apesar de possuírem geometrias diferentes - a farinha de madeira apresenta um geometria particulada enquanto o bagaço de cana apresenta uma geometria em forma de fibra. A carga de bambu apresenta uma maior aleatoriedade em sua forma apresentando-se parte em forma de partícula e parte em forma fibrosa curtas, no entanto obteve propriedades de tensão de ruptura inferior em relação às outras amostras

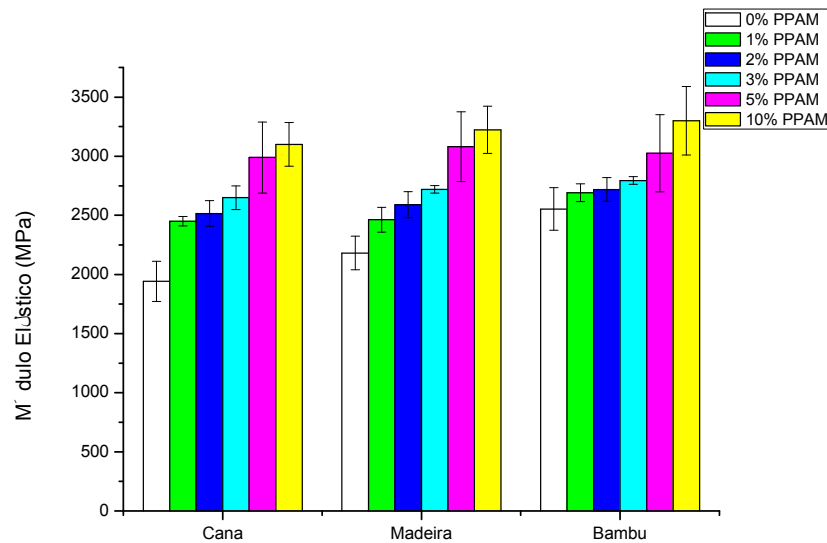


Figura 16. Efeito do agente de acoplamento (PPAM) no módulo elástico dos compósitos.
Teor de carga: 30% de carga em massa.

As amostras contendo uma maior concentração de agente de acoplamento apresentaram valores maiores de módulo elástico em relação às amostras sem agente de acoplamento, apresentando uma maior rigidez como pode ser observado na Figura 16. O módulo elástico é considerado por alguns autores não ser influenciado pelas características da interface, não sofrendo alterações com o grau de adesão entre os constituintes [19]. No entanto, alguns sistemas apresentam melhoras nas propriedades. Entre as amostras estudadas podemos observar que houve aumento da propriedade na presença do agente de acoplamento, sendo que os compósitos contendo bagaço de cana como carga apresentaram um maior efeito. Esse fenômeno pode estar relacionado ao elevado teor de celulose do bagaço de cana – cerca de 65% (A.J.V. Pires, R.A. Reis, G. G. P. de Carvalho, G.R.Siqueira, T.F. Bernardes, *Revista Brasileira de Zootecnia* 35(3), 953, 2006). A presença dos grupos hidroxila da celulose propicia maior eficiência do agente de acoplamento, melhorando as propriedades mecânicas dos materiais.

Os valores de deformação de ruptura dos compósitos com adição de carga diminuíram em relação ao PP puro, sem adição de carga. Os compósitos contendo carga apresentaram um comportamento rígido referente à curva tensão deformação enquanto o PP apresentou um comportamento mais dúctil, como já era esperado. Essa diferença em seu comportamento foi causada pela adição de carga, pois quanto maior a adição de carga, menor o valor de deformação

de ruptura dos compósitos. Essa tendência foi constatada devido à possível aglomeração de fibras ao longo da matriz polimérica, causado pelo aumento do teor de carga, gerando assim descontinuidades na matriz e uma energia de interface fraca entre fibra/fibra, propiciando ainda mais essa tendência. Essa geração de possíveis aglomerados compromete não somente a deformação de ruptura com todas propriedades mecânicas dos compósitos, pois esses aglomerados não apresentam boa energia de interface e transferências de esforços, tornando o material mais frágil por restringir o movimento das cadeias de PP durante a deformação do material, diminuindo algumas propriedades mecânicas como tensão e deformação de ruptura geral.

5.4 Propriedades dinâmico-mecânicas

Polímeros apresentam comportamento viscoelástico. Através de análises dinâmico-mecânicas é possível obter informações a respeito do comportamento viscoelástico dos sistemas, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa.

A Figura 17 apresenta o comportamento dessas duas componentes, módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') dos compósitos contendo 30% de carga.

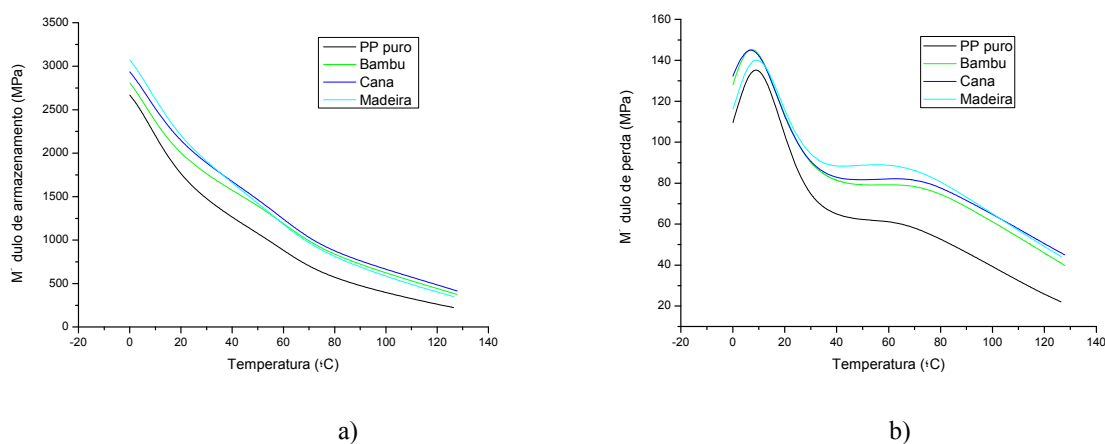


Figura 17. a) Módulo de armazenamento (E') e b) Módulo de perda (E'') dos compósitos. Teor de carga: 30% em massa.

Como podemos observar na figura 17a o módulo de armazenamento dos compósitos contendo 30% de carga apresentaram valores superiores de E' em relação ao PP ao longo de toda faixa de temperatura estudada, mostrando que as três cargas atuam como reforço, tornando os compósitos mais rígidos em relação ao PP. Os compósitos apresentaram uma pequena diferença nos valores de E' acima de 40°C, sendo que os compósitos de farinha de madeira apresentaram o maior módulo de armazenamento nessa região. Acima dessa temperatura os compósitos apresentaram valores muito semelhantes de E' .

Analisando o módulo de perda (Figura 17b) podemos observar que os três compósitos apresentaram comportamentos semelhantes, com valores de E'' maiores em relação ao PP em toda a extensão da análise. No entanto, os compósitos com farinha de madeira apresentaram módulos de perda um pouco superiores na faixa de temperatura entre 20°C a 80°C, mostrando uma maior habilidade de dissipação de energia nessa faixa de temperatura.

Em alguns estudos são constatados que partículas pequenas deslocam o pico de transição β , referente ao valor de Tg dos materiais, para valores menores, indicando que o movimento de cadeias é facilitado em comparação às fibras maiores. Nesse trabalho não foram encontrados valores significativos para esse parâmetro nos compósitos contendo 30% em massa de carga.

Na Figura 18 são mostrados os comportamentos dinâmico-mecânicos dos compósitos contendo 30% de carga e 5% de agente de acoplamento em massa, através dos gráficos de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'').

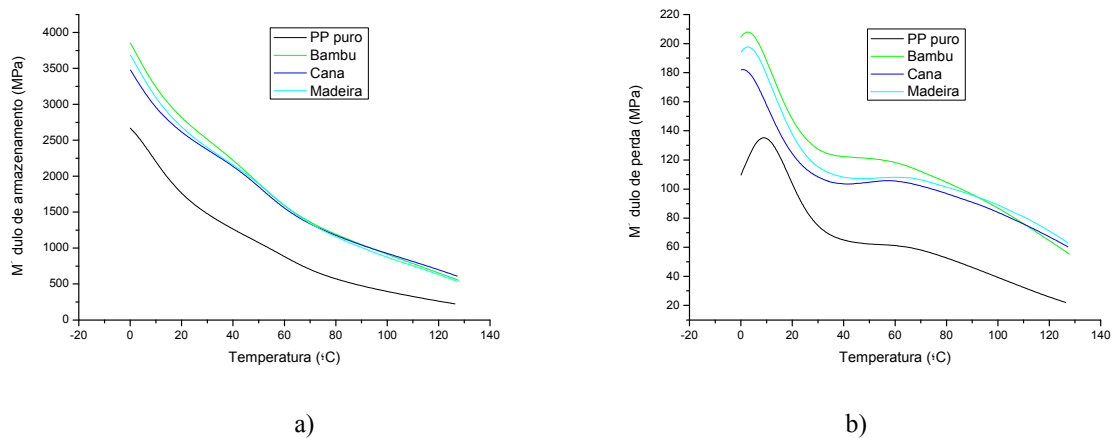


Figura 18. a) Módulo de armazenamento (E') e b) Módulo de perda (E'') dos compósitos contendo PPAM. Composição: 30% de carga e 5% de PPAM.

Podemos observar que os valores de E' aumentaram consideravelmente para as amostras contendo agente de acoplamento em comparação ao PP em toda faixa de temperatura. Podemos verificar também um grande aumento nos valores de E' em relação aos compósitos com tendo apenas carga, devido à melhor transferência de esforços entre carga/matriz gerada pelas ligações covalentes entre o agente de acoplamento e a carga. Materiais com uma boa interface têm a capacidade de resposta com maior eficiência em relação a materiais que apresentem baixa compatibilidade e presença de vazios na interface ou em sua estrutura. Por isso os compósitos contendo agente de acoplamento apresentaram melhores valores de E' em relação aos compósitos sem adição de agente de acoplamento.

Analisando o módulo de perda dos compósitos contendo agente de acoplamento podemos observar que ocorreu um deslocamento no pico máximo de E'' , referente à T_g do material compósito, efeito mais pronunciado em relação aos valores obtidos para os compósitos sem a presença de agente compatibilizante. Os compósitos contendo agente de acoplamento apresentaram as seguintes temperaturas referentes ao pico máximo de $\tan \delta$: PP 9,8°C, compósitos de bambu e cana 2,8°C e compósitos de farinha de madeira 1,0°C.

Na Figura 19 pode-se observar o comportamento de $\tan \delta$ para os compósitos contendo 30% de carga e 5% de agente de acoplamento em massa. Analisando o pico máximo de E'' e de

tan δ para esse sistemas podemos observar que os compósitos sem agente de acoplamento apresentaram valores de Tg próximos ao valores encontrados para o PP (de 9 a 10°C), enquanto que os compósitos contendo agente de acoplamento apresentaram um leve deslocamento nos valores de Tg para temperaturas inferiores em relação ao PP (em torno de 1 a 3°C). Alguns pesquisadores observaram o mesmo comportamento para compósitos de PP e fibras de kenaf [32]. Esses pesquisadores levam em conta um importante fator que deve ser considerado no comportamento dos compósitos contendo fibras naturais: durante o processamento alguns constituintes das fibras podem ser extraídos das mesmas e dispersos na matriz polimérica, resultando em uma matriz contendo outros componentes, o que pode ocasionar estas variações na Tg do material. Esse fenômeno pode ocorrer especialmente quando as temperaturas são elevadas. Esse fator pode ter contribuído para o comportamento observado, com a Tg dos compósitos ocorrendo em temperaturas inferiores à do PP.

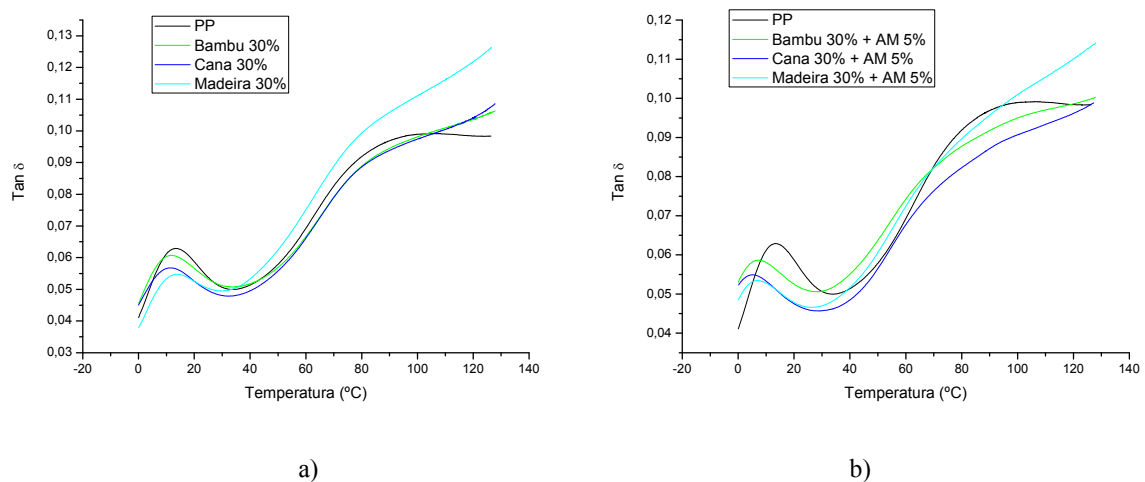


Figura 19. Comportamento de tan δ : a) compósitos contendo 30% de carga; b) compósitos contendo 30% de carga e 5% de PPAM.

5.5 Comportamento da degradação térmica

As propriedades térmicas dos materiais são parâmetros muito importantes a serem considerados, pois a partir deles podemos definir aplicações e tipos de processamentos aos quais

poderão ser submetidos. Um parâmetro crítico para materiais lignocelulósicos é a degradação que os mesmos apresentam em temperaturas relativamente baixas, sendo muito importante analisar a resistência térmica desses materiais [33]. A degradação das fibras durante o processamento dos compósitos pode ocasionar grandes mudanças nas propriedades mecânicas e geração de substâncias voláteis que podem criar espaços vazios no compósito levando a uma menor resistência, chegando a comprometer a atuação de agentes compatibilizantes [34]. A degradação desses materiais também causa mudança na coloração e odor dos compósitos, tornando essencial à realização de análises termogravimétricas, para avaliar como os diferentes constituintes das cargas vegetais atuam na estabilidade térmica da matriz polimérica.

As Figuras 20a e 20b apresentam as curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) das cargas utilizadas.

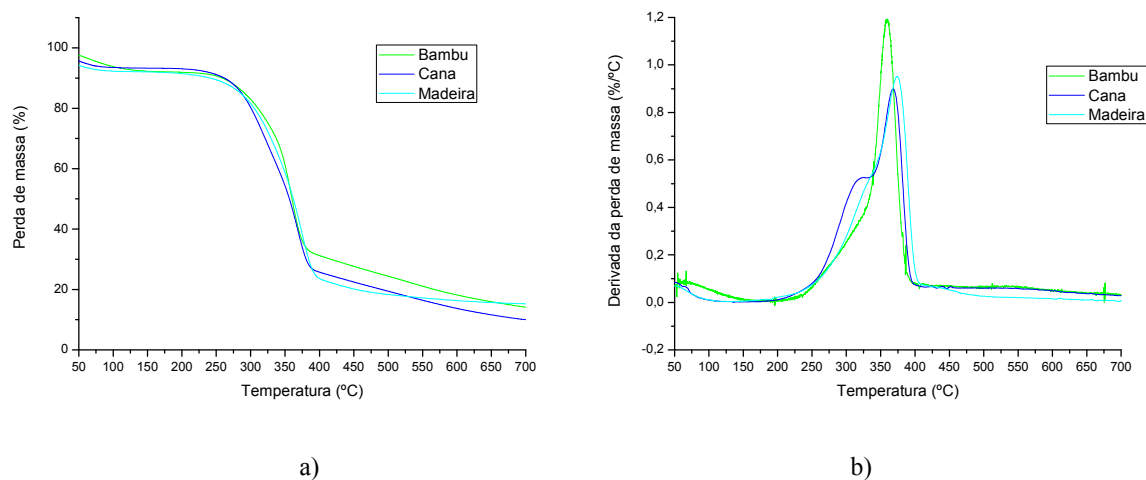


Figura 20. Curvas termogravimétricas das cargas: a) TG; b) DTG.

As amostras de bambu, cana e farinha de madeira foram expostas à umidade natural do meio-ambiente durante uma semana para avaliar o grau de absorção de água. Podemos observar que todas as cargas apresentaram um pico de temperatura de degradação em temperaturas inferiores a 100°C, referentes à água adsorvida, devido ao seu caráter hidrofílico. A umidade encontrada em cada material varia em função da afinidade que cada um apresenta com a água. Através dos dados da Tabela 3 podemos verificar que a amostra com maior caráter hidrofílico é a farinha de

madeira, com maior teor de água adsorvida em relação às outras amostras. Isso pode ser devido ao menor tamanho de partículas desse material, que oferece maior superfície de contato para adsorção da água.

Tabela 3. Resultados obtidos através da análise termogravimétrica.

Amostra	Carga		Compósitos 30% em massa		
	Umidade (%)	Massa residual (%)	Temperatura máxima de decomposição (°C)	Temperatura máxima de decomposição (°C)	Massa residual (%)
Bambu	7,1	14,2	359	445	2,1
Cana	6,6	9,9	366	444	1,1
Madeira	7,8	15,3	374	458	1,7

A análise de TGA das cargas fornece informações sobre a estabilidade térmica e composição das mesmas. No caso das três cargas analisadas, após a eliminação de água é possível visualizar duas etapas principais de degradação. Na primeira etapa ocorre a degradação da hemicelulose, na faixa entre 200°C e 290°C. Em seguida ocorre a decomposição da celulose (entre 240°C e 350°C) e da lignina (entre 280°C e 400°C), cujos picos de degradação aparecem sobrepostos [11].

As Figuras 21a e 21b apresentam as curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) dos compósitos contendo 30% de carga. Para o PP é observada uma faixa estreita de decomposição ocorrendo em uma única etapa. O máximo de degradação do PP ocorre próximo à temperatura de 470°C, apresentando maior estabilidade do que as fibras. Mesmo com a ausência de oxigênio, realizando o teste em atmosfera inerte, as cadeias do polímero foram transformadas em compostos voláteis, apresentando uma pequena quantidade de cinzas.

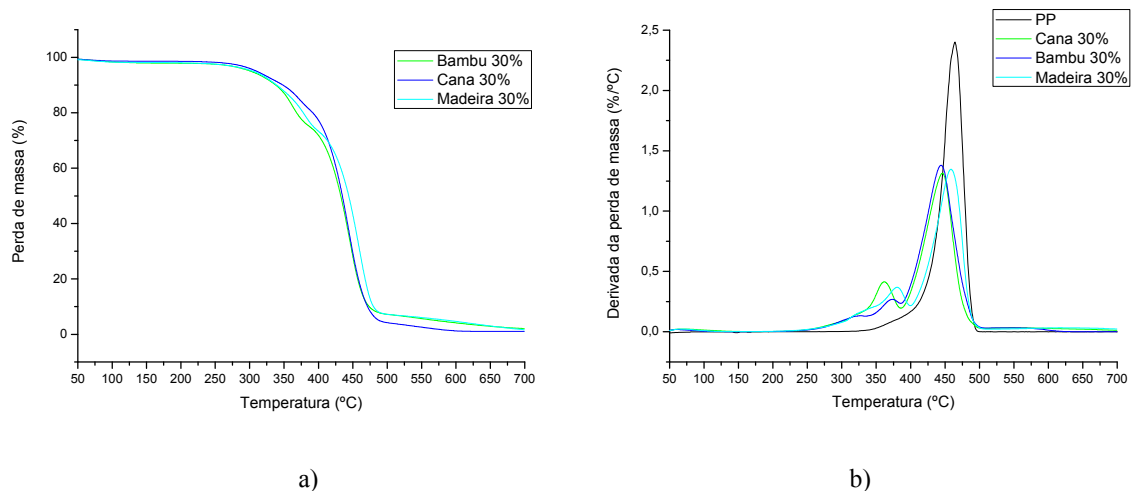


Figura 21. Propriedades termogravimétricas dos compósitos contendo 30% de carga em massa e PP: a) TG, b) DTG.

As análises termogravimétricas dos compósitos não mostraram picos de degradação abaixo de 100°C referentes à água, pois as amostras foram previamente submetidas a aquecimento sob pressão reduzida até obterem valores de peso constante. Os compósitos apresentaram pico de degradação em temperaturas mais baixas em relação ao PP devido à presença das cargas, que possuem uma estabilidade térmica menor que a matriz polimérica. Inicialmente são observadas as perdas de massa da hemicelulose e da celulose presentes nas cargas, sendo que a decomposição da lignina se sobrepõe à curva de decomposição da matriz de PP. A temperatura do pico da derivada de perda de massa do PP nos compósitos foi menor do que no polímero puro, sugerindo que a carga atua induz a decomposição da matriz polimérica. Na literatura sugere-se que a degradação térmica das matrizes nos compósitos é sensível à quantidade de carga adicionada, bem como aos diferentes tratamentos químicos aos quais são submetidas as cargas utilizadas [35]. Os compósitos preparados com farinha de madeira apresentaram a menor redução na temperatura de decomposição do polímero.

5.6 Propriedades calorimétricas

A Tabela 4 lista as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) juntamente com os graus de cristalinidade (X_c) para o PP processado e compósitos contendo 30% de carga.

Tabela 4. Propriedades térmicas determinadas por DSC.

Amostra	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
PP processado	168	114	46
PP + 30% bambu	165	116	49
PP + 30% cana	164	117	48
PP + 30% madeira	165	118	52

Observando os valores obtidos por análise de DSC na Tabela 4 podemos observar que houve uma pequena redução na T_m dos compósitos em relação ao PP processado, indicando uma pequena alteração na estrutura cristalina do PP. Com a adição de carga à matriz de PP a tendência na propriedade de cristalinidade (X_c) dos compósitos aumentou em relação ao PP. Em muitos trabalhos envolvendo matrizes termoplásticas semicristalinas e fibras naturais, é observado um aumento na T_c da matriz com aumento do teor de carga adicionado, o qual é atribuído ao efeito nucleante que as fibras ou partículas exercem sobre o polímero [25, 36]. A nucleação geralmente diminui o tamanho dos cristalitos e aumenta a temperatura de cristalização dos materiais [37]. Neste trabalho foi constatado um pequeno aumento na T_c e X_c dos materiais. O processo de cristalização a partir do estado fundido é composto por duas etapas: a cristalização e o crescimento dos cristais. Segundo a literatura o efeito nucleante de uma fase dispersa sobre a matriz polimérica pode resultar em uma diminuição do tempo de cristalização, devido ao maior número de núcleos formados que aceleram o processo [38]. Analisando os dados obtidos, todos os compósitos iniciaram o processo de cristalização em temperaturas superiores ao PP puro, ou seja, as cargas atuaram com um nucleante, sendo que a cristalização nos compósitos deve ter sido favorecida pelas cargas dispersas na matriz de PP. Aumentando a cristalinidade algumas propriedades do PP são modificadas: ocorre um aumento na densidade dos compósitos devido ao

maior número de moléculas dispostas em um determinado volume e aumenta a rigidez do mesmo devido ao maior empacotamento e organização das moléculas de PP.

5.7 Densidade

Uma das propriedades que tornam mais interessante o uso de compósitos de termoplásticos com derivados celulósicos é a baixa densidade relativa desses materiais, quando comparados aos compósitos tradicionais preparados com carbonato de cálcio, fibra de vidro ou outras cargas usuais. A combinação de poliolefinas com cargas naturais celulósicas, ambos materiais de baixo peso específico, produzem compósitos com baixa densidade e por isso altas propriedades específicas. No entanto, a densidade não segue a regra das misturas, no sentido de produzir compósitos com densidades intermediárias e proporcionais às densidades de seus componentes [39]. Pode-se esperar que, durante o processamento, a matriz polimérica penetre na estrutura celular das fibras celulósicas, preenchendo os espaços vazios com isso aumentando a densidade dos materiais. Entretanto, embora a literatura destaque a baixa densidade como uma qualidade importante dos compósitos lignocelulósicos, estudos sistemáticos de avaliação de densidade não são facilmente encontrados. O efeito da carga na densidade pode ser avaliado através da Figura 22, onde são apresentadas as densidades dos compósitos contendo 10% e 30% em massa de carga, sendo comparadas com a amostra de PP sem carga.

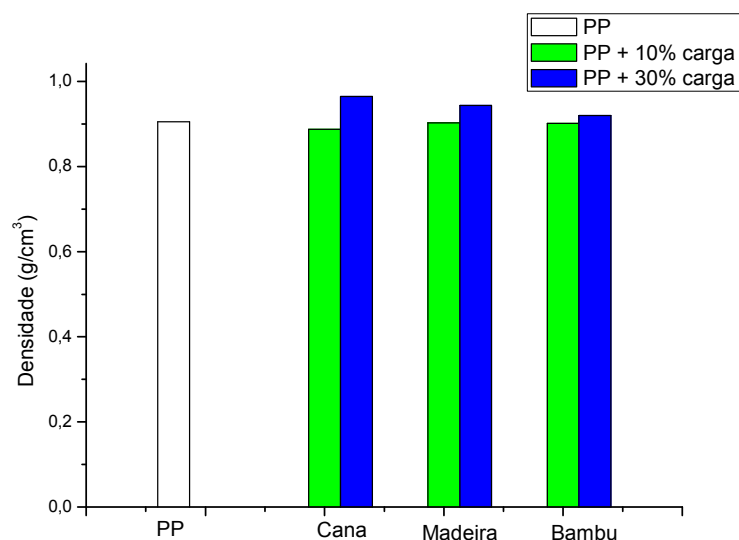


Figura 22. Densidade do PP e dos compósitos.

Neste trabalho foi constatado que o aumento do teor de carga nos compósitos ocasionou um aumento na densidade dos mesmos. Efeito contrário foi constatado para as amostras contendo agente compatibilizante PPAM: com aumento do teor de PPAM ocorreu uma pequena diminuição na densidade final dos compósitos, como pode ser observado na Figura 23.

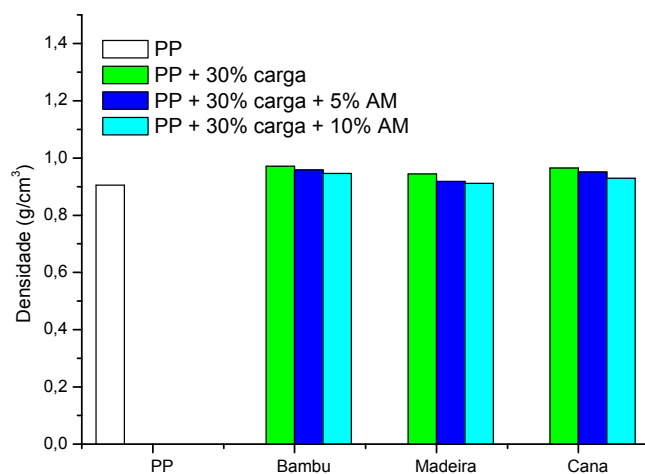


Figura 23. Efeito do agente de acoplamento na densidade dos compósitos.

5.8 Morfologia dos compósitos

A Figura 24 mostra as micrografias obtidas por MEV da superfície dos compósitos, após fratura frágil, evidenciando a presença de poros e saliências.

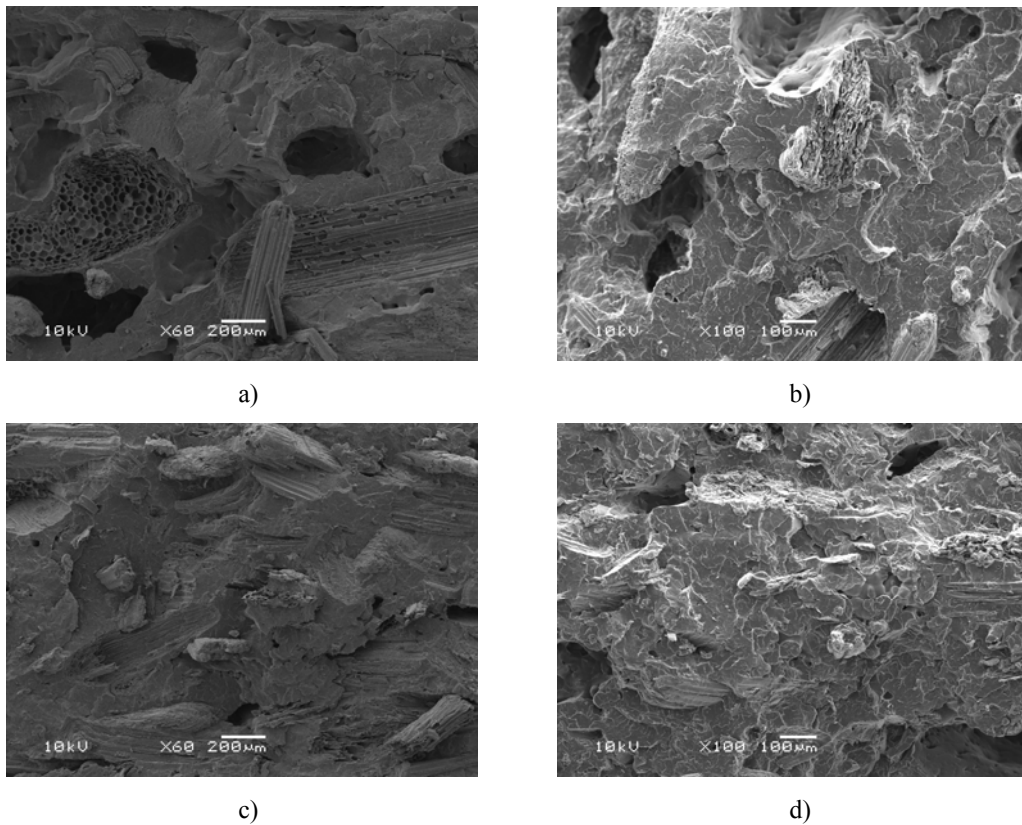


Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos materiais após fratura frágil: a) Bambu 30%, b) Bambu 30%AM5%, c) Madeira 30% e d) Madeira 30%AM5%

Os compósitos preparados sem adição de agente de acoplamento mostraram uma superfície menos homogênea e mais deformada, devido à fraca adesão interfacial formada nesses sistemas. As cargas de diferentes formas presentes nas superfícies de cada amostra analisada apresentaram espaços vazios ao redor, mostrando a baixa molhabilidade e adesão das fibras na matriz para esses sistemas. O descolamento das cargas da matriz também foram visualizados. Para os compósitos contendo agente de acoplamento, as superfícies mostraram-se visivelmente mais homogêneas.

Foi possível visualizar muitas fibras presas na matriz de PP, resultando da forte interação entre os sistemas. As superfícies dos compósitos contendo PPAM apresentaram uma maior homogeneidade do que a superfície dos compósitos contendo apenas as cargas dispersa na matriz polimérica, propriedades que já eram esperadas, devido à maior resistência que foi obtida para os compósitos contendo PPAM.

Podem ser vistos espaços vazios e cargas deslocadas da matriz de PP nos compósitos sem adição dos agentes de acoplamento, enquanto as superfícies contendo PPAM apresentaram muitas fibras aderidas e rompidas na matriz de PP, resultando em uma maior interação cargas/matriz para esses sistemas.

6. CONCLUSÕES

A partir desse estudo feito em compósito contendo materiais lignocelulósicos em matriz termoplásticas a utilização de bagaço de cana, bambu e farinha de madeira mostraram-se viável na preparação de compósitos com matriz de PP, permitindo o aproveitamento desses materiais de baixo custo, com forte apelo econômico e ambiental.

Os materiais foram processados em câmara de mistura e moldados por compressão, tendo sido obtidos corpos de prova homogêneos e de boa aparência.

Os compósitos apresentaram maior módulo que o PP, indicando um aumento de rigidez. Entretanto foi observada uma redução na tensão máxima suportada pelo material, proporcional ao teor de carga utilizado. Os valores de tensão máxima foram muito semelhantes entre os três tipos de cargas utilizadas.

A adição de PP modificado com anidrido maleico como agente de acoplamento aumentou as propriedades de módulo e tensão máxima. Os compósitos de bagaço de cana apresentaram os melhores resultados, provavelmente devido ao elevado teor de celulose presente nesse material, que propicia maior interação com o agente de acoplamento.

As análises termogravimétricas mostraram que os compósitos podem ser processados na temperatura usual de processamento do PP, pois não ocorre degradação das cargas nessa temperatura. As cargas diminuíram a resistência térmica do PP, sendo que a farinha de madeira apresentou o menor efeito.

Houve um aumento na cristalinidade do PP e na sua temperatura de cristalização com a adição das cargas.

A densidade dos compósitos apresentou um pequeno aumento com relação à matriz polimérica e essa densidade diminuiu com a adição do agente de acoplamento, o que é uma

vantagem importante em comparação com compósitos em que se utilizam cargas convencionais, tais como fibras de vidro e carbonato de cálcio.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A partir desse estudo feito em compósitos contendo fibras naturais em matriz termoplástica e agente de acoplamento modificado com anidrido maleico podem ser propostos diferentes alternativas para a sequência dos estudos:

- Utilização de outros agentes de acoplamento, como por exemplo organossilanos, muito citados na literatura.
- Modificação da superfície das fibras a partir de processos reativos.
- Utilização de outras cargas: sisal, casca de arroz, farinha de coco, focando em propriedades como estrutura, morfologia e composição química.
- Utilização de agentes expansores para obtenção de compósitos com menor densidade.
- Preparação dos compósitos em extrusora visando a avaliação das propriedades.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Callister WD, Jr. Materials science and engineering an introduction. , 5th ed. ed., 2002.
2. Wambua P, Ivens J, and Verpoest I. Composites Science and Technology 2003;63(9):1259-1264.
3. Sain M. PS. Green Fiber Thermoplastic Composites. Cambridge: Baillie C (Edt.), 2004.
4. Yang H-S, Wolcott MP, Kim H-S, Kim S, and Kim H-J. Polymer Testing 2006;25(5):668-676.
5. Bledzki AK and Gassan J. Progress in Polymer Science 1999;24(2):221-274.
6. Goh KL, Aspden RM, and Hukins DWL. Composites Science and Technology 2004;64(9):1091-1100.
7. Joseph PV, Mathew G, Joseph K, Groeninckx G, and Thomas S. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2003;34(3):275-290.
8. H. KG. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. New York: Marcel Dekker Inc., 2003.
9. Chanda M. RSK. Plastic Technology Handbook New York: Taylor Francis group, 2007.
10. Marti-Ferrer F, Vilaplana F, Ribes-Greus A, Benedito-Borras A, and Sanz-Box C. Journal of Applied Polymer Science 2006;99(4):1823-1831.
11. Kim HS, Yang HS, Kim HJ, and Park HJ. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2004;76(2):395-404.
12. E. M. Micromechanism based materials models for natural fiber composites. Lulea University of Technology, 2005.
13. Bledzki AK, Letman M, Viksne A, and Rence L. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2005;36(6):789-797.
14. Li X, Tabil LG, and Panigrahi S. Journal of Polymers and the Environment 2007;15(1):25-33.
15. S. CCAFCNPN. Polímeros: Ciênciae tecnologia 2003;13:154-165.
16. Shi D, Yang J, Yao Z, Wang Y, Huang H, Jing W, Yin J, and Costa G. Polymer 2001;42(13):5549-5557.
17. Moad G. Progress in Polymer Science 1999;24(1):81-142.

18. Nachtigall SMB, Neto RB, and Mauler RS. *Polymer Engineering and Science* 1999;39(4):630-637.
19. Doan T-T-L, Gao S-L, and Mäder E. *Composites Science and Technology* 2006;66(7-8):952-963.
20. Joshi SV, Drzal LT, Mohanty AK, and Arora S. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2004;35(3):371-376.
21. V. RD. *Extruding plastic A practical processing handbook*. New York: Chapman & Hall 1998.
22. Dányádi L, Janecska T, Szabó Z, Nagy G, Móczó J, and Pukánszky B. *Composites Science and Technology* 2007;67(13):2838-2846.
23. Hristov VN, Krumova M, Vasileva S, and Michler GH. *Journal of Applied Polymer Science* 2004;92(2):1286-1292.
24. Pracella M, Chionna D, Anguillesi I, Kulinski Z, and Piorkowska E. *Composites Science and Technology* 2006;66(13):2218-2230.
25. Ichazo MN, Albano C, González J, Perera R, and Candal MV. *Composite Structures*;54(2-3):207-214.
26. Jr. CSV. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Editora Artliber, 2004.
27. E. BM. *Introduction to Thermal/Analysis. Techniques and Applications*. London: Chapman and Hall, 1988.
28. Son J, Gardner DJ, O'Neill S, and Metaxas C. *Journal of Applied Polymer Science* 2003;89(6):1638-1644.
29. Sanadi A. R. C, D. F., Stark N. M., Clemons C. C. In *Proceedings of Fifth International Conference on wood Fiber-Plastics Composites*. vol. 67. Madison, WI: Forest products Society, 1999.
30. Piva A. M. SSH, Wiebeck H. *Physico-mechanical properties os rice husk powder filled polypropylene composites with coupling agent study*. Proc. of the 5^a Intern. Symposium on natural polymer and composites, 2004.
31. Rana AK, Mandal A, Mitra BC, Jacobson R, Rowell R, and Banerjee AN. *Journal of Applied Polymer Science* 1998;69(2):329-338.

32. Feng D, Caulfield DF, and Sanadi AR. Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of Kenaf-fiber/polypropylene composites. Soc Plastics Eng Inc, 2001. pp. 506-517.
33. Nunez AJ, Kenny JM, Reboredo MM, Aranguren MI, and Marcovich NE. Polymer Engineering and Science 2002;42(4):733-742.
34. Georgopoulos ST, Tarantili PA, Avgerinos E, Andreopoulos AG, and Koukios EG. Polymer Degradation and Stability 2005;90(2):303-312.
35. Mohanty S, Verma SK, and Nayak SK. Composites Science and Technology 2006;66(3-4):538-547.
36. Girones J, Mendez JA, Boufi S, Vilaseca F, and Mutje P. Journal of Applied Polymer Science 2007;103(6):3706-3717.
37. Nagasawa S, Fujimori A, Masuko T, and Iguchi M. Polymer 2005;46(14):5241-5250.
38. Xu T, Lei H, and Xie CS. Materials & Design 2003;24(3):227-230.
39. Wang W, Sain M, and Cooper PA. Polymer Degradation and Stability 2005;90(3):540-545.