



MELINA GONÇALVES CHAGAS DE LAIA

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
(PEAD) COM ALTO TEOR DE RESÍDUOS DE FIBRAS DE
SISAL VIA MISTURA TERMOCINÉTICA**

**LAVRAS – MG
2022**

MELINA GONÇALVES CHAGAS DE LAIA

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) COM ALTO
TEOR DE RESÍDUOS DE FIBRAS DE SISAL VIA MISTURA TERMOCINÉTICA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de
Biomateriais, área de concentração em
Compósitos e Nanocompósitos
Lignocelulósicos, para a obtenção do
título de mestre.

Prof. Dr. José Manoel Marconcini
Orientador

LAVRAS – MG
2022

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados
pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Laia, Melina Gonçalves Chagas de.

Compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com alto
teor de resíduos de fibras de sisal via mistura termocinética /

Melina Gonçalves Chagas de Laia. - 2022.

80 p. : il.

Orientador(a): José Manoel Marconcini.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. fibras de sisal. 2. misturador termocinético. 3. compósitos
com altos teores de fibras. I. Marconcini, José Manoel. II. Título.

MELINA GONÇAVES CHAGAS DE LAIA

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) COM ALTO
TEOR DE RESÍDUOS DE FIBRAS DE SISAL VIA MISTURA TERMOCINÉTICA**

**HIGH DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES (HDPE) WITH HIGH SISAL
FIBERS RESIDUES VIA THERMOKINETIC MIXING**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de
Biomateriais, área de concentração em
Compósitos e Nanocompósitos
Lignocelulósicos, para a obtenção do
título de mestre.

APROVADA em 25 de março de 2022.

Dr. José Manoel Marconcini (EMBRAPA)

Dr. Fábio Akira Mori (UFLA)

Dr. José Benedito Guimarães (UFLA)

Dr. Wagner Maurício Pachekoski (UFSC)

Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Orientador

LAVRAS – MG

2022

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre iluminar meus caminhos, transmitindo-me confiança e por colocar pessoas especiais em minha vida.

Ao meu orientador Dr. José Manoel Marconcini pelo apoio, discussões e suporte necessário para conclusão deste trabalho.

Ao Rafael Lazarini, pelo suporte na parte experimental e por não medir esforços para ajudar e compartilhar seu conhecimento.

Ao Marcello, meu maior incentivador a buscar sempre mais conhecimento, por todo amor e companheirismo.

Aos meus pais e irmãos, pelas orações, carinho, e por sempre acreditarem em mim.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais pela oportunidade de cursar o mestrado.

À Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) pela concessão da bolsa de estudos.

A Embrapa Instrumentação pela disponibilidade de técnicos, materiais e equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais estão recebendo grande atenção como materiais inovadores para aplicações industriais em vários setores. A formulação de compósitos termoplásticos com alto teor de fibras vegetais via misturador termocinético de alta intensidade tem se mostrado eficaz, obtendo compósitos com boas propriedades. Este trabalho teve como objetivo o estudo de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com elevados teores de fibras de sisal (*Agave sisalana*), com e sem agente de acoplamento. Foram preparados compósitos em diferentes composições em relação ao teor de fibras, com 40, 50, 60 e 70%, em massa, formulados via misturador termocinético e moldados por compressão. As propriedades mecânicas de flexão, impacto, morfologia via microscopia eletrônica de varredura, propriedades térmicas e absorção de água foram avaliadas. A absorção de água variou entre 2 e 17,6%, aumentando com o teor de fibra. A resistência a flexão e o módulo elástico em flexão chegaram a 29,1 MPa e 3,8 GPa, respectivamente. Já a resistência ao impacto dos compósitos atingiu até 76,6 J.m⁻¹. O SEBS-g-MA revelou sua eficácia, não apenas como compatibilizante, mas também como modificador de impacto, aumentando a resistência ao impacto em todas as formulações nos quais estavam presentes. O trabalho demonstrou que os compósitos de PEAD com altos teores de fibras de sisal obtidos via misturador termocinético tem boas propriedades finais que são comparáveis com o WPC (*wood plastic composites*), MDF (*medium density fiberboard*) e outros materiais de aplicações semelhantes. A formulação com 70% em massa de fibras de sisal e 5% de SEBS-g-MA é promissora, pois apresentou módulo elástico de 2,0 GPa, resistência ao impacto de 65 J.m⁻¹, absorção de água 17,6%, densidade de 0,91 g.cm⁻³ e resistência à flexão de 29,1 MPa, resistência essa superior à recomendada por norma para MDF (23 MPa).

Palavras-chave: Fibras vegetais; fibras de sisal; misturador termocinético; polietileno de alta densidade; compósitos com altos teores de fibras.

ABSTRACT

Plant fiber reinforced polymer composites are receiving great attention as innovative materials for industrial applications in various sectors. The formulation of thermoplastic composites, with high levels of plant fibers via a high-intensity thermokinetic mixer, has been shown to be effective, obtaining composites with good properties. This work aimed to study high density polyethylene (HDPE) composites with high levels of sisal fibers (*Agave sisalana*), with and without coupling agent. Composites were prepared in different compositions in relation to fiber content, with 40, 50, 60 and 70% w/w, formulated via thermokinetic mixer and molded by compression. The bending mechanical properties, impact, morphology via scanning electron microscopy, thermal properties and water absorption were evaluated as well. The water absorption varied between 2 and 17.6%, increasing with fiber content. The flexural strength and flexural modulus reached 29.1 MPa and 3.8 GPa, respectively. The impact strength of the composites reached up to 76.6 J.m⁻¹. SEBS-g-MA proving to be effective, not only as a compatibilizer, but also as impact modifier, increasing impact strength in all formulations in which they were present. This work demonstrates that HDPE composites with high contents of sisal fibers obtained via thermokinetic mixer have showed properties that are comparable with WPC (*wood plastic composites*), MDF (*medium density fiberboard*) and other materials that have similar applications. The formulation with 70% w/w together with 5% of SEBS-g-MA is promising, as it has presented an elastic modulus of 2.0 GPa, impact resistance of 65 J.m⁻¹, water absorption of 17.6%, density of 0.91 g.cm⁻³ and flexural strength of 29.1 MPa, which is higher than the recommended by norm for MDF (23 MPa).

Keywords: Plant fibers; sisal fibers; thermokinetic mixer; high density polyethylene; high fiber composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1:	Estrutura molecular da celulose.....	21
Figura 2. 2:	Principais constituintes da hemicelulose.....	22
Figura 2. 3:	Moléculas precursoras da lignina.....	23
Figura 2.4:	Estrutura química do SEBS-g-MA.....	24
Figura 2.5:	Seção longitudinal da câmara de mistura do equipamento Gelimat.....	27
Figura 3. 1:	Fibras de sisal utilizadas neste trabalho.....	33
Figura 3. 2:	Fluxograma resumindo as atividades realizadas durante o trabalho.....	35
Figura 3. 3:	Foto da câmara de mistura de capacidade de 2,5L do misturador termocinético de alta intensidade (Gelimat).....	41
Figura 3. 4:	Foto da mistura de PEAD e 60% em massa de fibras de sisal após o processamento e antes de serem moldadas por compressão.....	42
Figura 3. 5:	Foto do compósito 60/40 após prensagem.....	42
Figura 3. 6:	Foto do PEAD e 80% em massa de fibras de sisal após o processamento.....	43
Figura 4. 1:	Difratograma de raio X da fibra de sisal.....	49
Figura 4. 2:	Imagem obtida por MEV das fibras de sisal.....	50
Figura 4. 3:	Curvas TG e DTG em ar sintético para fibra de sisal.....	51
Figura 4. 4:	Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do PEAD virgem..	52
Figura 4. 5:	Representação esquemática da seção transversal da câmara do misturador Gelimat.....	53
Figura 4. 6:	Curva DSC de aquecimento do PEAD virgem (pélete).....	54
Figura 4. 7:	Curvas TG e DTG do PEAD e dos compósitos.....	55
Figura 4. 8:	Curvas TG do PEAD e dos compósitos até 200°C.....	55
Figura 4. 9:	Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento na Tonset.....	57
Figura 4. 10:	Curvas DSC de aquecimento do PEAD e dos compósitos.....	58
Figura 4. 11:	Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento no Xc.....	59
Figura 4. 12:	Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento na resistência a flexão.....	60
Figura 4. 13:	Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento na HDT.....	62
Figura 4. 14:	Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento na resistência ao impacto...63	

Figura 4. 15:	Micrografias representativas da superfície de fratura dos compósitos – (a) 40/60; (b) 40/55/5; (c) 50/50; (d) 50/45/5; (e) 60/40; (f) 60/35/5; (g) 70/30 e (h) 70/25/5.....	63
Figura 4.16:	Micrografias representativas da superfície de fratura dos compósitos em magnificação de 30x – (a) 50/50; (b) 70/30.....	66
Figura 4. 17:	Efeito do teor de fibras no caminho livre médio entre as fibras.....	67
Figura 4. 18:	Efeito do teor de fibras na densidade e absorção de água nos compósitos....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1: Propriedades básicas de fibras naturais e fibras sintéticas.....	20
Tabela 2. 2: Composição estrutural das fibras naturais.....	21
Tabela 3. 1: Dados do PEAD HC7260LS-L fornecidos pelo fabricante.....	33
Tabela 3. 2: Dados do SEBS-g-MA FG1901G fornecidos pelo fabricante.	34
Tabela 3. 3: Planejamento experimental.....	40
Tabela 4. 1: Caracterização química das fibras de sisal.....	47
Tabela 4. 2: Propriedades físicas e mecânicas medidas das fibras de sisal.....	48
Tabela 4. 3: Propriedades térmicas de TG dos compósitos e PEAD puro processado.....	56
Tabela 4. 4: Propriedades térmicas DSC dos compósitos e PEAD puro processado.....	58
Tabela 4.5: Propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos e PEAD puro processado.....	60
Tabela 4. 6: Densidade, absorção de água e inchamento dos compósitos.....	67
Tabela 4. 7: Comparativo de propriedades entre compósitos obtidos neste trabalho e materiais de referência.....	69

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1.	Compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras lignocelulósicas	15
2.1.1.	Otimização por compatibilidade de fases	17
2.1.2.	Propriedades mecânicas.....	18
2.2.	Fibras lignocelulósicas	18
2.2.1.	Fonte e tipos de fibra	19
2.2.2.	Composição estrutural das fibras vegetais	20
2.2.3.	Comprimento, carga e orientação da fibra.....	23
2.2.4.	Absorção de umidade das fibras	24
2.2.5.	Estabilidade térmica das fibras	24
2.3.	Fibras de sisal	25
2.4.	Agente de acoplamento	25
2.5.	Polietileno de alta densidade (PEAD)	27
2.6.	Compósitos com alto teor de fibras	27
2.7.	Processamento via misturador termocinético	29
2.8.	Compósitos de PEAD e fibras de sisal	30
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1.	Caracterização das fibras	36
3.2.	Caracterização do PEAD virgem (pélete)	39
3.3.	Formulação e processamento dos compósitos.....	40
3.3.1.	Ensaio e caracterizações	43
3.4.	Análise comparativa dos resultados	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1.	Caracterização das fibras	47
4.1.1.	Caracterização químico-composicional.....	47
4.1.2.	Características físicas e mecânicas das fibras	48
4.1.3.	Características estruturais e morfológicas	48
4.1.4.	Comportamento térmico (TG).....	50
4.2.	Caracterização do PEAD virgem (pélete)	52
4.2.1.	Reometria capilar do PEAD	52

4.2.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PEAD	53
4.2.	Caracterização dos compósitos.....	54
4.2.1.	Propriedades térmicas.....	54
4.2.2.	Propriedades mecânicas e termomecânicas.....	59
4.2.3.	Análise morfológica	63
4.2.4.	Absorção de água e densidade.....	67
4.3.	Análise comparativa de propriedades.....	68
5.	CONCLUSÕES.....	71
6.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	73
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
	APÊNDICE A.....	78
	APÊNDICE B.....	78

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o reforço de polímeros com fibras é um dos métodos mais comuns de se desenvolver novos materiais. As fibras sintéticas como vidro, carbono e aramida são amplamente utilizadas em compósitos poliméricos devido às suas propriedades de alta rigidez e resistência, porém, essas fibras apresentam algumas desvantagens em relação à biodegradabilidade, reciclagem, consumo de energia, abrasão de máquinas, riscos à saúde, etc.

O Brasil possui um grande potencial de fontes de recursos renováveis em razão da grande variedade de espécies disponíveis na biodiversidade nacional. Diversas fibras vegetais são produzidas em todo território nacional e as principais características vantajosas dessas fibras é que são materiais de fontes renováveis, não são tóxicas, absorvem CO₂ durante o crescimento, e apresentam baixa densidade e baixo custo comparadas as fibras sintéticas. Essas propriedades possibilitam que as fibras vegetais sejam utilizadas como reforço em compósitos de matrizes poliméricas, substituindo as fibras sintéticas.

No entanto, as fibras vegetais não são uma alternativa sem problemas e possuem alguns desafios se tratando de propriedades. Suas composições estruturais (celulose, hemiceluloses, lignina, pectina e substâncias cerosas) permitem a absorção de umidade do ambiente, o que leva a uma má ligação com os materiais da matriz. Além disso, as estruturas químicas das fibras e da matriz polimérica são diferentes e os acoplamentos entre essas duas fases são desafiadores. Isso causa uma transferência ineficaz de tensão em toda a interface dos compósitos. Portanto, tratamentos químicos na superfície das fibras naturais ou a utilização de agentes de acoplamento são necessários (KABIR *et al.*, 2012).

Existem poucos estudos sobre compósitos com alta concentração de fibras vegetais (mais de 60% em massa de fibras) relatados na literatura, devido à falta de técnicas para obter compósitos com maior conteúdo de fibras vegetais.

Há uma técnica de processamento, que permite obter compósitos com teores de fibra muito altos, até 90%. Essa técnica envolve o uso de um misturador termocinético com alta taxa de cisalhamento, o que permite alto teor de fibras nas poliolefinas, sem degradação térmica da fibra (SIMÃO *et al.*, 2019).

Atualmente, a substituição de madeira convencional por compósitos termoplásticos apresenta-se como uma alternativa viável, há uma preocupação ambiental com os atuais painéis compósitos de madeira, como o MDF (medium density fiberboard) por exemplo, uma

vez que alguns componentes das principais resinas que agem como adesivos, como as de ureia - formaldeído (UF) e fenol - formaldeído (PF), podem liberar voláteis tóxicos tanto durante a produção quanto durante o uso (CORREA *et al.*, 2003). Neste cenário, os compósitos termoplásticos de madeira ou *wood plastic composites* (WPC) já vem ganhando espaço no mercado e as fibras vegetais podem ser uma alternativa ao pó de madeira utilizado nestes WPC.

Desta forma, o **objetivo** desse trabalho foi estudar e desenvolver compósitos de polietileno de alta densidade com diferentes teores de fibras (40, 50, 60 e 70% em massa) processados via misturador termocinético de alta intensidade e moldados por compressão, e avaliar suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, buscando-se obter a correlação estrutura- processamento -propriedade dos compósitos obtidos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras lignocelulósicas

Em geral, um compósito é uma mistura de material criada por um conjunto sintético / natural de dois ou mais componentes físicos e quimicamente distintos. O primeiro componente é um agente de enchimento ou reforço selecionado (fase descontínua), enquanto o outro componente é uma matriz (fase contínua). Esses dois componentes são combinados para obter características e propriedades específicas (KABIR *et al.*, 2012).

Em um compósito, a fibra, assim como a matriz, mantém suas identidades físicas e químicas, mas ainda fornece uma combinação de propriedades que não podem ser alcançadas apenas com um dos constituintes. Em geral, as fibras desempenham o papel de suporte de carga. A matriz, mantendo as fibras no local e na orientação desejados, atua como um agente de transferência de carga e protege as fibras de condições externas, como produtos químicos, calor e umidade (ABOU-KANDIL *et al.*, 2017).

Quando uma carga é aplicada a um material compósito, a matriz a transfere para o material reforçante. Recursos como tipo, características e rota de processamento precisam ser considerados. Portanto, é essencial escolher uma matriz que possa sofrer maior deformação na ruptura do que as fibras (MITTAL *et al.*, 2018).

Termofixos e termoplásticos são dois tipos principais de resinas poliméricas que podem ser utilizadas como matriz em compósitos. Os termofixos podem ser curados em temperatura elevada, e é impossível transformá-los em sua forma não curada novamente. Os termofixos possuem resistência e estabilidade contra condições adversas devido à complexa reticulação na presença de catalisador. Por outro lado, os termoplásticos são macios, não se reticulam e derretem em altas temperaturas. Os termoplásticos têm aplicações práticas limitadas em comparação aos termofixos, pois possuem alta viscosidade e requerem altas temperaturas durante o processamento (MITTAL *et al.*, 2018).

Os altos preços das matérias-primas para termoplásticos convencionais e de engenharia, a sustentabilidade futura das reservas naturais de hidrocarbonetos (petróleo, gás, etc.) e as ameaças ao meio ambiente estão incentivando o uso de materiais renováveis naturais para o desenvolvimento e fabricação de compósitos poliméricos. O uso de fibras sintéticas dominou o passado recente da indústria de reforço; no entanto, o reforço da fibra natural vem

ganhando muito ímpeto para substituir a fibra sintética em várias aplicações (ABDUL KHALIL *et al.*, 2012).

A combinação de fibras naturais com matrizes poliméricas de recursos não renováveis (à base de petróleo) e de renováveis, utilizadas para produzir compósitos poliméricos competitivos com compósitos sintéticos, está ganhando atenção na última década. Plásticos biodegradáveis e produtos de polímeros de base biológica a partir de recursos de renovação podem formar produtos sustentáveis e ecologicamente corretos que podem competir e capturar o mercado atual, dominado por produtos à base de petróleo (ABDUL KHALIL *et al.*, 2012).

Nos últimos anos, os compósitos termoplásticos reforçados com fibra natural receberam considerável atenção nas indústrias automotiva e de construção civil. Os compósitos naturais têm muitas vantagens sobre seus equivalentes sintéticos devido ao seu baixo custo, baixa densidade, alta resistência e rigidez específica, excelente absorção de som e absorção de energia de alto impacto (LU; OZA, 2013).

Segundo Dwivedi *et al.* (2013), a possibilidade de reciclagem, a alta tenacidade, e o curto tempo de moldagem, são algumas características importantes dos materiais compósitos à base de termoplásticos. Porém, as altas viscosidades dos polímeros, a degradação das fibras durante a mistura e a distribuição não uniforme das fibras de reforço são os principais desafios no desenvolvimento bem-sucedido de compósitos à base de termoplásticos.

Entre os diferentes tipos de propriedades dos compósitos, (i) propriedades termofísicas, como condutividade térmica efetiva e difusividade térmica efetiva, (ii) propriedades mecânicas, como resistência à tração e módulo de Young, (iii) propriedades dielétricas, como permissividade relativa, são de grande importância para cientistas e engenheiros para fins específicos de um determinado compósito. Devido ao grande número de aplicações, é essencial estudar as propriedades físicas dos compósitos. As propriedades físicas dos compósitos são fortemente influenciadas pelo comprimento, composição e orientação da fibra, além de parâmetros interfaciais da fibra / matriz (SREEKUMAR *et al.*, 2012).

Segundo Toupe e Trokourey (2014), um dos desafios mais importantes na pesquisa de compósitos naturais, para que possam ser interessantes para aplicações em infraestrutura, é melhorar suas propriedades mecânicas, aumentando-as. No entanto, essas melhorias devem levar em conta todas as propriedades importantes. Em geral, a qualidade de um produto não pode ser definida de forma única quando várias características são necessárias, mas uma propriedade não pode ser otimizada sem afetar outras. O campo dos compósitos não é imune a

esse problema de múltiplas respostas. Por exemplo, na construção, a rigidez, resiliência e resistência dos compósitos são importantes. No entanto, para fibras naturais dentro de uma matriz polimérica, essas três propriedades podem mudar de maneira inversa.

2.1.1. Otimização por compatibilidade de fases

Para compósitos de matriz polimérica e fibras naturais, o principal problema é a interface fibra / matriz que afeta as propriedades mecânicas finais do material. Para resolver esse problema, vários tratamentos foram desenvolvidos para melhorar as propriedades do compósito. Esses tratamentos podem ser classificados em três caminhos de otimização: levando em consideração a variabilidade (estrutural e dimensional) e a fonte das fibras naturais, compatibilização de fase, e desenvolvimento de um processo ótimo de implementação composta ou a otimização dos processos existentes. A compatibilização de fase, incluindo modificações físicas e químicas, é o caminho de otimização mais usado atualmente, porque é o mais fácil de implementar em escala industrial. A modificação da superfície por métodos químicos permite o acoplamento entre fibras celulósicas e polímeros fortemente hidrofóbicos. Esses tratamentos ou técnicas de acoplamento levam à formação de pontes químicas entre as fibras celulósicas e os polímeros. Geralmente, agentes de acoplamento como polímeros à base de anidrido maleico são utilizados para este fim (JEAN LUC TOUPE, ALBERT TROKOUREY, 2014).

A presença de celulose torna as fibras naturais hidrofílicas afetando adversamente a adesão com a matriz polimérica hidrofóbica no compósito, reduzindo assim a transferência de carga da matriz para a fibra e limitando as propriedades mecânicas dos compósitos. Dois métodos são comumente utilizados para melhorar a adesão interfacial fibra / matriz em compósitos naturais de fibra / poliolefina: (i) tratamento químico ou físico para modificação da superfície de fibras naturais e (ii) uso de agentes de acoplamento ou compatibilizadores (SINGH; PALSULE, 2014).

A resistência da ligação interfacial em sistemas compostos de fibra / matriz é normalmente produzida por vários mecanismos complexos, como ancoragem mecânica, ligação química, interdifusão e assim por diante. Para polímeros termoplásticos, as tensões residuais que surgem da incompatibilidade térmica entre os componentes, contribuem significativamente para a resistência da ligação interfacial (LE DUGOU *et al.*, 2017).

2.1.2. Propriedades mecânicas

As propriedades de tração, flexão e impacto são as propriedades mecânicas mais comumente investigadas dos compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais. A resistência ao impacto é um dos pontos fracos indesejáveis desses materiais em termos de desempenho mecânico. Além dessas propriedades de tração, flexão e impacto, o desempenho a longo prazo (comportamento de fluência), comportamento mecânico dinâmico e propriedades compressivas também são investigadas para compósitos de fibras naturais. Para melhorar o desempenho até um nível desejado, há muito trabalho a ser feito considerando o processamento de fibras, comportamento não linear, adesão matriz-fibra, dispersão de fibras, fabricação de compósitos com parâmetros de processamento otimizados (FARUK *et al.*, 2012).

As boas propriedades mecânicas do compósito dependem de vários fatores, mas a boa dispersão e adesão entre a fibra e o polímero leva a uma boa transferência de tensão do polímero para as fibras. No entanto, a matriz hidrofóbica e o reforço hidrofílico geralmente resultam em más propriedades dos compósitos com baixa eficiência de transferência de tensão. A seleção adequada de agentes de acoplamento e outros aditivos são necessárias para melhorar a interação, adesão e transferência de tensão (SIMÃO *et al.*, 2019).

2.2. Fibras lignocelulósicas

De acordo com Bourmauld e Baley (2012), a elaboração de compósitos reforçados com fibra vegetal é um setor em crescimento por várias razões. As fibras vegetais fornecem um importante material de recursos renováveis; a substituição de fibras de vidro por fibras vegetais apresenta muitas vantagens devido à análise do ciclo de vida, às propriedades físico-químicas e ao baixo custo.

Um fator importante que favorece o uso de fibras naturais como insumo sustentável é a perspectiva crescente da economia de energia, reduzindo o peso dos componentes, bem como os aspectos relacionados à recuperação de matérias-primas e à reutilização de materiais no final do ciclo de vida dos produtos (MULINARI; GUEDES; SIMBA, 2017).

As fibras naturais ou vegetais, também conhecidas como lignocelulósicas, são amplamente utilizadas em compósitos para aplicação na indústria da construção civil e de móveis, e esses mercados estão crescendo no mundo, porque há preocupações com o uso de

produtos químicos tóxicos, como formaldeído, fenóis e isocianatos, e há interesse em desenvolver um novo painel de fibras (compósito termoplástico) sem o uso desses produtos químicos (SIMÃO *et al.*, 2019).

2.2.1. Fonte e tipos de fibra

As plantas, que produzem fibras naturais, são classificadas como primárias e secundárias, dependendo de sua utilização. Plantas primárias são aquelas cultivadas pelo seu teor de fibras, enquanto plantas secundárias são plantas nas quais as fibras são produzidas como subproduto. Juta, cânhamo, kenaf e sisal são exemplos de plantas primárias. Abacaxi e fibra de coco são exemplos de plantas secundárias (FARUK *et al.*, 2012).

Já as fibras naturais são classificadas da seguinte forma: fibras liberianas (juta, linho, cânhamo, rami e kenaf), fibras foliares (abacá, sisal e abacaxi), fibras de sementes (fibra de coco e algodão), fibras de núcleo (kenaf, cânhamo e juta), fibras de capim e junco (trigo, milho e arroz) e todos os outros tipos (madeira e raízes) (FARUK *et al.*, 2012).

As fibras de origem vegetal, incluindo juta, cânhamo, kenaf, sisal, fibra de coco, linho, bambu e banana, são comumente misturadas com polímeros para formar compósitos de polímeros reforçados com fibra natural (NFRP) para a fabricação de produtos domésticos, cujos custos e resistência são os fatores mais preocupantes. Tais fibras são classificadas como fontes renováveis e podem ser extraídas da natureza sem danificar o ambiente; podem substituir as fibras de vidro em diversas aplicações de engenharia, pois as propriedades mecânicas dos compósitos NFRP são comparáveis aos compósitos de polímero reforçado com fibra de vidro (LAU *et al.*, 2018).

A tabela 2.1 mostra algumas propriedades de fibras vegetais e fibras sintéticas.

Tabela 2. 1: Propriedades básicas de fibras naturais e fibras sintéticas.

Nome das Fibras	Densidade (g.cm⁻³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Alongamento na ruptura (%)
Juta	1,3 – 1,5	200 – 770	20 – 55	2,0 – 3,0
Sisal	1,5	100 – 800	9 – 22	3,0 – 7,0
Kenaf	1,4 – 1,5	930	53	1,6
Coco	1,2	180	4 – 6	30,0
Linho	1,5	350 – 1040	28 – 70	2,0 – 4,0
Cânhamo	1,5	690	30 – 70	1,5 – 4,0
Bambu	0,6 – 1,1	140 – 230	11 – 17	4,0 – 7,0
Carbono	1,4	4000	230 – 240	1,4 – 1,8
Aramida	1,4	3000 – 3150	63 – 67	3,3 – 3,7
Vidro (e-glass)	2,5	1200 – 1500	70	2,5

Fonte: Adaptado de Lau *et al.* (2018).

2.2.2. Composição estrutural das fibras vegetais

As fibras naturais vegetais são de natureza lignocelulósica e são compostas de celulose, hemiceluloses, lignina, pectina e substâncias cerosas. A tabela 2.2 apresenta a composição estrutural de algumas fibras. A celulose é considerada a principal componente da estrutura da fibra. Ela fornece resistência, rigidez e estabilidade estrutural da fibra. A hemicelulose ocorre principalmente na parede celular primária e possui polímeros ramificados contendo cinco e seis açúcares de carbono de estruturas químicas variadas. A lignina é amorfa e possui uma estrutura aromática. A pectina compreende polissacarídeos complexos. Suas cadeias laterais são reticuladas com os íons cálcio e açúcares arabinose. Além disso, pequenas quantidades de componentes orgânicos (extrativos) e inorgânicos (cinzas) estão presentes na estrutura da fibra. Os extrativos orgânicos são responsáveis pela cor, odor e resistência à deterioração, enquanto os constituintes inorgânicos aprimoram a natureza abrasiva da fibra (KABIR *et al.*, 2012).

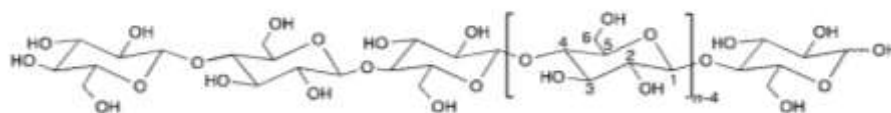
Tabela 2. 2: Composição estrutural das fibras naturais.

Nome das Fibras	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Pectina (%)	Cera (%)
Juta	61,0-71,5	12,0-13,0	13,6-20,4	0,2	0,5
Linho	71,0	2,2	18,6-20,6	2,3	1,7
Cânhamo	70,2-74,4	3,7-5,7	17,9-22,4	0,9	0,8
Rami	68,6-76,2	0,6-0,7	13,1-16,7	1,9	0,3
Sisal	67,0-78,0	8,0-11,0	10-14,2	10,0	2,0
Fibras de Abacaxi	70,0-82,0	5,0-12,0	-	-	-
Algodão	82,7	0,7-1,6	5,7	-	0,6

Fonte: Adaptado de Kabir *et al.* (2012).

A Figura 2.1 ilustra a estrutura molecular da celulose como um polímero de carboidrato gerado a partir da repetição de moléculas de anidroglicopirranose que estão covalentemente ligadas por meio de funções acetal entre o grupo OH equatorial de C4 e o átomo de carbono C1 (β -1,4- glucano), que é, em princípio, a maneira pela qual a celulose é formada biogeneticamente. Como resultado, a celulose é um polímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxila (três por unidade de anidroglicose (AGU)) presentes na conformação 4C_1 termodinamicamente preferida. Para acomodar os ângulos de ligação preferidos das pontes de oxigênio acetal, cada segundo anel AGU é girado 180° no plano. Desta forma, duas unidades estruturais adjacentes definem a celobiose de dissacarídeo (KLEMM *et al.*, 2005).

Figura 2. 1: Estrutura molecular da celulose.



Fonte: Klemm *et al.* (2005).

A estrutura molecular confere à celulose suas propriedades características: hidrofiliabilidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade do doador dos grupos OH. É também a base para extensas redes de ligações de hidrogênio, que fornecem à celulose uma infinidade de estruturas e morfologias de fibras

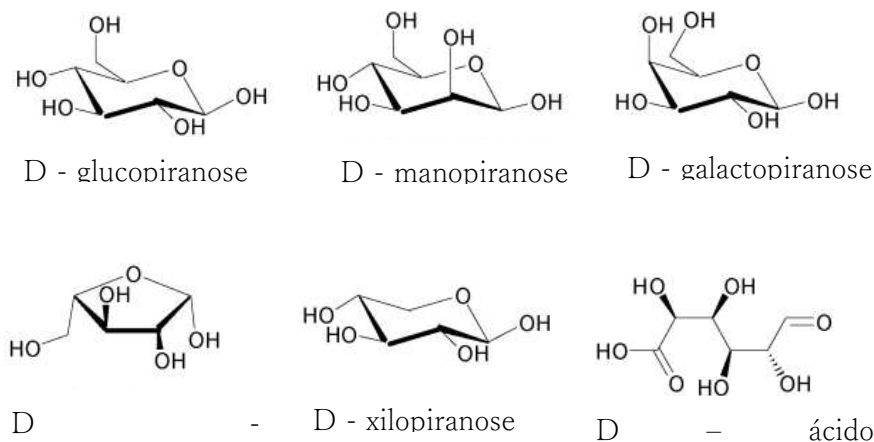
parcialmente cristalinas. As propriedades da celulose são, portanto, determinadas por uma ordem hierárquica definida na estrutura e organização supramolecular (KLEMM *et al.*, 2005).

A hemicelulose está fortemente ligada às fibrilas de celulose, presumivelmente por ligações de hidrogênio. Os polímeros de hemicelulose são ramificados, totalmente amorfos e têm uma massa molar significativamente menor do que a celulose. Devido à sua estrutura aberta contendo muitos grupos hidroxila e acetila, a hemicelulose é parcialmente solúvel em água e é higroscópica (SPINACÉ *et al.*, 2009).

Tradicionalmente, a hemicelulose é definida como o material solúvel em álcali após a remoção de substâncias pécticas das paredes das células vegetais. Quatro grupos principais de hemiceluloses podem ser definidos de acordo com sua estrutura primária: xiloglicanos (xilanos), manoglicanos (mananos), β - glucanos e xiloglucanos. Os subgrupos são posteriormente definidos dentro dos grupos principais (HANSEN; PLACKETT, 2008).

A figura 2.2 apresenta os principais constituintes da hemicelulose.

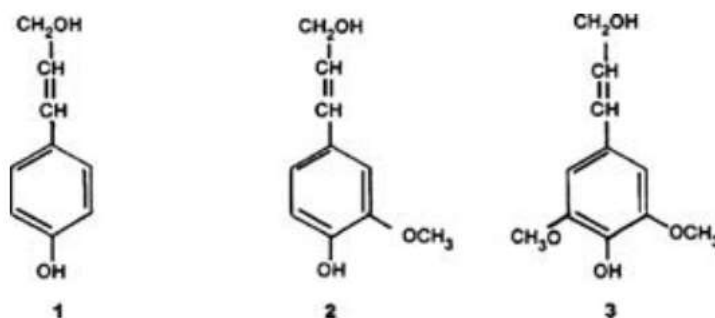
Figura 2. 2: Principais constituintes da hemicelulose.



Fonte: Adaptado de Hansen; Plackett (2008).

A lignina é uma macromolécula amorfa, altamente complexa, principalmente pelos polímeros aromáticos de unidades de fenilpropano (Figura 2.3) que são considerados uma substância incrustante. O polímero tridimensional é feito de ligações C – O – C e C – C. Os precursores da biossíntese de lignina são o álcool p - cumarílico (Figura 2.3, estrutura 1), o álcool coniferílico (Figura 3, estrutura 2) e o álcool sinapílico (Figura 2.3, estrutura 3) (ROWELL; PETTERSEN, 2012).

Figura 2. 3: Moléculas precursoras da lignina.



Fonte: Rowell e Pettersen (2012).

2.2.3. Comprimento, carga e orientação da fibra

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem de vários fatores, como comprimento da fibra, carga e orientação na matriz. Quando uma carga é aplicada à matriz, a transferência de tensão ocorre por cisalhamento na interface ao longo do comprimento e extremidades da fibra. A extensão da transferência de carga é uma função do comprimento crítico da fibra (relação de aspecto), da direção e orientação da fibra e da compatibilidade entre as interfaces fibra-matriz. Dependendo da orientação da fibra na matriz, três tipos de compósitos podem ser preparados. Em primeiro lugar, os compósitos de fibra alinhados longitudinalmente que geralmente têm maior resistência à tração, mas menor resistência à compressão (devido à flambagem da fibra). Em segundo lugar, as fibras direcionadas transversalmente que possuem resistência à tração muito baixa, que é menor que a resistência da matriz. Finalmente, os compósitos de fibras curtas orientadas aleatoriamente que têm propriedades mecânicas diferentes. Isso ocorre devido às complexidades da distribuição de carga em direções diferentes ao longo das interfaces, logo propriedades mecânicas consistentes desses compósitos são muito mais difíceis (KABIR *et al.*, 2012).

A proporção (L / D), em que L e D é o comprimento da fibra e o diâmetro da fibra, respectivamente, é um parâmetro apropriado para determinar as propriedades dos compósitos de NFRP. Reflete a área total da superfície usada para se unir à matriz e, assim, aprimora a força de ligação interfacial. No entanto, o fato de que a falha dos compósitos de NFRP é altamente sensível ao tamanho da fibra e a seção transversal de uma fibra natural não é uniforme ao longo de seu comprimento de fibra pode causar imprecisão na medição (LAU *et al.*, 2018).

O conhecimento sobre o comprimento e a largura das fibras é importante para comparar diferentes tipos de fibras naturais. Uma alta proporção (comprimento / largura) é muito importante e desejável em compósitos de fibra à base de celulose, pois fornece uma indicação de possíveis propriedades de resistência. A resistência da fibra pode ser um fator importante na seleção de uma fibra natural específica para uma aplicação específica. Alterações nas propriedades físicas podem ser devidas a diferenças na morfologia das fibras. Grandes diferenças na estrutura, como densidade, espessura da parede celular, comprimento e diâmetro, resultam em diferenças nas propriedades físicas (FARUK *et al.*, 2012).

2.2.4. Absorção de umidade das fibras

As fibras lignocelulósicas são hidrofílicas e absorvem a umidade. Muitas ligações de hidrogênio (grupos hidroxila OH) estão presentes entre as macromoléculas na parede celular das fibras. Quando a umidade da atmosfera entra em contato com a fibra, as ligações de hidrogênio se quebram e os grupos hidroxila formam novas ligações de hidrogênio com as moléculas de água. A seção transversal da fibra torna-se o principal acesso de penetração de água. A interação entre fibra hidrofílica e matriz hidrofóbica causa inchaço da fibra dentro da matriz. Isso resulta no enfraquecimento da força de ligação na interface, o que leva à instabilidade dimensional, fissuração da matriz e propriedades mecânicas deficientes dos compósitos. Portanto, a remoção de umidade das fibras é um passo essencial para a preparação de compósitos (KABIR *et al.*, 2012).

Toda a família de fibras naturais é de natureza hidrofílica. Devido a essa natureza hidrofílica, as fibras naturais têm forte afinidade com a absorção de umidade e esse é o motivo de sua curta vida útil (ISLAM *et al.*, 2010).

2.2.5. Estabilidade térmica das fibras

A incompatibilidade com matrizes não polares, absorção de umidade e vulnerabilidade à degradação térmica são os principais desafios para o uso de fibras naturais em compósitos (MULINARI; GUEDES; SIMBA, 2017).

A temperatura durante o processamento de materiais termoplásticos é na faixa de 150°C a 300 °C, dependendo do tipo de processamento. Os constituintes estruturais da fibra (celulose, hemiceluloses, lignina, etc.) são sensíveis a diferentes temperaturas, mas

geralmente a fibra natural começa a se degradar a cerca de 240°C. Entretanto, a degradação das fibras naturais é uma questão importante no desenvolvimento de compósitos, tanto na fabricação quanto nos materiais em serviço (KABIR *et al.*, 2012).

2.3. Fibras de sisal

O sisal (*Agave sisalana*) foi plantado no Brasil em 1903, no estado da Bahia, e posteriormente foi levado para outros estados do nordeste. As fibras de sisal, bem como as outras fibras lignocelulósicas, são constituídas de celulose (65,8%), hemicelulose (12%), lignina (9,9%), pectina (0,8%), cera (0,3%) e compostos solúveis em água (BARRETO *et al.*, 2011).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de sisal do mundo, sendo os estados da Bahia e Paraíba os maiores produtores dentro do país. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2020), o Brasil produziu 86.061 toneladas de fibras de sisal em 2020, com rendimento médio de 869 kg/ha.

A fibra de sisal possui resistência e rigidez específica moderadamente alta e é um bom candidato como material de reforço. Os compósitos termoplásticos reforçados com fibra de sisal ganharam enorme interesse devido ao seu fácil processamento, baixo custo e capacidade de reciclagem (ZHAO; LI; BAI, 2014).

Martin *et al.* (2009) estudaram fibras de sisal e concluíram que ela também apresenta boa estabilidade térmica até cerca de 250°C, podendo ser utilizadas para processamento com a maioria dos polímeros na produção de compósitos.

Embora a fibra de sisal seja uma das fibras naturais mais amplamente utilizadas, uma grande quantidade desse recurso econômico e renovável ainda é subutilizada. Atualmente, a fibra de sisal é usada principalmente como cordas para a indústria marinha e agrícola. Outras aplicações da fibra de sisal incluem cordéis, cordões, estofados, estofamento e fabricação de tapetes, redes de pesca, artigos de fantasia, como bolsas, tapeçarias, tapetes de mesa, e assim por diante. Uma nova aplicação potencial é para a fabricação de painéis de telhados ondulados, fortes e baratos, com boa resistência ao fogo (ABOU-KANDIL *et al.*, 2017).

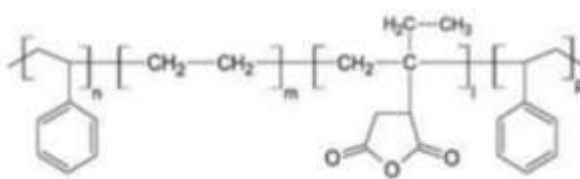
2.4. Agente de acoplamento

No que diz respeito às propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, a questão principal é a baixa adesão interfacial entre as fibras hidrofílicas e a matriz polimérica hidrofóbica devido à diferença de polaridade entre elas. (ZHAO; LI; BAI, 2014). Isso resulta em má adesão e evita que o enchimento de reforço atue com eficácia dentro do compósito. Para solucionar esses problemas, estudos têm sido realizados sobre modificação de superfície ou tratamento utilizando um agente de acoplamento. A forte resistência de ligação interfacial obtida melhorando a compatibilidade entre o enchimento hidrofílico e o polímero (matriz hidrofóbica) pode melhorar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos compósitos (YANG *et al.*, 2007).

A modificação de polímeros com moléculas polares insaturadas (como anidrido, aminas, etc.) é um método que tem sido explorado para melhorar a adesão interfacial, especialmente para compósitos à base de poliolefinas. A modificação de polímeros apresenta-se como um método rápido e eficaz para fornecer boa adesão interfacial, em contraste com a modificação de fibras, que geralmente envolve processos baseados em solvente (PRACELLA; HAQUE; ALVAREZ, 2010).

O copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno modificado, ou graftizado, com anidrido maleico (SEBS-g-MA) (Figura 2.4) é um elastômero muito utilizado também como modificador de impacto em diversas blendas poliméricas. O SEBS é obtido a partir da hidrogenação do estireno-butileno-estireno (SBS) e por não apresentar insaturações, o SEBS é mais estável que o SBS, não ocorrendo reações de reticulação durante o processamento (OKSMAN; LINDBERG, 1998; PRACELLA; HAQUE; ALVAREZ, 2010).

Figura 2. 4: Estrutura química do SEBS-g-MA.



Fonte: Adaptado de Passaglia *et al.* (2000).

Oksman e Lindberg (1998) estudaram compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD), 40% em massa de fibra de madeira e diferentes teores de SEBS-g-MA (2 a 10% em massa), eles concluíram que a adição de SEBS-g-MA melhorou a resistência a tração dos compósitos e a formulação com 4% em massa do compatibilizante foi a que obteve o maior

valor dentre os compósitos estudados. Notou-se também um efeito positivo na resistência ao impacto e alongamento na ruptura com a adição do compatibilizante.

Guo e Wang (2007) avaliaram o efeito de diferentes teores de SEBS-g-MA em compósitos de polipropileno (PP) e 40% em massa de pó de madeira, eles também trabalharam com 2 a 10% em massa do compatibilizante. A formulação com 8% de SEBS-g-MA foi que apresentou maiores valores de resistência a tração e impacto, e também melhor interação entre o polímero e o pó de madeira.

2.5. Polietileno de alta densidade (PEAD)

Os polietilenos (PEs) têm sido amplamente utilizados como materiais matriciais em compósitos reforçados com fibras naturais devido ao seu excelente valor (custo e desempenho), propriedades físicas relativamente modestas, facilidade de processamento, reciclagem e propriedades mecânicas adequadas. Existem três classes principais de PEs, PE de alta densidade (PEAD), PE de baixa densidade (PEBD) e PE de baixa densidade linear (PEBDL). A diferença básica entre esses três tipos de PEs reside no grau e na regularidade da ramificação. O PEAD possui poucas ramificações, já o PEBD é caracterizado por ramificação significativa com ramificações longas e irregulares em intervalos irregulares. O PEBDL, por outro lado, é caracterizado por pequenos ramos de comprimento regular em intervalos regulares. A estrutura molecular de um PE é uma característica importante que influencia as propriedades físicas e químicas. Foi relatado que os parâmetros estruturais, como massa molecular média numérica, distribuição da massa molecular, presença de grupos funcionais insaturados (grupos vinil) e o conteúdo dos ramos, bem como seu comprimento, tiveram efeitos importantes no comportamento de reticulação / enxerto de PEs (E. E. M. AHMAD, 2012).

Por apresentar baixo teor de ramificações, o PEAD é altamente cristalino (70-90%), sua densidade está entre 0,94 e 0,96 g.cm³, e sua massa molecular numérica média está entre 50.000 e 250.000 g.mol⁻¹ (ODIAN, 1991).

2.6. Compósitos com alto teor de fibras

Em geral, o aumento do teor de fibra nos compósitos aumenta a resistência ao impacto, porém, o aumento do teor de fibras aumenta o odor do compósito, bem como a

absorção de água. O comprimento da fibra e sua geometria também desempenham um papel decisivo nos compósitos (FARUK *et al.*, 2012).

Segundo Simão *et al.* (2016), é possível obter materiais semelhantes ao WPC usando altos teores de fibras celulósicas. Em alguns estudos de compósitos com alto teores de fibras, o uso de diferentes tipos de fibras lignocelulósicas (kenaf, juta) mostrou um reforço melhor que a de pó de madeira. Para produzir compósitos em alto teor de fibras, existem muitos desafios, incluindo uma transferência eficaz de tensão na interface fibra/matriz, enquanto as cadeiras lineares de polímeros agem mais como um aglutinante e adesivo entre as fibras.

A maior diferença entre os compósitos típicos de fibras naturais e os compósitos altamente cheios é que os materiais são completamente diferentes. Nos compósitos de fibras naturais típicos (fibras orientadas aleatoriamente), a fração de volume máximo (V_f) da fibra é geralmente cerca de 0,5. Nesse caso, as fibras, consideradas cilindros sólidos, são circundadas pela matriz polimérica e há uma boa transferência de tensão, desde que a adesão entre a fibra e a matriz seja adequada. Isso equivale à porcentagem em massa de fibra em cerca de 62%, considerando que as gravidades específicas da fibra e matriz naturais são 1,5 e 0,91, respectivamente. No caso de compósitos altamente cheios de 75% e 85% em massa, não há material da matriz suficiente para envolver completamente a fibra e a morfologia é totalmente diferente dos compósitos de fibra natural típicos (SIMÃO *et al.*, 2019).

Simão *et al.* (2019) trabalharam com compósitos com 75 e 85% em massa de fibra de dendê e polipropileno (PP) obtidos usando um misturador termocinético adicionando glicerina para evitar queima das fibras. Estudaram a influência do teor de fibra de dendê e das adições de copolímero de estireno – etileno – butileno – estireno com anidrido maleico (SEBS-g-MA) e MAPP. E concluíram que a fibra de dendê pode ser usada como carga de reforço com um bom agente de acoplamento. Os testes mecânicos e as micrografias via microscopia de varredura indicaram o bom potencial do MAPP para melhorar a resistência à flexão e o módulo de flexão, e o bom potencial da SEBS-g-MA como modificador de impacto. O PP atuou como um adesivo que uniu as fibras. Concluíram também que o MAPP e o SEBS-g-MA são bons agentes de acoplamento para o tipo de sistema estudado com alta quantidade de fibras.

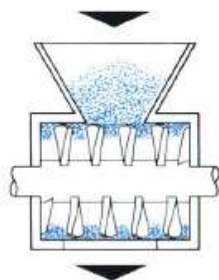
Sanadi e Caufield (2008) estudaram o acréscimo da glicerina (1, 2 e 4%, em massa) para auxiliar no processamento de compósitos com 85% de fibras de kenaf, 10% de PP e MAPP processados misturador termocinético de alta intensidade e moldados por compressão. Eles concluíram que a glicerina expandiu a janela de processamento (temperatura entre a

necessária para a fusão do polímero e a de início de degradação térmica da fibra) dos compósitos, e a quantidade de 2% em massa de glicerina resultou em melhores propriedades, com valores mais altos de resistência a flexão e módulo elástico em flexão.

2.7. Processamento via misturador termocinético

O Gelimat é um misturador / combinador exclusivo baseado no princípio termocinético de alta velocidade. A máquina consiste em uma câmara de mistura posicionada horizontalmente com um eixo central giratório (Figura 2.5). O material processado é descarregado através de uma porta de descarga automática na parte inferior da câmara (Catálogo do equipamento GELIMAT®, 2012).

Figura 2. 5: Seção longitudinal da câmara de mistura do equipamento Gelimat.



Fonte: Catálogo do equipamento Gelimat®.

Na câmara de mistura, o material está sujeito a uma turbulência extremamente alta. As partículas do material são completamente misturadas e também submetidas a um rápido aumento de temperatura como resultado do impacto contra a parede da câmara, as lâminas de mistura e elas mesmas (Catálogo do equipamento GELIMAT®, 2012).

Em um misturador Gelimat, lâminas em um eixo de alta velocidade acelera as partículas e lhes concede alta energia cinética, que é convertida em energia térmica quando atingem a parede da câmara. Portanto, também é chamado misturador termocinético (ILHAN OZEN, FUNDA INCEOGLU, KAZIM ACATAY, 2012).

Os requisitos de energia total para o processo Gelimat, incluindo mistura, dispersão, fundição e modelagem, é normalmente de 0,04 quilowatt por quilo de produto, em comparação com 0,06 a 0,12 quilowatt por quilo de produto estimado para sistemas de processamento convencionais (Catálogo do equipamento GELIMAT®, 2012).

A tecnologia Gelimat usa menos energia para a composição do que os misturadores convencionais e pode ser operada com menos manutenção, de modo que os custos de composição são menores do que os dos sistemas convencionais, como parafuso simples, parafuso duplo ou outro dispositivo de processamento (Catálogo do equipamento GELIMAT®, 2012).

A extrusão é a técnica mais usada para polímeros de processamento por fusão em escala industrial. Uma extrusora funde, mistura e comprime polímeros por ação de parafuso. Um dos desafios com extrusoras é a dificuldade em otimizar o desempenho das três funções acima de forma eficaz. O tempo para derreter e misturar polímeros e aditivos em uma extrusora requer vários minutos, resultando em uma degradação térmica potencial dos polímeros. Já o sistema Gelimat foi projetado especificamente para lidar com aplicações difíceis de composição e dispersão, aquecendo, misturando e combinando completamente os produtos em poucos minutos (GOPAKUMAR; PAGE, 2005).

A tecnologia Gelimat é capaz de derreter, homogeneizar e dispersar polímeros com pigmentos e permite a adição de fibras ou cargas a uma taxa de cisalhamento predeterminada. Como a uniformidade do produto é uma função direta da distribuição do tempo de residência, a tecnologia Gelimat pode fornecer resultados superiores a qualquer processo contínuo. Ele permite um histórico mínimo de calor para reduzir ou mesmo eliminar completamente a degradação da temperatura. Praticamente todo tipo de resina termoplástica e termofixa - preenchida, ligada e não preenchida - pode ser processada no sistema Gelimat (Catálogo do equipamento GELIMAT®, 2012).

2.8. Compósitos de PEAD e fibras de sisal

Zhao, Li e Bai (2014) estudaram compósitos de PEAD, fibras de sisal e MAPE, como agente de acoplamento, processados via extrusão, utilizando as técnicas de pré-impregnação e mistura simultânea. E observaram que o conteúdo de fibra, a modificação interfacial e o processo de fabricação têm efeitos significativos nas propriedades de tração, impacto e fluência dos compósitos de PEAD reforçados com fibras de sisal. À medida que o teor de fibras aumenta a resistência à tração, o módulo de tração e a resistência à fluência dos compósitos também aumentam. Os compósitos fabricados por pré-impregnação apresentaram melhores propriedades mecânicas do que os processados por mistura simultânea. Pela mistura simultânea 20% de fibras foi o maior teor de fibras que alcançaram, devido à dificuldade de

misturar os constituintes simultaneamente com maior teor de fibra, já pela técnica de pré-impregnação eles fabricaram compósitos com 30% de fibras.

A pesquisa realizada por Chianelli-Junior *et al.* (2013), avaliou a utilidade da fibra de sisal como reforço na matriz de polietileno de alta densidade reciclada. Foram formulados compósitos de PEAD reciclado de embalagens plásticas de óleo de motor pós consumo com 1, 2 e 4% em massa de fibras de sisal. Os autores concluíram que os compósitos se tornam menos dúcteis à medida que o teor de fibras de sisal aumenta. O módulo de elasticidade foi inalterado para todas as porcentagens de fibras de sisal. Observou-se uma má adesão da superfície das fibras de sisal e a matriz de PEAD, devido à natureza hidrofílica da celulose e à propriedade hidrofóbica do PEAD, acentuada pelo resíduo de óleo na matriz e ausência de tratamento das fibras.

No estudo realizado por E. E. M. Ahmad (2012), investigou-se a influência das características moleculares do polietileno, do reforço de fibra de sisal e do tratamento com peróxido de dicumil (DCP) nas propriedades mecânicas e dinâmicas dos compósitos de PEBD, PEBDL e PEAD reforçados com fibra de sisal. O DCP foi usado para melhorar a adesão interfacial entre as matrizes de PE e a fibra de sisal através do início da reticulação das cadeias de PEs e do enxerto das cadeias nas superfícies das fibras de sisal. Verificou-se que as características moleculares do PE desempenham um papel crucial no seu comportamento de reticulação / enxerto. O grau de reticulação / enxerto foi maior para os PEs com maior número de massa moleculares médias, maior conteúdo de grupos vinílicos, distribuições de massa molecular relativamente mais baixas e maior conteúdo de ramificação. Nesse estudo, verificou-se que o PEBDL teve a maior eficiência de reticulação / enxerto, seguido pelo PEBD e depois pelo PEAD, para o qual não foi observado enxerto.

Esta eficiência de reticulação / enxerto foi claramente refletida nas propriedades mecânicas e dinâmicas dos compósitos de PE. Verificou-se que o alongamento na ruptura diminuiu significativamente para todos os compósitos de PEs, e o tratamento com DCP não pareceu fazer nenhuma diferença. No entanto, o enxerto influenciou positivamente a resistência à tração e o módulo dos compósitos PEBD e PEBDL, devido à melhor ligação interfacial entre a fibra e a matriz. No caso dos compósitos de PEAD, o tratamento com DCP influenciou marginalmente a resistência à tração, enquanto o módulo de tração dos compósitos tratados foi menor que o do PEAD puro e dos compósitos não tratados. Segundo os autores, isso se deve a uma combinação da redução na cristalinidade da matriz polimérica

como resultado do tratamento com DCP e à ausência de enxerto entre a fibra e a matriz (E. E. M. AHMAD, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na formulação dos compósitos utilizou-se os seguintes materiais: polietileno de alta densidade (PEAD), da Braskem HC7260LS-L, como matriz termoplástica; o copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno graftizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA), tipo FG1901G, da KratonTM, como agente de acoplamento e modificador de impacto, e as fibras de sisal cedidas gentilmente pelo Grupo Hamilton Rios Ind. Com. e Expo. Ltda, oriundas da Bahia.

As fibras de sisal utilizadas (Figura 3.1) foram resíduos do processamento do fio longo das fibras de sisal.

Figura 3. 1: Fibras de sisal utilizadas neste trabalho.



Fonte: Do autor (2022).

As principais propriedades fornecidas pelo fabricante do PEAD e SEBS-g-MA utilizados neste trabalho estão resumidas nas tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3. 1: Dados do PEAD HC7260LS-L fornecidos pelo fabricante.

Propriedade	PEAD HC7260LS-L
Densidade (g.cm ⁻³)	0,959
Módulo elástico em flexão (MPa)	1375
Tensão de escoamento (MPa)	30
Resistência ao impacto Izod (J.m ⁻¹)	35

Índice de Fluidez a 190°C/2,16 kg (g/10 min)	7,2
HDT a 0,455 MPa (°C)	73

Fonte: Do autor (2022).

Tabela 3. 2: Dados do SEBS-g-MA FG1901G fornecidos pelo fabricante.

Propriedade	PEAD HC7260LS-L
Densidade (g.cm ⁻³)	0,91
Alongamento no escoamento (%)	500
Tensão de escoamento (MPa)	34,5
Razão mássica estireno/etileno-butileno	30/70
Índice de Fluidez a 230°C/5 kg (g/10 min)	5

Fonte: Do autor (2022).

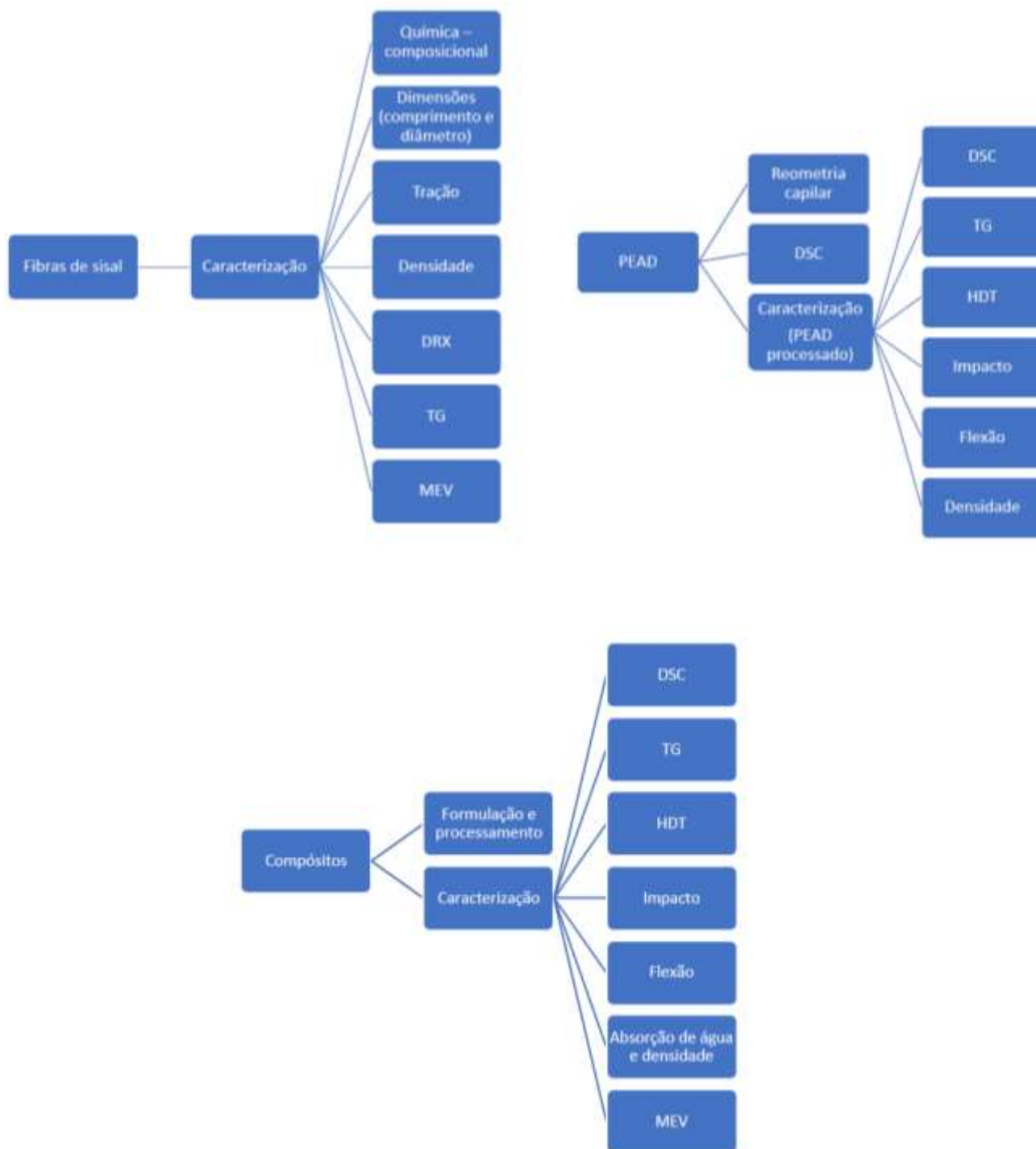
Os compósitos foram preparados em diferentes composições em relação ao teor de fibras, com 40, 50, 60 e 70%, em massa, e com e sem o agente de acoplamento.

Os compósitos foram processados utilizando um misturador termocinético de alta densidade (Gelimat), e em seguida as misturas foram moldadas por compressão. Posteriormente, foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, buscando-se obter a correlação estrutura- processamento -propriedade dos materiais compósitos.

Todos os experimentos foram realizados na Embrapa Instrumentação em São Carlos/SP.

A Figura 3.2 mostra um fluxograma resumindo a metodologia utilizada no trabalho.

Figura 3. 2: Fluxograma resumindo as atividades realizadas durante o trabalho.



Fonte: Do autor (2022).

3.1. Caracterização das fibras

Anteriormente a todas as caracterizações as fibras foram lavadas com água fria e secas em estufa a 80°C por no mínimo 24 horas.

Caracterização químico-composicional

Inicialmente as fibras foram moídas em um moinho de facas Solab em peneira tamanho ≥ 20 mesh ($\leq 0,8$ mm), e separadas em três recipientes para serem secas em estufa com circulação de ar, a 80°C, até massa constante. Os tempos totais de secagem das amostras variam individualmente, sendo para determinação do teor de cinzas 24 horas.

O teor de cinzas totais foi determinado pela queima das fibras em cadinhos de porcelana aquecidos em mufla até 575°C a 10°C/min conforme TAPPI T211 OM-02.

O teor de extrativos foi determinado a partir da adaptação da norma TAPPI T204 CM-97, inserindo um cartucho de papel contendo fibras em um extrator Soxhlet, adicionando uma mistura de ciclohexano-etanol 1:1 v/v por 6 horas e finalmente adicionando água por mais 24 horas. Após esse processo, as amostras foram secas em estufa e posteriormente pesadas para determinação do teor de extrativos removidos. As amostras livres de extrativos foram então utilizadas para a caracterização da lignina, holocelulose e α -celulose.

Baseado na norma TAPPI T222 OM-98, foi determinado o teor de lignina. As fibras foram submetida a hidrólise com ácido sulfúrico, em banho termostático a 30° C, com 3 mL de solução de H₂SO₄ 72% v/v por 1 hora, e em seguida diluindo para 87 mL de solução de 4 % v/v. As amostras foram autoclavadas a 121° C por 1h e filtradas em cadinhos porosos de placa nº 3. Os filtrados foram reservados e as fibras lavadas com água destilada até atingir pH neutro. Os cadinhos contendo as fibras remanescentes foram aquecidos em mufla até 575°C, e a partir das cinzas estruturais foi calculado o teor de lignina insolúvel (L_i), como sendo a massa perdida na queima. Para determinação do teor de lignina solúvel, foi retirado cerca de 1 mL do filtrado, e utilizado NaOH 6,5 mol.L⁻¹ para ajustar o pH para 12 e diluir por um fator cerca de 10 ($fd = 10$) para submeter a espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-Vis), e obter a medida de sua absorbância em 215 (A_{215}) e 280 nm (A_{280}). A partir destas medidas, calculou-se a concentração (em g/L) de acordo com a equação 3.1 e em seguida a lignina solúvel (L_s).

$$C_{ls} = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280})}{300} \times f d \quad (3.1)$$

O teor de holocelulose (carboidratos totais presentes: α -celulose e hemicelulose) foi obtido conforme norma TAPPI T19 M-54, na qual a lignina é oxidada com cloro em meio ácido. Cerca de 3 gramas de fibras moídas, secas e sem extrativos foram adicionadas a um erlenmeyer com 120 ml de água destilada, 1 ml de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Vedou-se o erlenmeyer, e a suspensão foi mantida sob agitação a 70°C por 5 horas. Após uma hora e após duas horas adicionou-se mais 1 ml de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Após as cinco horas do início da reação o erlenmeyer foi resfriado e seu conteúdo passado por funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60 μ m de porosidade), lavando-se o material retido com água destilada. Próximo da neutralização lavou-se com 20 ml de metanol, e em seguida água destilada até a neutralização do pH. O funil com material retido (holocelulose) foi seco em estufa a 50°C até massa constante. A concentração de holocelulose foi obtida pela diferença da massa inicial e a final.

Para o teor da α -celulose, foram seguidos os procedimentos da norma (TAPPI T19 M-54, 1991). A partir da holocelulose seca, obtida anteriormente, adicionou-se 1 grama em um almofariz com 15 ml de solução aquosa de NaOH 17,5% m/vol. A amostra foi mantida em repouso por 2 minutos, e em seguida foi macerada com pistilo por 8 minutos. Foi adicionado mais 10 ml de solução NaOH 17,5% m/vol e mantido em repouso por 20 minutos. Após o repouso, foi adicionado 40 ml de água destilada e a amostra foi vertida em funil de vidro com placa sintetizada (40 a 60 μ m de porosidade). A amostra foi lavada com água destilada, seguido por 20 ml de solução com ácido acético e água destilada até neutralização do pH. O material retido foi seco e a concentração de α -celulose foi obtida da diferença de massa inicial e final. O teor de hemicelulose foi obtido pela diferença entre o teor de holocelulose e α -celulose.

Diâmetro médio e ensaio mecânico de tração

Os diâmetros de oito fibras foram medidos com um micrômetro digital e posteriormente estas fibras foram submetidas ao ensaio mecânico de tração em um texturômetro TA XT Plus, da Stable Micro Systems. Para o ensaio de tração foi utilizado uma célula de carga de 50 kgf, a velocidade do ensaio foi de 1 mm/min e a distância inicial entre

as garras foi de 40 mm. A partir dos dados obtidos no micrometro e no ensaio, foram calculados o diâmetro médio amostral, resistência a tração, alongamento na ruptura e modulo elástico em tração.

Comprimento médio

O comprimento médio das fibras foi determinado com o auxílio do software ImageJ e do plugin Ridge Detection. Inicialmente foram separadas aproximadamente 100 fibras e colocadas em um substrato escuro de modo a não ficarem sobrepostas e em seguida fotografadas com uma câmera. O plugin Ridge Detection determinou a quantidade de fibras e as medidas de comprimento, e em seguida calculou-se o valor médio.

Densidade

A densidade das fibras foi determinada por picnometria, utilizando o óleo de soja comercial como fase líquida, por apresentar estabilidade de absorção se tratando de estrutura lignocelulósica. A densidade foi calculada pela seguinte equação 3.2:

$$\rho_f = \frac{m_{am} \times \rho_{\text{óleo}}}{m_{am} + m_{pic,\text{óleo}} - m_{pic,am}} \quad (3.2)$$

onde m_{am} é a massa da amostra, $\rho_{\text{óleo}}$ é a densidade do óleo, determinada também via picnometria, $m_{pic,\text{óleo}}$ é a massa do picnômetro com óleo e $m_{pic,am}$ é a massa do picnômetro com óleo e amostra.

Difratometria de raios X (DRX)

Para a caracterização de DRX as fibras de sisal foram inicialmente moídas em moinho de facas até tamanhos ≥ 20 mesh ($\leq 0,8$ mm). Foi utilizado um difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD6000), operando com 30 kV/30 mA, conduzidos a temperatura ambiente e com ângulos 2θ entre 5 e 40° , com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$. O índice de cristalinidade (I_c) da fibra foi obtido utilizando o método de Segal *et al.* (1959) que se baseia

na medida da intensidade do plano cristalino 002 em $2\theta \approx 22,5^\circ$, e o espalhamento amorfo em $2\theta \approx 18^\circ$. O índice de cristalinidade é dado pela equação 3.3:

$$I_c = \frac{I_2 - I_1}{I_2} \times 100\% \quad (3.3)$$

Onde I_1 é a intensidade do mínimo de difração e I_2 é a intensidade do máximo de difração.

Termogravimetria (TG)

As fibras foram moídas em moinho de facas até tamanhos ≥ 20 mesh ($\leq 0,8$ mm) anteriormente à análise de TG.

A estabilidade térmica da fibra foi avaliada por termogravimetria, utilizando-se um equipamento TGA Q500 (TA Instrument) nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético; fluxo 60 mL/min; taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, intervalo de temperatura 22 a 600°C e porta amostram de platina. A temperatura inicial de degradação térmica (T_{onset}) foi determinada através da curva TG pelo método das tangentes, que consiste na interseção das retas tangentes da linha base com a do evento de decomposição.

Microscopia de varredura (MEV)

A microscopia de varredura (MEV) das fibras de sisal, recobertas com ouro, foram obtidas em um microscópio de varredura JEOL (JSM-6510 series) operado a 10 kV, possibilitando visualizar a estrutura e morfologia das fibras.

3.2. Caracterização do PEAD virgem (pélete)

Reometria capilar do PEAD

O comportamento reológico do PEAD HC7260LS-L virgem foi analisado em um Reômetro Capilar – Rheograph 2S (Gotert), utilizando-se uma matriz com $L/D = 30$ (diâmetro do capilar de 1 mm). A temperatura utilizada foi de 180°C e a velocidade de descida do pistão

foi ajustada de maneira a se obter taxas de cisalhamento de 200 a 11.000 s⁻¹. As viscosidades e taxas de cisalhamento foram corrigidas usando o fator de correção de Rabinowitsch com o auxílio do software LabRheo 1.3.0.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PEAD

As medidas de DSC do PEAD virgem foram realizadas em um equipamento DSC Q2000 da TA Instruments. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio e a programação de temperatura (aquecimento e resfriamento) foram as seguintes: resfriamento até -70°C com isoterma de 1 minuto; aquecimento de -70°C até 200°C a 10° C/min e isoterma de 1 minuto e resfriamento de 200°C até -70°C a 10° C/min.

A partir das análises de DSC foi obtida a temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_m).

3.3. Formulação e processamento dos compósitos

Foram formulados e processados compósitos em diferentes composições quanto ao teor de fibras, com 40, 50, 60 e 70%, em massa, com e sem o agente de acoplamento SEBS-g-MA em proporção de 5% em relação a massa total do compósito, conforme planejamento experimental da tabela 3.3.

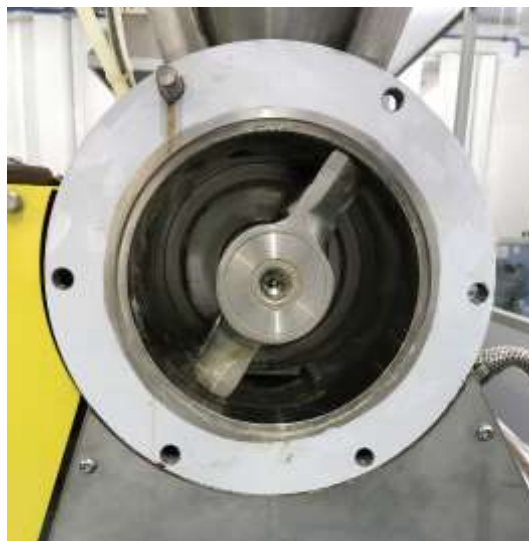
Tabela 3. 3: Planejamento experimental.

Fatores	Níveis							
	40	40	50	50	60	60	70	70
Teor de fibras (%)	40	40	50	50	60	60	70	70
Presença de agente de acoplamento	Sem presença	Com presença	Sem presença	Com presença	Sem presença	Com presença	Sem presença	Com presença
Nomenclatura	40/60	40/55/5	50/50	50/45/5	60/40	60/35/5	70/30	70/25/5

Fonte: Do autor (2022).

As formulações foram obtidas em um misturador termocinético de alta intensidade (Gelimat) com câmara de mistura com capacidade de 2,5 L (Figura 3.3).

Figura 3. 3: Foto da câmara de mistura de capacidade de 2,5L do misturador termocinético de alta intensidade (Gelimat).



Fonte: Do autor (2022).

Inicialmente apenas as fibras foram adicionadas ao equipamento e misturadas a frequências de 3000 rpm por 90 segundos, para dispersá-las e quebra-las um pouco. Em seguida o misturador foi resfriado e foram adicionadas novamente as fibras na câmara de mistura, juntamente com o PEAD, e no caso das formulações com a agente de acoplamento, também com o SEBS-g-MA. O material foi então processado a frequências de até 3500 rpm por tempo suficiente até a câmara atingir 180°C.

Após o processamento (Figura 3.4), as misturas foram imediatamente moldadas por compressão em molde retangular de 20,4 x 14 cm aquecido a 130°C para as formulações com 40% de fibras e a 150°C para as demais formulações, utilizando uma prensa hidráulica à pressão 50 bar (5 Mpa) por 10 minutos (Figura 3.5). Foi adotada a temperatura de 130°C na prensa para os compósitos com 40% de teor de fibras com o objetivo de diminuir a fluidez do polímero e evitar que a mistura excedesse as limitações do molde, considerando que há maior quantidade de PEAD nessas formulações.

Figura 3. 4: Foto da mistura de PEAD e 60% em massa de fibras de sisal após o processamento e antes de serem moldadas por compressão.



Fonte: Do autor (2022).

Figura 3. 5: Foto do compósito 60/40 após prensagem.



Fonte: Do autor (2022).

Não foi possível a formulação de compósitos de PEAD e 80% em massa de fibras de sisal, uma vez que o polímero não fundiu durante o processamento no misturador termocinético (Figura 3.6).

Figura 3. 6: Foto do PEAD e 80% em massa de fibras de sisal após o processamento.



Fonte: Do autor (2022).

Observa-se algumas fibras de sisal queimadas e os péletes de PEAD sem fundir, provavelmente, este fato se deve a propriedade isolante da fibra. Apesar da temperatura de processamento no painel de controle da Gelimat não ter chegado a valores superiores a 180°C, acredita-se que a proporção de fibra de 80% em massa absorve muito calor ultrapassando essa temperatura, e isolando termicamente os péletes de PEAD.

3.3.1. Ensaio e caracterizações

Após o processamento, foram separados dois painéis de cada formulação para a extração de amostras e corpos de prova para os seguintes ensaios e caracterizações:

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de DSC do PEAD processado e dos compósitos foram realizadas em um equipamento DSC Q2000 da TA Instruments. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio e a programação de temperatura (aquecimento e resfriamento) foram as seguintes: resfriamento até 40°C com isoterma de 1 minuto; aquecimento de 40°C até 200°C a 10° C/min e isoterma de 1 minuto e resfriamento de 200°C até 40°C a 10° C/min.

A partir das análises de DSC foi obtido a temperatura de fusão (T_m), e a entalpia de fusão (ΔH_m). E foram calculados os índices de cristalinidade, X_c do PEAD em cada formulação, através da seguinte equação 3.4:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times M_m} \times 100\% \quad (3.4)$$

Onde, ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra, M_m é a fração mássica do polímero no compósito e ΔH_m^0 é a entalpia calor de fusão para o polímero com cristalinidade teórica de 100% (igual a 293 J/g para PEAD) (WILFONG; KNIGHT, 1990).

Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica do polímero puro processado e dos compósitos obtidos, foi avaliada por termogravimetria utilizando-se um equipamento TGA Q500 da TA Instrument. Cada amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 60 ml/min. A temperatura de degradação térmica (Tonset) foi determinada da mesma forma descrita para fibra de sisal.

Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica é um parâmetro para determinar a qual temperatura um dado material atinge dada deformação sob carga constante, podendo indicar temperaturas adequadas de uso e aplicação do material quando em solicitação de flexão. A HDT do PEAD HC7260LS-L processado e dos compósitos foi avaliada utilizando um equipamento HDT-Vicat Ceast, em conformidade com a norma ASTM D648-18, com tensão de cisalhamento de 1,82 Mpa até que se atingisse uma deflexão de 0,25 mm na fibra mais externa do corpo de prova posicionado “em pé” (edgewise). Os ensaios foram realizados em triplicata.

Ensaio de impacto Izod

Os ensaios de impacto Izod com entalhe foram realizados segundo a norma ASTM D256-10, em que 6 corpos de prova, nas dimensões $63,5 \times 12,7 \times 3,0 \pm 1,0$ mm, de cada formulação dos compósitos, e também do PEAD HC7260LS-L processado, foram considerados para os cálculos do valor médio de resistência ao impacto. Os ensaios foram realizados para avaliar a resistência ao impacto do polímero puro processado e dos compósitos e a influência do SEBS-g-MA como modificador de impacto.

Ensaio mecânico de flexão em 3 pontos

A capacidade de deflexão dos compósitos foi avaliada a partir do ensaio de flexão em três pontos segundo a norma ASTM D790, utilizando-se a máquina universal EMIC DL3000, velocidade de ensaio de 2 mm/min e razão $L/D = 16$. Foram ensaiados 6 corpos de prova para cada amostra dos compósitos e também do PEAD HC7260LS-L processado, com as seguintes dimensões $127,0 \times 13,0 \times 3,0 \pm 1,0$ mm.

Para cálculo da resistência a flexão (σ_f), deformação na ruptura (ε_f) e o módulo elástico tangente em flexão (E_f), utilizou-se as equações 3.5; 3.6 e 3.7:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6hf}{L^2} \quad (3.6)$$

$$E_f = \frac{d\sigma_f}{d\varepsilon_f} = \frac{L^3}{4bh^3} \frac{dP}{df} \quad (3.7)$$

onde P é carga aplicada, L é o espaçamento entre os suportes, b e h são a largura e altura do corpo de prova, respectivamente, f é a deflexão do corpo de prova, e dP/df é a inclinação da curva força-deflexão do ensaio na região de comportamento elástico linear.

Absorção de água e densidade

Para determinação da densidade e absorção de água dos compósitos foram cortados dois corpos de provas de cada formulação com aproximadamente $10 \times 10 \times 4$ cm e foram anotadas suas dimensões e massa, e com isso, sua densidade calculada pela equação 3.8:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.8)$$

onde m é a massa do compósito e V o volume.

Os corpos de prova foram deixados em repouso em água por 24 horas a 25°C em um recipiente hermético e tiveram seu teor de absorção de água e inchamento calculados pela diferença em relação à massa e à espessura iniciais, respectivamente.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fotomicrografias da superfície de fratura do ensaio de flexão em 3 pontos dos compósitos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6510 series), com as amostras recobertas com ouro. Foi verificada a morfologia dos materiais obtidos, levando-se em consideração a morfologia da interface fibra/PEAD e o comportamento morfológico do sistema em função do teor de cada componente do compósito. Também foi avaliado o arrancamento de fibras na região da fratura.

Por meio das imagens obtidas mediu-se o caminho livre médio entre as fibras (distância entre uma fibra e outra), foram realizadas aproximadamente 50 medidas em cada formulação, e a partir desses dados realizou-se uma análise de variância (ANOVA). Cada formulação de compósitos foi considerada como um tratamento e a hipótese nula (H_0) foi de que todas as médias eram iguais. Quando H_0 foi rejeitado, o teste Tukey com $\alpha = 0,05$ foi usado como um método de comparação múltipla para agrupar diferentes níveis de propriedades entre os compósitos.

3.4. Análise comparativa dos resultados

As propriedades compiladas dos compósitos com 50% e 70% de teores de fibras foram comparadas com materiais semelhantes quanto às propriedades e potenciais aplicações: painel de fibra de madeira de média densidade (MDF), compósito plástico de madeira (WPC), compósito de 40% PEAD com 60% em massa de serragem de madeira pinus, e compósito de polipropileno com 70% em massa de bagaço de cana de açúcar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das fibras

4.1.1. Caracterização químico-composicional

Na tabela 4.1 são apresentados os valores médios dos microconstituintes das fibras de sisal, juntamente com os respectivos desvios padrões.

Tabela 4. 1: Caracterização química das fibras de sisal.

Componente	Quantidade (%)
Celulose	69,2 ± 2,3
Hemicelulose	23,3 ± 2,3
Holocelulose	92,6 ± 0,7
Lignina solúvel	5,2 ± 1,7
Lignina insolúvel	6,6 ± 2,0
Lignina total	11,8 ± 3,7
Cinzas	1,26 ± 0,1
Extrativos	2,45 ± 0,2

Fonte: Do autor (2022).

Observa-se que a somatória dos valores, sem extrativos, é um pouco superior a 100% (105,7%), o teor de celulose (69,2%) está entre a faixa de valor encontrado na literatura (67 – 78%), já o teor de hemicelulose (23,3%) e lignina (11,8) está acima da média do valor de referência (10-14,2% e 8-11,0%, respectivamente) (KABIR *et al.*, 2012).

Em relação aos extrativos, o valor encontrado foi de 2,45%, e nos estudos de Kabir *et al.* (2012), tabela 2.2, o valor de ceras para fibra de sisal foi de 2%. Comparando esses dois resultados, pode-se estimar que a maior porcentagem de extrativos da fibra de sisal correspondem as ceras.

O alto valor de celulose, encontrado nessa caracterização, está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas da fibra, conforme resultados apresentados na tabela 4.2, porém essa alta quantidade aumenta também sua hidrofobicidade.

4.1.2. Características físicas e mecânicas das fibras

A tabela 4.2 mostra um resumo das principais propriedades físicas e mecânicas das fibras.

Tabela 4. 2: Propriedades físicas e mecânicas medidas das fibras de sisal.

Propriedade	Fibras de sisal
Comprimento médio (mm)	34,6 ± 18
Diâmetro médio (mm)	0,14 ± 0,05
Razão de aspecto (L/D)	247
Densidade (g.cm ⁻³)	1,77 ± 0,2
Resistência a tração (MPa)	514,5 ± 241,7
Módulo elástico (GPa)	21,9 ± 12,5
Alongamento na ruptura (%)	4,4 ± 2,5

Fonte: Do autor (2022).

A razão de aspecto (L/D) das fibras foi maior que 100, e segundo Krishan K. Chawla (2019), esse é um valor de referência para que as fibras tenham potencial de reforço em compósitos.

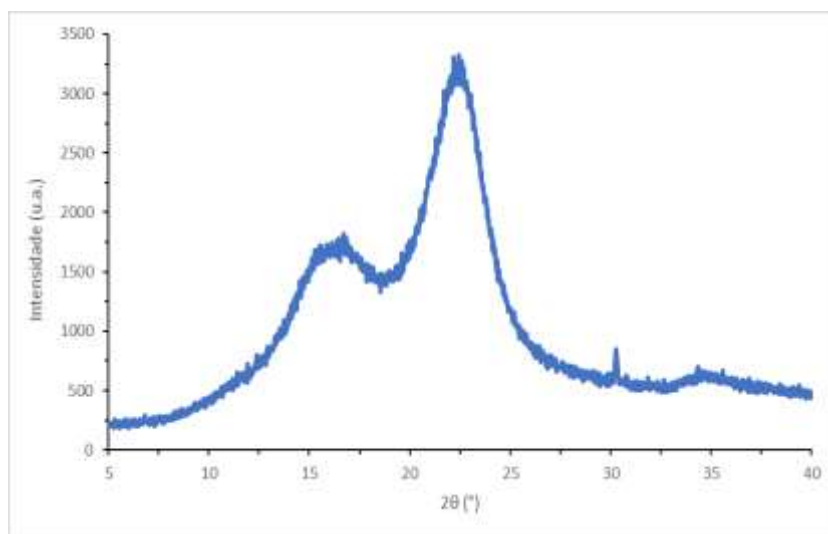
Quanto as propriedades mecânicas em tração das fibras, os resultados correspondem a faixa de valores estudadas por Lau *et al.* (2018), resistência a tração entre 100 a 800 MPa, módulo elástico entre 9 a 22 GPa, e alongamento na ruptura de 3 a 7%. Já a densidade está um pouco acima do valor comparado (1,5 g.cm⁻³).

Segundo Abou-Kandil *et al.* (2017) um alto teor de celulose é uma das propriedades desejáveis em uma fibra para ser usada como reforço em compósitos. Nesse caso o alto percentual de celulose da fibra de sisal utilizada (69,2%) refletiu em um alto valor de módulo elástico (21,9 GPa).

4.1.3. Características estruturais e morfológicas

A análise de DRX foi realizada para investigação da estrutura cristalina. O difratograma de DRX da fibra de sisal está apresentado na Figura 4.1.

Figura 4. 1: Difratoograma de raio X da fibra de sisal.



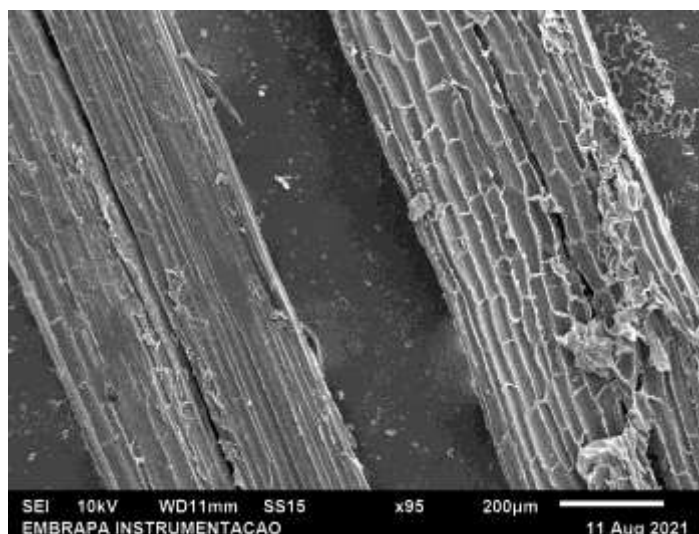
Fonte: Do autor (2022).

Os picos observados correspondem às famílias de planos cristalinos provenientes da celulose, já que os outros constituintes presentes, não apresentam arranjo cristalino. Os valores encontrados para os picos de difração em 2θ e seus planos cartográficos foram: 17° (101), 22° (002), que é a reflexão mais intensa, e 30° (040). Estes valores são atribuídos aos planos da forma polimórfica da celulose I (SPINACÉ *et al.*, 2009).

O índice de cristalinidade calculado para a fibra estudada foi de 59,9%. Valores altos de índice de cristalinidade indica propriedades superiores de resistência a tração.

As fibras de sisal também foram analisadas por MEV, a fotomicrografia está apresentada na Figura 4.2. Observa-se alguns resíduos nas superfícies, provavelmente oriundos do processamento do fio longo das fibras.

Figura 4. 2: Imagem obtida por MEV das fibras de sisal.



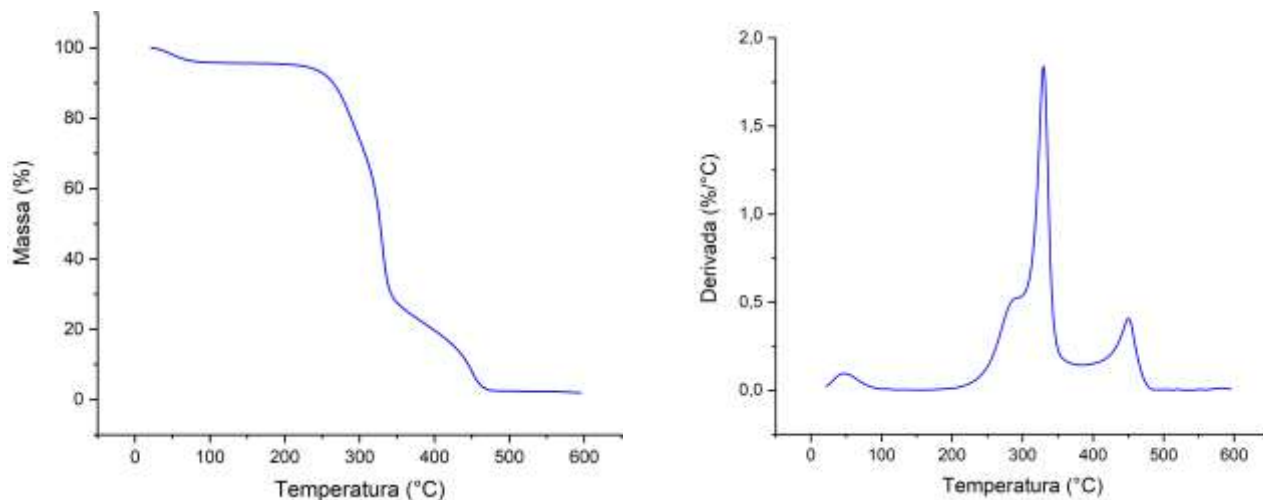
Fonte: Do autor (2022).

É possível notar que as fibras não apresentam uniformidade em relação a rugosidade, na imagem a fibra da direita apresenta maior rugosidade superficial, característica comum em fibras vegetais. Estas rugosidades podem servir para uma maior interação e ancoramento entre a fibra e a matriz polimérica.

4.1.4. Comportamento térmico (TG)

O perfil de degradação e estabilidade térmica da fibra foram analisados por termogravimetria. A Figura 4.3 apresenta as curvas TG e DTG da fibra de sisal.

Figura 4. 3: Curvas TG e DTG em ar sintético para fibra de sisal.



Fonte: Do autor (2022).

Observa-se que a fibra de sisal inicia sua degradação térmica (T_{onset}) em torno de 261°C. A temperatura onset é definida como a temperatura máxima de trabalho ao qual as fibras podem ser submetidas sem que a degradação térmica tenha atingido níveis suficientemente altos a ponto de comprometer as propriedades mecânicas das mesmas, ou seja, a temperatura onset pode ser utilizada como referência para limitar a temperatura de trabalho no qual será submetida uma fibra.

Considerando o processamento termocinético com altas taxas de cisalhamento, esse é um dado essencial para evitar a degradação da fibra durante o processamento e consequentemente o comprometimento das propriedades finais dos compósitos. O resultado obtido indica que a fibra estudada apresenta alta estabilidade térmica, com T_{onset} superior ao necessário para o processamento com o polímero no estado fundido, ou seja, acima de 180°C que foi a temperatura mais alta que se obteve no processamento.

Analisando a curva de DTG, observa-se um pico inicial que corresponde a perda de umidade da fibra, um “ombro” antes do maior pico, que corresponde a degradação das hemiceluloses, o pico principal que representa a degradação de celulose e o último pico que representa a carbonização e a degradação final da lignina caso esta ainda esteja presente.

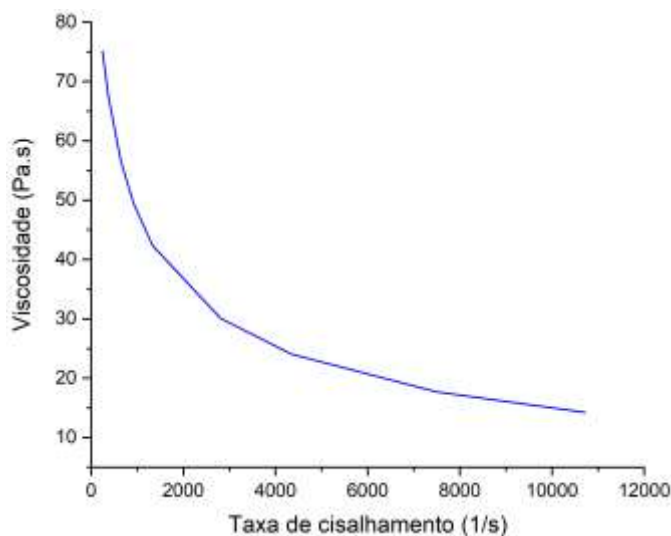
O teor de cinza encontrado por termogravimetria foi de 1,97% valor consistente com a análise químico-composicional da fibra estudada.

4.2. Caracterização do PEAD virgem (pélete)

4.2.1. Reometria capilar do PEAD

O comportamento reológico do PEAD HC7260LS-L virgem foi analisado por reometria capilar. A figura 4.4 apresenta a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do PEAD em 180°C.

Figura 4. 4: Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do PEAD virgem.



Fonte: Do autor (2022).

A partir do comportamento da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento pode ser observado que o PEAD apresenta comportamento pseudoplástico, ocorrendo redução de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Considerando que o processamento via misturador termocinético impõe altas taxas de cisalhamento ao PEAD HC7260LS-L a 180°C, ele se comporta de maneira compatível com o tipo de processamento, diminuindo a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Esse tipo de processamento também leva à cisão de cadeia e novos rearranjos moleculares, o que implica no aumento da velocidade com que o fluído se movimenta dentro da câmara, ou seja, o PEAD estudado apresentou potencial para fluir bem entre as fibras.

A figura 4.5 ilustra um esquema da seção transversal da câmara do misturador termocinético Gelimat.

Figura 4. 5: Representação esquemática da seção transversal da câmara do misturador Gelimat.



Fonte: Adaptado de Gopakumar e Page (2005).

De posse do valor da frequência máxima de processamento dos compósitos na câmara de mistura de 3500 rpm, e as dimensões medidas do equipamento, $R_w = 69$ mm e $R_b = 66$ mm, foi possível chegar a uma estimativa da ordem de grandeza da taxa de cisalhamento média máxima obtida durante o processamento através das seguintes equações:

$$v_{\text{linear}} = 2\pi r f \quad (4.1)$$

$$\dot{\gamma}_r = v_{\text{linear}}/y \quad (4.2)$$

onde v_{linear} é a velocidade linear, r é o raio médio na câmara de mistura, f é a frequência do processamento, y é a distância entre a parede da câmara de mistura e a pá (gap) e $\dot{\gamma}_r$ é a taxa de cisalhamento.

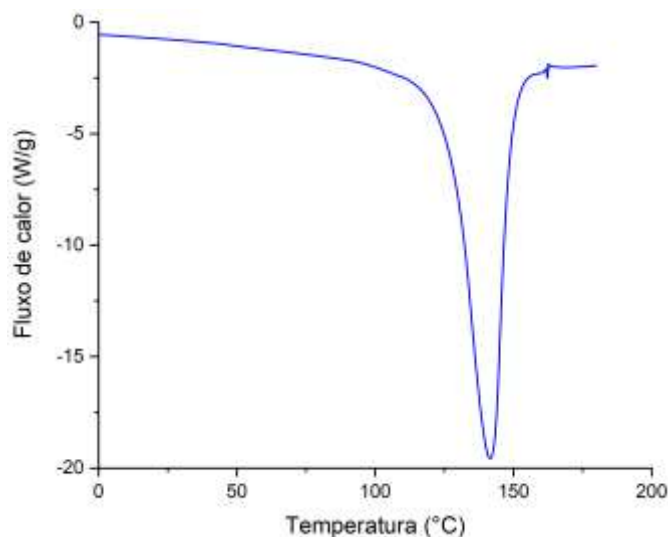
A taxa de cisalhamento média máxima estimada na câmara de mistura durante o processamento foi de 8246 s^{-1} , e considerando o gráfico (Figura 4.4), o PEAD estudado apresentou viscosidade entre 15 e 20 Pa.s, faixa de viscosidade em que se observou que o polietileno fundido apresentou capacidade de molhamento das fibras.

4.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PEAD

A figura 4.6 mostra a curva de DSC de aquecimento do PEAD virgem (pélete). A temperatura de fusão (T_m) é de $127,2 \text{ }^\circ\text{C}$, com entalpia de fusão (ΔH_m) de $135,8 \text{ J/g}$. Considerando que a fibra de sisal utilizada inicia sua degradação térmica em 261°C , inicialmente a janela de processamento de trabalho foi de aproximadamente 130°C ,

temperatura entre a fusão do polímero e a temperatura limite de trabalho da fibra (temperatura de degradação térmica). A temperatura de processamento dos compósitos dentro da câmara do misturador termocinético chegou até 180°C, temperatura suficiente para o polímero fundir sem que ocorresse a degradação térmica da fibra.

Figura 4. 6: Curva DSC de aquecimento do PEAD virgem (pélete).



Fonte: Do autor (2022).

O índice de cristalinidade do PEAD virgem também foi calculado e obteve-se $X_c = 46,3\%$.

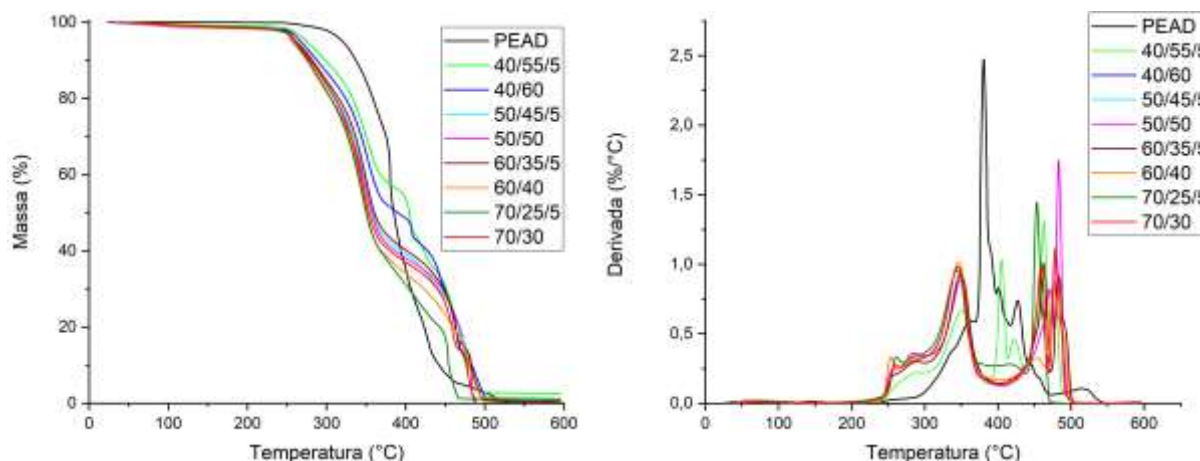
A curva de DSC de resfriamento do PEAD virgem encontra-se no apêndice A.

4.2. Caracterização dos compósitos

4.2.1. Propriedades térmicas

A figura 4.7 mostra as curvas de termogravimetria (TG) e DTG do PEAD processado e dos compósitos, com e sem agente de acoplamento SEBS-g-MA.

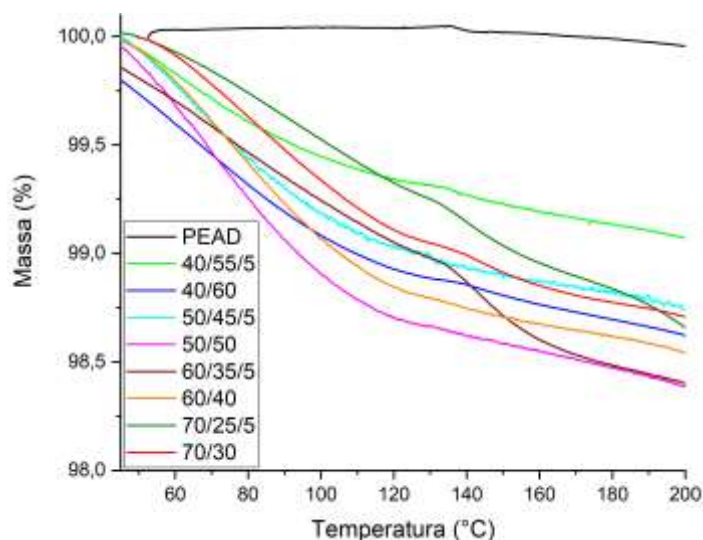
Figura 4. 7: Curvas TG e DTG do PEAD e dos compósitos.



Fonte: Do autor (2022).

A figura 4.8 mostra a parte inicial da curva de TG da figura anterior, destacando a perda de massa do PEAD e dos compósitos até 200°C. Essa perda de massa corresponde principalmente à evaporação de água contida nas fibras e outros voláteis, o que é esperado quando se trabalha com materiais de origem vegetal.

Figura 4. 8: Curvas TG do PEAD e dos compósitos até 200°C.



Fonte: Do autor (2022).

Também é possível observar na figura 4.8 uma inflexão na curva na faixa de 120°C a 140°C em todas as amostras estudadas, o que corresponde ao processo de fusão do PEAD.

Pelas curvas de TG, foram analisadas as temperaturas onset de degradação térmica (T_{onset}) do PEAD puro processado e dos compósitos. Também foi calculado a perda de massa teórica dos compósitos a 120°C (antes da temperatura de fusão do PEAD) e 200°C (após a

temperatura de fusão do PEAD), considerando a perda de massa obtida na curva de TG da fibra (Figura 4.3), que foi de 4,29% em 120°C e 4,66% em 200°C, posteriormente calculou-se a porcentagem de perda de massa real dos compósitos para comparação. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3: Propriedades térmicas de TG dos compósitos e PEAD puro processado.

Amostra	T _{onset} (°C)	Perda de massa teórica (%)		Perda de massa real (%)	
		120°C	200°C	120°C	200°C
PEAD	319	0,00	0,00	0,00	0,05
40/60	259	1,72	1,86	1,07	1,38
40/55/5	278	1,72	1,86	0,66	0,93
50/50	258	2,14	2,33	1,29	1,61
50/45/5	260	2,14	2,33	0,97	1,25
60/40	252	2,57	2,80	1,15	1,46
60/35/5	256	2,57	2,80	0,95	1,60
70/30	271	3,00	3,26	0,89	1,29
70/25/5	258	3,00	3,26	0,68	1,34

Fonte: Do autor (2022).

A perda de massa real em todos os compósitos estudados, tanto a 120°C quanto a 200°C, foi inferior a perda de massa teórica calculada, indicando que o polímero contribuiu para redução de liberação de voláteis da fibra, em que a matriz polimérica atua protegendo e encapsulando a fibra.

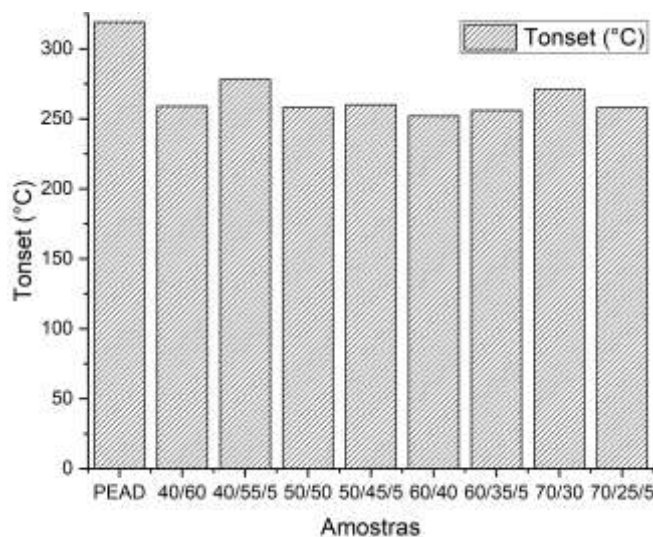
A 120°C a porcentagem de perda de massa real foi menor para os compósitos com a presença do SEBS-g-MA comparado a seus equivalentes com mesmo teor de fibras, ou seja, o agente de acoplamento contribuiu também para redução de perda de massa a essa determinada temperatura. De maneira geral as perdas de massa real nos compósitos apresentaram valores baixos, inferiores a 2%, variando de 0,66 a 1,29% a temperatura de 120°C e 0,93 a 1,61% a 200°C.

É possível observar que todos os compósitos apresentaram valor de T_{onset} menor que o PEAD puro processado, e dentre os compósitos a T_{onset} ficou na faixa entre 252 °C e 278°C (Figura 4.9). Como a temperatura de processamento não ultrapassou 180°C, as formulações

de compósitos estudadas foram obtidas em condições que minimizaram os processos termooxidativos.

A adição do agente de acoplamento não afetou significativamente as temperaturas onset dos compósitos, o que indica que o SEBS-g-MA é apropriado para esse tipo de processamento.

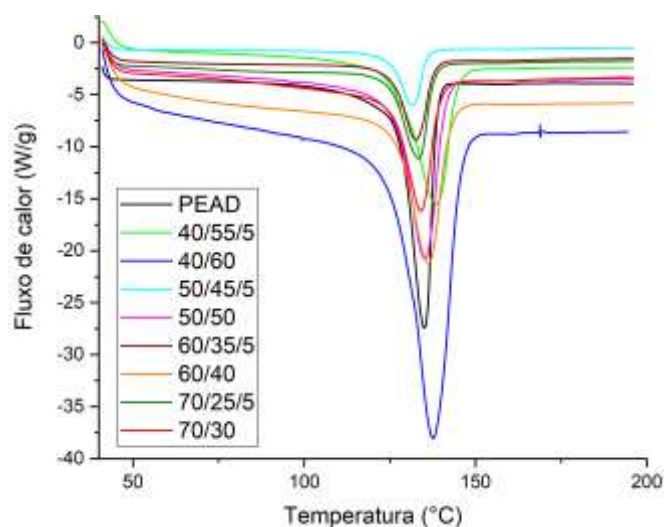
Figura 4. 9: Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento na T_{onset} .



Fonte: Do autor (2022).

Pelas curvas de DSC (figura 4.10) foram analisadas a temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_m), e posteriormente calculados os índices de cristalinidade (X_c) da fase polimérica nos compósitos, e também do PEAD processado. Os resultados são apresentados na tabela 4.4.

Figura 4. 10: Curvas DSC de aquecimento do PEAD e dos compósitos.



Fonte: Do autor (2022).

A curva de DSC de resfriamento do PEAD processado e dos compósitos estão no apêndice B.

Tabela 4. 4: Propriedades térmicas DSC dos compósitos e PEAD puro processado.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PEAD	135,1	189,6	64,7
40/60	135,1	98,7	56,1
40/55/5	136,7	91,8	56,9
50/50	134,3	91,2	62,3
50/45/5	131,7	63,4	48,1
60/40	136,2	51,3	43,8
60/35/5	132,7	48,5	47,3
70/30	134,1	52,4	59,7
70/25/5	133,4	41,1	56,1

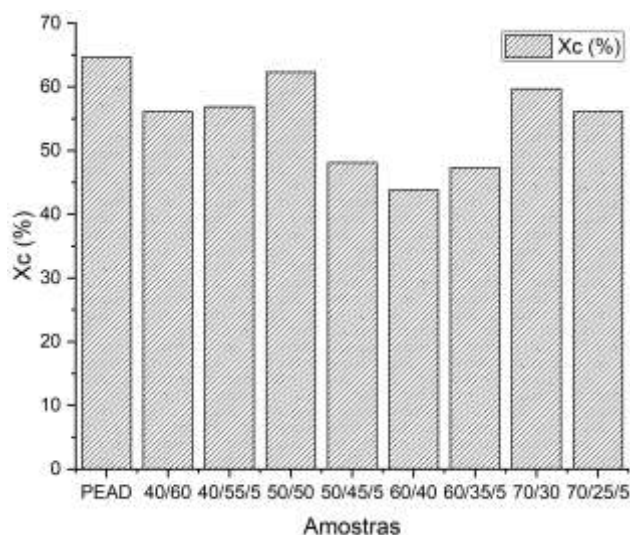
Fonte: Do autor (2022).

As formulações 50/45/5 e 60/35/5 apresentaram os menores valores de temperatura de fusão, 131,7°C e 132,7°C respectivamente. Essa redução da T_m comparada ao PEAD puro processado pode estar relacionada com a presença de impurezas nesses compósitos ou a diminuição da massa molar devido à cisão de cadeias que ocorrem durante o processamento.

Observa-se na Figura 4.11 que os compósitos formulados apresentaram valores inferiores de índice de cristalinidade comparados ao PEAD puro processado. Considerando

que a cristalização pode ocorrer em dois estágios: nucleação ou crescimento do cristal, e apesar das cargas vegetais em compósitos poliméricos agirem como agente nucleantes, aumentando a cristalinidade do polímero utilizado como matriz (HAACK et al., 2016), esses índices menores estão relacionados as restrições na direção lateral do crescimento de esferulitos provocadas pela presença de fibras nos compósitos.

Figura 4. 11: Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento no X_c .



Fonte: Do autor (2022).

Os compósitos com 60% em massa de fibras apresentaram menores valores de X_c dentre as formulações estudadas, sendo 47,3% para o compósito desse teor com o agente de acoplamento e 43,8% sem o agente de acoplamento. O compósito de 50% em massa fibras, sem agente de acoplamento, apresentou maior índice de cristalinidade (62,3%), seguido do compósito com 70%, também sem o agente de acoplamento, que apresentou $X_c = 59,7\%$.

Como apresentado no item 4.2.2, o índice de cristalinidade do PEAD virgem (pélete) foi de 46,3%, valor esse inferior ao PEAD processado ($X_c = 64,7\%$). Esse resultado se deve ao fato de o PEAD virgem ter passado por processamentos anteriores para adquirir o seu formato final de pélete, e no decorrer desse processo o polímero pode não ter cristalizado todo seu potencial.

4.2.2. Propriedades mecânicas e termomecânicas

A tabela 4.5 mostra as propriedades mecânicas e termomecânicas obtidas nos ensaios de todas as formulações dos compósitos e também do PEAD puro processado.

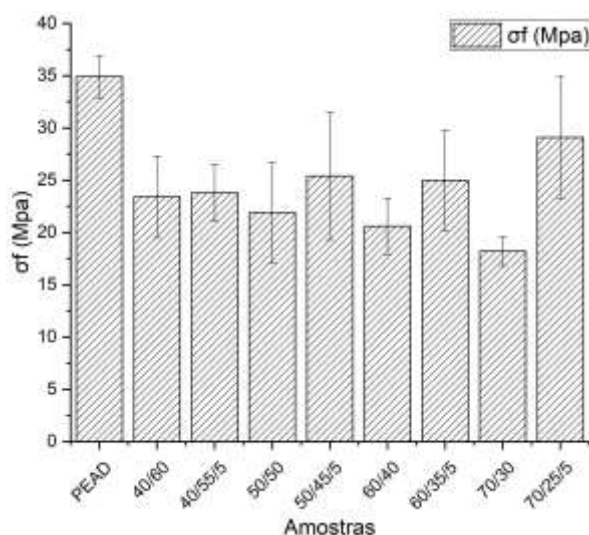
Tabela 4. 5: Propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos e PEAD puro processado.

Amostra	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)	E_f (GPa)	RI ($J.m^{-1}$)	HDT ($^{\circ}C$)
PEAD	$34,9 \pm 2,0$	$5,1 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$	$30,3 \pm 5,0$	$48,1 \pm 2,6$
40/60	$23,4 \pm 3,9$	$3,8 \pm 0,7$	$1,0 \pm 0,5$	$58,5 \pm 6,9$	$73,4 \pm 10,7$
40/55/5	$23,8 \pm 2,7$	$3,7 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,2$	$65,6 \pm 7,0$	$65,9 \pm 5,2$
50/50	$21,9 \pm 4,8$	$2,7 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,7$	$52,3 \pm 9,6$	$71,6 \pm 4,7$
50/45/5	$25,4 \pm 6,1$	$3,6 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,3$	$76,6 \pm 17,9$	$68,2 \pm 14,9$
60/40	$20,6 \pm 2,7$	$2,1 \pm 0,7$	$2,0 \pm 0,2$	$39,4 \pm 9,8$	$72,2 \pm 6,5$
60/35/5	$25,0 \pm 4,8$	$2,9 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$	$74,7 \pm 10,5$	$73,4 \pm 6,3$
70/30	$18,2 \pm 1,4$	$1,5 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,5$	$38,8 \pm 5,4$	$79,3 \pm 7,5$
70/25/5	$29,1 \pm 5,8$	$2,5 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,6$	$65,0 \pm 7,5$	$68,4 \pm 4,6$

Fonte: Do autor (2022).

O PEAD puro processado possui maior valor médio absoluto de resistência a flexão comparado aos compósitos estudados, e dentre os compósitos, a formulação com 70% de fibras com agente de acoplamento apresentou maior valor médio de resistência a flexão (29,1 MPa), com valor mais próximo ao do PEAD (34,9 MPa), como observado na figura 4.12.

Figura 4. 12: Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento na resistência a flexão.



Fonte: Do autor (2022).

Observa-se também que os compósitos com agente de acoplamento possuem maiores valores de resistências a flexão comparados aos mesmos teores de fibras sem o agente de acoplamento, mostrando que de fato o SEBS-g-MA exerce seu papel de compatibilizante de

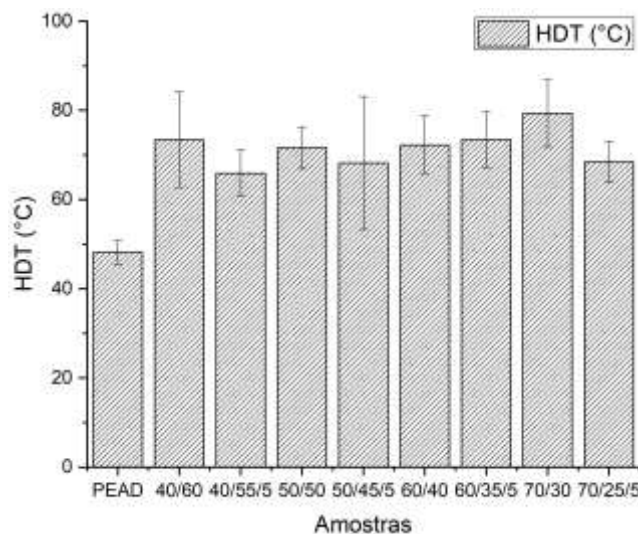
fases, refletindo em melhores propriedades mecânicas de flexão. No caso dos compósitos sem a presença do compatibilizante a resistência a flexão diminui proporcionalmente ao aumento do teor de fibras no compósito, e no caso dos compósitos com o agente de acoplamento, ocorre o oposto, o compósito com 70% de fibras possui uma resistência (29,1 MPa) maior que o de 40% (23,8 MPa).

Os compósitos da formulação 60/40 e 70/30 deste trabalho tiveram resistência à flexão de 20,6 MPa e 18,2 MPa, respectivamente, valores próximos aos compósitos de PEAD com 60% e 70% de MDF reciclados, 21 MPa e 18 MPa, respectivamente, formulados por compressão a quente (MAJID CHAHARMAHALI, MEHDI TAJVIDI, 2008).

A deformação na ruptura entre os compósitos variou de 1,5 a 3,8%, valores estes menores comparados com o valor de deformação do PEAD puro processado. Já o módulo elástico variou pouco dentre os compósitos, entre 1,0 e 2,2%, e apresentou valores superiores ao do PEAD puro processado, exceto na formulação 40/60. A formulação 70/25/5 teve maior resistência a flexão dentre os compósitos, e apresentou valor de módulo elástico superior ao do PEAD, como esperado, considerando a rigidez das fibras.

Na Figura 4.13 observa-se que todas as formulações apresentaram valor médio absoluto de HDT superior ao do PEAD puro processado, e a temperatura de deflexão térmica mais alta foi obtida para formulação de 70/30, chegando a 79,3 °C. Esse resultado indica que a adição de fibra influencia positivamente nessa propriedade, tanto pelo fato de as fibras vegetais fornecerem estabilidade mecânica para o compósito quanto pelo fato de que a fibra atua como isolante térmico, protegendo o polímero e demandando uma temperatura maior para fletir o material.

Figura 4. 13: Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento na HDT.

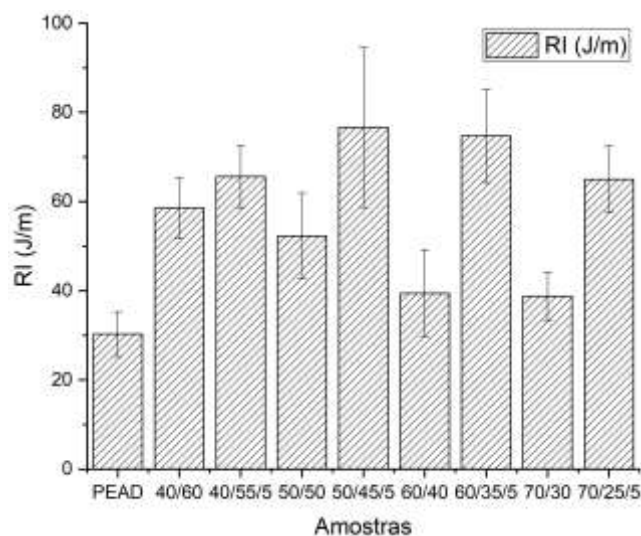


Fonte: Do autor (2022).

Na Figura 4.14 observa-se que as oito formulações possuem valor de resistência a impacto superior ao do PEAD puro processado, e que os compósitos com SEBS-g-MA apresentaram resistência ao impacto consideravelmente superior aos compósitos com o mesmo teor de fibra sem o agente de acoplamento.

A resistência ao impacto teve seu maior valor médio absoluto na formulação 50/45/5, obtendo $76,6 \text{ J.m}^{-1}$, e para o compósito com 60% de fibras o agente de acoplamento aumentou consideravelmente a resistência ao impacto do compósito de $39,4 \text{ J.m}^{-1}$ para $74,7 \text{ J.m}^{-1}$. O SEBS, por ser um copolímero elastomérico, é muito utilizado como modificador de impacto em blendas poliméricas e outros materiais (GUO; WANG, 2007).

Figura 4. 14: Efeito do teor de fibras e agente de acoplamento na resistência ao impacto.

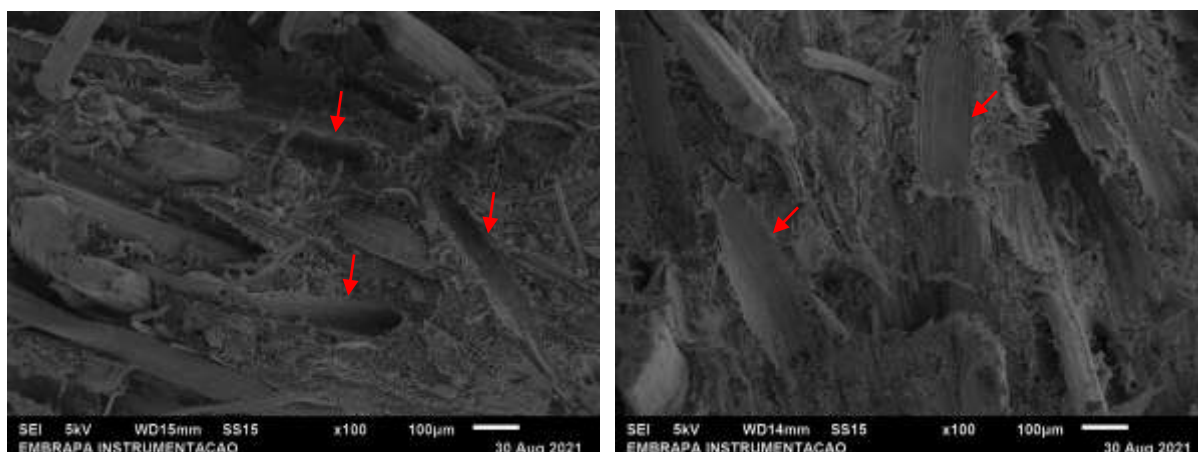


Fonte: Do autor (2022).

4.2.3. Análise morfológica

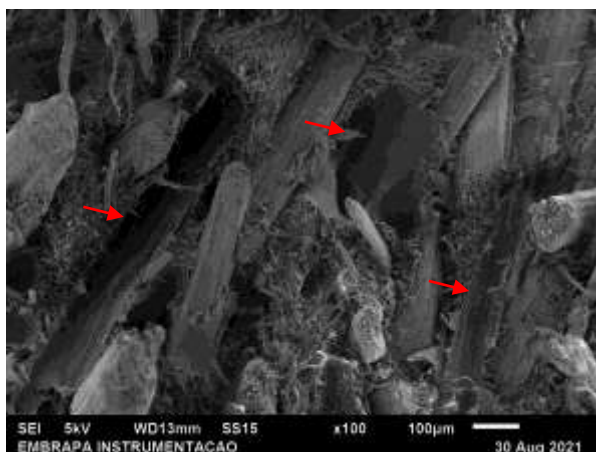
A figura 4.15 apresenta imagens de MEV dos compósitos, com e sem o agente de acoplamento SEBS-g-MA, obtidas após a fratura no ensaio de flexão.

Figura 4. 15: Micrografias representativas da superfície de fratura dos compósitos – (a) 40/60; (b) 40/55/5; (c) 50/50; (d) 50/45/5; (e) 60/40; (f) 60/35/5; (g) 70/30 e (h) 70/25/5.

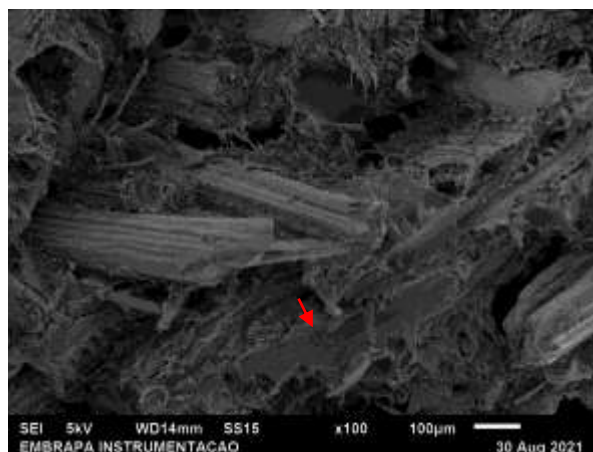


(a)

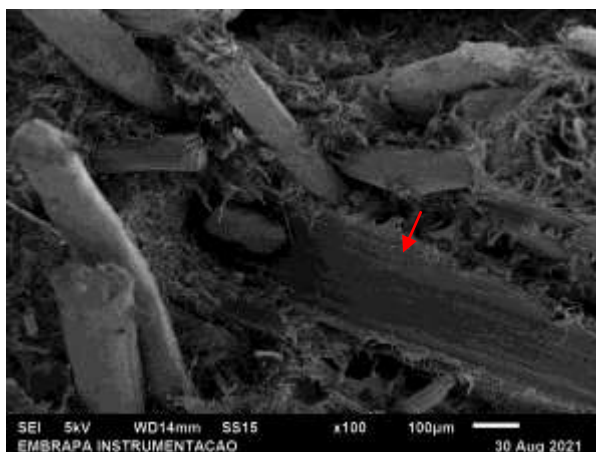
(b)



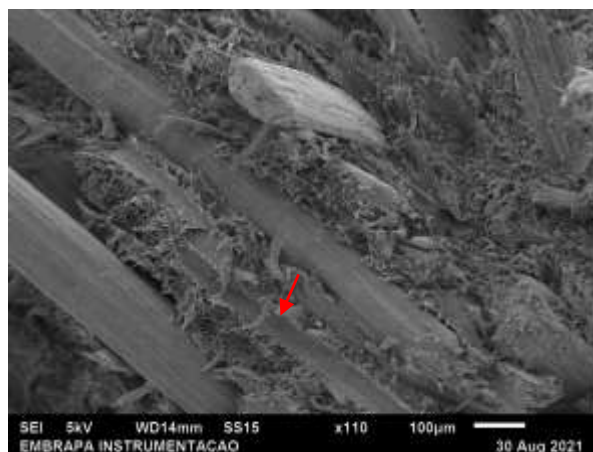
(c)



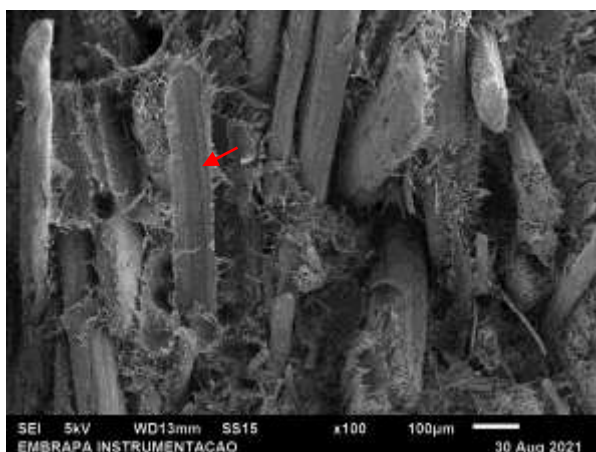
(d)



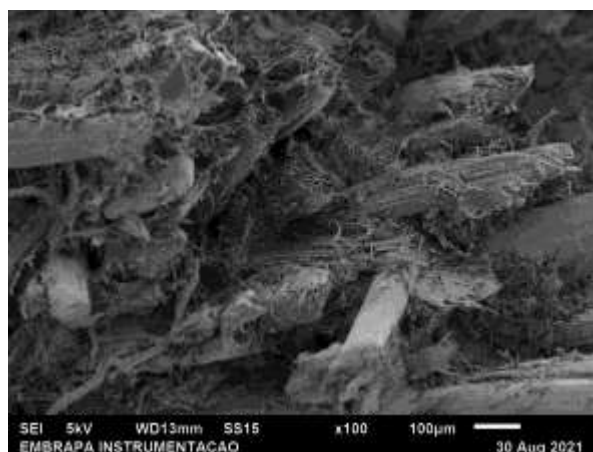
(e)



(f)



(g)



(h)

Fonte: Do autor (2022).

Observa-se que ocorreram dois mecanismos de falha durante a fratura, a ruptura das fibras e a presença de mecanismo de *pull-out*, principalmente nos compósitos sem o agente de acoplamento (Figura 4.13, (b), (d), (f) e (h)), em que há o arrancamento por deslizamento da fibra no interior da matriz (indicados por setas). A presença deste mecanismo é um indicativo que nestas regiões a adesão fibra-matriz na interface foi fraca.

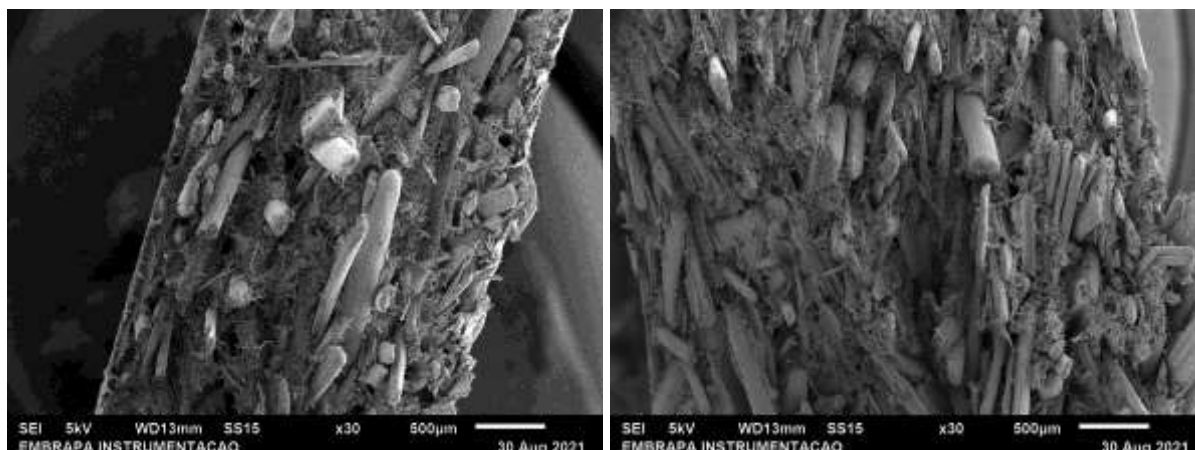
A utilização do SEBS-g-MA mostrou-se efetiva na cobertura e ancoramento das fibras, tendo em vista que a quantidade de pontos de descolamento das fibras na matriz é menor ao comparar com os compósitos sem a presença do agente de acoplamento, o que refletiu também na resistência a flexão, os compósitos com agente de acoplamento apresentaram valores superiores.

Observa-se que apesar de poucos, ainda é presente alguns pontos de descolamento nos compósitos com agente de acoplamento, levantando a hipótese que o aumento da proporção de SEBS-g-MA possa promover uma perfeita interação entre o PEAD e a fibra de sisal, porém se faz necessário o aprofundamento dos estudos para melhores conclusões.

No compósito de 70% de fibras com a presença do agente de acoplamento, imagem (h), observa-se boa interação entre o sistema PEAD/SEBS-g-MA/fibra, com fibras bem ancoradas ao PEAD, essa boa interação fez com que o compósito atingisse o valor mais alto de resistência a flexão (29,1 MPa) dentre os compósitos e também bom resultado de resistência ao impacto (65,0 J.m⁻¹), indicando a eficiência do SEBS-g-MA como compatibilizante e também como modificador de impacto para esse teor de fibras.

Também é possível observar que não há sinais de direção preferencial das fibras, elas se distribuem de forma aleatória em todas as formulações estudadas. Nos compósitos com 40% de fibras, Figura 4.15, imagens (a) e (b), observa-se uma fase contínua do polímero bem definida com algumas fibras orientadas aleatoriamente, e com o aumento do teor de fibras essa fase polimérica vai ficando menos evidente. Essa diferença é bem nítida ao compararmos a formulação 50/50 com a 70/30 em baixa ampliação (Figura 4.16). Nos compósitos com teor de 70% em massa de fibra já não é possível identificar uma fase polimérica contínua.

Figura 4. 16: Micrografias representativas da superfície de fratura dos compósitos em magnificação de 30x – (a) 50/50; (b) 70/30.



(a)

(b)

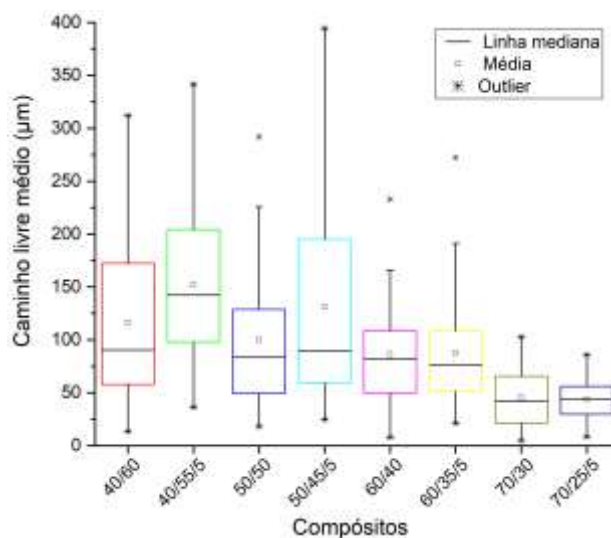
Fonte: Do autor (2022).

Pelo caminho livre médio, Figura 4.17, é possível observar uma dispersão alta de resultados nas formulações com 40, 50 e 60% em massa de fibras e que essa dispersão diminui significativamente nas formulações com 70% em massa de fibras, onde observa-se também uma proximidade da média com a mediana e uma redução no valor do caminho livre médio.

A redução do valor do caminho livre médio nas formulações com 70% em massa de fibras constatado no gráfico corrobora com o que foi observado na Figura 4.16 (b), não há evidências de morfologia tradicional de compósito, e sim de um agregado de feixes fibrosos ligados por um adesivo, neste caso o PEAD.

Conforme constatado por Lazarini e Marconcini (2021) e Simão *et al.* (2019) compósitos com altíssimos teores de fibras não podem ser tratados como compósitos naturais típicos, mas sim como painéis aglomerados, em que não há uma matriz polimérica contínua, e o polímero age como uma fase aglutinante. Dessa forma, esses materiais apresentam estruturas semelhantes às de painéis aglomerados de madeira, como o MDF, porém utilizando um termoplástico como aglutinante ao invés de um termofixo.

Figura 4. 17: Efeito do teor de fibras no caminho livre médio entre as fibras.



Fonte: Do autor (2022).

4.2.4. Absorção de água e densidade

A tabela 4.6 mostra a densidade, absorção de água em 24 horas e inchamento nesse mesmo período para todas as formulações. A densidade do PEAD puro processado também foi calculada ($0,95 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$), esse valor está em conformidade com o fornecido pelo fabricante ($0,959 \text{ g.cm}^{-3}$), logo, como já era esperado, o processamento não altera a densidade do PEAD.

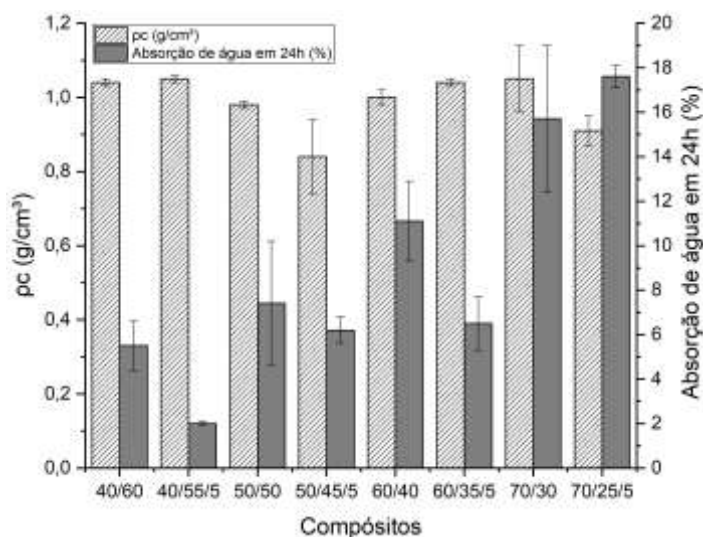
Tabela 4. 6: Densidade, absorção de água e inchamento dos compósitos.

Amostra	$\rho_c \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	Absorção de água em 24h (%)	Inchamento em 24h (%)
40/60	$1,04 \pm 0,01$	$5,5 \pm 1,1$	$3,3 \pm 2,4$
40/55/5	$1,05 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,1$	$3,9 \pm 3,3$
50/50	$0,98 \pm 0,01$	$7,4 \pm 2,8$	$5,5 \pm 4,4$
50/45/5	$0,84 \pm 0,10$	$6,2 \pm 0,6$	$3,4 \pm 2,1$
60/40	$1,00 \pm 0,02$	$11,1 \pm 1,8$	$7,0 \pm 0,3$
60/35/5	$1,04 \pm 0,01$	$6,5 \pm 1,2$	$4,4 \pm 0,8$
70/30	$1,05 \pm 0,09$	$15,7 \pm 3,3$	$6,4 \pm 1,0$
70/25/5	$0,91 \pm 0,04$	$17,6 \pm 0,5$	$6,3 \pm 0,9$

Fonte: Do autor (2022).

A figura 4.18 evidencia o efeito do teor de fibra na densidade e absorção de água nos compósitos, observa-se que a absorção de água é dependente da fração de fibra no compósito, quanto maior o teor de fibra, maior a absorção de água do compósito. A formulação 70/25/5 teve maior porcentagem de absorção de água, chegando a 17,6%, já a densidade não variou significativamente dentre as formulações dos compósitos.

Figura 4. 18: Efeito do teor de fibras na densidade e absorção de água nos compósitos.



Fonte: Do autor (2022).

Observa-se também que as formulações de 40, 50 e 60% em massa de fibras, com a presença do agente de acoplamento, apresentaram menor porcentagem de absorção de água comparados aos compósitos com os mesmos teores de fibras, sem o SEBS-g-MA, exceto para a formulação de 70% em massa de fibras, em que o compósito com o compatibilizante absorveu mais quantidade de água que a formulação 70/30, isso pode ser devido a mudança de morfologia observada nos compósitos com 70% em massa de fibras.

4.3. Análise comparativa de propriedades

As propriedades obtidas dos compósitos de PEAD com 50% e 70% em massa de fibras de sisal foram listadas na tabela 4.7 com o objetivo de comparar suas propriedades com o PEAD puro processado pelo mesmo método dos compósitos, e com materiais semelhantes quanto a propriedades e potenciais aplicações, como painel de fibra de madeira de média densidade (MDF), painel comercial de polipropileno e 40% de fibra de madeira (WPC), compósito de 40% PEAD com 60% em massa de serragem de madeira pinus processado em

misturador termocinético tipo Drais, e compósito de polipropileno com 70% em massa de bagaço de cana de açúcar processador via misturador termocinético tipo Gelimat.

Tabela 4. 7: Comparativo de propriedades entre compósitos obtidos neste trabalho e materiais de referência.

Amostra	σ_f (MPa)	E_f (GPa)	RI (J.m⁻¹)	Absorção de água (%)	Densidade (g.cm⁻³)	Referência
PEAD	34,9	1,2	30,3	0	0,95	*
50/50	21,9	1,4	52,3	7,4	0,98	*
50/45/5	25,4	1,2	76,6	6,2	0,84	*
70/30	18,2	2,2	38,8	15,7	1,05	*
70/25/5	29,1	2,0	65,0	17,6	0,91	*
MDF	36	3,6	-	109	0,7 - 0,9	(CHAHARMAHALI, TAJVIDI, 2008)
MDF	≥ 23	N/A	-	-	$\geq 0,8$	(NBR 15316-2 : 2015)
WPC	48	3,3	23	10	1,03	(CHAHARMAHALI, TAJVIDI, 2008)
Compósito PEAD/ Pinus	30,2	2,79	25,03	-	1,15	(HILLIG, 2006)
Compósito PP/Fibra bagaço de cana de açúcar	20	2,1	17	14	0,88	(LAZARINI; MARCONCINI, 2021)

*Valores obtidos neste trabalho, - dados não disponíveis
Fonte: Do autor (2022).

Os compósitos obtidos neste trabalho tiveram, de modo geral, resistência ao impacto superior a todos os materiais semelhantes comparados, e também ao PEAD puro processado.

Em relação as propriedades de resistência à flexão e modulo elástico em flexão, os compósitos apresentaram valores inferiores ao WPC e MDF, mas superior ao do compósito de

PP com 70% de fibras de bagaço de cana de açúcar, com exceção da formulação 70/30 que apresentou valor de resistência a flexão de 18,2 MPa.

A formulação 70/25/5 teve valor de resistência a flexão (29,1 MPa) muito próximo ao do compósito de PEAD com 60% de teor de serragem de madeira Pinus (30,2 MPa), e densidade menor comparado a esse mesmo material.

Comparando a formulação 70/30 com o compósito de PP com 70% de fibra de bagaço de cana de açúcar, sem uso de agente de acoplamento, o compósito obtido neste trabalho apresenta maior resistência ao impacto e módulo elástico em flexão, porém resistência a flexão um pouco menor e maior densidade e absorção de água.

As formulações com 70% de teor de fibra apresentaram menor porcentagem de absorção de água comparados ao MDF, porém menores valores de resistência a flexão e módulo de elástico em flexão, valores estes que podem ser compensados em projetos de peça, aumentando a espessura dos compósitos estudados.

Segundo a NBR 15316-2 (ABNT, 2015) a resistência a flexão mínima recomendada para MDF de 2,5 a 9 mm de espessura é 23 MPa, logo as formulações 50/45/5 e 70/25/5 apresentaram resistências superiores a recomendada por norma.

Os compósitos de 50% de teor de fibras de sisal obtidos neste trabalho destacam-se ao se comparar com o WPC, por apresentarem valor resistência ao impacto superiores ao dobro do valor desse material, e menor porcentagem de absorção de água e densidade.

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho demonstraram que é possível obter compósitos de PEAD com alto teores de fibras de sisal utilizando um misturador termocinético. Esse tipo de processamento se mostrou bastante efetivo garantindo boa dispersão das fibras e adesão satisfatória ao polímero.

A fibra de sisal utilizada apresentou uma temperatura onset de 261 °C, e o PEAD uma temperatura de fusão de 127,2 °C, logo a temperatura de processamento de 180 °C, para as formulações de compósitos com 40 a 70% em massa de fibra, foi suficiente para que o polímero fundisse sem que ocorresse a degradação térmica da fibra. Não foi possível a obtenção de compósitos com 80% de massa de fibra de sisal, pois ocorreu degradação da fibra antes do polímero fundir. Acredita-se que a propriedade isolante da fibra de sisal seja responsável por esse fato.

A presença do SEBS-g-MA nos compósitos aumentou a resistência a flexão, em até 59,9%, para as formulações de 70% em massa de fibras, e resistência ao impacto, em até 89,6%, para as formulações de 60% em massa de fibras, comparados aos compósitos com os mesmos teores de fibras sem o uso do agente de acoplamento, mostrando seu potencial para aplicação como modificador de impacto e também seu papel de compatibilizante entre matriz e reforço.

Por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível comprovar que a presença do agente de acoplamento melhorou a interface entre a fibra e a matriz, tendo em vista que a quantidade de pontos de descolamento das fibras na matriz foi menor ao se comparar com os compósitos sem o SEBS-g-MA. Também foi possível identificar uma mudança de comportamento dos compósitos com 70% em massa de fibras, essas formulações apresentaram morfologia semelhante a painéis aglomerados.

Todos os compósitos formulados nesse trabalho apresentaram resistência ao impacto superior ao WPC, e os compósitos com 50% em massa de fibras também apresentaram menor densidade e porcentagem de absorção de água comparados a esse mesmo material.

Os compósitos formulados nesse trabalho são promissores para aplicação como painéis em diversos setores, destacando-se a formulação com 70% em massa de fibras e 5% de SEBS-g-MA que apresentou maior resistência a flexão dentre os compósitos, resistência essa superior a mínima recomendada pela NBR 15316-2 (ABNT, 2015) para MDF, valores

de resistência ao impacto maior e menor densidade comparados ao WPC e menor absorção de água comparado ao MDF.

Em resumo, esse trabalho demonstrou o potencial de compósitos de PEAD com alto teores de fibras de sisal processados via misturador termocinético para aplicações onde painéis são largamente utilizados. Os compósitos obtidos apresentam algumas vantagens em propriedades comparados a materiais disponíveis no mercado, utilizando alto teores de uma fibra que é resíduo proveniente do processamento do fio longo do sisal, uma planta cultivada na região semi árida brasileira.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- 1) Estudar as propriedades isolantes das fibras de sisal, e avaliar se a modificação superficial da fibra torna possível o processamento de 80% em massa de fibras de sisal e 20 % de polietileno de alta densidade;
- 2) Avaliar o uso de diferentes teores do agente de acoplamento SEBS-g-MA nos compósitos de PEAD, fibras de sisal e SEBS-g-MA;
- 3) Estudar novos agentes de acoplamento, como o MAPE, por exemplo, para as mesmas formulações de compósitos deste presente trabalho;
- 4) Estudar a utilização de novas matrizes poliméricas em compósitos reforçados com fibras de sisal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL KHALIL, H. P. S. *et al.* Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. *Materials and Design*, v. 42, p. 353–368, 2012.

ABOU-KANDIL, A. I. *et al.* Effect of microstructural changes on thermal, electrical, and mechanical properties of HDPE reinforced by sisal fibers. p. 089270571667947, 2017.

ASTM D256-10. *ASTM D256-10: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. . [S.l: s.n.]. , 2014.

ASTM D648-18. *ASTM D648-18: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position*. . [S.l: s.n.]. , 2001.

ASTM D790. *ASTM D790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. . [S.l: s.n.]. , 2011.

BARRETO, A. C. H. *et al.* Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, n. 5, p. 492–500, 2011.

BOURMAUD, A.; BALEY, C. Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers. *Composites Part B: Engineering*, v. 43, n. 7, p. 2861–2866, 2012.

CHIANELLI-JUNIOR, R. *et al.* Mechanical characterization of sisal fiber-reinforced recycled HDPE composites. v. 16, n. 6, p. 1393–1397, 2013.

CORREA, C. A. *et al.* Compósitos termoplásticos com madeira. *Polímeros*, v. 13, n. 3, p. 154–165, 2003.

E. E. M. AHMAD, A. S. L. Effects of Organic Peroxide and Polymer Chain Structure on Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Sisal Fiber Reinforced Polyethylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, p. 2216–2222, 2012.

FARUK, O. *et al.* Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

GELIMAT®, C. DO EQUIPAMENTO. Optimum processing result and energy savings. *Dusatec*, 2012.

GOPAKUMAR, T. G.; PAGE, D. J. Y. S. Compounding of nanocomposites by thermokinetic mixing. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, n. 5, p. 1557–1563, 2005.

GUO, C. G.; WANG, Q. W. Effect of maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butylene-styrene (MA-SEBS) on impact fracture behavior of polypropylene / wood fiber composites. *Journal of Forestry Research*, v. 18, n. 3, p. 203–207, 2007.

HAACK, MICHELI DE SOUZA, ALESSANDRA KONRATH, ANA KELLY CATTELAN, R. M. C. S. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA-DSC Palavras-chave Palabras clave. *Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente*, v. 5, n. 1, p. 95–106, 2016.

HANSEN, N. M. L.; PLACKETT, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules*, v. 9, n. 6, p. 1493–1505, 2008.

HILLIG, É. Viabilidade técnica de produção de compósitos de polietileno (HDPE) reforçados com resíduos de madeira e derivados das indústrias moveleiras. p. 193, 2006.

ILHAN OZEN, FUNDA INCEOGLU, KAZIM ACATAY, Y. Z. M. Comparison of Melt Extrusion and Thermokinetic Mixing Methods in Poly(ethylene terephthalate)/Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, p. 1537–1547, 2012.

ISLAM, M. N. *et al.* Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, n. 2, p. 192–198, 2010.

JEAN LUC TOUPE, ALBERT TROKOUREY, D. R. Simultaneous Optimization of the Mechanical Properties of Postconsumer Natural Fiber/Plastic Composites: Phase

Compatibilization and Quality/Cost Ratio. *Polymer Composites*, v. 10, p. 730–746, 2014.

KABIR, M. M. *et al.* Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, v. 43, n. 7, p. 2883–2892, 2012.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KRISHAN K. CHAWLA. *Composite Materials: Science and Engineering [Book]*. [S.l: s.n.], 2019.

LAU, K. TAK *et al.* Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. *Composites Part B: Engineering*, v. 136, n. November 2017, p. 222–233, 2018.

LAZARINI, R. G.; MARCONCINI, J. M. Sugarcane bagasse fibers at high contents in thermoplastic composites: A novel approach using agro-industrial residue via thermokinetic mixing. *Polymer Composites*, v. 42, n. 9, p. 4860–4871, 2021.

LE DUGOU, A. *et al.* Hygroscopic expansion: A key point to describe natural fibre/polymer matrix interface bond strength. *Composites Science and Technology*, v. 151, p. 228–233, 2017.

LU, N.; OZA, S. Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications. *Composites Part B: Engineering*, v. 44, n. 1, p. 484–490, 2013.

MAJID CHAHARMAHALI, MEHDI TAJVIDI, S. K. N. Mechanical Properties of Wood Plastic Composite Panels Made From Waste Fiberboard and Particleboard. *Polymers and Polymer Composites*, v. 29, n. 2, p. 606–610, 2008.

MARTIN, A. R. *et al.* Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. *Polímeros*, v. 19, n. 1, p. 40–46, 2009.

MITTAL, G. *et al.* Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications. *Composites Part B: Engineering*, v. 138, p. 122–139, 2018.

MULINARI, D. R.; GUEDES, J. R.; SIMBA, B. G. Low density polyethylene composites reinforced with Australian King Palm fibers: mechanical and thermal properties. *Polymer Bulletin*, v. 74, n. 11, p. 4549–4559, 2017.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4. ed. New York: [s.n.], 1991.

OKSMAN, K.; LINDBERG, H. Influence of thermoplastic elastomers on adhesion in polyethylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, n. 11, p. 1845–1855, 1998.

PASSAGLIA, E. *et al.* Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS). *Polymer*, v. 41, n. 12, p. 4389–4400, 2000.

PRACELLA, M.; HAQUE, M. M.-U.; ALVAREZ, V. Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers. *Polymers*, v. 2, n. 4, p. 554–574, 2010.

ROGER M. ROWELL, ROGER PETERSEN, M. A. T. *Wood Chemistry and Wood Composites*. [S.l: s.n.], 2012.

SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. Thermoplastic polyolefins as formaldehyde free binders in highly filled lignocellulosic panel boards: Using glycerine as a processing aid in kenaf fiber polypropylene boards. *Materials Research*, v. 11, n. 4, p. 487–492, 2008.

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SIMÃO, J. A. *et al.* Effect of Fiber Treatment Condition and Coupling Agent on the

Mechanical and Thermal Properties in Highly Filled Composites of Sugarcane Bagasse Fiber/PP. *Materials Research*, v. 19, n. 4, p. 746–751, 2016.

SIMÃO, J. A. *et al.* Effect of SEBS-MA and MAPP as coupling agent on the thermal and mechanical properties in highly filled composites of oil palm fiber/PP. *Composite Interfaces*, v. 26, n. 8, p. 699–709, 2019.

SINGH, A. A.; PALSULE, S. Coconut fiber reinforced chemically functionalized high-density polyethylene (CNF/CF-HDPE) composites by Palsule process. *Journal of Composite Materials*, v. 48, n. 29, p. 3673–3684, 2014.

SPINACÉ, M. A. S. *et al.* Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 1, p. 47–53, 2009.

SREEKUMAR, P. A. *et al.* Transport properties of polyester composite reinforced with treated sisal fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 31, n. 2, p. 117–127, 2012.

TAPPI T19 M-54. *TAPPI T19 m-54: Holocellulose in Wood*. . [S.l: s.n.]. , 1991.

TAPPI T204 CM-97. *TAPPI T204 cm-97: Solvent extractives of wood and pulp*. . [S.l: s.n.]. , 2012.

TAPPI T211 OM-02. *TAPPI T211 om-02: Ash in wood, pulp paper and paperboard: combustion at 525°C*. . [S.l: s.n.]. , 2017.

TAPPI T222 OM-98. *TAPPI T222 om-98: Acid-insoluble lignin in wood and pulp*. . [S.l: s.n.]. , 2012.

U.K. DWIVEDI, S.A.R. HASHMI, A. NAIK, R. JOSHI, N. C. Development and Physico-Mechanical Behavior of LDPE–Sisal Prepreg-Based Composites U.K. *Polymer Composites*, v. 10, n. 2, p. 650–655, 2013.

WILFONG, D. L.; KNIGHT, G. W. Crystallization mechanisms for LLDPE and its fractions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 28, n. 6, p. 861–870, 1990.

YANG, H. S. *et al.* Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*, v. 79, n. 3, p. 369–375, 2007.

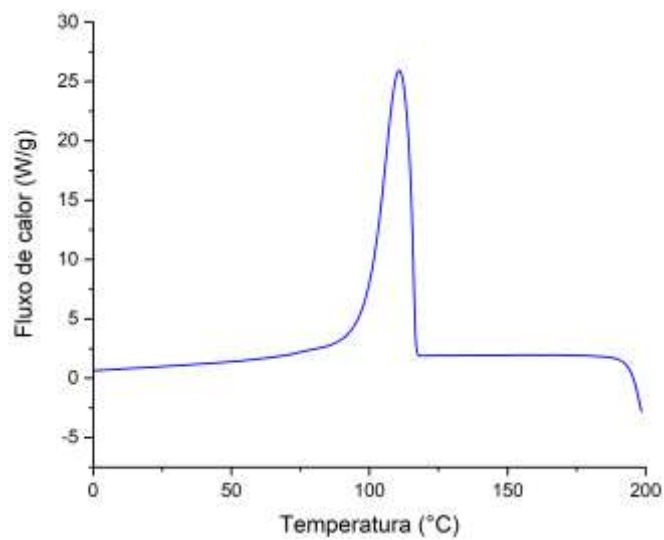
ZHAO, X.; LI, R. K. Y.; BAI, S.-L. Mechanical properties of sisal fiber reinforced high density polyethylene composites: Effect of fiber content, interfacial compatibilization, and manufacturing process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 65, p. 169–174, 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção Agrícola - Lavoura Permanente, 2020. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/pesquisa/15/12040>. Acesso em 28/10/2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15316-2: Painéis de fibras de média densidade. Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2015.

APÊNDICE A

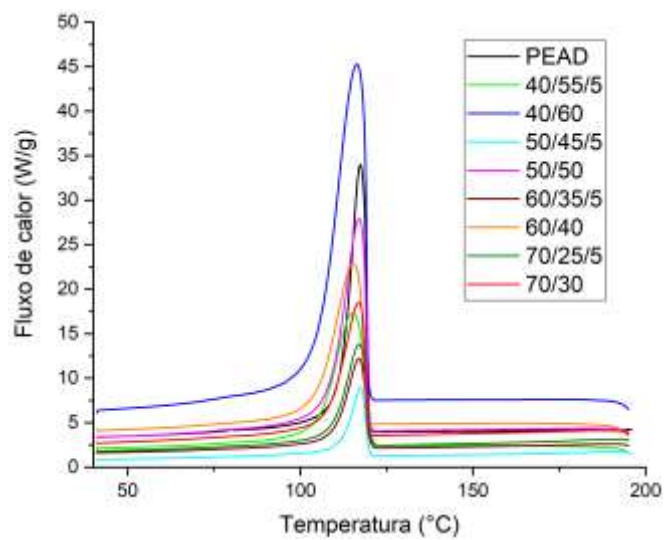
Figura A: Curva DSC de resfriamento do PEAD virgem (pélete).



Fonte: Do autor (2022).

APÊNDICE B

Figura B: Curvas DSC de resfriamento dos compósitos e PEAD processado.



Fonte: Do autor (2022).