



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Efeito da modificação do PP reciclado e do resíduo da fibra de piaçava nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos

Dennys Pessoa Pimenta Barbosa

Profa. Dra. Lucineide Balbino da Silva

Orientadora

JOÃO PESSOA
2019

Dennys Pessoa Pimenta Barbosa

Efeito da modificação do PP reciclado e do resíduo da fibra de piaçava nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à coordenação do Curso de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Profa. Dra. Lucineide Balbino da Silva
Orientadora
DEMAT-CT

JOÃO PESSOA
2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

B238e Barbosa, Dennys Pessoa Pimenta.

Efeito da modificação do PP reciclado e do resíduo da fibra de piaçava nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos / Dennys Pessoa Pimenta Barbosa. - João Pessoa, 2019.

37 f. : il.

Orientação: Lucineide Balbino da Silva.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Polipropileno Reciclado. 2. Fibras de Piaçava. 3. Propriedades. I. Silva, Lucineide Balbino da. II. Título.

UFPB/BC

Dennys Pessoa Pimenta Barbosa

**EFEITO DA MODIFICAÇÃO DO PP RECICLADO E DO
RESÍDUO DA FIBRA DE PIAÇAVA NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DOS
COMPÓSITOS**

Data de defesa: 20 /09 /19 .

Período: 2019.1

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:



Prof. Dr.ª. Lucineide Balbino da Silva

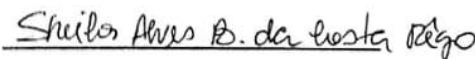
DEMAT/CT/UFPB

Orientadora



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

DEMAT/CT/UFPB



Prof. Dr.ª. Sheila Alves Bezerra da Costa Rego

DEMAT/CT/UFPB

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais e minha irmã, por serem meu porto seguro, por todo incentivo e lições durante da minha vida;

A minha Orientadora Dra. Lucineide Balbino da Silva, por ter dado todo suporte necessário para a realização deste trabalho; Ao professor Dr. Ramon Alves Torquato e a professora Dra. Sheila Alves Bezerra da Costa Rêgo pela participação na avaliação deste trabalho, assim como, por terem desenvolvido seu papel como professores com excelência e pela sua contribuição durante a graduação;

Aos meus amigos em geral, por terem me ouvido quando necessário, por terem me incentivado a continuar quando a situação parecia irremediável, vocês sem dúvida são grandes responsáveis por eu estar onde estou.

RESUMO

Os materiais compósitos que possuem fibras vegetais vem sendo estudados e empregados na indústria por combinações de propriedades que não podem ser alcançadas por materiais convencionais. Dentre as fibras, o resíduo da fibra de piaçava é um material renovável e quando utilizado como reforço no Polipropileno (PP) pode resultar em compósitos de baixo custo e boas propriedades mecânicas. Este trabalho tem como objetivo a utilização desse resíduo lavado com solução de sabão ou tratado com hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 5 e 15% em massa, enquanto o PP foi modificado com adição de 2% de polietileno modificado com anidrido maleíco (PEMA) como agente compatibilizante. Os compósitos foram preparados utilizando uma extrusora dupla rosca e moldados por injeção. Em seguida, esses materiais foram caracterizados em relação as suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas. Os compósitos PPreC/15% de fibras tratadas se destacaram entre as demais composições possuindo uma boa adesão, uma redução de 6% no índice de fluidez e um aumento de 22% no módulo de elasticidade quando comparado ao PPreC.

Palavras chaves: Compósitos, Polipropileno, Fibras de piaçava, Propriedades.

ABSTRACT

Composite materials that have vegetable fibers have been studied and employed in industry for combinations of properties that cannot be achieved by conventional materials. Among the fibers, piassava fiber residue is a renewable material and when used as reinforcement in polypropylene (PP) can result in low cost composites and good mechanical properties. The objective of this work is to use this residue washed with soap solution or treated with sodium hydroxide (NaOH) at concentrations of 5 and 15% by mass, while PP was modified with the addition of 2% maleic anhydride modified polyethylene (PEMA) as a compatibilizing agent. The composites were prepared using a twin screw extruder and injection molded. Then these materials were characterized in relation to their thermal, mechanical and morphological properties. The composites PPreC / 15% of treated fibers were highlighted among the other compositions due its good adhesion. Furthermore, this composite showed a 6% reduction in melt index and a 22% increase in elastic modulus when compared to PPreC.

Keywords: Composite, Polypropylene, Piassava fibers, Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curvas Tensão x Deformação para o PPre e para os compósitos PPre fibra de piaçava tratada alcalinamente.....	24
Figura 2. Curvas de TG para o PPre e compósitos.....	26
Figura 3. Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento do PPre e Compósitos com fibras lavadas e tratadas.....	28
Figura 4. Micrografia de MEV do polipropileno reciclado (PPrec)	30
Figura 5. Micrografia de MEV da superfície fraturada dos compósitos com 5% fibra lavada.....	31
Figura 6. Micrografia de MEV da superfície fraturada dos compósitos com 15% fibra lavada	32
Figura 7. Micrografia de MEV da superfície fraturada dos compósitos com 15% fibra tratada.....	32
Figura 8. Micrografia de MEV da superfície fraturada dos compósitos com 15% fibras tratadas.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela1. Valores das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração.....	24
Tabela 2. Valores da medida do índice de fluidez do PPre e dos compósitos com fibra lavadas e tratadas alcalinamente.....	26
Tabela 3. Dados de perda de massa do PP reciclado e dos seus compósitos.....	27
Tabela 4. Dados de DSC do PPre e compósitos com de fibras lavadas e tratadas.....	29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 OBJETIVOS.....	14
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	14
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	15
2.2 POLIPROPILENO	16
2.3 AGENTE COMPATIBILIZANTE.....	17
2.4 FIBRA DE PIAÇAVA.....	18
2.5 TRATAMENTO ALCALINO EM FIBRAS VEGETAIS	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 MATERIAIS	19
3.2 MÉTODOS	20
3.2.1 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS DE PIAÇAVA.....	20
3.2.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE COMPÓSITOS.....	21
3.2.3 INCORPORAÇÃO DAS FIBRAS E ANIDRIDO MALEÍCO NA EXTRUSORA..	21
3.2.4 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA NA EXTRUSORA E INJETORA.....	21
3.3 CARACTERIZAÇÕES.....	21
3.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	21
3.3.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	22
3.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA (TGA).....	22
3.3.4 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	22
3.3.5 ENSAIO DE TRAÇÃO.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
4.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	23
4.1.1 ENSAIO DE TRAÇÃO.....	23
4.2 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS.....	25
4.2.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	25
4.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA (TGA).....	26
4.2.3 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	28
4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	30
4.3.1 POLIPROPILENO RECICLADO (PPrec).....	30

4.3.2 COMPÓSITOS DE PPREC/FIBRAS LAVADAS.....	30
4.3.3 COMPÓSITOS DE PPREC/FIBRAS TRATADAS COM (NaOH).....	32
5. CONCLUSÃO.....	34
6. REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos e através de práticas não sustentáveis, ocorreu um acúmulo de materiais poliméricos em locais como aterros sanitários, esses materiais tem causado problemas ambientais, estimulando assim, pesquisas de como solucionar o problema.

Uma excelente alternativa para minimizar esse problema é a reciclagem destes materiais, reprocessando-os e transformando-os assim em novos produtos. A reciclagem de plásticos gera, entretanto, uma natural perda de suas propriedades, que já haviam começado a se deteriorar na sua fabricação e ao longo de sua utilização até seu descarte. A adição das cargas em quantidades apropriadas promove a melhora das propriedades mecânicas do polímero, expandindo suas possíveis aplicações. Esse material formado é conhecido como material compósito [1,2].

Compósitos poliméricos são materiais extensamente estudados e têm grande diversidade de aplicações, como por exemplo embalagens flexíveis, cadeiras, autopeças, eletrodomésticos, entre outros. Nas últimas décadas, a busca de novos materiais que atendam às tendências mundiais, que visem à viabilidade econômica e ao mesmo tempo, a preocupação com o meio ambiente, leva à alternativa de se fazer uso dos recursos naturais renováveis [1,3].

Dentre os materiais comumente descartados está o Polipropileno que é um termoplástico de aplicação geral muito usado industrialmente devido ao seu baixo custo, disponibilidade e pelas suas propriedades físicas.

O uso de fibras vegetais traz como vantagens primárias a introdução de propriedades diferenciadas ao material final, além de baixo custo do processo e dos efeitos sócio-econômicos [4]. A palmeira (*Attalea funifera Martius*), conhecida por piaçava ou piaçaba, é espécie nativa e endêmica do sul do Estado da Bahia. O nome piaçava é de origem tupi, traduzido como “planta fibrosa”. A partir dela são obtidas fibras longas, resistentes, rígidas, lisas, de textura impermeável e de alta flexibilidade. Sua importância econômica está na extração das suas fibras industriais, destacando-se a fabricação de vassouras, enchimento nos assentos de carros, cordoaria e escovões. O resíduo obtido de sua limpeza, o qual é conhecido como bagaço, fita ou borra, serve para cobertura de casas nos meios rural e urbana [5].

A incorporação de fibras vegetais em termoplásticos vem sendo estudada devido a fatores tais como: aumento do módulo de elasticidade e resistência mecânica, além de reduzir o peso do produto. As fibras naturais celulósicas são hidrofílicas e geralmente incompatíveis com matrizes poliméricas hidrofóbicas; isso requer um tratamento das fibras ou a utilização de agentes compatibilizantes, que promovam ligações químicas entre a matriz e a carga de reforço, ou que alterem a tensão superficial da carga de reforço, para permitir um molhamento eficiente da matriz pela fibra, melhorando a adesão entre a carga de reforço e a matriz [6,7].

A utilização de fibras naturais carrega consigo problemas referentes aos grupamentos hidrofílicos presentes em sua estrutura química. Esses grupos conferem às fibras naturais uma característica polar, enquanto os polímeros olefínicos são apolares. As misturas poliméricas com cargas hidrofílicas podem resultar em interações interfaciais muito fracas, resultando em produtos finais com propriedades mecânicas inferiores às dos polímeros puros [8]. Para se obter um compósito uniforme com uma boa adesão e com boas propriedades mecânicas [8]. Têm feito um tratamento alcalino, principalmente com hidróxido de sódio (NaOH) nas fibras vegetais com o intuito de aumentar a interação entre os componentes.

Os materiais compósitos de PP reciclado e fibra de piaçava, obtidos utilizando uma extrusora de rosca dupla e a moldados por injeção, por meio de suas caracterizações deve-se determinar se pela morfológica o uso do anidrido maleico como agente compatibilizante gerou uma boa adesão das fibras à matriz e através das propriedades térmicas e mecânicas se o compósito formado apresenta ganho dessas propriedades e pode ser considerado como uma alternativa para a reciclagem do polipropileno e aproveitamento do resíduo da fibra de piaçava.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

A preparação e caracterização de compósitos de Polipropileno reciclado com fibras de Piaçava, após a lavagem e tratamento alcalino das fibras.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação das misturas do PP reciclado com 5 e 15% das fibras de Piaçava;
- Promover a incorporação do anidrido maleíco com as formulações de fibras;
- Caracterizar o PP reciclado e os compósitos por Análise de índice de fluidez (MFI);
- Caracterização térmica por Termogravimetria (TG);
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Ensaio Mecânicos de tração.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos podem ser definidos como misturas heterogêneas, não solúveis e vistos em escalas macroscópicas de dois ou mais componentes ligados entre si, formado por um componente estrutural, ou reforço, e outro componente matricial, ou matriz. Muitos materiais possuem dois ou mais constituintes, entretanto, somente são considerados compósitos aqueles cuja unidade estrutural é formada em um nível macroscópico [9].

A adição de cargas aumenta a viscosidade do material, dificultando o processamento, geralmente diminui a resistência ao impacto e muitas vezes contribui para a maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga. Em contrapartida, a presença de cargas aumenta a estabilidade dimensional e diminui a contração no resfriamento ou na cura [10]. O objetivo é atender às aplicações tecnológicas através da combinação incomum de propriedades que não podem ser atingidas pela atuação de seus constituintes sozinhos [9].

As propriedades físicas e mecânicas dos compósitos lignocelulósicos dependem de diversos fatores, tais como, o tipo de matriz polimérica e suas características, o tipo, teor e propriedades do reforço e a adesão/interação entre a carga e a matriz [11]. As propriedades mecânicas do compósito também dependem de uma boa dispersão da carga, minimização de espaços vazios e uma adesão adequada entre a carga e a matriz. Uma fraca adesão interfacial resulta em um compósito com propriedades mecânicas inferiores. Para que haja uma adesão adequada, é feita a modificação da superfície da carga ou utiliza-se um compatibilizante [12].

Os polímeros que são utilizados como matrizes de compósitos com fibras naturais devem ser processados em temperaturas abaixo da temperatura de degradação da fibra lignocelulósica, que se encontra em torno de 200°C. O polipropileno está entre esses polímeros, sendo processado em temperaturas entre 180°C e 240°C [13].

A principal dificuldade com o uso de fibras lignocelulósicas em matrizes termoplásticas é a sua tendência de se entrelaçar e formar aglomerados durante o processamento devido à interação entre elas. Isso tende a impedir uma melhor dispersão

da fibra dentro da matriz, resultando numa fraca adesão interfacial entre a matriz hidrofóbica e a carga hidrofílica [11].

2.2 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico produzido através da polimerização do propileno. A forma comercial de PP mais amplamente utilizada é produzida através de catalisadores que geram cadeias poliméricas cristalizáveis. Isso dá origem a um produto sólido semicristalino com boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas [14].

Desde o seu desenvolvimento, em 1954, sua produção e seu uso experimentam um desenvolvimento espetacular. Isso porque o PP é um produto com qualidade de “plásticos de engenharia” que é vendido a preço dos materiais *commodities* [2].

O polipropileno é um dos polímeros mais largamente usados no mundo e em 2005, representava aproximadamente 23% de todos os termoplásticos produzidos no Brasil. Essa ampla utilização é devida à grande disponibilidade e baixo custo de seu monômero, baixo custo de fabricação e atrativas propriedades. Estas podem ser modificadas para se adequarem a uma extensa variedade de aplicações. O polipropileno pode ser processado por quase todas as técnicas comerciais de fabricação de materiais plásticos, sendo classificado como um termoplástico de aplicação geral [2].

A taxa de cristalização atingida pelo PP fica entre 30 e 65%, sendo dependente de fatores como: cinética de cristalização, massa molar e distribuição de massa molar, o fato de o polímero ser homopolímero ou copolímero, a presença de aditivos, o grau de orientação molecular e o efeito da cristalização induzida pelo cisalhamento. A técnica de difração de raios X permite a diferenciação dos tipos de taticidade [2].

As propriedades de polímeros semi-cristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. Os fatores que mais influenciam na cristalinidade do polímero são determinados durante a síntese. Assim, a massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e a morfologia do PP são ditados durante a síntese, embora mudanças de propriedades relativas às mudanças na cristalização do material podem ser atribuídas ao fenômeno da pós-cristalização [12].

O PP possui propriedades físicas, mecânicas e térmicas excelentes e desejáveis quando usado em aplicações à temperatura ambiente. É um polímero relativamente rígido

e possui alto ponto de fusão, baixa densidade, resistência ao impacto relativamente boa, excepcional resistência à ruptura por flexão, alta resistência química e a solventes, excelentes propriedades elétricas, boa estabilidade térmica e baixo custo [14].

2.3 AGENTE COMPATIBILIZANTE

Um dos pontos que devemos ressaltar na produção de compósitos poliméricos com cargas minerais inorgânicas é a adesão entre as fases, que influenciará nas suas propriedades mecânicas. Como o compósito é um material multifásico, ele mostra além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial. Por isso é necessário que exista uma boa afinidade entre os materiais que serão unidos, para que possam resistir em conjunto aos esforços físicos do meio. Dessa forma, é muito importante conhecer as propriedades químicas e físicas dos diferentes materiais que serão unidos, tendo em vista que a natureza das interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa. Como geralmente as cargas (fase dispersa) apresentam natureza hidrofílica e polar, enquanto que polímero poliolefínicos (matriz) têm natureza hidrofóbica e apolar, a interação pode ser melhorada através da modificação química da superfície de um dos componentes, ou através do uso de agentes de acoplamento [10].

O agente de acoplamento promove a união química entre as fases ou altera a energia superficial da carga, a fim de permitir um molhamento eficiente. Dessa forma reduzirá as tensões interfaciais e melhorará a adesão entre as fases, interferindo nas propriedades e aplicações do compósito. O uso desses agentes em compósitos de matrizes inertes, como o polipropileno, e sua relação custo/desempenho mecânico, contribuiu para sua competitividade perante aos termoplásticos de engenharia [15]. Do ponto de vista mecânico, os agentes de acoplamento em compósitos particulados atuam no sentido de evitar o processo de desacoplamento da matriz polimérica, que ocorre por incompatibilidade química, comprometendo o reforço do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface da matriz para o reforço [16].

Os tipos mais comuns de agentes compatibilizantes utilizados para compósitos termoplásticos junto a cargas minerais, celulósicas e híbridas são o anidrido maleíco e os silanos. O anidrido maleíco proporciona um melhor acoplamento polímero/carga por meio da modificação superficial da matriz polimérica através de graftizações desta com

materiais que contenham grupos polares reativos, por exemplo as fibras vegetais têm os grupos hidroxilas (OH) [10].

O polipropileno, por apresentar uma estrutura inerte e baixo teor de radical livre, ao se grafitar com anidrido maleico, envolve também reações secundárias indesejáveis, como cisão-beta, transferência de cadeia e acoplamentos. A incorporação do anidrido maleico, normalmente, é inversamente proporcional a massa molar do polímero resultante [10].

2.4 FIBRAS DE PIAÇAVA

A palmeira *Attalea funifera Martius*, conhecida por piaçava ou piaçaba, é espécie nativa e endêmica do sul do Estado da Bahia. A fibra da piaçava da Bahia é resistente, rígida, lisa, de textura impermeável, variando na cor de marrom claro a marrom vermelho escuro. Além disso, conservam sua elasticidade quando umidecidas. O aspecto que se destaca na fibra de piaçava da espécie *Attalea funifera Martius*, é a sua rigidez. Comparativamente com as outras fibras lignocelulósicas, a fibra de piaçava é relativamente mais dura e não se deforma com facilidade quando solicitada mecanicamente [17].

Ao realizar investigação sobre as propriedades das fibras de piaçava observou-se na composição química um alto teor de lignina, comparável ao teor encontrado na fibra de coco. A análise cristalográfica revelou que a celulose I é o principal constituinte cristalino, conferindo à fibra boas propriedades térmicas e mecânicas. Essas características fazem da fibra de piaçava um material promissor para a utilização como reforço em compósitos poliméricos [18].

2.5 TRATAMENTO ALACALINO EM FIBRAS VEGETAIS

O tratamento alcalino mais utilizado é com solução de hidróxido de sódio (NaOH), que tem se destacado por ser um dos métodos mais baratos e favoráveis ao meio ambiente, por gerar um efluente neutro que pode ser descartado diretamente na rede de esgoto [19].

O seu objetivo, além de remover da superfície da fibra as graxas e ceras, oriundas do processamento e manuseio, é promover a remoção parcial da hemicelulose e da

lignina, também presentes na superfície da fibra. A hemicelulose é solúvel em baixas concentrações de alcali, enquanto que a lignina sofre hidrólise básica resultando em fenol, siringol e guaiacol [20].

A remoção parcial da hemicelulose e lignina resulta em um aumento da fração relativa de celulose, que é a principal responsável pela resistência mecânica da fibra. Este processo é dependente da concentração da solução alcalina, tempo e temperatura do tratamento [21].

Após o tratamento alcalino, as fibras adquirem uma maior tensão superficial e menor diâmetro, devido remoção parcial de algumas das fases presentes na superfície das fibras. Isto resulta em uma maior razão de aspecto e superfície de contato com a matriz, aumentando, assim, a adesão interfacial. Como consequência, ocorre uma maior molhabilidade entre os componentes do material compósito [21].

A absorção de água das fibras naturais está associada a presença de grupos hidroxila nas fases amorfas da fibra, lignina e hemicelulose. Durante o tratamento alcalino, os grupos alcali (NaOH) reagem com esses grupos hidroxila (OH) produzindo moléculas de água (H₂O), que são totalmente removidas da estrutura das fibras pela posterior lavagem. Os grupamentos alcali remanescentes reagem com a estrutura da fibra. Dessa forma ocorre a redução da molhabilidade da fibra aumentando a sua hidrofobicidade [22].

Com a remoção da hemicelulose e da lignina, as microfibrilas se desprendem uma das outras. Com isso há um aumento da área superficial, que resulta em uma melhor adesão com a matriz polimérica [22].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foi utilizado o Polipropileno PP reciclado (PPrec) doado gentilmente pela Plastex Indústria e Comércio LTDA, na cidade João Pessoa-PB. As fibras de piaçava da espécie *attalea funifera martius* foram doadas pela empresa Bruxaxá, na forma de sobras de produção de vassouras no estado do Pernambuco, sendo utilizada como reforço para a matriz de PP. O Hidróxido de Sódio (NaOH) foi industrializado pela Synth, utilizado para

o tratamento alcalino da fibra. O polietileno modificado com anidrido maleíco (PEMA) foi industrializado pela Parabor LTDA, utilizado como agente compatibilizante.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS DE PIAÇAVA

As fibras *in natura* inicialmente forma cortadas em tamanhos variados de 1 a 7 cm de comprimento. Para posteriormente serem submetidas ao processo de lavagem sob agitação magnética, onde foram imersas em solução de detergente neutro, na concentração de 2% de volume durante 24 horas. Após o tempo determinado, a solução, a solução é descartada e as fibras foram filtradas em papel filtro usando funil de buchner e lavadas com água destilada. Posteriormente, foram submetidas a secagem, usando estufa com circulação de ar à temperatura de 70°C durante 2 horas e armazenadas em dessecador.

Após a etapa de secagem as fibras foram moídas em moinho de facas modelo Willys, usando peneiras de taanhos diferentes 10, 16 e 20 *mesh*. Posteriormente foram submetidas a moagem durante 2 horas em moinho de bolas marca CHIAROTTI, modelo 16-300 com jogo de esferas de porcelana diâmetros 6, 10 e 16 milímetros, para minimizar as perdas do material durante moagem.

As fibras, após moagem, foram peneiradas em um agitador de peneiras marca BERTEL, a taxa de 5 Hz durante 15 minutos. Em seguida separadas, pesadas e armazenadas em dessecadores.

A próxima etapa foi a realização do tratamento alcalino com NaOH, onde foi preparada uma solução com concentração de 2% em massa de NaOH. As fibras lavadas com tamanho inferiores a 60 *mesh* foram tratadas sob agitação durante o tempo de 225 minutos na proporção 1,5 gramas de fibra para 7 mililitros de solução alcalina. Após o tratamento, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada para a retirada do excesso de NaOH e secas ao ar livre.

Após a obtenção da fibra tratada alcalinamente, foi realizada a mistura dos compósitos de PPreç/fibra tratada por meio de extrusora dupla rosca no Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia (**Cimatec**) do SENAI de Salvador-Bahia. Após a mistura dos compósitos, foi realizada a moldagem dos corpos de prova satisfatórios para a realização das caracterizações mecânicas.

3.2.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DO COMPÓSITO

Foram preparadas cinco diferentes composições, como sendo uma composta de PP reciclado e quatro de compósitos de PP reciclado como matriz e fibras de piaçava nas composições de 5 e 15% como reforço. Por sua vez, dois compósitos foram feitos com fibras lavadas com água destilada e dois foram feitos com fibras que passaram pelo tratamento alcalino com o Hidróxido de sódio.

3.2.3 INCORPORAÇÃO DAS FIBRAS E DO PEMA AO PP NA EXTRUSORA

Após a obtenção das fibras lavadas e tratadas, os compósitos de PP reciclado e fibras lavadas e tratadas foram misturados com adição de 2% de PEMA, utilizado como agente compatibilizante, por meio de extrusora dupla rosca no Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia (*Cimatec*) do SENAI de Salvador-Bahia.

3.2.4 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA NA INJETORA

Após a extrusão, os compósitos e o PP reciclado foram submetidos à moldagem por injeção no Laboratório de Materiais Poliméricos (UFPB) para a obtenção dos corpos de provas para a realização das posteriores caracterizações. Antes de serem injetados, os compósitos e o PP reciclado foram previamente secos em uma estufa por 180 minutos a 60°C.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de caracterização morfológica das fibras: tratadas alcalinamente e lavadas com solução de sabão, como também a superfície de fratura dos compósitos, fraturados em nitrogênio líquido. As amostras foram metalizadas com ouro e analisadas no equipamento modelo Leo 1430 Zeiss, por meio do sinal gerado pelos elétrons secundários.

3.3.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ

O índice de fluidez foi obtido de acordo com a norma ASTM D 1238. Os parâmetros utilizados para o MFI foram: Temperatura de 190 °C e carga de 2,16 kg, utilizando 1 amostra para cada composição. Previamente, todas as amostras foram secas por 8h a uma temperatura de 80°C em estufa com circulação de ar. O plastômetro utilizado foi Melt Flow MODULAS LINE da CEAST. O índice de fluidez foi determinado usando a Equação 1.

$$\text{MFI} = m/t \text{ [g/10 min]} \quad (\text{Eq.1}).$$

Onde:

m = massa (g)

t = tempo (min)

3.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA (DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual é feito o monitoramento da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, em um ambiente de atmosfera controlada com objetivo de avaliar o comportamento e estabilidade térmica dos compósitos. Foi utilizado um analisador termogravimétrico da marca SHIMADZU, modelo DTG 60H, com taxa de aquecimento de 10° C/min e faixa de temperatura de 25 a 700°C e amostras com massa aproximada de 6,00 mg.

3.3.4 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Para a análise exploratória diferencial (DSC) foram utilizados em média 5mg de amostras com composições de PPre e compósitos de PPre com fibras lavadas e tratadas com NaOH. O ensaio foi realizado em atmosfera de Nitrogênio com vazão de 50 mL/min a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram submetidas a um primeiro aquecimento com temperatura até 200°C, durante 3 minutos permaneceu nessa

temperatura, com objetivo de apagar a história térmica do material, em seguida foram resfriadas até 25°C e aquecidas novamente até 200°C a uma taxa de 10°C/min.

Com os dados obtidos no ensaio na segunda varredura de aquecimento foi possível realizar os cálculos do grau de cristalinidade do material através da equação (2), mostrada abaixo. Para o PP o valor de $\Delta H_{m100\%}$ utilizado foi de 290 J.g⁻¹[23]. Para o PEAD o valor de $\Delta H_{m100\%}$ utilizado foi de 291 J.g⁻¹ [24].

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{(1 - W_f) \cdot \Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

X_c = Grau de cristalinidade (%)

ΔH_m = Entalpia de fusão da amostra (J/g)

$\Delta H_{100\%}$ = Entalpia teórica de fusão do polímero 100% cristalino (J/g)

W_f = fração em massa da fibra na mistura.

3.3.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

Onde os corpos de prova tipo gravata com comprimento útil de prova de 80 mm, largura de 10 mm e espessura de 4 mm, foram submetidos a uma carga de 10 KN e velocidade de 50 mm/min⁻¹.

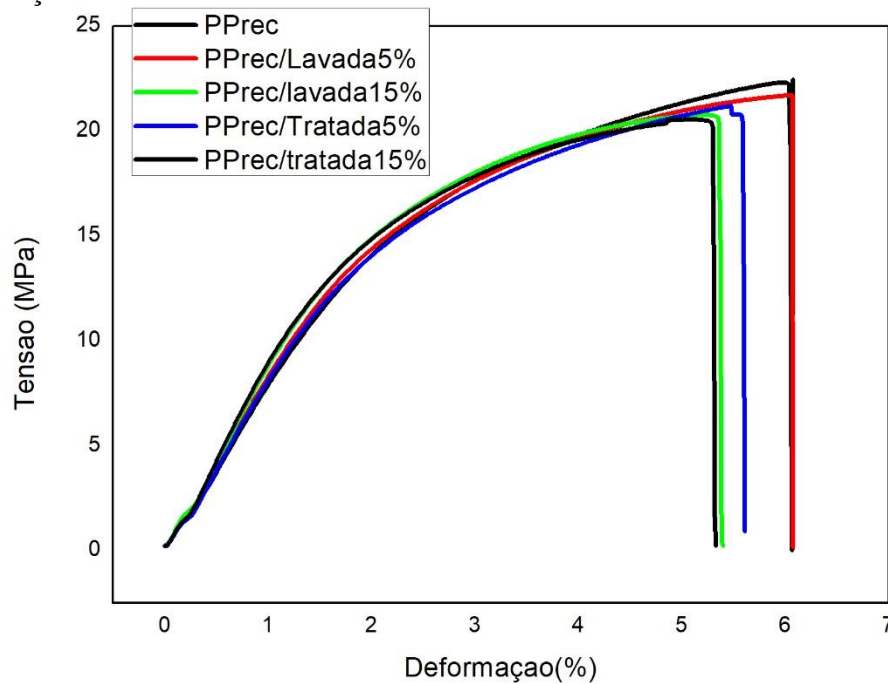
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.1.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

A Figura 8 mostra as curvas do ensaio de tração para o PPre e para o PPre e os compósitos de PPre com fibras lavadas e tratadas.

Figura 1- Curvas Tensão x Deformação para o PPrec e para os compósitos PPrec com fibra de piaçava tratada alcalinamente.



O comportamento da curva do PPrec e seus compósitos apresentam duas regiões típicas dos materiais termoplásticos: deformação elástica e deformação plástica. Após a deformação elástica as amostras de PPrec e dos compósitos deformam plasticamente até a ruptura, a presença das fibras fazem com que ocorra uma redução de deformação elástica de cerca de 1,5% quando comparados ao PPrec.

A partir das curvas mostradas na Figura 1 foi possível obter o módulo de elasticidade, limite de escoamento, tensão na ruptura e deformação na ruptura. Os valores médios das propriedades mecânicas extraídas dos ensaios de tração estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Valores das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração.

Amostras	Limite escoamento (Mpa)	Deformação de ruptura (%)	Tensão de ruptura (Mpa)	Modulo de elasticidade (Gpa)
PPrec	12,0 ± 0,5	5,0 ± 0,2	22,1 ± 0,44	0,67 ± 0,02

PPrec / Lavada 5%	13,1 ± 1,1	5,0 ± 0,27	21,3 ± 0,55	0,72 ± 0,04
PPrec / Lavada 15%	13,2 ± 0,4	5,0 ± 0,51	20,6 ± 0,75	0,79 ± 0,02
PPrec / Tratada 5%	13,5 ± 1,1	5,0 ± 0,22	20,9 ± 0,25	0,72 ± 0,03
PPrec / Tratada 15%	13,9 ± 0,57	4,0 ± 0,37	19,9 ± 0,60	0,83 ± 0,03

A partir da Tabela 1, pode-se notar um aumento entre 1 e 1,5% nos valores de limite de escoamento, o que indica uma melhor transferência de esforços da matriz para o reforço, corroborando com a hipótese levantada na análise morfológica de que tinha ocorrido adesão interfacial entre o PPrece e a fibra. Também é possível observar que ocorreu uma diminuição da tensão e deformação na ruptura dos compósitos, com o aumento da porcentagem de fibra. Essa menor deformação na ruptura indica que o material está mais rígido e isso é explicado pelo aumento do módulo de elasticidade do material que também foi observado a partir da tabela 1. Os compósitos com maior adição de fibras lavada e tratada foram aqueles que apresentaram respectivamente um aumento de 17 a 22% no módulo de elasticidade em relação ao PPrece.

4.2 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS

4.2.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ

A análise da fluidez foi realizada tanto para o PPrece e para os compósitos de PPrece com adição de 5 e 15% de fibras lavadas e tratadas com adição de agente compatibilizante.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para o índice de fluidez. Para o PPrece inicial o valor obtido foi de aproximadamente 5,53 g/10min, demonstrando um aumento no valor padrão apresentado para o PP puro que foi em torno de 3,15g/10min de acordo com [23].

Esse aumento pode ser explicado pelo fato de ser um polímero reciclado e por ter passado por ciclos de extrusão e injeção.

Ao comparar os valores obtidos para o PPrece com os compósitos que possuem 5% fibra adicionados, percebe-se que os resultados obtidos foram próximos. Enquanto que os compósitos que apresentam 15% de fibras adicionadas sofreram uma pequena redução. Os valores dos compósitos que possuem 5% de fibras tratadas foram os únicos que apresentaram um pequeno aumento comparado aos valores obtidos para o PPrece.

Tabela 2- Valores da medida do índice de fluidez do PPrece e dos compósitos com fibra lavadas e tratadas alcalinamente.

Amostra	MFI (g/10min)
PPrece	5,53 ± 0,16
PPrece / Lavada 5%	5,45 ± 0,23
PPrece / Lavada 15%	4,82 ± 0,15
PPrece / Tratada 5%	5,57 ± 0,30
PPrece / Tratada 15%	5,15 ± 0,19

4.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA (TGA)

Figura 2- Curvas de TG para o PPrece e compósitos.

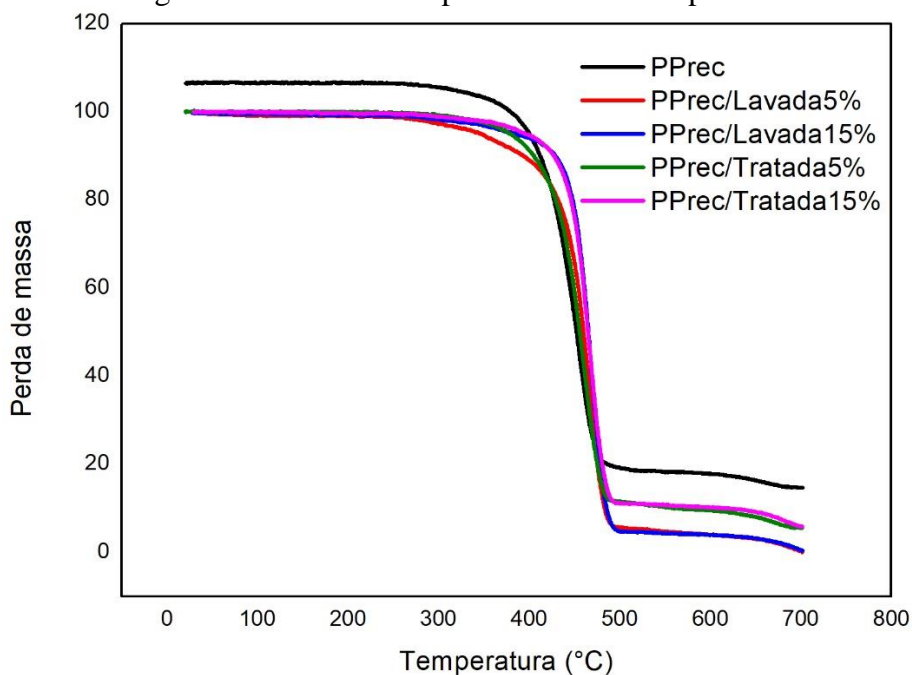


Tabela 3- Dados de perda de massa do PP reciclado e dos seus compósitos.

Amostras	T₀ (°C)	T final (°C)	T_{máx} degradação (°C)	Perda de Massa de 5% (°C)	Perda de Massa de 50% (°C)	Teor de resíduo (%)
PPrec	419,5	467,2	452,9	398,8	451,4	14,6
PPrec / Lavada 5%	419,5	496,3	466,9	346,6	458,1	5,49
PPrec / Lavada 15%	436,3	485,3	466,9	378,5	464,9	6,11
PPrec / Tratada 5%	435,2	476,8	462,2	373,6	455,6	1,46
PPrec / Tratada 15%	444,6	483,3	466,9	383,1	462,7	2,91

Na Figura 2 observa-se o comportamento apresentado pelo PPrece pelos compósitos em relação a temperatura, é possível obter a perda de massa e a temperatura que ela ocorre. A partir dos dados da tabela 3, pode-se notar que o PPrece apresentou as menores temperaturas de degradação inicial e de degradação máxima nos valores respectivamente de 419,5°C e 452,9°C enquanto o compósito com 15% de fibras tratadas obteve a maior temperatura de degradação inicial de 444,6°C. Dentre os compósitos apenas aqueles que possuíam 5% de fibras tratadas em sua composição apresentou uma temperatura máxima de degradação diferente das no valor de 462,2°C enquanto os demais apresentaram o valor de 466,9°C

Os compósitos com 5% de fibras tratadas e 5% de fibras lavadas apresentaram uma menor temperatura para 5% de perda de massa, em cerca de 5% e 10%, respectivamente, em relação ao PPrece. Isso pode ser explicado levando em conta a presença de uma carga inorgânica na composição do PPrece, enquanto nestes compósitos,

além das carga inorgânicas do PPreC também apresentam as fibras de piaçava em sua constituição. É possível notar que os compósitos obtiveram uma maior temperatura de perda de 50% de massa, cerca de 2 a 5% maiores. Então de acordo com os dados obtidos é possível dizer que carga inorgânica oferece uma maior estabilidade para pequenas perdas de massa, enquanto que as presenças das fibras lavadas e tratadas oferecem uma maior estabilidade para maiores temperaturas onde há uma maior perda de massa.

Os compósitos com 5 e 15% fibras tratadas apresentam uma menor quantidade de resíduo que foram 1,46 e 2,91%, respectivamente, em relação ao teor de PPreC. Esse resultado pode ser explicado devido ao fato da fibra de piaçava tratada com NaOH ter a lignina removida [18], o que pode ter diminuído o teor de resíduo das mesmas. Além disso, de acordo com a análise morfológica a adição da fibra tratada com NaOH ao PPreC aliada a modificação do mesmo com o PEMA resultou em melhor acoplamento entre as fases, melhorando as propriedades da superfície. É possível destacar que os compósitos que possuem fibras tratadas com o NaOH apresentaram os menores teores de resíduo.

4.2.3 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Figura 3: Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento do PPreC e Compósitos com fibras lavadas e tratadas.

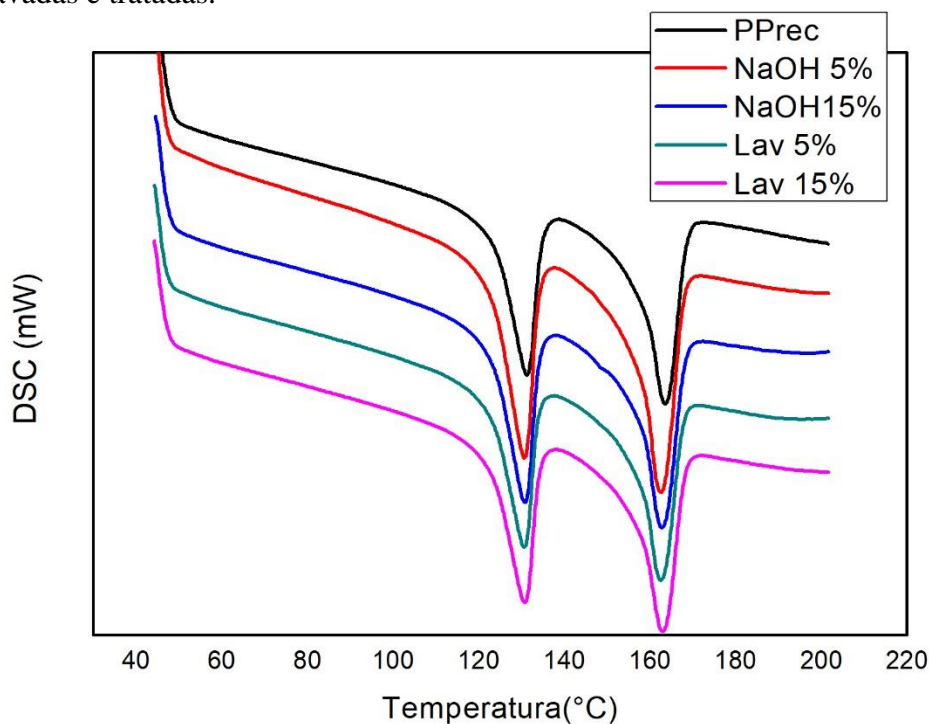


Tabela 4: Dados de DSC do PPrece e compósitos com de fibras lavadas e tratadas.

Amostras	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	X _{1c} (%)	ΔH _{m1} (J/g)	X _{2c} (%)
PPrec	131,3	163,4	291	45,1	290	56,3
PPrec / Lavada 5%	130,5	162,4	291	47,2	290	58,9
PPrec / Lavada 15%	130,6	162,8	291	52,7	290	66,1
PPrec / Tratada 5%	130,5	162,4	291	47,2	290	58,9
PPrec / Tratada 15%	130,7	162,6	291	52,8	290	65,9

*1-Representa o PEADrec; **2-Representa o PPrece

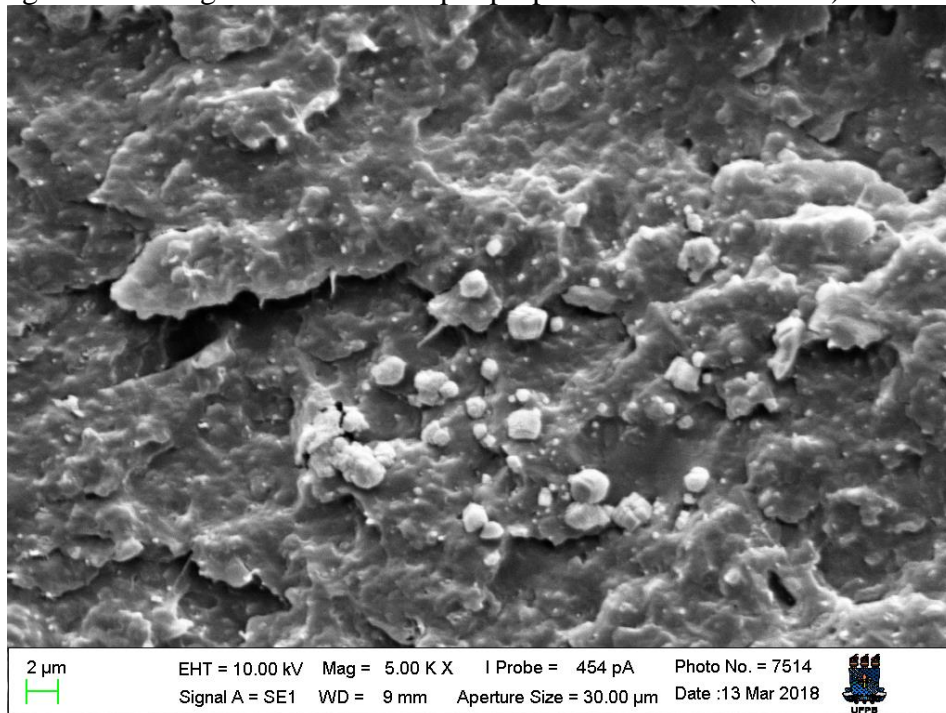
As curvas de DSC do PPrece e dos compósitos de fibras lavadas e tratadas são mostradas na Figura 3, em que pode se observar a presença de dois picos de fusão. O primeiro pico é devido ao polietileno de alta densidade (PEAD) com temperatura de fusão de 131,3°C de acordo com [24]. O segundo pico é relativo ao PP com temperatura de fusão 163,4°C de acordo com [23]. Isso se deve ao fato da amostra PPrece comercial fornecido pela Industria ser composta também pelo PEAD reciclado. A tabela 4 apresenta os valores da temperatura de fusão do primeiro e segundo pico para as amostras do PPrece e dos compósitos, assim como os valores do grau de cristalinidade do PEADrec e PPrece obtidos a partir do segundo aquecimento. Pode se observar que a adição da fibra resultou em aumento do grau de cristalinidade do PEADrec e do PPrece presentes no compósito, principalmente quando o teor de fibra foi 15% indiferente se a fibra foi lavada ou tratada.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

4.3.1 POLIPROPILENO RECICLADO (PPrec)

Na Figura 4 está apresentada a micrografia de MEV referente ao polipropileno reciclado (PPrec).

Figura 4- Micrografia de MEV do polipropileno reciclado (PPrec).

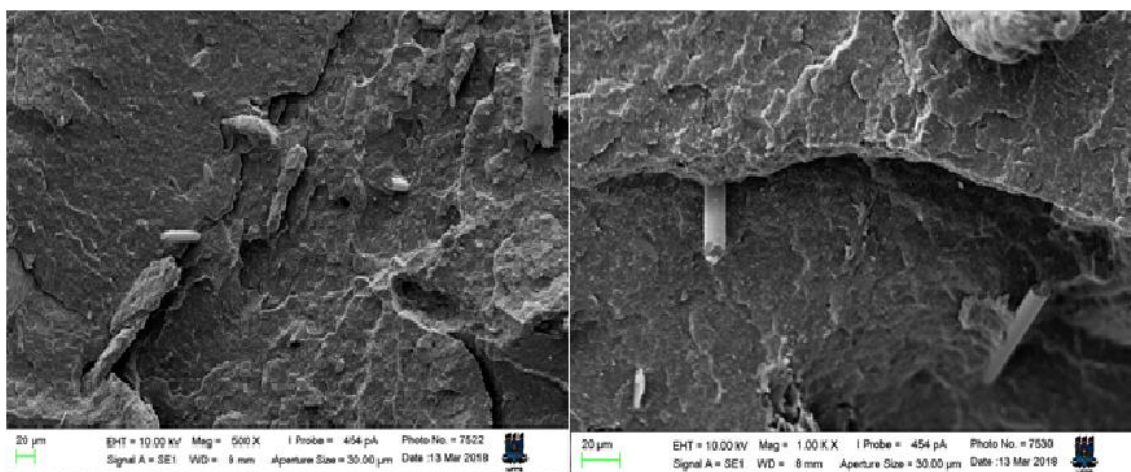


Na imagem fica claro a presença de partículas pequenas com formatos irregulares, que são referentes ao carbonato de cálcio utilizado na preparação da formulação do polímero reciclado pela indústria Plastex.

4.3.2 COMPÓSITOS DE PPreC/FIBRAS LAVADAS

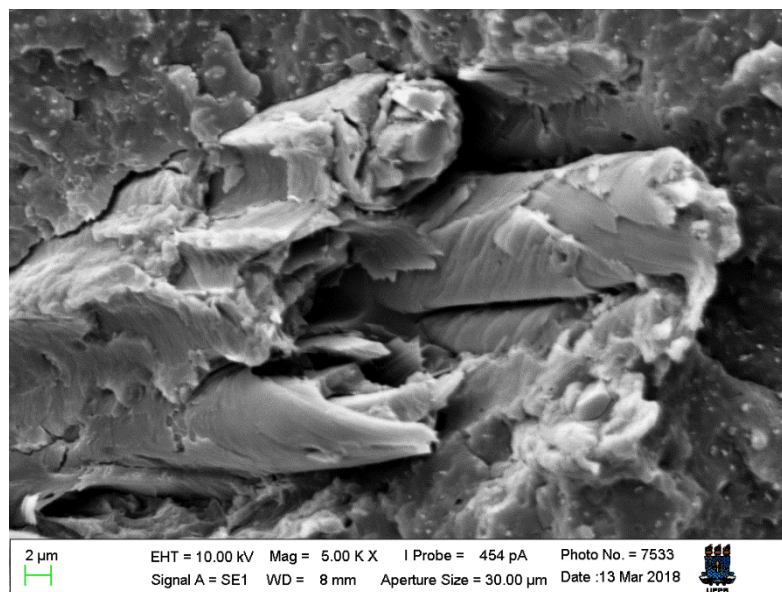
As superfícies das amostras submetidas à fratura foram analisadas por MEV na Figuras (5 e 6).

Figura 5- Micrografia de MEV da superfície fraturada dos compósitos com 5% fibra lavada.



Na Figura 5 são apresentadas imagens de diferentes regiões do compósito PPre/5% de fibras de lavadas. É possível notar que a interface matriz/fibra se mostra com fibras fraturadas e com pequena aderência. Na figura 6 é apresentada uma imagem do compósito PPre/15% de fibras lavadas é possível observar que as fibras estão presentes em maior quantidade e que a interface matriz/fibra não apresentou uma melhora em relação ao compósito com 5% de fibras lavadas. Isto pode ser atribuído à natureza hidrofílica das fibras naturais, que não passaram por tratamento superficial. A tendência à absorção de água da piaçava resulta em pouca aderência com a matriz polimérica hidrofóbica [17].

Figura 6- Micrografia de MEV da superfície fraturada dos compósitos com 15% fibra lavada.



4.3.3 COMPÓSITOS DE PPreC/FIBRAS TRATADAS COM NaOH

As superfícies das amostras submetidas à fratura foram analisadas por MEV na Figuras (7 e 8).

Figura 7- Micrografia de MEV da superfície fraturada dos compósitos com 5% fibra tratada.

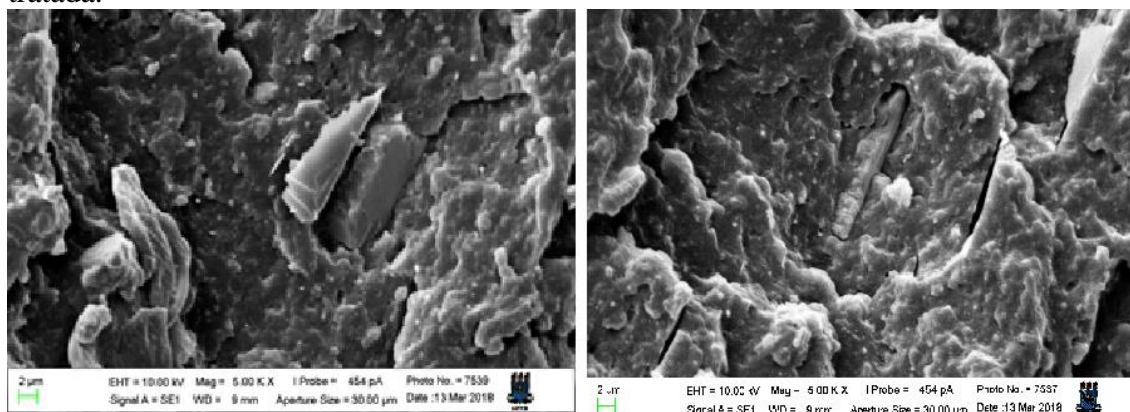
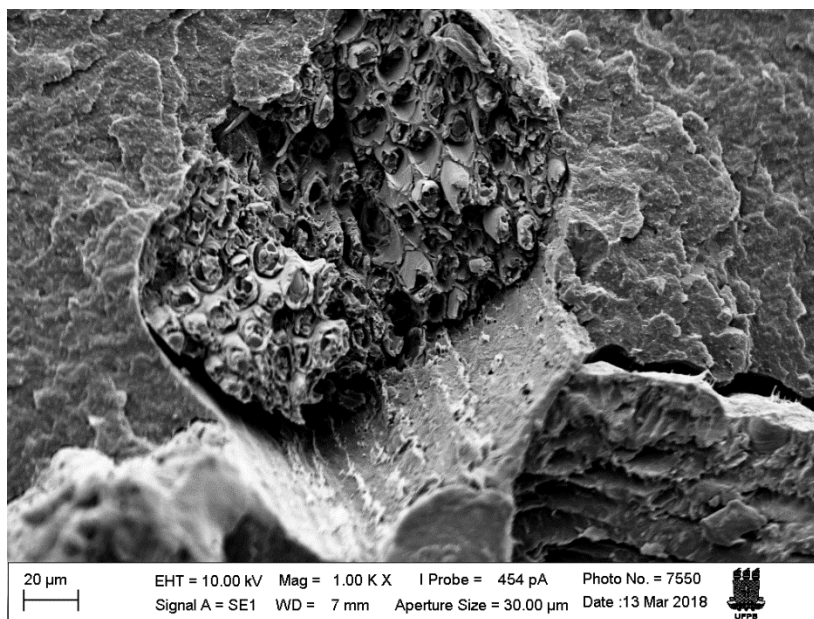


Figura 8- Micrografia de MEV da superfície fraturada dos compósitos com 15% fibra tratada



Na Figura 7 são apresentadas imagens de diferentes regiões do compósito PPre/5% de fibras de tratadas. É possível notar que a interface matriz/fibra se mostra com boa aderência e fibras em pequena quantidade. Na figura 8 é apresentada uma imagem do compósito PPre/15% de fibras tratadas é possível observar que as fibras estão presentes em maior quantidade e que a interface matriz/fibra apresenta uma boa adesão assim como os compósitos com 5% de fibras tratadas. Isto pode ser atribuído ao tratamento superficial realizado sobre as fibras com NaOH. O tratamento resultou em uma fibra com maior razão de aspecto e também com maior superfície de contato com a matriz, aumentando, assim, a adesão interfacial [21].

5. CONCLUSÕES

A partir das análises realizadas pode-se concluir que: O uso de polipropileno reciclado como matriz polimérica com a adição do agente compatibilizante (PEMA) se mostrou mais efetivo para os compósitos que possuíam adição de 15% fibras que passaram por tratamento alcalino, apresentando uma melhor adesão e dispersão.

Na análise de fluxo os compósitos que possuíam 15% de fibras lavadas e tratadas apresentaram uma pequena redução no índice de fluidez comparado aos valores obtidos para o PPrec, indicando que esses compósitos possuem uma viscosidade maior, não importando o fato das fibras terem passado pelo processo de tratamento alcalino.

Na análise termogravimétrica o PPrec apresentou uma temperatura de degradação inicial e final de até 6% abaixo do que as temperaturas apresentadas pelos compósitos. Como também, os compósitos apresentam uma menor quantidade de resíduo, destacando-se o compósito que possuía 5% de fibras tratadas que apresentou o menor teor de resíduo entre todos.

Em relação à resistência a tração, os compósitos com adição de 15% de fibras tratadas apresentaram o melhor desempenho em relação à matriz reciclada, em que foi observado um aumento de 22,6% no módulo de elasticidade. Porém, este compósito apresentou resistência à tração na ruptura inferior em torno de 10% em relação à do pelo PPrec.

6. REFERÊNCIAS

1. MÄHLMANN, C. M., LAWISCH, A. D., & KIPPER, L. M. (2004). Estudo da reciclagem pôr termo-prensagem de polipropileno (PP) pós uso. Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável.
2. MANRICH, S. (2005). Processamento de termoplásticos. São Paulo: Artliber, V 1, p. 231-239
3. CARVALHO, L. H. et al. Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados por fibra da folha do abacaxi. Anais do ISNAPOL 2004, São Pedro, SP, Brasil, 2004.
4. Sandra M. Da luz, Adilson R. G. (2006), Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana. Revista Matéria, V. 11, n. 2, p. 101 – 110.
5. MANO, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia. 2 ed. São Paulo: Editora Edgarg Blucher Ltda, 1991. V 2, p 52 – 58.
6. Scienza C. L. (2011). Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. Polímeros V. 21 n.4, 271 – 279.
7. Giovanna M. X. de Carvalho, VASCONCELOS, Wander L. (2007). Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno, Polímeros: Ciência e Tecnologia, V. 17, nº 2, p. 98-103, 2007.
8. Santos, E. B. C., Barros J. P., Moura A. M., Moreno C. G., Fim F. C., Silva B. S. Rheological and thermal behavior of PHB/piassava fiber residue-based green composites modified with warm water (2017), Journal of materials Research and Technology, V 8, n 1, P 531 – 540.
9. Gibson, R. F. (1994). Principles of composite material mechanics. Mc Graw Hill. N 1, p 156 – 166.
10. Rabello, M. S. (2000). Aditivacão de Polímeros. Artliber Editora. N 1, p 180 – 184.
11. Md. Nazrul Islam, M. R. (2010). Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing , V 41, n 2, p 192-198.
12. Fiebig J, Gahleitner M, Paulik C, Wolfschwenger J. Ageing of polypropylene: processes and consequences. Polymer Testing, V 18, n 4, p 257-266.

13. Morandim-Giannetti, A. A., Agnelli, J. A., Lanças, B. Z., Magnabosco, R., Casarin, S. A., & Bettini, S. H. (2012). Lignin as additive in Polypropylene/coir composites: thermal, mechanical and morphological properties. *Carbo hidrate Polymers*, V 87. N 4, p 2563-2568.
14. Karian, H. G. (2003). *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites* (2 ed.). New York: Marcel Dekker. P 947 – 952.
15. SANTANA, Michelline Nei Bomfim de. Estudo de agentes de acoplamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com pó de coco seco. 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.
16. SATO, Alex Kazuo. Desenvolvimento e caracterização de um compósito híbrido de polipropileno homopolímero e micro fibra de sílica amorfa e fibra de madeira, utilizando agente de acoplagem. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
17. AQUINO, R. C. M. P. Desenvolvimento de Compósitos de Fibras de Piaçava da Espécie *Attalea funifera* Mart e Matriz de Resina Poliéster. Tese de Doutorado. Tese de D. Sc., UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, 2005.
18. D'Almeida, J. R. M.; Aquino, R. C. M. P.; Monteiro, S. N.; *Composites, Part A* (2006) Tensile behavior of lignocellulosic fiber reinforced polymer composites: Part I piassava/epoxy, V 15, n 2, p 1473.
19. KIM, J. T., NETRAVALI, A. N., Mercerization of sisal fibers: effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber reinforced composites, *Composites: Part A*, V. 41, p. 1245-1252.
20. SANTOS, M. M. Degradação Oxidativa da Lignina pelo Sistema Biomimético GIF, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil. 1994.
21. PAIVA, J. M. F., FROLLINI, E., (2000) Natural Fiber Reinforced Thermoset Composite, In: FROLLINI, E., LEÃO, A., MATTOSO, L. H. C. (eds), *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*, 1 ed, Cap. 10, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Paulo, Brasil.
22. SHREEKUMA, P. A., THOMAS, S. P., SAITER, J. M. et al, (2009) Effect of Surface Modification on the Mechanical and Water Absorption Characteristics of

Sisal/Polyester Composites Fabricated by Resin Transfer Molding, *Composites: Part A*, V. 40, p. 1777 – 1784.

23. CANEVAROLO Jr. S. V. (2002) *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora.
24. P.M.A. Melo, O.B. Macêdo, G.P. Barbosa, M.M. Ueki, L.B. Silva. High-density polyethylene/mollusk shell-waste composites: effects of particle size and coupling agent on morphology, mechanical and thermal properties (2018), *Journal of materials Research and Technology*, V 8, n 2, P 1515 – 1525.