

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ALINE SOUZA SALUM

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLIPROPILENO
COM FIBRAS NATURAIS DE COCO E SISAL PARA APLICAÇÕES NO SETOR
ELÉTRICO

PONTA GROSSA
2014

ALINE SOUZA SALUM

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLIPROPILENO
COM FIBRAS NATURAIS DE COCO E SISAL PARA APLICAÇÕES NO SETOR
ELÉTRICO

Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestre pela Universidade Estadual de Ponta
Grossa, na área de Engenharia e Ciência de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro.

PONTA GROSSA
2014

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Salum, Aline Souza
S181d Desenvolvimento de compósitos poliméricos de polipropileno com
 fibras naturais de coco e sisal para aplicações no setor elétrico / Aline
 Souza Salum. Ponta Grossa, 2014.
 68 f.; il.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro.

 1. Compósitos. 2. Fibras de coco. 3. Fibras de sisal. 4. Polipropi-
 leno. I. Pianaro, Sidnei Antônio. II. Universidade Estadual de Ponta
 Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

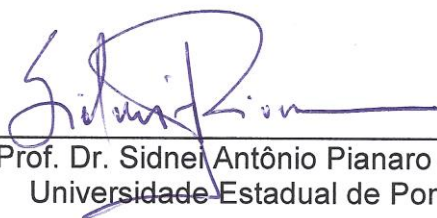
CDD: 668

ALINE SOUZA SALUM

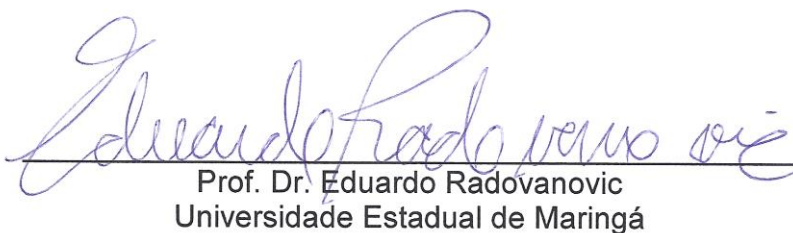
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLIPROPILENO
COM FIBRAS NATURAIS DE COCO E SISAL PARA APLICAÇÕES NO SETOR
ELÉTRICO

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre pela Universidade
Estadual de Ponta Grossa, na área de Engenharia e Ciência de Materiais.

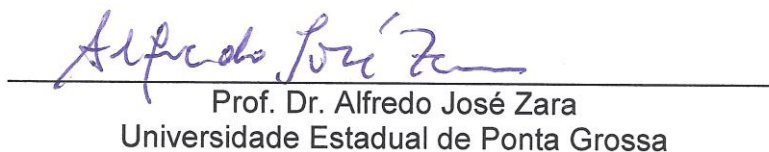
Ponta Grossa, 22 de julho de 2014.



Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro – Orientador
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Eduardo Radovanovic
Universidade Estadual de Maringá



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico este trabalho aos meus pais,
que me incentivaram a estudar e
estiveram sempre ao meu lado!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus!

Ao meu orientador professor Dr. Sidnei Antonio Pianaro.

À professora Dra. Marilda Munaro e ao professor Dr. Carlos José Fernandes Granado pelos seus ensinamentos, orientação, paciência e amizade.

Ao professor Dr. Kleber Franke Portella.

Ao Dr. Milton D. Michel e ao técnico Dirceu Klemba, da UEPG.

Aos pesquisadores, técnicos e amigos dos Institutos Lactec: Camila, Fábio, Francyele, Bruno, César, Kelly e Keli.

Aos colegas mestrandos e doutorandos da UEPG e UFPR: Carlos, Kairin, Nayana, Raysa, Marcel, Danielle, Luís, Débora, Jéssica, Kassia, Larissa, Marcelle e Priscila.

À minha família, por todo suporte e amor.

Aos amigos que de alguma forma contribuíram durante a realização deste.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, aos Institutos Lactec e à Companhia de Eletricidade do Estado da Bahia – Coelba Grupo Neoenergia pela oportunidade de realização deste, pelos recursos financeiros e toda infraestrutura utilizada.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de polipropileno com fibras de coco e sisal para aplicações no setor elétrico. Foram estudadas as propriedades mecânicas de compósitos, com composições contendo de 5 a 40% em peso de fibras, agente compatibilizante e antioxidante; e definiu-se que seriam utilizados 10 % de fibras nas próximas formulações. Foram então, estudadas as propriedades mecânicas e a inflamabilidade de compósitos contendo um anti-UV com efeito retardante de chamas, alumina tri-hidratada (ATH), trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e um aditivo retardante de chamas livre de halogêneos em diversas quantidades e obteve-se uma formulação com classificação V2, conforme a UL 94. Em seguida, foram formulados mais três compósitos, aumentando-se a quantidade dos aditivos presentes na formulação com classificação V2 e adicionou-se um modificador de impacto. Obteve-se então uma formulação com classificação V0 e resistência ao impacto de $(26,89 \pm 1,89)$ J/m para os compósitos com fibras de coco e de $(25,35 \pm 3,47)$ J/m para os compósitos com fibras de sisal.

Palavras-chave: compósitos, fibras de coco, fibras de sisal, polipropileno.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF POLYPROPYLENE POLYMER COMPOSITES WITH COCONUT AND SISAL NATURAL FIBERS FOR APPLICATIONS IN THE ELECTRIC SECTOR

In this paper were developed polypropylene composites with coconut and sisal fibers for applications in the electric sector. The mechanical properties of composites with compositions containing from 5 to 40 % by weight of fibers, coupling agent and antioxidant were studied; and it was decided that would be used 10 % of fibers in the next formulations. Then, were studied the mechanical properties and flammability of the composites containing an UV stabilizer with flame retardant effect, aluminum trihydrate (ATH), antimony trioxide (Sb_2O_3), and an halogen free flame retardant additive in various amounts and was obtained a formulation with V2 classification, according to UL 94. Then three composites were formulated by increasing the amount of additives present in the formulation with V2 classification and added an impact modifier. Were then obtained a formulation with V0 classification and Izod impact resistance of (26.89 ± 1.89) J/m for composites with coconut fibers, and (25.35 ± 3.47) J/m for composite with sisal fibers.

Keywords: composites, coconut fiber, sisal fiber, polypropylene.

LISTA DE SIGLAS

ATH	Alumina tri-hidratada
ASTM	American Society for Testing and Materials
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno modificado com anidrido maleico
PS	Poliestireno
UL	Underwriters Laboratories Inc.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma representando a classificação para os diferentes tipos de compósitos (7).....	15
Figura 2 – Representação esquemática de compósitos reforçados por fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas, e (c) descontínuas e aleatoriamente orientadas (7).....	17
Figura 3 – Ilustração do modelo estrutural das fibras vegetais: a) tridimensional e b) bidimensional (1).	20
Figura 4 – Principais partes do coco (15).....	21
Figura 5 – Planta de sisal, da espécie <i>Agave sisalana</i> (18).	22
Figura 6 – Constituinte básico (mero) das poliolefinas (20).	23
Figura 7 – Polimerização do propeno utilizando catalisador Ziegler-Natta (21).	24
Figura 8 – Mecanismo de modificação do polipropileno com anidrido maleico, para obtenção do PP-g-MA (34).....	26
Figura 9 – Interação hipotética do PP-g-MA na interface de um compósito polimérico contendo fibras lignocelulósicas (35).	27
Figura 10 – Exemplos de reações que podem ocorrer e resultar na formação de diferentes espécies químicas (37).....	30
Figura 11 – Sistema de montagem para o ensaio de inflamabilidade por queima vertical, seguindo a UL 94 (40).....	36
Figura 12 – Sistema de montagem para o ensaio de inflamabilidade por queima horizontal, seguindo a UL 94 (40).	37
Figura 13 – Fluxograma representando de maneira resumida os procedimentos realizados neste trabalho.	40
Figura 14 – Moinho de facas utilizado para o corte das fibras.	42
Figura 15 – Extrusora dupla rosca utilizada para processar as formulações de compósitos com fibras de coco e sisal.	43
Figura 16 – Injetoras utilizadas para injeção dos corpos de prova dos compósitos com fibras de coco e sisal: a) BOY 55M, instalada na UEPG e b) NZ Philpolymer SW-200 instalada nos Institutos Lactec.	43
Figura 17 – Análises termogravimétricas das fibras de coco e sisal.	47

Figura 18 – Imagens das fibras de coco: (a) e (b) sem tratamento químico; (c) e (d) com tratamento químico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.	48
Figura 19 – Imagens das fibras de sisal (a) e (b) sem tratamento químico; (c) e (d) com tratamento químico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.	49
Figura 20 – Distribuição de frequências do comprimento das fibras de a) coco e b) sisal, e diâmetro das fibras de c) coco e d) sisal, antes e após o processamento. .	50
Figura 21 – Imagens das fibras extraídas dos compósitos extrudados com 20% de fibras tratadas quimicamente, pela da dissolução a quente do PP em xilol, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) coco e (b) sisal.	51
Figura 22 – Imagens dos compósitos com: (a) fibras de coco sem tratamento químico; (b) fibras de sisal sem tratamento químico; (c) fibras de coco com tratamento químico; e (d) fibras de sisal com tratamento químico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.	51
Figura 23 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos da etapa I: a) Resistência à tração; b) Alongamento e c) Resistência ao impacto Izod.	52
Figura 24 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos da etapa II: a) Resistência à tração; b) Alongamento e c) Resistência ao impacto Izod.	54
Figura 25 – Absorção de água dos compósitos pelo método I, após 792 h à temperatura ambiente.	55
Figura 26 – Absorção de água dos compósitos pelo método II, após 168 h à temperatura de 85 °C.	55
Figura 27 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos da etapa III: a) Resistência à tração; b) Alongamento e c) Resistência ao impacto Izod.	58
Figura 28 – Curvas de perda de massa dos compósitos com fibras de coco (a e b) e com fibras de sisal (c e d).....	59
Figura 29 – Propriedades mecânicas do compósito L após diferentes tempos de exposição em câmara de intemperismo Weather-Ometer: a) Resistência à tração; e b) Alongamento.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns exemplos de poliolefinas comuns (20).	23
Tabela 2 – Parâmetros para classificação dos corpos de prova após ensaio de inflamabilidade, seguindo a UL 94.	36
Tabela 3 – Composições das formulações testadas na etapa I.	40
Tabela 4 – Composições das formulações testadas na etapa II.	41
Tabela 5 – Composições das formulações testadas na etapa III.	41
Tabela 6 – Densidade das fibras antes e após o tratamento químico, verificadas com base na ASTM D-2320.	49
Tabela 7 – Resultados obtidos nos ensaios de inflamabilidade da etapa II.	56
Tabela 8 – Resultados obtidos no ensaio de inflamabilidade na etapa III.	59
Tabela 9 – Temperatura inicial de degradação dos compósitos, analisados por termogravimetria.	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	15
2.1.1	Compósitos reforçados com fibras	16
2.1.2	Influência do comprimento das fibras	16
2.1.3	Influência da orientação e da concentração da fibra	17
2.1.4	Fase fibra.....	17
2.1.5	Fase matriz	18
2.1.5.1	Compósitos com matrizes poliméricas	19
2.2	FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS	19
2.2.1	Fibras de coco	20
2.2.2	Fibras de sisal	21
2.3	POLIOLEFINAS OU RESINAS TERMOPLÁSTICAS	23
2.3.1	Polipropileno	24
2.4	ADITIVOS.....	24
2.4.1	Agente compatibilizante.....	25
2.4.1.1	Polipropileno grafitizado com anidrido maleico – PP-g-MA	26
2.4.2	Antioxidante	28
2.4.3	Retardantes de chama	29
2.4.3.1	Modos de ação dos retardante de chama	30
2.4.4	Fotoestabilizantes (anti-UV)	33
2.5	INFLAMABILIDADE.....	34
2.5.1	Método de queima vertical (<i>VB – Vertical Burning</i>)	35
2.5.2	Método de queima horizontal (<i>HB – Horizontal Burning</i>).....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	MATERIAIS	39
3.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	39
3.2.1	Formulações.....	40
3.2.1.1	Etapa I – Definição da quantidade de fibras	40
3.2.1.2	Etapa II – Teste dos aditivos retardantes de chama.....	41

3.2.1.3	Etapa III – Adequação da formulação para atingir V0 (UL 94)	41
3.2.2	Preparo das fibras	42
3.2.3	Preparo dos compósitos	42
3.2.4	Corpos de prova	43
3.2.5	Avaliação das dimensões das fibras.....	44
3.2.6	Densidade	44
3.2.7	Absorção d'água.....	44
3.2.8	Propriedades mecânicas	45
3.2.9	Ensaio de inflamabilidade.....	45
3.2.10	Intemperismo.....	45
3.2.11	Análise Termogravimétrica	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1	CARACTERIZAÇÕES	47
4.2	ETAPA I – DEFINIÇÃO DA QUANTIDADE DE FIBRAS	50
4.3	ETAPA II – TESTE DOS ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA.....	53
4.4	ETAPA III – ADEQUAÇÃO DA FORMULAÇÃO PARA ATINGIR V0 (UL94).....	57
5	CONCLUSÕES.....	62
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

As fibras naturais estão tendo cada vez mais aplicações como reforço em compósitos poliméricos, devido às suas propriedades intrínsecas, como resistência, baixo custo, biodegradabilidade e baixa densidade. Estes compósitos podem ser utilizados nas mais diversas áreas, desde a indústria automobilística, de embalagens e até na construção civil (1).

Aqui no Brasil, a região nordeste é uma forte produtora de fibras naturais, sendo a Bahia, o estado que mais produz sisal e também um dos maiores produtores de coco. Assim, a utilização das fibras do mesocarpo do coco e das folhas do sisal em compósitos poliméricos, além de atender às premissas da sustentabilidade ainda contribui gerando fonte de renda, emprego e auxiliando a fixação do homem nessas regiões (2,3).

Considerando os atuais esforços de proteção ao meio ambiente e sustentabilidade, muitas empresas têm investido em pesquisas e desenvolvimentos de novos materiais que agreguem mais valor social.

A Companhia de Eletricidade do Estado da Bahia (Coelba) – Grupo Neoenergia é uma destas empresas, que visa a utilização das fibras de coco e sisal em compósitos poliméricos para aplicação em caixa de medidor de energia de entrada de consumidor, em substituição aos materiais utilizados hoje em dia. Essas caixas devem apresentar resistência ao impacto, para evitar vandalismo, e não devem propagar chamas, visto que são instaladas próximas às residências.

Assim, a inflamabilidade desses materiais torna-se um critério de elevada importância, sendo necessária a utilização de aditivos retardantes de chama, visto que em geral, as poliolefinas são derivadas do petróleo e tendem a ser altamente inflamáveis. Os aditivos retardantes de chama mais efetivos que se tem no mercado hoje são compostos halogenados, que durante a combustão liberam gases tóxicos e corrosivos, causando impacto ambiental bastante negativo (4,5,6).

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos poliméricos com fibras naturais, objetivando seu uso em aplicações no setor elétrico, em caixas de medidores de entrada de consumidor, em que as propriedades de resistência ao impacto e

resistência à propagação de chamas são desejadas, utilizando como retardantes de chama composto não halogenados, diminuindo o impacto ambiental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com fibras de coco e sisal com características adequadas para a fabricação de caixas de medidor de energia. Isto é, injetáveis, resistentes à chama e ao impacto.

1.1.2 Objetivos específicos

Avaliar a concentração mais adequada de fibras no compósito que possa atender às características necessárias para o uso no setor elétrico.

Verificar o melhor aditivo retardante de chamas para esta aplicação.

Adequar as concentrações de aditivos retardantes de chama e protetores de radiação nas formulações selecionadas.

Desenvolver um compósito polimérico com fibras naturais, que não propague chamas e tenha classificação V0, conforme a UL 94 e seja resistente ao impacto (mínimo de 20 J/m).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

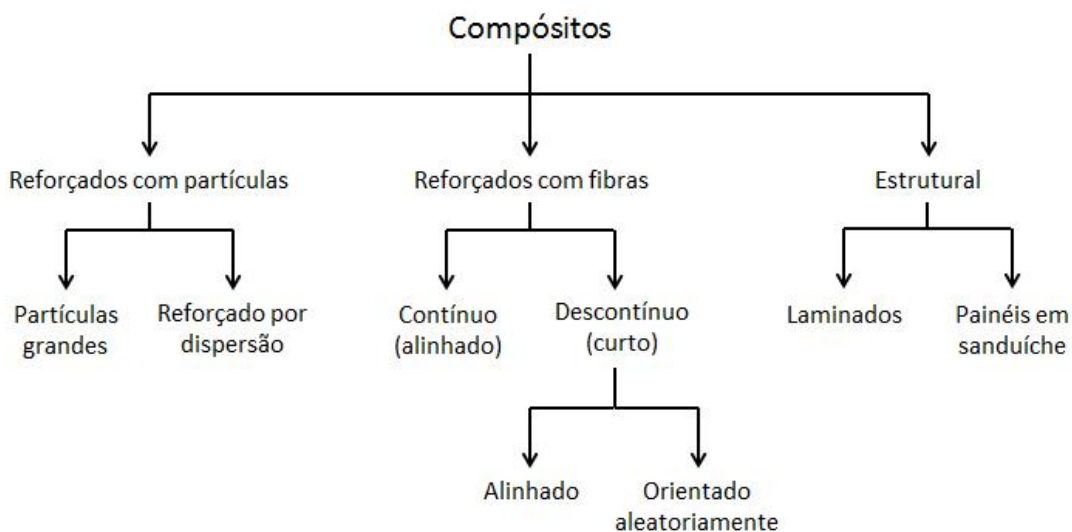
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Com as tecnologias novas, materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas por ligas metálicas, cerâmicas ou materiais poliméricos convencionais têm sido exigidos. As combinações e as faixas das propriedades dos materiais são ampliadas com o desenvolvimento de materiais compósitos, que são materiais multifásicos produzidos artificialmente, que apresentem proporção significativa das propriedades das fases que o constituem. Essas fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e separadas por uma interface bem definida (7,8,9).

A grande maioria dos compósitos é formada por duas fases. Uma delas chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra, frequentemente chamada de fase dispersa ou reforço. As propriedades finais do compósito se dão em função da quantidade das fases constituintes, das propriedades dos elementos, da distribuição e da geometria da fase dispersa (7,9).

Os compósitos podem ser classificados em compósitos reforçados com partículas, com fibras ou em compósitos estruturais. Resumidamente, os tipos de compósitos estão mostrados na Figura 1 (7).

Figura 1 – Fluxograma representando a classificação para os diferentes tipos de compósitos (7).



Fonte: Adaptado de JR, W. D. C. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

Compósitos reforçados com partículas podem apresentar partículas grandes da fase de reforço, ou então, ser reforçada por dispersão, quando as partículas são pequenas.

A orientação do reforço no compósito afeta a anisotropia do sistema. Em compósitos reforçados com partículas em que estas apresentam dimensões aproximadamente iguais, o comportamento do compósitos tende a ser isotrópico, ou seja, as respostas às solicitações serão as mesmas, independentemente da direção de aplicação. Em compósitos com fibras curtas, as dimensões são diferentes, e com distribuição geralmente aleatória, pode-se dizer que apresentam comportamento quasi-isotrópicos; e já em compósitos com fibras longas/contínuas, o comportamento é anisotrópico (9).

2.1.1 Compósitos reforçados com fibras

Os compósitos assim classificados apresentam como principal característica resistência e/ou rigidez alta em relação ao seu peso. Estes compósitos são classificados de acordo com o comprimento da fibra, como visto na Figura 1.

2.1.2 Influência do comprimento das fibras

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibra depende tanto das propriedades da fibra quanto das interações fibra-matriz. Para que realmente haja aumento de resistência no compósito, além da orientação e concentração de fibra presente na matriz, existe um tamanho crítico de fibra (l_c), que é uma relação envolvendo o diâmetro (d) da fibra, a resistência final ou limite de resistência à tração (σ_f^*) e da força de ligação entre a fibra e a matriz ou da tensão do limite de escoamento cisalhante da matriz (τ_c), de acordo com a equação 1 (7):

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \quad (1)$$

Para situações em que o comprimento das fibras é muito maior que o comprimento crítico ($l > l_c$), geralmente 15 vezes maior, são chamadas de fibras contínuas. Para valores menores que este, tem-se fibras descontínuas. Em casos que a fibra apresenta comprimento menor que o crítico ($l < l_c$), passam a ser considerados

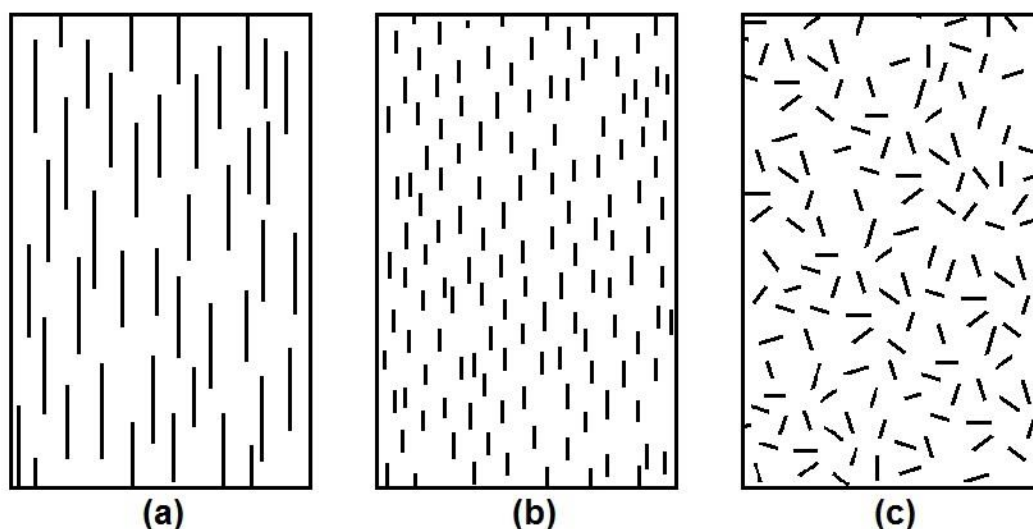
como compósitos particulados. Quanto maior o comprimento das fibras, maior a interação, e conseqüentemente melhorias mais significativas na resistência do compósito (7).

2.1.3 Influência da orientação e da concentração da fibra

A maneira como as fibras são orientadas em relação umas às outras, a distribuição e a concentração destas influenciam diretamente na resistência e em outras propriedades dos compósitos.

Em relação à orientação, as fibras podem estar alinhadas em uma única direção ou dispostas aleatoriamente. Normalmente as fibras contínuas estão alinhadas, como mostra a Figura 2 – a; e as fibras descontínuas podem ficar alinhadas, como na Figura 2 – b, orientadas aleatoriamente, como na Figura 2 – c, ou ainda parcialmente alinhadas. A melhor combinação geral das propriedades dos compósitos é obtida quando a distribuição das fibras é uniforme (7).

Figura 2 – Representação esquemática de compósitos reforçados por fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas, e (c) descontínuas e aleatoriamente orientadas (7).



Fonte: Adaptado de JR, W. D. C. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

2.1.4 Fase fibra

Em relação à natureza, as fibras são classificadas em *whyskers*, fibras e arames.

Os *whyskers* são formados por monocristais muito finos que apresentam razões entre comprimento e diâmetro extremamente grandes, e devido às suas pequenas dimensões possuem elevado grau de perfeição cristalina, que conferem resistências excepcionalmente elevadas. Apesar da altíssima resistência, eles não são muito usados por serem extremamente caros (7).

As fibras são caracterizadas por materiais policristalinos ou amorfos, e possuem diâmetro pequeno. São formadas geralmente por polímeros ou cerâmicas, como por exemplo: fibras de vidro, fibras de carbono, fibras naturais, fibras de aramidas (7).

Os arames finos possuem diâmetros relativamente grandes e dentre os mais típicos materiais utilizados estão o aço, o molibdênio e o tungstênio. São utilizados como reforço radial nos pneus automotivos, nas carcaças de motores a jato enroladas com filamentos e em mangueiras de alta pressão (7).

2.1.5 Fase matriz

A fase matriz de compósitos reforçados com fibras pode ser formada por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos.

Nos compósitos reforçados com fibras, a matriz apresenta as seguintes funções (7):

- ✓ atuar como ligante entre as fibras e ser o meio que transmitirá e distribuirá as esforços de solicitações, como por exemplo tensões aplicadas, para as fibras, pois apenas uma proporção muito pequena dessas solicitações são suportadas pela mesma;
- ✓ proteger as fibras individualmente contra danos superficiais, como resultado da abrasão mecânica ou de reações químicas com o meio ambiente.

Embora algumas fibras individuais possam eventualmente falhar, a fratura total do compósito só ocorrerá quando um grande número de fibras adjacentes for rompido (7).

A força de ligação entre as fases matriz e fibra é um parâmetro bastante importante, visto que a resistência final do compósito depende fortemente da

magnitude dessa ligação, pois quanto melhor a ligação, maior será a transferência de tensão da matriz fraca para a fibra forte (7).

2.1.5.1 Compósitos com matrizes poliméricas

Os compósitos com matrizes poliméricas consistem na utilização de resinas poliméricas tanto termoplásticas quanto resinas termofixas como matriz e fibras como reforço. Esses materiais apresentam diversas aplicações levando em vista suas propriedades finais, facilidade de processamento e custo (7).

2.2 FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS

Fibras naturais podem ser obtidas de origem animal, mineral ou vegetal. As fibras vegetais podem ser retiradas de diferentes partes da planta: do caule, como juta, bambu, bagaço da cana-de-açúcar, malva; das folhas, como sisal, curauá, bananeira; do tronco, como madeira; do fruto, como algodão e coco; e por este motivo diferem umas das outras. Essas fibras são compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina (1,3,10).

As propriedades mecânicas das fibras estão relacionadas com a composição das mesmas, que por sua vez, variam de acordo com as condições em que foram plantadas, condições climáticas, condições em que foram extraídas, etc (1). Por apresentarem vantagens econômicas e ambientais, como baixo custo, fonte renovável, baixa densidade (se comparadas a algumas fibras sintéticas), propriedades não abrasivas, resistência mecânica e rigidez, são empregadas em diversas aplicações, tais como em móveis, roupas, utensílios, materiais sorventes e também como reforço na fabricação de compósitos poliméricos (1,10,11).

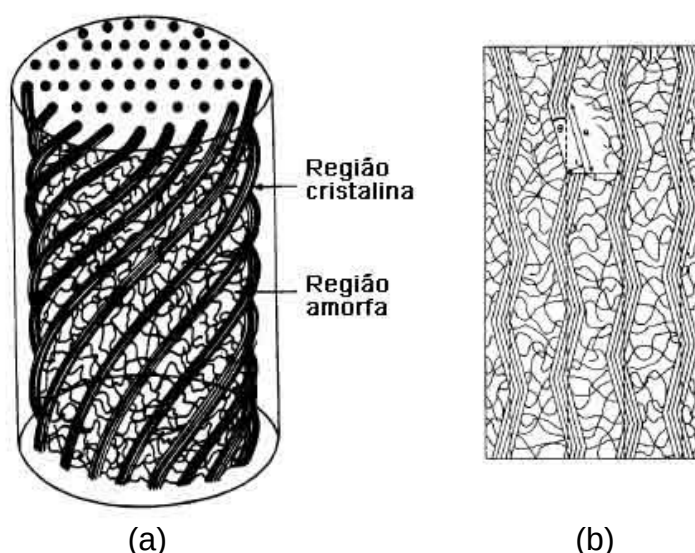
Os constituintes principais das fibras vegetais/lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina) formam compósitos naturais, visto que são dispostos em camadas em torno de uma parte oca central denominada lúmen (12).

A celulose é considerada um polímero semicristalino linear da glicose, constituída de ligações beta 1,4-glicosídicas, que formam regiões de alta cristalinidade, resultando em maior rigidez das plantas, assim como elevado módulo elástico, variando de 40 a 130 GPa (11). Já a hemicelulose é considerada um polímero

amorfo, pois se trata de um polissacarídeo ramificado com muitas pentoses, hexoses e hidroxilas, apresentando maior polaridade que a celulose e menores propriedades mecânicas (12). A estrutura mais complexa é a da lignina, que se constitui em um polímero amorfo, com grupos alifáticos e aromáticos, de natureza hidrofílica e com propriedades também inferiores à celulose (11).

Fibras lignocelulósicas podem ser comparadas a microcompósitos naturais, contendo fibrilas/microfibrilas celulósicas envoltas por uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose, como ilustrado na Figura 3 (1).

Figura 3 – Ilustração do modelo estrutural das fibras vegetais: a) tridimensional e b) bidimensional (1).



Fonte: Adaptado de BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

2.2.1 Fibras de coco

As fibras de coco são extraídas do fruto do coqueiro *Cocos nucifera*, que são palmeiras tropicais, com até 35 m de altura. Essas plantas florescem durante o ano todo, sendo no verão a maior produtividade, principalmente em regiões tropicais e subtropicais (13). O coco já era utilizado na Ásia Continental e Índia desde 3000 anos atrás, e chegou ao Brasil pela colonização portuguesa em meados de 1553 (3,13,14). Os maiores produtores mundiais de coco são as Filipinas, Indonésia e Índia. No Brasil, os principais produtores são os estados da Bahia, Sergipe e Alagoas (13).

As fibras são retiradas do mesocarpo do fruto do coqueiro. A Figura 4 representa as principais partes do coco (15).

Figura 4 – Principais partes do coco (15).



Fonte: PORTAL São Francisco. Portal São Francisco. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/coco/coco-16.php>>. Acesso em: 21 março 2013.

O processo de obtenção das fibras consiste no desfibramento do mesocarpo do coco pela maceração em água ou por processos mecânicos, e as fibras obtidas apresentam tamanhos que podem variar de 10 a 350 mm (13). Quando comparadas a outras fibras, apresentam baixo teor de celulose (de 26 a 46 % em peso), alto teor de lignina (em torno de 35 a 45 % em peso), hemicelulose (variando de 1 a 15 % em peso) e pectina (entre 2 e 4 % em peso), dentre outros (1,3,13,14).

A superfície da fibra é revestida por uma camada de cera, de origem alifática e apolar, denominada de cutícula, e são observadas também saliências globulares (13).

2.2.2 Fibras de sisal

O sisal é uma planta originária da Península de Iucatã, no México, e recebeu esse nome devido a uma erva nativa chamada de zizal-xiu. Em 1834 as primeiras mudas foram levadas para o sul da Flórida, EUA, e em 1892, foram introduzidas na África. Foi em 1903 que as primeiras mudas de *Agave sisalana Perrine* começaram a ser cultivadas no Brasil, no estado da Bahia, e depois começou a ser cultivada em outros estados. Nos dias de hoje, a maior concentração do cultivo do sisal está na região nordeste, nos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte (2,16,17).

A agaveicultura, além de constituir fonte de renda e emprego (que englobam as atividades desde a manutenção das lavouras, colheita, desfibramento e

beneficiamento até a industrialização e confecção de artefatos), auxilia na fixação do homem em regiões semiáridas, e algumas dessas regiões são as opções mais satisfatórias, do ponto de vista econômico, para o cultivo do sisal (2).

As fibras, classificadas como “fibras estruturais” cuja função é sustentar e proporcionar maior rigidez à planta, são extraídas das folhas da mesma (13), Figura 5 (18), que possuem de 8 a 10 cm de largura e comprimento que varia de 45 a 200 cm (2,16), que rendem de 2,5 a 5,5 % em peso de fibras secas no desfibramento da folha verde (16). O crescimento da planta depende de vários fatores, dentre eles destacam-se a qualidade do solo e a quantidade de água, pois a planta estoca água para consumir nos períodos de seca (2,13,17).

Figura 5 – Planta de sisal, da espécie *Agave sisalana* (18).



Fonte: 18 FATRES: Fortalecer, Organizar. **Fatres:** Fortalecer, Organizar. Disponível em: <http://fatres.blogspot.com.br/2012_01_01_archive>. Acesso em: 19 fevereiro 2014.

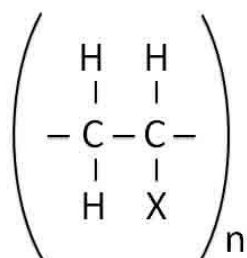
As fibras de sisal são formadas por um conjunto de fibrilas, que apresentam diâmetro variável de 4 a 30 μm . A composição das fibras varia de acordo com a região em que foi plantada e idade da planta, contendo basicamente de 65 a 85 % em peso de celulose, de 6 a 13 % em peso de hemicelulose, de 7 a 12 % em peso de lignina e de 0,5 a 2 % em peso de pectina, além de umidade, solúveis em água e ácidos graxos (2,17,19). Apresentam também excelentes propriedades mecânicas, módulo de elasticidade e boa resistência à ação da água salgada quando comparadas às demais fibras vegetais (1,2,13,17).

Ultimamente, há grande interesse das indústrias em utilizar as fibras de sisal como reforço em compósitos poliméricos, buscando a obtenção de materiais com bom desempenho mecânico e térmico, visto que se comparadas às fibras sintéticas, são biodegradáveis, atóxicas, de fontes renováveis, menor densidade, apresentam baixo custo, condizem com a proteção ao meio ambiente e durante os processamentos convencionais causam menos danos aos equipamentos, em termos de abrasividade (1,2).

2.3 POLIOLEFINAS OU RESINAS TERMOPLÁSTICAS

As poliolefinas constituem uma importante família de termoplásticos. Estas resinas apresentam uma constituição básica em sua estrutura molecular, representada pela Figura 6, onde X representa o radical que caracteriza a resina, e n indica o grau de polimerização (20).

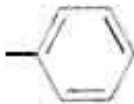
Figura 6 – Constituinte básico (mero) das poliolefinas (20).



Fonte: Adaptado de BLASS, A. **Processamento de Polímeros**. 2ª. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1988.

A Tabela 1 mostra os radicais de algumas das resinas dessa família (20).

Tabela 1 – Alguns exemplos de poliolefinas comuns (20).

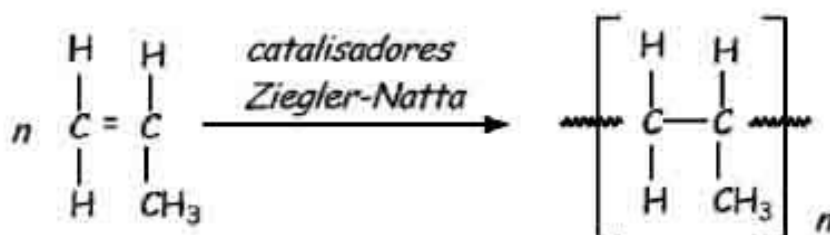
Polímero	Abreviatura	Radical X
Polietileno	PE	—H
Polipropileno	PP	—CH ₃
Poliestireno	PS	

Fonte: Adaptado de BLASS, A. **Processamento de Polímeros**. 2ª. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1988.

2.3.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma das resinas termoplásticas mais importantes e mais versáteis, tanto em termos técnicos quanto em termos econômicos. O polipropileno é um produto da polimerização do gás propeno, Figura 7, que apresenta massa molar variando de 200.000 a 700.000 g/mol e geralmente produzido com a utilização de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, resultando em um polímero com propriedades muito interessantes para a indústria (21).

Figura 7 – Polimerização do propeno utilizando catalisador Ziegler-Natta (21).



Fonte: Adaptado de KARIAN, H. G. (Ed.). **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. 3ª. ed. [S.I.]: CRC Press, 2003.

O PP é um polímero semicristalino e suas maiores características são: rigidez, resistência à tração e ao impacto. Essas propriedades podem variar de acordo com a quantidade de fase amorfa e fase cristalina presente (21,22).

O baixo custo aliado às diferentes propriedades que podem ser obtidas torna o polipropileno atraente para diversas aplicações. É muito utilizado na indústria de embalagens, tanto flexíveis quanto rígidas, e em diversos artefatos termoformados para os diversos setores da indústria. Hoje em dia, processos e produtos que sejam ambientalmente corretos têm sido buscados em todas as áreas, e pela sua facilidade de reciclagem, o polipropileno é um grande atrativo, competindo também com os plásticos de engenharia na forma de compósitos (21).

2.4 ADITIVOS

Aditivos são incorporados aos polímeros para alterar as propriedades do material, bem como para prevenir e/ou minimizar a degradação do mesmo.

Estes materiais são adicionados por motivos de economia e/ou facilidade de processamento e não formam outras fases.

Aditivos são utilizados desde o século passado. Como exemplos clássicos, podem ser citados: o negro de fumo, adicionado à borracha natural por Charles Goodyear; a serragem, misturada à resina fenólica por A. F. Critchlow; ou ainda a utilização da cânfora por J. W. Hyatt como plastificante para o nitrato de celulose (23).

Os aditivos mais usados em polímeros são: cargas, plastificantes, antioxidantes, agentes de vulcanização, corantes, retardantes de chama, agentes antiestáticos, lubrificantes, modificadores de impacto e agentes de expansão. Outros aditivos também empregados são: abrasivos, catalisadores, ativadores, aceleradores, agentes compatibilizantes, extensores, auxiliares de processamento e biocidas (7,23-26).

Os principais fatores que afetam a escolha de aditivos em uma formulação são o custo de produção, o processamento da mistura e as propriedades do produto final (7,23-26).

2.4.1 Agente compatibilizante

Para garantir a adesão interfacial entre fibras naturais e resinas termoplásticas, torna-se necessário a utilização de um agente compatibilizante no sistema, visto que a celulose das fibras naturais apresenta caráter polar (27). A escolha do melhor agente compatibilizante para um sistema deve seguir alguns critérios (28-32):

- ✓ o agente compatibilizante em contato com a superfície do reforço deve interagir fortemente com as fibras por ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose;

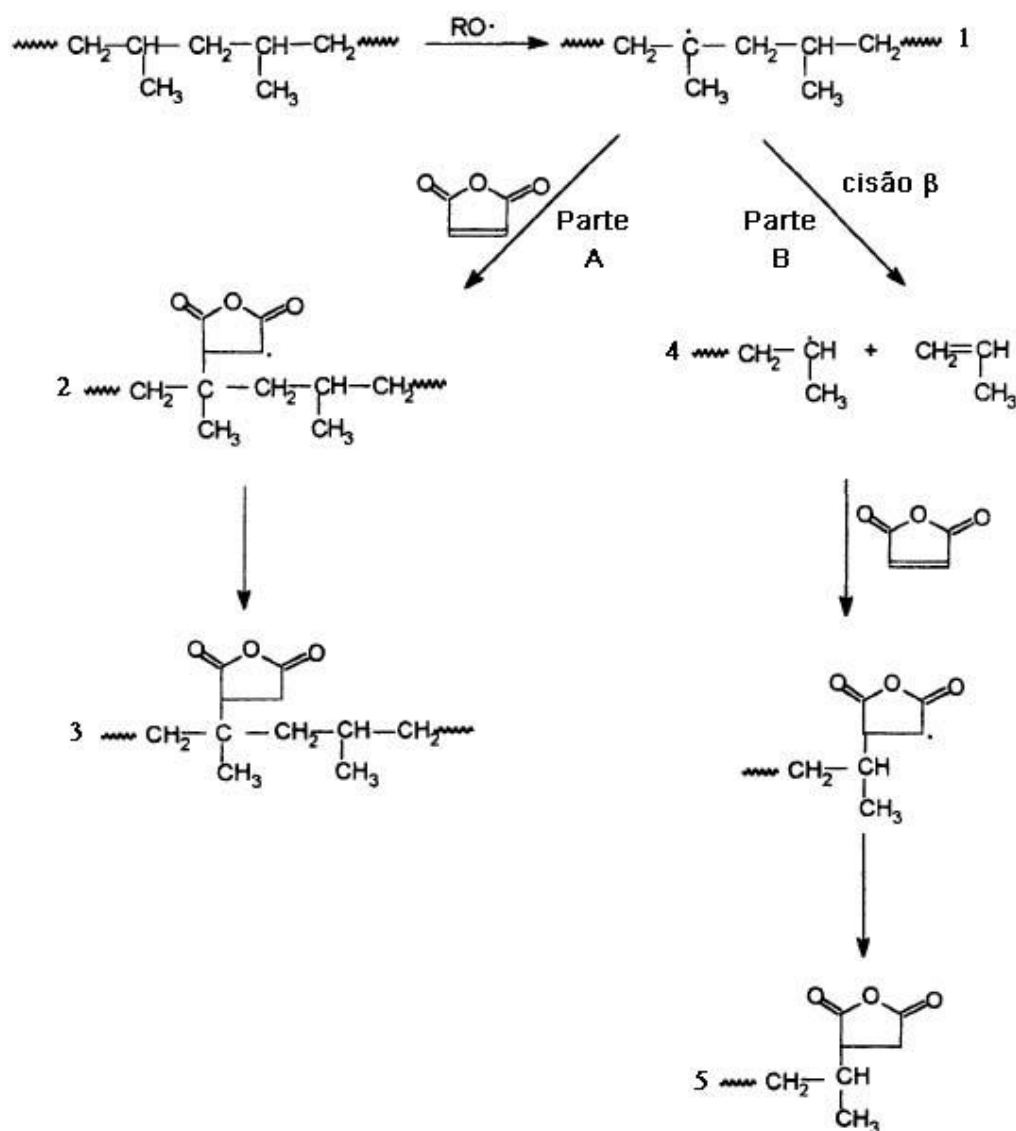
- ✓ o comprimento das cadeias do compatibilizante deve ser suficientemente longo e de alta massa molecular, a fim de permita a formação de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica na interfase pelo ancoramento mecânico. Alguns autores relacionam o tratamento superficial da fibra como forma de otimização do processo de compatibilização.

2.4.1.1 Polipropileno grafitizado com anidrido maleico – PP-g-MA

A utilização de poliolefinas modificadas como agentes compatibilizantes facilita o processamento, pois descarta a utilização de solventes e/ou tratamentos térmicos posteriores. São largamente utilizadas na compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis e de compósitos poliméricos, pela modificação do polietileno (PE) ou polipropileno (PP) com anidrido maleico (10,33).

A Figura 8 representa um possível mecanismo de obtenção do polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA).

Figura 8 – Mecanismo de modificação do polipropileno com anidrido maleico, para obtenção do PP-g-MA (34).

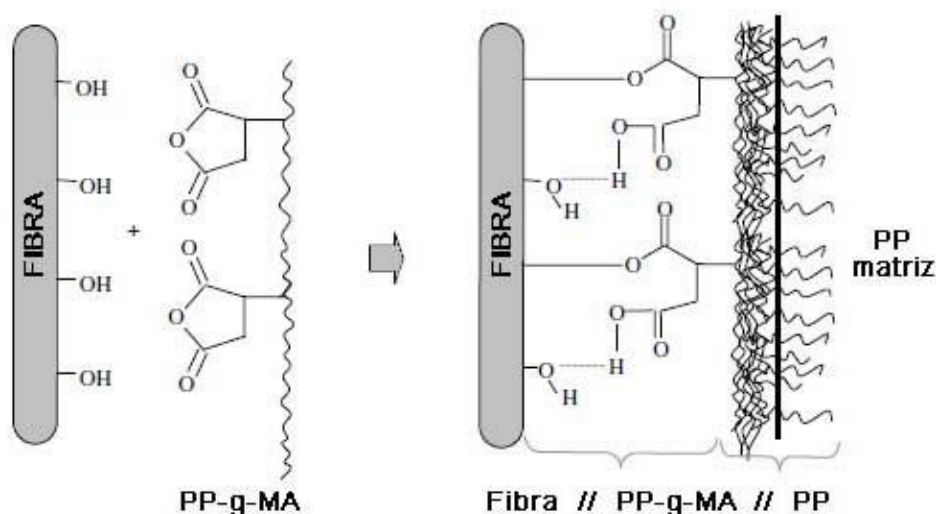


Fonte: Adaptado de NACHTIGALL, S. M. B.; NETO, R. B.; MAULER, R. S. A Factorial Design Applied to Polypropylene Functionalization With Maleic Anhydride. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 4, p. 630-637, abril 1999.

O método geralmente consiste na introdução de grupos funcionais com presença de peróxidos orgânicos tanto no estado fundido, quando sólido ou ainda em solução (10,33). Com a decomposição do peróxido, iniciador da reação, há a formação de radicais livres, visto que este reage com o átomo de hidrogênio presente no carbono terciário da cadeia polimérica, estrutura 1. Pode então, ocorrer dois processos paralelos A e B. Em A, havendo a presença de um monômero funcional de anidrido maleico, estrutura 2, pode haver a inserção deste na cadeia, formando um grupo funcional, estrutura 3. Em B, com a formação do macrorradical, estrutura 1, pode ocorrer a quebra de uma ligação (cisão beta), estrutura 4, diminuindo a massa molar e gerando polímeros com grupos anidridos terminais na estrutura, estrutura 5 (10,33,34). Segundo NACHTIGALL, NETO e MAULER, quando o grau de funcionalização aumenta, a massa molar diminui, indicando que a formação do PP-g-MA por cisão beta e a consequente presença de grupos anidridos nos finais de cadeia é maior.

Esses grupos funcionais de anidrido maleico interagem fortemente com as hidroxilas (grupos OH) presentes na superfície das fibras (materiais lignocelulósicos) e a cadeia principal do PP-g-MA, interage com a matriz polimérica apolar, se difundindo na mesma e formando entrelaçamento entre as cadeias, fazendo assim, com que a adesão interfacial entre a fibra e a matriz aumente (10,35). A Figura 9 ilustra a interação do PPMA com as fibras e com a matriz polimérica.

Figura 9 – Interação hipotética do PP-g-MA na interface de um compósito polimérico contendo fibras lignocelulósicas (35).



Fonte: Adaptado de DOAN, T.-T.-L.; GAO, S.-L.; MÄDER, E. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 7-8, p. 952-963, 2006.

Como consequência dessas interações do PP-g-MA com as fibras e com a matriz, com a formação de pontes de hidrogênio e entrelaçamento entre as cadeias, a adição de PP-g-MA no compósito polimérico com fibras lignocelulósicas faz com que a energia superficial das fibras (fase dispersa) fique mais próxima à energia superficial da matriz, aumentando a adesão entre elas, melhorando a efetividade na transferência de cargas/esforços da matriz para a fibra, resultando em melhor desempenho mecânico desses materiais (34,35).

2.4.2 Antioxidante

Os antioxidantes são utilizados com a finalidade de retardar ou evitar o processo de degradação dos polímeros na presença de oxigênio e calor, principalmente durante o seu processamento, aumentando o tempo de vida útil dos produtos. Estes aditivos podem atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação. O mecanismo de ação da maioria deles envolve desativação de radicais livres ou decomposição de hidroperóxidos (7,23-26,36).

O mecanismo de degradação da maioria dos polímeros implica inicialmente na formação de radicais livres, que reagem com oxigênio formando hidroperóxidos. Dessa forma, os antioxidantes que atuam diretamente na desativação de radicais livres são chamados de “estabilizantes primários” e os que atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos são chamados de “estabilizantes secundários”. De um modo geral, os antioxidantes existentes no mercado possuem uma combinação de um estabilizante primário e um secundário (7,23-26,36).

Alguns requisitos devem ser levados em consideração na escolha de compostos químicos para utilização como antioxidantes, como: a solubilidade do composto na matriz polimérica, o seu coeficiente de difusão na massa polimérica e a sua estabilidade frente aos produtos da degradação do polímero ou ao meio ao qual o polímero está exposto. As questões da estabilidade e da solubilidade dos aditivos antioxidantes (e dos aditivos em geral) devem ser consideradas tanto quando o polímero está no estado fundido, durante o processamento, como quando o polímero está na sua temperatura de uso, no caso de polímeros semicristalinos abaixo da

temperatura de fusão ou elastômeros acima de sua temperatura de transição vítrea (7,23-26,36).

A adição de um antioxidante pode ser realizada parcialmente durante o processo de obtenção do polímero, sendo, o restante, incorporado durante o processamento (36).

2.4.3 Retardantes de chama

Alguns termoplásticos, como PE, PP, PS e nylon queimam/inflamam com facilidade, sendo um inconveniente para o uso em determinadas aplicações. A fim de minimizar e/ou evitar este problema foram desenvolvidos os aditivos retardantes de chama. Estes aditivos alteram o comportamento dos termoplásticos quando expostos à chama. Eles atuam evitando que o material se inflame, propague a chama, que haja a formação de fumaça ou que o polímero pingue quando estiver queimando (7,23-26).

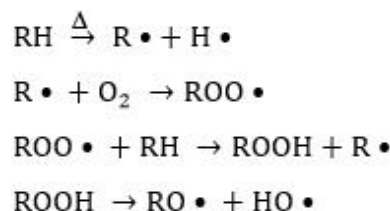
Os retardantes de chama devem apresentar: fácil incorporação; ser atóxicos; possuírem baixo custo; ter um efeito durável; não devem afetar as propriedades físicas e mecânicas da resina; apresentar alta estabilidade térmica (não devem se decompor nas temperaturas de processamento); não deve afetar a coloração nem o processo de polimerização e não pode deve ser volátil quando introduzido durante a polimerização (7,23-26).

A combustão de materiais poliméricos é um processo complexo que envolve simultaneamente combinações de calor, transferência de massa/difusão, dinâmica de fluidos e degradação química. Em geral, ocorrem em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação, e extinção (37,38).

O aquecimento do material ocorre devido a uma fonte externa de calor e a transferência de calor pode se dar por contato direto com a chama, contato com os gases quentes ou ainda por condução através de um corpo sólido. Na pirólise, os diferentes componentes do material polimérico atingem suas temperaturas de decomposição e começam a liberar: gases, que podem ser combustíveis (como monóxido de carbono), não combustíveis (como vapores d'água e dióxido de carbono) e/ou tóxicos (como cloreto de hidrogênio e brometo de hidrogênio); líquidos (geralmente fragmentos das cadeias poliméricas); partículas sólidas (como fuligens, fibras de vidro ou cargas minerais); e a formação de radicais livres. O resultado final

é a formação de diferentes espécies químicas, como variados hidrocarbonetos de diferentes pesos moleculares e os radicais livres altamente reativos $H\bullet$ e $HO\bullet$, que se difundem a partir da superfície do material, como ilustrado na Figura 10 (37,38).

Figura 10 – Exemplos de reações que podem ocorrer e resultar na formação de diferentes espécies químicas (37).



Fonte: Adaptado de GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 23-38, Jan/Mar 1998.

À medida que esses produtos da pirólise se difundem no material, encontram-se com o oxigênio no sentido contrário, numa região chamada de zona de queima gasosa, onde as condições de temperatura e concentração de gases combustíveis e oxigênio são tais, que permitem a ignição por intermédio de uma fonte externa de calor, ou se a temperatura for suficientemente alta, por autoignição. A temperatura na qual o primeiro fenômeno ocorre é denominada de ponto de fulgor, e a temperatura na qual o segundo fenômeno ocorre é denominada de ponto de ignição (37).

As reações de combustão são altamente exotérmicas, e esse calor liberado faz com que haja uma retroalimentação térmica, que sustenta os processos de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível. Assim, o fogo vai se propagando nesta etapa pela superfície do material, atingindo outras regiões e tornando o processo totalmente irreversível. Quando o calor gerado pelas reações de combustão já não é mais suficiente para sustentar o sistema de retroalimentação, o processo entra no estágio de extinção (37,38).

2.4.3.1 Modos de ação dos retardante de chama

Os retardantes de chama devem inibir ou suprimir o processo de combustão. Eles podem atuar fisicamente, quimicamente ou de ambas as maneiras, dependendo de sua natureza (37).

O retardamento por ação física pode ocorrer por: resfriamento, formação de camada protetora ou diluição. Por resfriamento, os elementos do retardante chama

passam por processos endotérmicos, assim resfriam o substrato a temperaturas abaixo daquelas necessárias para que ocorra a pirólise. Por camada protetora, há a formação de uma camada que envolve e protege o material, assim, o processo de retroalimentação térmica é retardado ou interrompido, resfriando o sistema e consequentemente inibindo a pirólise e as reações de combustão. E por diluição, o retardante de chama libera gases inertes quando se decompõe que acabam diluindo os gases combustíveis e assim, aumentando o ponto de fulgor do material (37).

O mecanismo de retardo por ação química ocorre por reações na fase gasosa ou na fase sólida. Na fase gasosa o retardante de chama inibe a ação dos radicais livres durante a combustão, com isso os processos exotérmicos são interrompidos, e o sistema é resfriado. Já na fase sólida, o retardante pode provocar a fragmentação das cadeias poliméricas, causando um fluxo de fragmentos que vão para longe da região influenciada pela chama e desta maneira a chama se reduz ou até mesmo é extinta por falta de combustível; além da formação de uma camada de carbono na superfície do polímero que ocorre quando o retardante de chama reage com o polímero, gerando duplas ligações que provocam a carbonização da superfície, que forma uma camada protetora (37).

Ao se utilizar retardantes de chama combinados, quando cada um apresenta um mecanismo de ação, pode-se produzir efeitos complementares. Quando da combinação o efeito é a soma das ações individuais, tem um efeito sinérgico de grande aplicação prática, visto que às vezes um retardante de chama que pode não ser efetivo se utilizado isoladamente, quando combinado com outro retardante de chama (geralmente mais caro) pode apresentar resultados bastante efetivos, inclusive reduzindo as quantidades do outro retardante de chamas (37).

Os principais elementos utilizados como aditivos retardantes de chamas, são compostos boratos, fosfatos, halogenados, trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e hidróxidos de alumínio e magnésio ($\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Os compostos boratos, geralmente possuem baixa eficiência quando utilizados isoladamente, por isto são bastante utilizados como auxiliares, devido ao efeito sinérgico. Durante a etapa de aquecimento, estes compostos fundem-se e formam uma camada que isola a zona de pirólise da zona de queima, inibindo a

retroalimentação térmica. As formas mais comumente utilizadas são: borato de zinco, ácido bórico, penta-hidrato e deca-hidrato (37).

Os fosfatos agem de modo análogo aos compostos boratos. No aquecimento, ao atingirem determinadas temperatura, os fosfatos decompõe-se, formando ácido fosfórico, que acaba inibindo o processo de retroalimentação térmica, pois o produto formado da decomposição desidrata o substrato polimérico e forma uma camada protetora. Além disso, a desidratação libera água e gases não combustíveis, que auxiliam no efeito de retardamento da chama. Os compostos mais utilizados para isso são o polifosfato de amônio e o fosfato de tricloroetila (37,39).

Em relação aos compostos halogenados, simplificadaamente, o processo de retardamento da chama ocorre pelo seguinte mecanismo: ocorre a dissociação do agente halogenado, que neutraliza dos radicais formados nas etapas iniciais de combustão e reage formando ácido halogenídrico. O ácido reage com os radicais de alta energia, de modo a estabilizá-los e assim, interrompe o mecanismo que sustenta a combustão. Dos halogêneos, o bromo é o mais usado. Os principais compostos gerados na utilização de retardantes de chamas halogenados são compostos organo-halogenados e ácidos halogenídricos, que são altamente tóxicos, e seu uso em polímeros, produz substâncias altamente tóxicas que são emitidas junto com a fumaça (37).

O trióxido de antimônio, assim como os compostos boratos, não apresentam boa eficiência quando utilizados isoladamente, mas se combinados com compostos halogenados apresentam sinergia muito positiva (37).

O hidróxido de alumínio ou alumina tri-hidratada (ATH) decompõe-se em aproximadamente 230 °C, onde se inicia uma reação de desidratação. Durante essa decomposição térmica, o ATH absorve parte do calor de combustão proveniente da zona de queima gasosa, diminuindo a retroalimentação térmica. Assim, a superfície é resfriada e ocorre diminuição das taxas de aquecimento e pirólise. Paralelamente a este mecanismo, ocorre a formação de uma camada protetora de óxido refratário (Al_2O_3), que reduz a troca de calor entre a zona de queima gasosa e a superfície do polímero; e a quantidade de oxigênio é reduzida por diluição pelo vapor d'água

liberado. Resumidamente, o ATH age retirando calor e inibindo as etapas de aquecimento e pirólise; e diluindo o oxigênio e inibindo a pirólise e ignição (37).

O hidróxido de magnésio possui efeito bastante similar ao ATH, porém com temperatura de decomposição mais elevada (300 °C). É normalmente utilizado em polímeros que apresentam temperatura de processamento acima da temperatura de decomposição térmica do ATH (37).

2.4.4 Fotoestabilizantes (anti-UV)

A maioria dos polímeros não absorve luz na região espectral do visível, porém iniciam processos de degradação pela luz. Para torná-los resistentes às exposições prolongadas à radiação luminosa é necessário usar aditivos fotoestabilizantes. Estes aditivos são compostos químicos capazes de interferir nos processos físicos e químicos de degradação induzida pela luz ultravioleta ou pelo calor e são divididos em quatro categorias, segundo o seu modo de ação (7,23-26,36).

- ✓ absorvedores de UV: atuam absorvendo a energia luminosa na região do ultravioleta e a dissipando em forma de energia térmica, por meio de reações químicas, a partir do estado excitado, que regeneram o estado fundamental da molécula do absorvedor;

- ✓ filtros: filtram a luz de comprimento de onda que possa provocar reações fotoquímicas na superfície do polímero; pois impedem que a radiação atinja o polímero, evitando assim que sejam iniciadas as reações de formação de radicais livres;

- ✓ supressores de estados excitados: possuem estados excitados de energia mais baixa que os estados excitados localizados nos polímeros responsáveis pelos processos degradativos. Ocorre transferência de energia entre estes estados excitados;

- ✓ HALS (*hindered amine light stabilizers*): são aminas com impedimento estérico cuja ação estabilizante é ativada por uma reação fotoquímica. Representam o maior avanço na área de estabilização de polímeros contra os efeitos da irradiação UV. O mecanismo de estabilização é autorregenerativo. Praticamente todos os HALS disponíveis no mercado de estabilizantes são moléculas de alta massa molar, ou seja com baixo coeficiente de difusão na massa polimérica. O impedimento estérico sobre

a função amina é exercido pelos quatro grupos metila nos carbonos adjacentes a ela. Estes são especialmente indicados para usos em aplicações onde há exposição continua à luz, muitas vezes associados a um absorvedor de UV.

A seleção do aditivo anti-UV deve ser feita de maneira criteriosa, levando-se em consideração o tipo de polímero que está sendo estabilizado e do tipo de intemperismo ao qual ele será submetido, além de levar em consideração a presença dos aditivos de cor, pois estes poderão interagir de forma sinérgica ou antagônica com o estabilizante. O mesmo cuidado tem que ser tomado com relação aos outros componentes da formulação (36).

Os principais aditivos anti-UV para polímeros são: aminas impedidas estericamente; derivados da 2-hidroxi-benzofenona; compostos organo-níquel; 2-hidroxi-fenil-benzotriazol; negro de fumo; salicilatos; monobenzoatos de resorcinol; e p-hidroxi-benzoatos (7,23-26,36).

2.5 INFLAMABILIDADE

A avaliação da inflamabilidade de materiais poliméricos pode ser feita por diversas técnicas e ensaios que simulam situações reais de incêndio. Foram desenvolvidas e padronizadas algumas técnicas laboratoriais, que avaliam o desempenho e comparam materiais poliméricos. Cada teste avalia aspectos determinados do processo de queima (37,40).

Os testes de inflamabilidade podem ser classificados da seguinte maneira:

- ✓ testes que medem a facilidade de ignição dos polímeros;
- ✓ teste que medem quão rápido o fogo se espalha pela superfície do polímero;
- ✓ testes que medem quão rápido o fogo penetra uma parede ou barreira;
- ✓ os que medem quão intensa e rápida é a liberação de calor pelos materiais poliméricos; e
- ✓ os que medem a facilidade com que o fogo se extingue.

2.5.1 Método de queima vertical (VB – *Vertical Burning*)

Este método avalia a capacidade do material de propagar a chama na direção vertical, mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise. Com isto, torna-se um ensaio bastante rigoroso, pois as condições de queima são propositalmente favoráveis.

As condições deste ensaio estão normalizadas numa publicação denominada UL 94 (*Test for Flammability of Plastics Materials for Parts in Devices and Appliances – 20 mm Vertical Burning Test*), da *Underwriters Laboratories*, que é uma entidade privada norte-americana responsável pela normalização de produtos de uso doméstico nos EUA. A norma abrange vários testes de inflamabilidade para materiais poliméricos, e o método da queima vertical tem sido usado internacionalmente para caracterizar a inflamabilidade de compostos poliméricos empregados na confecção de produtos elétricos de uso doméstico, tais como máquinas de costura, carcaças de aparelhos de TV e de computadores, fornos de micro-ondas, etc (37,40).

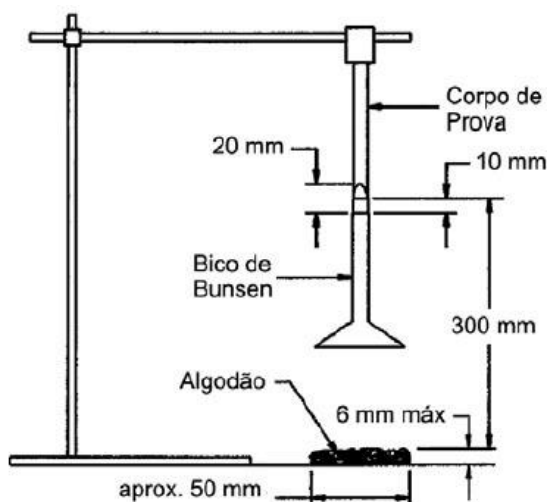
O ensaio é executado em corpos de prova, recortados de placas prensadas à quente ou injetados diretamente em moldes adequados, de modo a apresentarem as seguintes dimensões: comprimento de $(125,0 \pm 5,0)$ mm; largura de $(13,0 \pm 0,5)$ mm; e espessura menor de 13 mm. A superfície deve ser limpa e os raios das arestas não devem exceder 1,3 mm (37,40).

Dez corpos de prova devem ser ensaiados, sendo que 5 deles devem ser acondicionados em uma sala com (23 ± 2) °C e umidade relativa de (50 ± 5) %, por no mínimo 48 h antes de serem ensaiadas. E os outro 5, devem permanecer em estufa com circulação de ar, a (70 ± 1) °C, por 168 h, seguidos de 4 h em dessecador. Após os corpos de prova serem retirados do dessecador, o ensaio deve ser realizado em até 30 minutos (37,40).

O procedimento do ensaio consiste na aplicação de uma chama de 20 mm na extremidade do corpo de prova, conforme ilustrado na Figura 11, por 10 segundos e em seguida, retirada. Cronometra-se o tempo que o material leva para extinguir a chama (t_1). Quando o material para de queimar, novamente aplica-se a chama na extremidade por mais 10 segundos, e em seguida retira. Inicia-se então, a cronometragem de t_2 , que é o tempo que o material leva para extinguir a chama após

a segunda aplicação, e de t_3 , que é o tempo que o material permanece incandescente. Observa-se também, se há a queima total do corpo de prova, até o prendedor, e se o corpo de prova emite gotas ou fagulhas que incendeiam o algodão (37,40).

Figura 11 – Sistema de montagem para o ensaio de inflamabilidade por queima vertical, seguindo a UL 94 (40).



Fonte: Adaptado de INC., U. L. **UL 94**. Standadr for Safety for Test for Flamability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. United State. 2001.

Executa-se ensaios em 5 corpos de prova de cada condição e então, verificam-se os critérios da Tabela 2 para classificação do material (37,40).

Tabela 2 – Parâmetros para classificação dos corpos de prova após ensaio de inflamabilidade, seguindo a UL 94.

Parâmetros	Classificação		
	V0	V1	V2
t_1 e t_2 considerados individualmente	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Somatório dos 5 valores de $(t_1 + t_2)$	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
$(t_2 + t_3)$ para cada corpo de prova	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Queima total do corpo de prova	Não permitido	Não permitido	Não permitido
Queima do algodão	Não permitido	Não permitido	Permitido

Fonte: Adaptado de INC., U. L. **UL 94**. Standadr for Safety for Test for Flamability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. United State. 2001.

Um novo conjunto de cinco corpos de prova deverá ser ensaiado, caso ocorram as seguintes situações (37,40):

- ✓ apenas um dos cinco corpos de prova não se encaixou em uma dada classificação;

- ✓ o tempo total de chama, (soma de $t_1 + t_2$ para os 5 corpos de prova), cair no intervalo (51 - 55) s para V0 ou no intervalo (251 - 255) s para V2;
- ✓ todos os corpos de prova do segundo grupo devem satisfazer os critérios da Tabela 2 para que a classificação seja feita.

2.5.2 Método de queima horizontal (HB – Horizontal Burning)

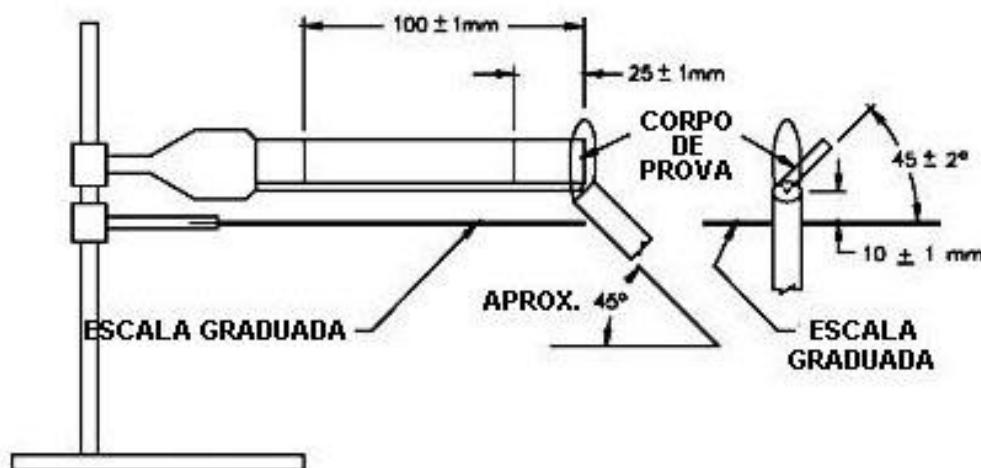
Este método avalia a taxa de propagação de chamas, ou taxa de queima linear, em milímetros por minuto.

Os corpos de prova podem ser recortados de placas termoprensadas ou injetadas, com comprimento de $(125,0 \pm 5,0)$ mm, largura de $(13,0 \pm 0,5)$ mm, e espessura menor de 13 mm. A superfície deve ser limpa e os raios das arestas não devem exceder 1,3 mm, assim como para o método de queima vertical (40).

Para a execução do ensaio, 6 corpos de prova devem permanecer por pelo menos 48 horas, à (23 ± 2) °C e umidade relativa de (50 ± 5) % (40).

Três corpos de prova serão ensaiados e cada um deve ser marcado com duas linhas paralelas entre si, e perpendiculares ao eixo longitudinal do corpo de prova. Uma linha à (25 ± 1) mm e a outra à (100 ± 1) mm, medido a partir da extremidade que será queimada, conforme ilustrado na Figura 12 (40).

Figura 12 – Sistema de montagem para o ensaio de inflamabilidade por queima horizontal, seguindo a UL 94 (40).



Fonte: Adaptado de INC., U. L. **UL 94**. Standard for Safety for Test for Flamability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. United State. 2001.

O corpo de prova é fixado pela extremidade mais distante da marca dos 25 mm, e o eixo transversal deve estar com inclinação de $(45 \pm 2)^\circ$. O bico de Bunsen é posicionado de modo que a chama azul de 20 mm atinja a extremidade do corpo de prova em (6 ± 1) mm. A chama é então aplicada por 30 segundos e em seguida, retirada. O tempo que a chama leva para atingir a primeira marcação (dos 25 mm) e a segunda marcação (dos 100 mm) deve ser anotado. Se a chama passar pela marcação dos 25 mm e não chegar até a marcação dos 100 mm, o tempo deve ser anotado, assim como o comprimento do corpo de prova danificado. Dividindo-se o comprimento do corpo de prova danificado pelo tempo que ele levou para queimar, tem-se a taxa de propagação de chamas, em milímetros por minuto (40).

Um conjunto de 3 corpos de prova devem ser ensaiados, e caso algum deles não atenda aos seguintes requisitos, um novo conjunto de corpos de prova pode ser ensaio (40):

- ✓ a taxa de queima não deve exceder 40 mm/min em uma faixa de 75 mm de corpo de prova com espessura entre 3 e 13 mm; ou
- ✓ a taxa de queima não deve exceder 75 mm/min em uma faixa de 75 mm do corpo de prova com espessura inferior a 3 mm;
- ✓ a chama cessar antes da marca de 100 mm.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

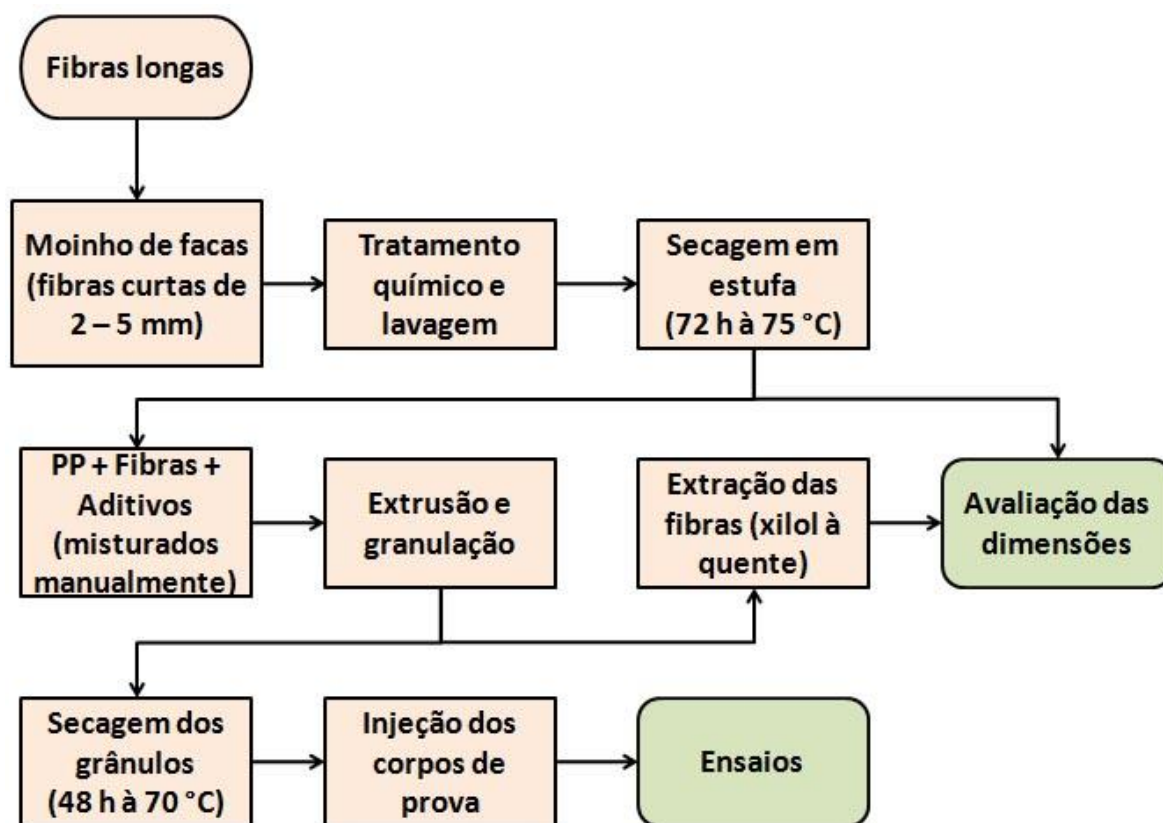
Foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ polipropileno copolímero CP 284R da Braskem (índice de fluidez: 14 g/10 min – 230 °C/2,16 kg);
- ✓ fibras de sisal adquiridas da Sisalsul Indústria e Comércio Ltda. – SP;
- ✓ fibras de coco adquiridas da Agricoco Nordeste Ltda. – SE;
- ✓ agente compatibilizante: polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) da Químicos e Plásticos – PR;
- ✓ aditivo antioxidante: Irganox 1010 FF da BASF;
- ✓ aditivo anti-UV com efeito retardante de chama: Flamestab NOR 116 FF da BASF;
- ✓ aditivos retardantes de chama: Cesaflam OCARAO 12020 da Clariant (base fosfato de amônio); alumina tri-hidratada (ATH Hydral 710) da Almatiss GmbH; trióxido de antimônio (Sb_2O_3) da Colorfix;
- ✓ aditivo modificador de impacto: Infuse 9807 da Dow (índice de fluidez: 15 g/10 min – 190 °C/2,16 kg);
- ✓ hidróxido de sódio (NaOH) da Cromoline Química Fina;
- ✓ ácido acético comercial.

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O procedimento adotado durante todo o trabalho é apresentado resumidamente no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma representando de maneira resumida os procedimentos realizados neste trabalho.



Fonte: A autora.

3.2.1 Formulações

3.2.1.1 Etapa I – Definição da quantidade de fibras

Na 1ª etapa foram produzidos compósitos com diferentes quantidades de fibras, conforme a Tabela 3, a fim de verificar qual seria a mais indicada para dar continuidade com os demais aditivos.

Tabela 3 – Composições das formulações testadas na etapa I.

Matéria-prima	0%	5%	10%	20%*	40%
	Quantidade (% em peso)				
PP	100,0	89,5	84,5	74,5	54,5
Fibra	-	5,0	10,0	20,0	40,0
Agente compatibilizante	-	5,0	5,0	5,0	5,0
Antioxidante	-	0,5	0,5	0,5	0,5

* Foram utilizadas fibras com e sem tratamento químico.

Fonte: A autora.

3.2.1.2 Etapa II – Teste dos aditivos retardantes de chama

Após a definição da quantidade de fibras que seria utilizada, iniciaram-se os testes com os diferentes aditivos retardantes de chama citados no item 3.1. Na Tabela 4 encontram-se as formulações testadas nesta etapa.

Tabela 4 – Composições das formulações testadas na etapa II.

Matéria-prima	Composições (% em peso)								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
PP	84,5	79,5	79,0	77,5	67,5	74,5	73,5	67,5	71,5
Fibra	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Ag. Compatibilizante	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Antioxidante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Anti-UV	-	-	0,5	2,0	2,0	-	1,0	2,0	1,0
Retardante de chama	-	5,0	5,0	5,0	15,0	-	-	-	-
Alumina Tri-Hidratada	-	-	-	-	-	10,0	10,0	15,0	10,0
Trióxido de Antimônio	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0

Fonte: A autora.

3.2.1.3 Etapa III – Adequação da formulação para atingir V0 (UL 94)

Como os compósitos processados na etapa anterior não obtiveram classificação V0, nesta etapa foram processadas mais três formulações, aumentando-se a quantidade de aditivos, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Composições das formulações testadas na etapa III.

Matéria-prima	Composições (% em peso)		
	J	K	L
PP	57,5	59,5	52,5
Fibra	10,0	10,0	10,0
Ag. Compatibilizante	5,0	5,0	5,0
Antioxidante	0,5	0,5	0,5
Anti-UV	2,0	5,0	2,0
Retardante de chama	25,0	20,0	25,0
Modificador de impacto	-	-	5,0

Fonte: A autora.

3.2.2 Preparo das fibras

As fibras foram cortadas em um moinho de facas, NZ PhilPolymer, modelo JHL-240, Figura 14, instalado nos Institutos Lactec, até tamanho médio de 2 – 5 mm.

Para limpeza e remoção de ácidos graxos e sujeiras presentes na superfície das fibras foram realizados tratamentos químicos com solução alcalina de NaOH 10 % (massa/volume), na proporção de 100 g de fibras para cada litro de solução, por 1 h sob agitação constante. Após o tratamento alcalino as fibras foram lavadas em água corrente e em seguida submersas em solução com ácido acético comercial (vinagre) a 1,2 % (volume/volume), também na proporção de 100 g de fibra para cada litro de solução, a fim de acelerar o processo de neutralização do pH ($\text{pH} = 7$), novamente lavadas em água corrente e secas em estufa, por 72 h à temperatura de 75 °C.

Figura 14 – Moinho de facas utilizado para o corte das fibras.



Fonte: A autora.

3.2.3 Preparo dos compósitos

As fibras permaneceram em estufa a 70 °C por 24 h antes do processamento. Estas foram em seguida misturadas com o PP, agente compatibilizante, antioxidante e demais aditivos manualmente. Os compósitos referentes a cada etapa foram processados em extrusora dupla rosca NZ PhilPolymer, modelo Y2-132S-4, Figura 15, instalada nos Institutos Lactec, à temperatura de 180 °C com velocidade de rotação da rosca de 330 rpm.

Figura 15 – Extrusora dupla rosca utilizada para processar as formulações de compósitos com fibras de coco e sisal.

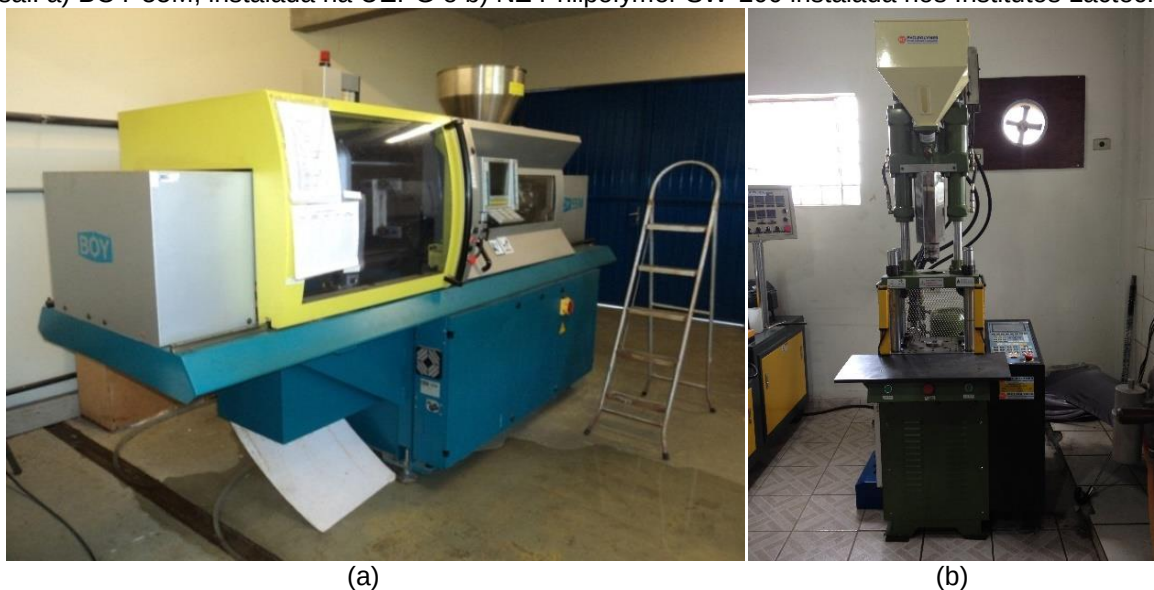


Fonte: A autora.

3.2.4 Corpos de prova

Os grânulos dos compósitos extrudados em cada etapa foram secos por 48 h a 70 °C e posteriormente injetados em uma injetora BOY 55M, Figura 16 – a, instalada na UEPG, e em uma injetora NZ PhilPolymer SW-200, Figura 16 – b, instalada nos Institutos Lactec, à temperatura de 180 °C, para a confecção dos corpos de prova para os ensaios de tração, impacto e inflamabilidade conforme as normas ASTM-D638, ASTM-D256 e UL 94, respectivamente (41,42,40).

Figura 16 – Injetoras utilizadas para injeção dos corpos de prova dos compósitos com fibras de coco e sisal: a) BOY 55M, instalada na UEPG e b) NZ Philpolymer SW-200 instalada nos Institutos Lactec.



Fonte: A autora.

3.2.5 Avaliação das dimensões das fibras

Para a determinação das dimensões das fibras, após o corte as mesmas foram dispostas em placas de vidro, de modo a não ficarem sobrepostas, e observadas em um microscópio óptico (MO) Wild Heerbrugg, modelo 141175, e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Tescan, modelo VEGA 3, fotografadas e com auxílio de software de avaliação de imagens as dimensões das fibras foram medidas. Após o processo de extrusão as fibras foram extraídas dos compósitos com xilol à quente e repetiu-se a avaliação das dimensões. Ambos os equipamentos instalados nos Institutos Lactec.

3.2.6 Densidade

Verificou-se a densidade das fibras e de alguns compósitos pelos métodos do picnômetro seguindo a ASTM-D2320, e com balança Shimadzu AX200, seguindo a ASTM-D792, com imersão em álcool isopropílico (43,44).

3.2.7 Absorção d'água

Foram realizados ensaios de absorção de água por dois métodos, seguindo a NBR NM-IEC 60811-1-3 (45).

No primeiro ensaio de absorção de água as amostras foram secas em estufa a 50 °C por 24 h. Em seguida foram mantidas em dessecador para resfriar, então foram pesadas (0 h) e submersas em água à temperatura ambiente (21 °C). Diariamente as amostras foram retiradas da água, levemente secas com papel úmido (a fim de retirar apenas o excesso de água da superfície), pesadas e submersas em água novamente.

Para o segundo método os corpos de prova permaneceram em estufa a 85 °C por 48 h. Em seguida, permaneceram em dessecador para resfriamento até temperatura ambiente. Foram então pesados e submersos em um bquer com água, cobertos com um vidro relógio e levados novamente para dentro da estufa a 85 °C (diariamente o nível de água era verificado e completado). Após 168 h os béqueres foram retirados de dentro da estufa. Depois de resfriados (temperatura ambiente), os corpos de prova foram secos com papel úmido e pesados.

3.2.8 Propriedades mecânicas

Foram realizados ensaios de resistência à tração em máquina universal de ensaios Instron 33R 4467, seguindo a norma ASTM-D638, com corpos de prova tipo I, célula de carga de 5000 N e velocidade de ensaio de 5 mm/min (41). E os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em um equipamento NZ PhilPolymer, modelo XJC-25D, seguindo a norma ASTM-D256 (42). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (23 °C). Tanto para o ensaio de tração quanto para o impacto foram usados 10 corpos de prova por composição, e ainda para o ensaio de impacto, foi feito o entalhe nos corpos de prova com entalhador elétrico NZ Philpolymer GT-7016-A2. Os equipamentos estavam instalados nos Institutos Lactec.

3.2.9 Ensaio de inflamabilidade

Primeiramente foi realizado o ensaio de queima vertical nos corpos de prova injetados com dimensões de aproximadamente (131 x 15 x 6) mm, seguindo a UL 94 (40). 10 corpos de prova foram ensaiados, sendo que 5 permaneceram à temperatura ambiente por 168 h, e os outros 5 foram condicionados em estufa com circulação de ar a 70 °C, também por 168 h. As formulações que não foram classificadas, ou seja, as formulações inflamáveis foram ensaiadas também pelo método horizontal, a fim de verificar a taxa de propagação de queima dos mesmos. Os ensaios foram realizados em câmara conforme UL 94, instalada nos Institutos Lactec.

3.2.10 Intemperismo

Algumas amostras permaneceram na câmara Weather-Ometer, que simula um intemperismo artificial com as solicitações de um ambiente extremo. Essa câmara reproduz a incidência média de luz solar das 12 h da Flórida (EUA), com temperatura e períodos de chuva. Foi utilizada a câmara ATLAS, modelo Ci65, instalada nos Institutos Lactec, conforme norma ASTM-G155, com lâmpada de xenônio de 4500 – 6500 W, resfriada com água pura (46). A temperatura foi de (63 ± 2) °C, com umidade relativa de (50 ± 10) %, intensidade de radiação de $(0,35 \pm 0,05)$ W/m², a 340 nm, com sistemas de filtros interno e externo de borossilicato, e os ciclos foram contínuos de 102 min de luz e 18 min de luz e aspersão. Após determinados tempos de exposição

foram realizados ensaios de tração nas amostras a fim de verificar a porcentagem de retenção da tração.

3.2.11 Análise Termogravimétrica

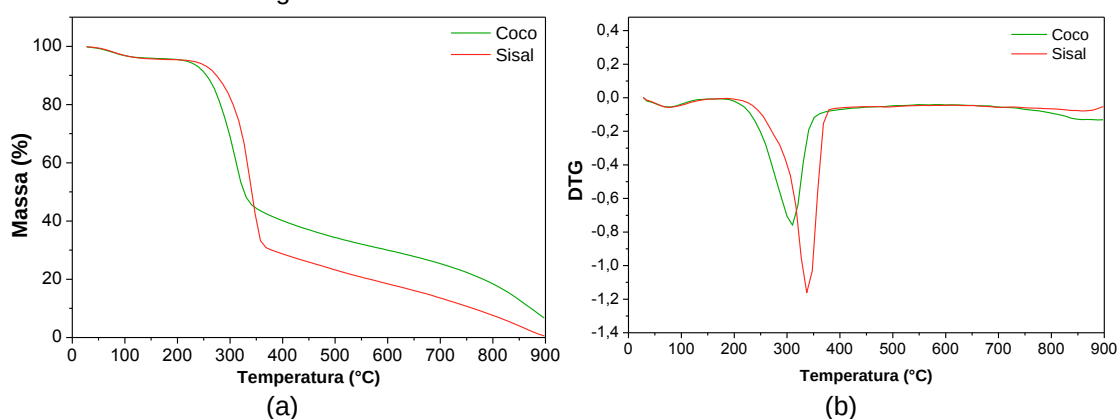
As análises foram feitas utilizando balança termogravimétrica da NETZSCH, modelo TG – 209, instalada nos Institutos Lactec, com atmosfera oxidante (O₂) de 20 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÕES

A fim de verificar a temperatura na qual as fibras começam a degradar para ajustar a temperatura de processamento, foram realizadas análises termogravimétricas das mesmas. A Figura 17 apresenta as curvas termogravimétricas obtidas. A primeira perda de massa, entre 25 e 150 °C corresponde à volatilização da água; a segunda (de 200 a 400 °C) e a terceira perdas (a partir de 400 °C) correspondem à decomposição das fibras pelas quebras das estruturas de lignina e celulose. Verifica-se que a fibra de sisal tem maior estabilidade a degradação térmica que a fibra de coco e a temperatura de processamento não deve ultrapassar 200 °C para não ocorrer decomposição das fibras.

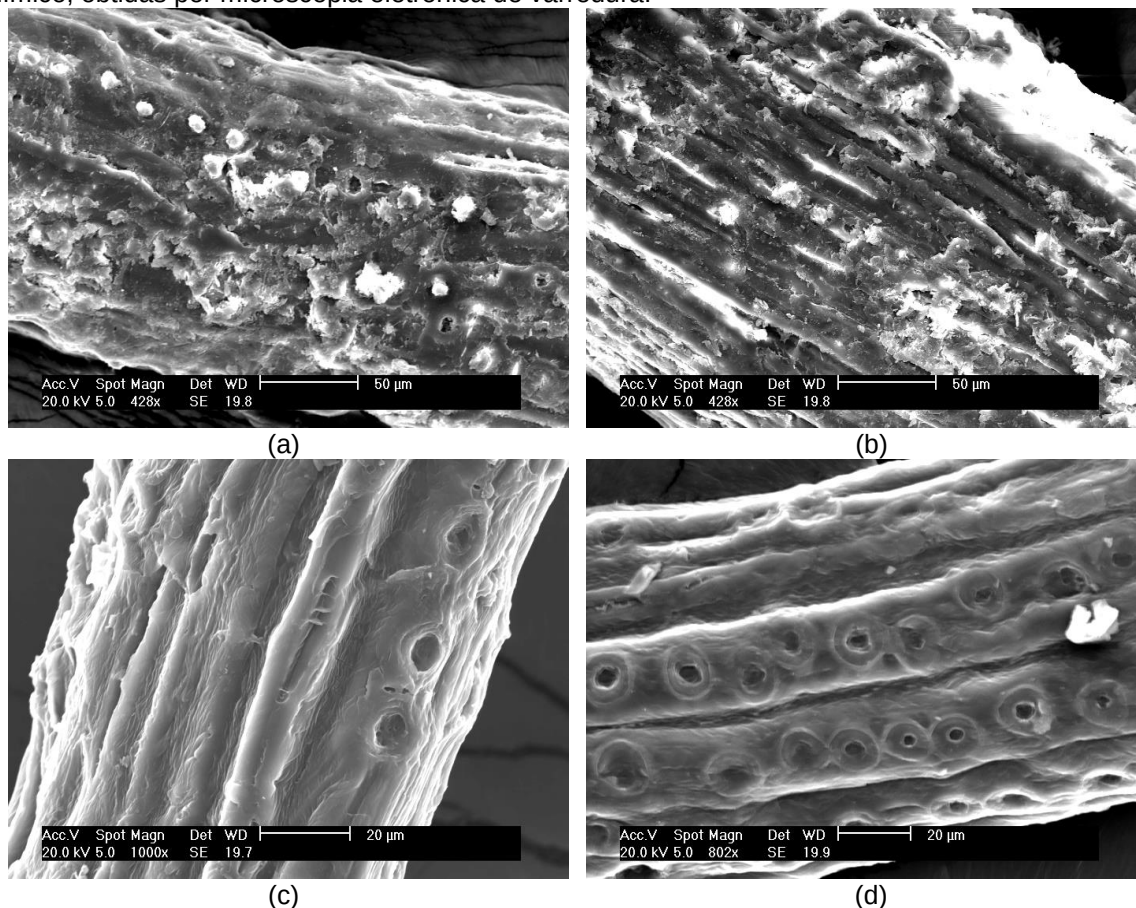
Figura 17 – Análises termogravimétricas das fibras de coco e sisal.



Fonte: A autora.

A fim de verificar a influência do tratamento químico na superfície das fibras, as mesmas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), e feitas medidas da densidade, antes e após o tratamento químico. Observa-se na Figura 18 que as fibras de coco antes do tratamento químico apresentavam substâncias aderidas sobre a superfície das fibras, provavelmente ácidos graxos e outros contaminantes. Após o tratamento químico as sujeiras e óleos foram removidos, evidenciando a morfologia superficial da fibra, que apresenta saliências globulares (13).

Figura 18 – Imagens das fibras de coco: (a) e (b) sem tratamento químico; (c) e (d) com tratamento químico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

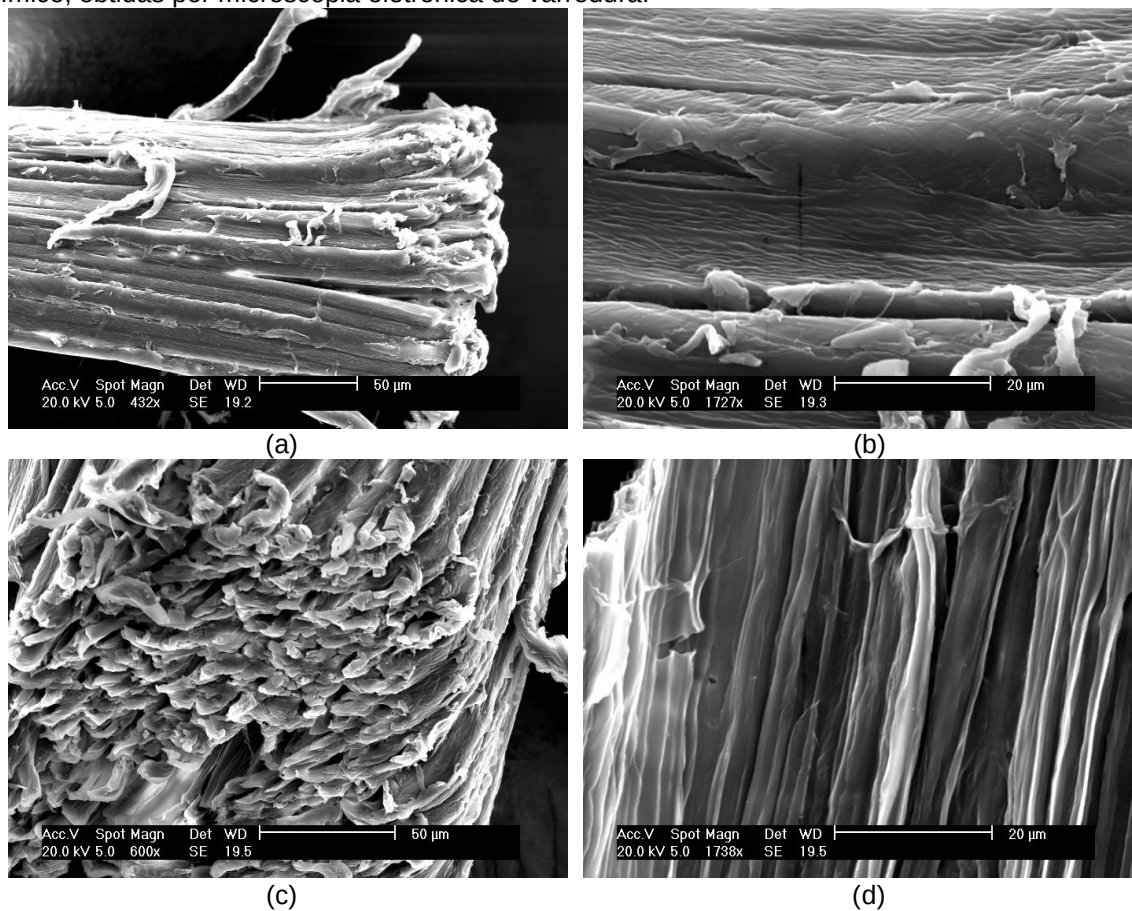


Fonte: A autora.

As fibras de sisal já apresentavam a superfície mais limpa, assim não foram observadas mudanças significativas na superfície das fibras após o tratamento químico, como ilustrado na Figura 19. Verifica-se a estrutura fibrilar característica desta fibra (1,13).

A Tabela 6 mostra os valores obtidos para a densidade das fibras antes e após o tratamento químico. Verifica-se que após o tratamento químico a densidade das fibras de coco aumentou, esse fato deve-se à remoção de componentes e impurezas da superfície da fibra (óleos e ceras) que apresentam densidade menor. As fibras de sisal apresentam pouca variação da densidade com o tratamento químico, que já era esperado, pelo fato de já apresentarem a superfície mais limpa, como observado na Figura 19.

Figura 19 – Imagens das fibras de sisal (a) e (b) sem tratamento químico; (c) e (d) com tratamento químico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: A autora.

Tabela 6 – Densidade das fibras antes e após o tratamento químico, verificadas com base na ASTM D-2320.

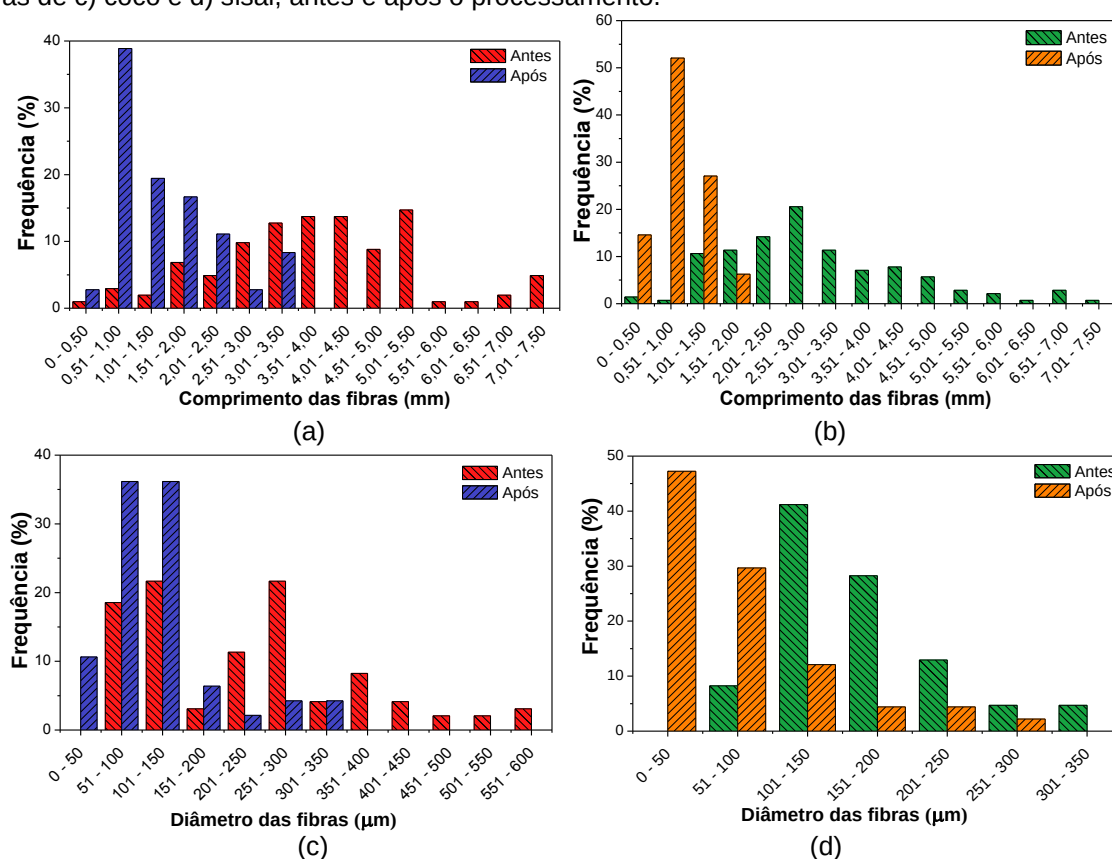
Fibra	Densidade (g/m ³)
Coco sem tratamento químico	1,31 ± 0,14
Coco após tratamento químico	1,38 ± 0,14
Sisal sem tratamento químico	1,39 ± 0,11
Sisal após tratamento químico	1,40 ± 0,06

Fonte: A autora.

4.2 ETAPA I – DEFINIÇÃO DA QUANTIDADE DE FIBRAS

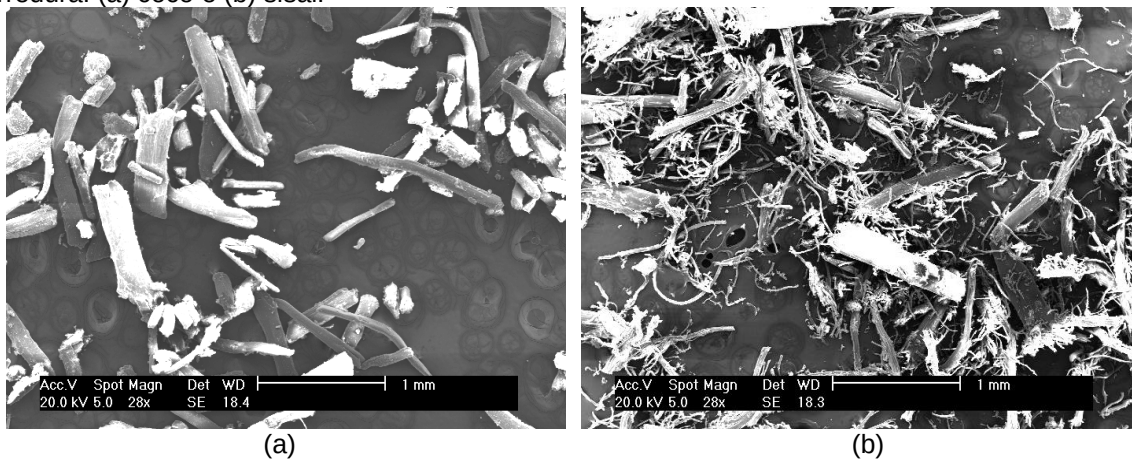
Para avaliar o efeito do processamento sobre as fibras foi feita uma avaliação da distribuição do comprimento e diâmetro médio das fibras antes e após o processo de extrusão, que estão apresentadas na Figura 20. Observa-se que tanto o comprimento quanto o diâmetro das fibras após o processamento são menores e as razões de aspecto (comprimento e diâmetro – $L/\varnothing$) encontradas, considerando os valores de comprimento e diâmetro com as maiores porcentagens de fibras, antes e após o processamento são maiores para as fibras de sisal (2,2 antes do processamento e 3,0 após o processamento) que para as fibras de coco (1,9 antes e 0,75 após o processamento). O aumento da razão de aspecto que ocorre para as fibras de sisal deve-se, provavelmente, ao desfibramento das fibrilas da fibra de sisal durante o processamento, não observado para as fibras de coco (Figura 21).

Figura 20 – Distribuição de frequências do comprimento das fibras de a) coco e b) sisal, e diâmetro das fibras de c) coco e d) sisal, antes e após o processamento.



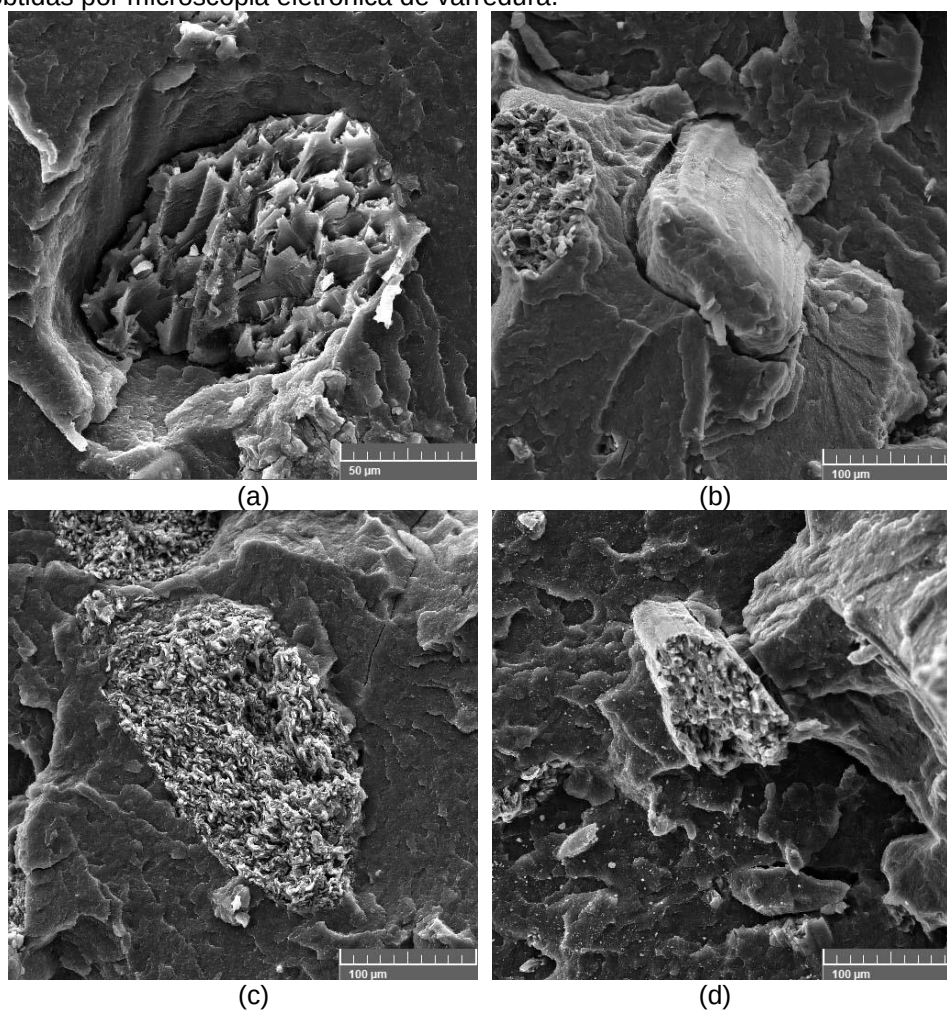
Fonte: A autora.

Figura 21 – Imagens das fibras extraídas dos compósitos extrudados com 20% de fibras tratadas quimicamente, pela da dissolução a quente do PP em xilol, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) coco e (b) sisal.



Fonte: A autora.

Figura 22 – Imagens dos compósitos com: (a) fibras de coco sem tratamento químico; (b) fibras de sisal sem tratamento químico; (c) fibras de coco com tratamento químico; e (d) fibras de sisal com tratamento químico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

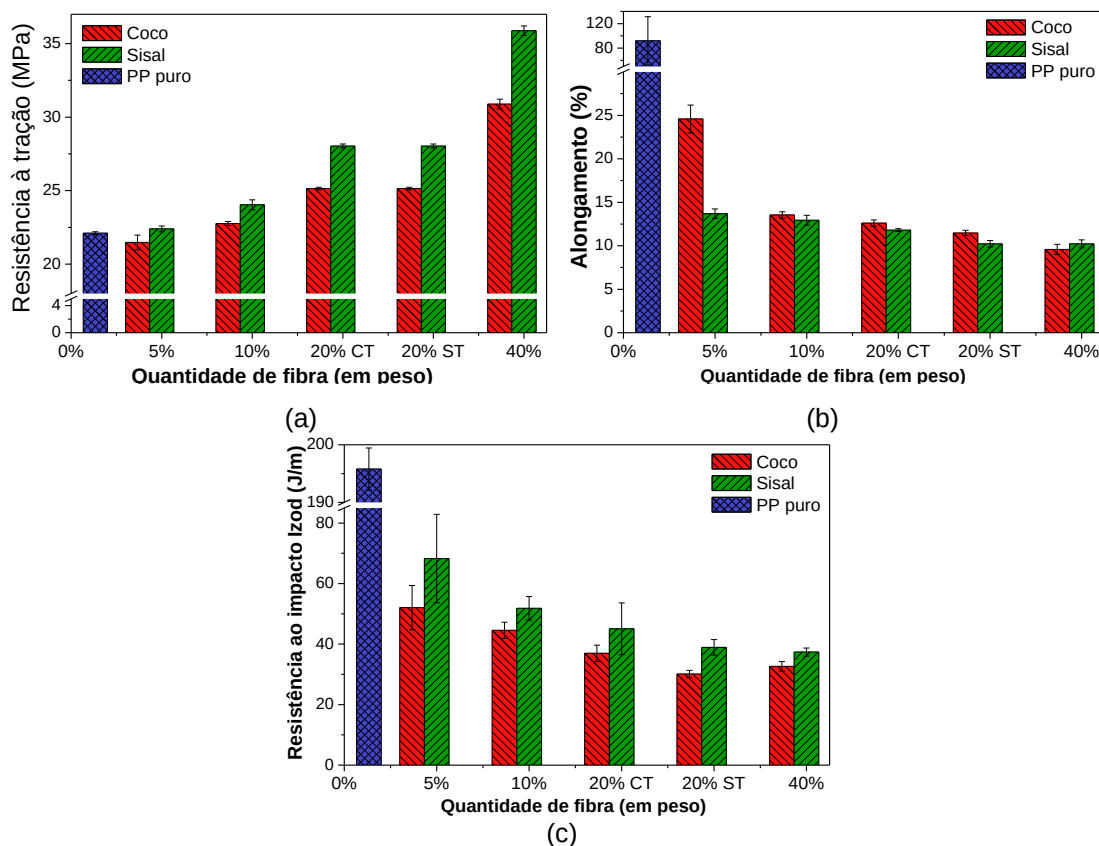


Fonte: A autora.

Para avaliar o tratamento químico realizado nas fibras em relação à interação fibra/matriz no compósito, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura da região onde houve fratura frágil dos compósitos com 20 % de fibras com e sem tratamento químico. Verifica-se na Figura 22 que a interação fibra/matriz é melhor para os compósitos com fibras tratadas (Figura 22 – c e d), que para os compósitos com fibras sem tratamento químico (Figura 22 – a e b), em que é possível visualizar vazios na interface.

A Figura 23 mostra os resultados dos ensaios de tração e impacto dos compósitos.

Figura 23 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos da etapa I: a) Resistência à tração; b) Alongamento e c) Resistência ao impacto Izod.



Fonte: A autora.

Verificou-se que com o aumento da concentração de fibras no compósito, aumentou a resistência à tração e ocorreu a redução do alongamento e da resistência ao impacto. Isto pode ter ocorrido pelo parcial alinhamento das fibras no mesmo sentido em que estão sendo tracionadas. A redução do alongamento com o aumento da concentração das fibras ocorre, provavelmente, pela dificuldade imposta pelas

fibras no deslizamento das cadeias. A maior quantidade de fibras dificulta a mobilidade das cadeias poliméricas, diminuindo a tenacidade dos compósitos e consequentemente reduzindo o alongamento e a resistência ao impacto dos compósitos.

Ainda, a resistência à tração e ao impacto dos compósitos usando as fibras de coco como reforço são inferiores se comparadas aos compósitos com fibras de sisal. Esse fato deve-se, provavelmente, pela maior resistência à tração das fibras de sisal (511 a 635 MPa para o sisal e 175 MPa para o coco) e a maior razão de aspecto após o processamento dessa fibra em relação à fibra de coco, o que favorece a eficiência na transferência de tensão da matriz para a fibra (1,14)

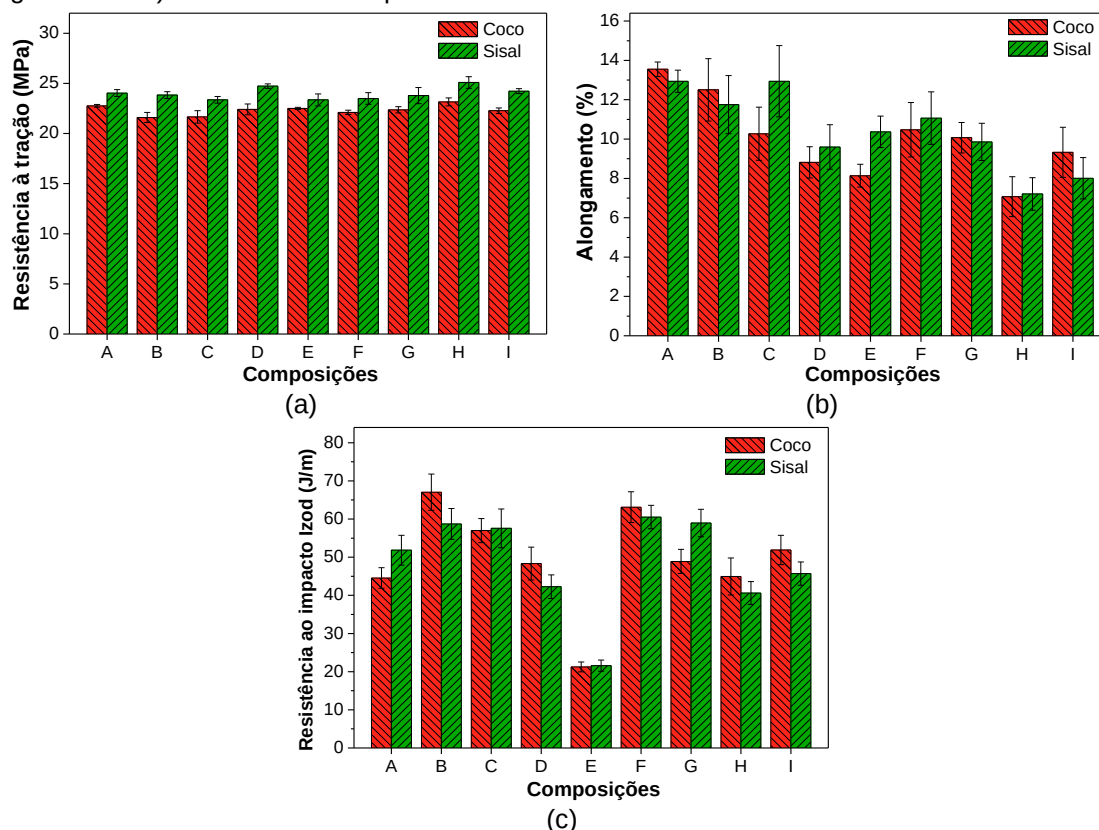
Levando-se em consideração que ainda deveriam ser adicionados mais aditivos (que afetariam as propriedades mecânicas e principalmente a resistência ao impacto), optou-se por continuar os estudos com compósitos contendo 10 % de fibras.

4.3 ETAPA II – TESTE DOS ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA

Nesta etapa foram testados alguns aditivos como retardantes de chama, conforme mostrado na Tabela 4. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos destes compósitos estão apresentados na Figura 24.

Em relação à resistência à tração dos compósitos, todos apresentaram comportamento similar. Em relação ao alongamento, com a adição dos aditivos o alongamento decresce. O compósito A não contém aditivos retardantes de chama, por isso apresentou maior alongamento. Com a adição de 5 % de retardante de chama na composição B, houve um pequeno decréscimo no alongamento, porém um acréscimo na resistência ao impacto. Adicionando-se o anti-UV nas composições C e D com fibras de coco, tanto o alongamento quanto a resistência ao impacto diminuíram, comparando com B; já nestas mesmas composições com fibras de sisal, a menor quantidade de anti-UV (0,5 % em C) apresentou alongamento próximo ao do compósito A, sem aditivos. Comparando-se os compósitos D e E, em que E apresenta em sua formulação 10 % de retardante de chama a mais que em D, fica bem evidenciado que quanto mais aditivos, maior a redução na resistência ao impacto.

Figura 24 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos da etapa II: a) Resistência à tração; b) Alongamento e c) Resistência ao impacto Izod.



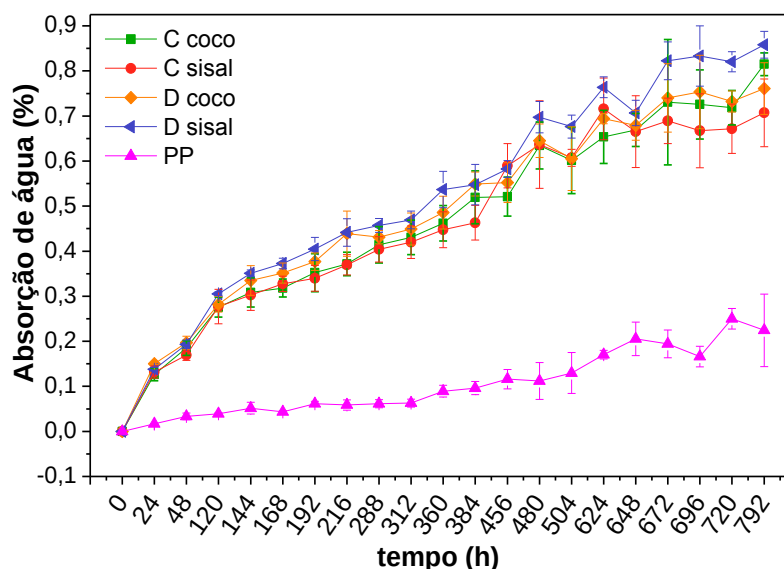
Fonte: A autora.

Em F, G, H e I foram utilizados a alumina tri-hidratada (ATH) e o trióxido de antimônio (Sb_2O_3) esperando-se um resultado retardante de chamas, juntamente com o anti-UV (47). Com a adição destes aditivos, o alongamento e a resistência ao impacto dos compósitos diminuíram. Na formulação I com fibras de coco, houve uma inversão quando se acrescentou o Sb_2O_3 , fazendo com que a resistência ao impacto fosse maior neste compósito que no compósito G, com as mesmas quantidades de ATH e anti-UV.

A Figura 25 mostra os resultados obtidos nas análises de absorção de água dos compósitos pelo método I e a Figura 26 mostra pelo método II. A maior quantidade de água absorvida pelos compósitos em relação ao PP se deve pelo fato de que as fibras naturais são higroscópicas, pois apresentam oxigênio e hidroxilas em sua estrutura que favorecem a formação de ligações secundárias. Ainda, a absorção de água dos compósitos foi semelhante, visto que apresentavam a mesma quantidade de fibras. No método II a absorção de água foi maior que pelo método I, provavelmente

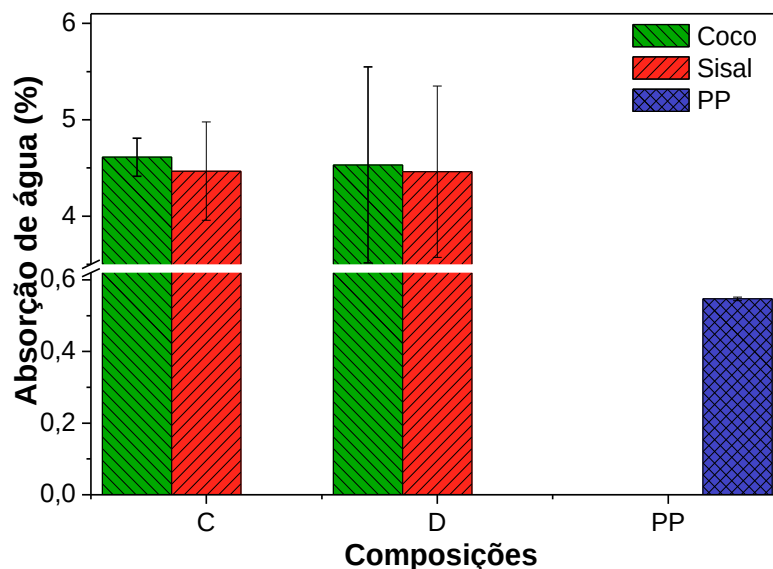
devido ao aumento do espaçamento entre as cadeias poliméricas pelo aumento da temperatura, facilitando a permeação de água para próximo das fibras.

Figura 25 – Absorção de água dos compósitos pelo método I, após 792 h à temperatura ambiente.



Fonte: A autora.

Figura 26 – Absorção de água dos compósitos pelo método II, após 168 h à temperatura de 85 °C.



Fonte: A autora.

Na Tabela 7 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de inflamabilidade vertical e horizontal. Notou-se que a taxa de propagação de chamas do polímero puro foi menor que a dos compósitos com a menor quantidade de retardantes de chama. Isto se deve ao fato das fibras naturais serem mais inflamáveis que o PP, pois as fibras apresentam em sua estrutura química o oxigênio, que é usado

na reação de combustão, justamente por este motivo é de fundamental importância o uso dos aditivos retardantes de chama.

Tabela 7 – Resultados obtidos nos ensaios de inflamabilidade da etapa II.

Composições	Fibra	Método vertical	Classificação (UL 94)	
			Taxa de propagação de chama (mm/min) - Método horizontal	Desvio
A 10% Fibra	Coco	Inflamável	Não realizado*	-
	Sisal	Inflamável	Não realizado*	-
B 10% Fibra + 5% Retardante de chama	Coco	Inflamável	17,05	0,49
	Sisal	Inflamável	16,90	0,09
C 10% Fibra + 5% Retardante de chama + 0,5% Anti-UV	Coco	Inflamável	17,97	0,68
	Sisal	Inflamável	18,18	0,76
D 10% Fibra + 5% Retardante de chama + 2% Anti-UV	Coco	Inflamável	18,12	2,79
	Sisal	Inflamável	18,23	0,50
E 10% Fibra + 15% Retardante de chama + 2% Anti-UV	Coco	V2	-	-
	Sisal	V2	-	-
F 10% Fibra + 10% ATH	Coco	Inflamável	19,96	0,39
	Sisal	Inflamável	18,40	0,70
G 10% Fibra + 10% ATH + 1% Anti-UV	Coco	Inflamável	19,94	1,30
	Sisal	Inflamável	19,43	0,69
H 10% Fibra + 15% ATH + 2% Anti-UV	Coco	Inflamável	16,89	1,00
	Sisal	Inflamável	17,54	0,27
I 10% Fibra + 10% ATH + 1% Anti-UV + 2% Sb ₂ O ₃	Coco	Inflamável	17,98	1,43
	Sisal	Inflamável	17,56	1,80
PP puro	-	Inflamável	11,19	0,39

*Ensaio não foi realizado com esta formulação devido a uma falha na injeção dos corpos de prova.

Fonte: A autora.

Supõe-se que a ATH por apresentar moléculas de água em sua composição, ao ser aquecida liberaria essas moléculas, que arrefeceriam o compósito e diluiriam os gases de combustão (47). Este efeito foi evidenciado comparando-se as taxas de queima dos compósitos com fibras de coco, que quanto mais ATH na composição, menor a taxa de queima. Porém, na resistência às chamas dos compósitos, as quantidades utilizadas não foram satisfatórias.

O trióxido de antimônio (Sb₂O₃) isoladamente não apresenta efeito retardante de chamas perceptível, entretanto, apresenta um efeito bastante sinérgico em conjunto com compostos halogenados (bromo e cloro). Acredita-se que sua ação também se dê sobre o mecanismo de radicais livres que propiciam a combustão (37,47). Tentou-se reproduzir esse efeito sinérgico adicionando o Sb₂O₃ no compósito

I juntamente com a ATH, porém o efeito obtido não foi sinérgico como esperado e a taxa de propagação de chamas do compósito I foi semelhante a do compósito G, cuja formulação não apresentava o Sb_2O_3 , mas continha as mesmas quantidades de ATH e anti-UV.

Para os retardantes de chama a base de fosfatos, no estágio de aquecimento dos compostos atinge-se uma temperatura na qual os fosfatos sofrem decomposição, gerando ácido fosfórico, que desidrata o substrato polimérico formando uma camada protetora incombustível, inibindo o mecanismo de retroalimentação térmica. Essa desidratação libera também apreciáveis quantidades de água e gases não combustíveis, que colaboram para o efeito final de retardância de chamas (37). Verificou-se que com quantidades menores de 15 % destes compostos, o efeito de retardância de chama esperado não foi obtido. Com 15 % do retardante de chamas a base de fosfato, com 2 % do anti-UV com efeito retardador de chamas obteve-se um efeito mais sinérgico, e conseguiu-se um compósito com classificação V2 conforme a UL 94, no compósito E.

Com base nesses resultados, iniciou-se a etapa III com o intuito de aumentar a quantidade desses compostos à base de fosfatos, a fim de obter um compósito com classificação V0.

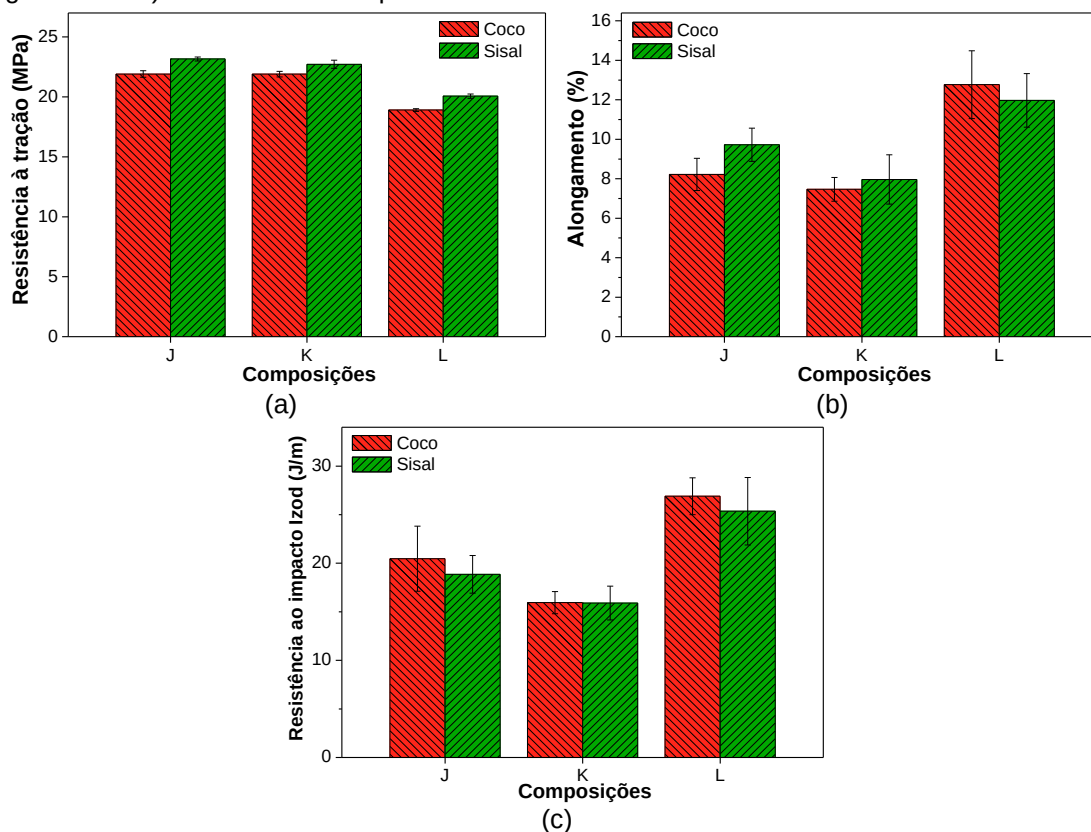
4.4 ETAPA III – ADEQUAÇÃO DA FORMULAÇÃO PARA ATINGIR V0 (UL94)

Levando-se em consideração que um dos objetivos principais do trabalho era o desenvolvimento de um material que não propagasse chamas (classificação V0) e que fosse resistente ao impacto, aumentou-se a quantidade de retardante de chamas e anti-UV nas composições e adicionou-se um modificador de impacto, conforme Tabela 5, citada no item 3.2.1.3.

A Figura 27 mostra os resultados obtidos nos ensaios mecânicos dos compósitos J, K e L. O comportamento dos compósitos J e K quando tracionados foi bastante similar. O aditivo modificador de impacto presente no compósito L reduziu a resistência à tração em 13 % para ambas as fibras, mas em contrapartida aumentou a resistência ao impacto dos compósitos com fibras de coco em 31 % e os com fibras de sisal em 35 %, comparando com o compósito J sem o aditivo modificador de

impacto. O comportamento dos compósitos em relação ao alongamento e resistência ao impacto são semelhantes. Com a adição do modificador de impacto que aumenta a tenacidade do compósito, o alongamento e a resistência ao impacto aumentam também.

Figura 27 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos da etapa III: a) Resistência à tração; b) Alongamento e c) Resistência ao impacto Izod.



Fonte: A autora.

Na Tabela 8 encontram-se os dados obtidos nos ensaios de inflamabilidade vertical. As três formulações obtiveram classificação, conforme a UL 94, porém o efeito mais sinérgico dos aditivos foi verificado na composição Q, que obteve classificação V0 com ambos os tipos de fibras.

O modificador de impacto utilizado no compósito Q ajudou na homogeneização do sistema, visto que ele apresenta maior fluidez, ajudando a melhorar a dispersão dos aditivos retardante de chamas e anti-UV, consequentemente, melhorando a efetividade dos aditivos.

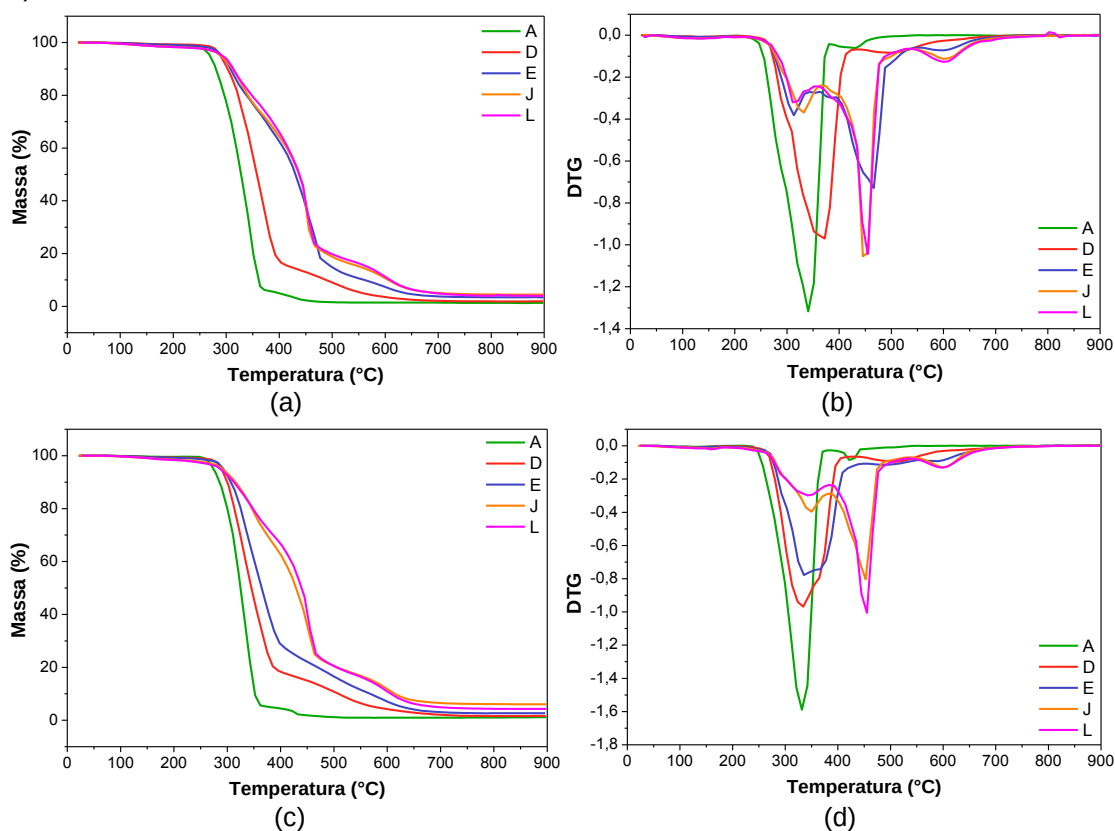
Tabela 8 – Resultados obtidos no ensaio de inflamabilidade na etapa III.

Composições	Fibra	Classificação (UL 94)
		Método vertical
J 10% Fibra + 25% Retardante de chama + 2% Anti-UV	Coco	V1
	Sisal	V0
K 10% Fibra + 20% Retardante de chama + 5% Anti-UV	Coco	V2
	Sisal	V2
L 10% Fibra + 25% Retardante de chama + 2% Anti-UV + 5% Modificador de impacto	Coco	V0
	Sisal	V0

Fonte: A autora.

A Figura 28 mostra as análises termogravimétricas dos compósitos com fibras de coco e sisal.

Figura 28 – Curvas de perda de massa dos compósitos com fibras de coco (a e b) e com fibras de sisal (c e d).



Fonte: A autora.

A curva A representa os compósitos sem os aditivos retardante de chamas e anti-UV. Com a adição dos aditivos a temperatura de início de degradação aumenta,

deslocando as curvas para a direita e aumentando a estabilidade dos compósitos, como verificado na Tabela 9.

Tabela 9 – Temperatura inicial de degradação dos compósitos, analisados por termogravimetria.

Composição	Temperatura inicial de degradação (°C)	
	Coco	Sisal
A	268,9	293,6
D	285,0	294,3
E	292,4	301,9
J	295,3	303,1
L	294,2	303,0

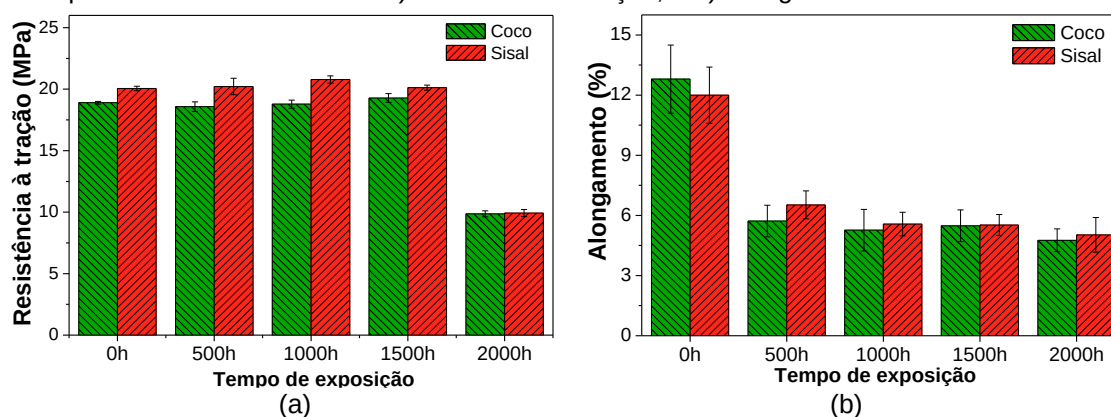
Fonte: A autora.

Verifica-se uma perda que se inicia em aproximadamente 300 °C, que corresponde à temperatura na qual o retardante de chamas (base fosfato de amônio) se decompõe, liberando o gás protetor que envolve o compósito.

As curvas dos compósitos J e L, que contêm as mesmas quantidades de retardante de chamas e anti-UV, apresentaram o mesmo comportamento, evidenciando que a adição do modificador de impacto em L não alterou essas propriedades, apenas auxiliou na homogeneização do sistema.

A Figura 29 mostra os resultados dos ensaios de tração realizados com amostras da formulação L (que atingiu classificação V0 para as composições com os dois tipos de fibra) após diferentes tempos de exposição em câmara Weather-Ometer.

Figura 29 – Propriedades mecânicas do compósito L após diferentes tempos de exposição em câmara de intemperismo Weather-Ometer: a) Resistência à tração; e b) Alongamento.



Fonte: A autora.

Verifica-se que até 1500 h de exposição não houve variações significativas na resistência à tração do compósito. Já após 2000 h de exposição, houve uma redução

de 48 %, comparando com as amostras que não foram expostas (0 h). A redução no alongamento indica que ocorreu degradação da superfície do material, com provável formação de microfissuras.

5 CONCLUSÕES

A fibra de sisal tem maior estabilidade a degradação térmica que a fibra de coco e a temperatura de processamento não deve ultrapassar 200 °C para não ocorrer decomposição das fibras.

O tratamento químico com NaOH realizado nas fibras removeu as sujeiras e ácidos graxos que estavam na superfície, aumentando a efetividade do agente compatibilizante.

O cisalhamento provocado durante o processamento, reduziu drasticamente o comprimento das fibras.

Quanto maior a quantidade de fibras no compósito, maior o reforço, aumentando a resistência à tração dos compósitos, e reduzindo o alongamento e resistência ao impacto.

Neste trabalho, as quantidades de ATH utilizada nos compósitos não foram suficientes para que os materiais fossem classificados conforme a UL 94.

O uso do Sb_2O_3 no compósito I juntamente com a ATH, não apresentou efeito sinérgico em relação à inflamabilidade do compósito.

Com 15 % do retardante de chamas a base de fosfato e 2 % do anti-UV com efeito retardante de chamas obteve-se um efeito mais sinérgico, e conseguiu-se um compósito com classificação V2 conforme a UL 94, no compósito E.

O aditivo modificador de impacto presente no compósito L reduziu a resistência à tração em 13 % para ambas as fibras, mas em contrapartida aumentou a resistência ao impacto dos compósitos com fibras de coco em 31 % e os com fibras de sisal em 35 %, comparando com o compósito J sem o aditivo modificador de impacto.

Três formulações obtiveram classificação, conforme a UL 94, porém o efeito mais sinérgico dos aditivos foi verificado na composição L, que obteve classificação V0 com ambos os tipos de fibras.

O modificador de impacto utilizado no compósito L ajudou na homogeneização do sistema, visto que ele apresenta maior fluidez, ajudando a melhorar a dispersão dos aditivos retardante de chamas e anti-UV, consequentemente, melhorando a efetividade dos aditivos e obteve-se um compósito com classificação V0 conforme a UL 94 para os compósitos com ambos os tipos de fibra.

Até 1500 h de exposição em câmara Weather-Ometer não houve variações significativas na resistência à tração do compósito L. Já após 2000 h de exposição, houve uma redução de 48 %, comparando com as amostras que não foram expostas (0 h).

Para utilização no setor elétrico, conforma a ABNT NBR 15820:2010 em relação à inflamabilidade e a resistência ao impacto, a formulação L com fibras de coco e com fibras de sisal atendeu aos requisitos, com classificação V0 segundo a UL 94 e resistência ao impacto Izod de $(26,9 \pm 1,9)$ J/m para os compósitos com fibras de coco e de $(25,4 \pm 3,5)$ J/m para os compósitos com fibras de sisal.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

✓ Testar compósitos com uma concentração maior de retardante de chamas e com diferentes aditivos anti-UV;

✓ Processar os compósitos em extrusora com entrada lateral, a fim de diminuir o cisalhamento causado nas fibras naturais e utilizar tamanhos diferentes de fibras;

✓ Testar outros compostos como retardantes de chama;

✓ Realizar ensaio de impacto em corpos de prova envelhecidos.

REFERÊNCIAS

- 1 BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.
- 2 MARTIN, A. R. et al. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave Sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.
- 3 RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 189. 2006.
- 4 ZHAO, Q. et al. Flame retardancy of rice husk-filled high-density polyethylene ecocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2675-2681, ago. 2009.
- 5 MORGAN, A. B.; WILKIE, C. C. **Flame retardant polymer nanocomposites**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- 6 LIU, S. et al. Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin. **Composites Science and Technology**, v. 90, p. 40-47, october 2013.
- 7 CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- 8 SCOPEL, F.; GREGOLIN, J. A. R. Tendências tecnológicas do uso do sisal em compósitos a partir da prospecção em documentos de patentes. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 514-520, 2013.
- 9 MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos - Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2011.
- 10 MORESCO, M. **Efeito do agente de acoplamento em compósitos de polipropileno com cargas vegetais**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 57. 2009. 57 f.
- 11 MARTÍ-FERRER, F. et al. Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: effect of different coupling agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 4, p. 1823-1831, 2006.
- 12 MARKLUND, E. **Micromechanism based material models for natural fiber composites**. Lulea University of Technology. Lulea, p. 120. 2005.
- 13 SILVA, R. V. D. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 157. 2003.

- 14 SANTOS, A. M. D. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 90. 2006.
- 15 PORTAL São Francisco. **Portal São Francisco**. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/coco/coco-16.php>>. Acesso em: 21 março 2013.
- 16 MOCHNACZ, S. **Preparação e caracterização de fibras de sisal (Agave sisalana) para utilização em compósitos poliméricos**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 103. 2003.
- 17 PAULA, C. M. S. S. D. **Estudo da influência do tratamento químico de fibras de sisal na resistência mecânica de compósitos sisal/epóxi**. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, p. 91. 1996.
- 18 FATRES: Fortalecer, Organizar. **Fatres: Fortalecer, Organizar**. Disponível em: <http://fatres.blogspot.com.br/2012_01_01_archive>. Acesso em: 19 fevereiro 2014.
- 19 MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 12, p. 2222-2234, 2002.
- 20 BLASS, A. **Processamento de Polímeros**. 2ª. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1988.
- 21 KARIAN, H. G. (Ed.). **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. 3ª. ed. [S.I.]: CRC Press, 2003.
- 22 MANAS CHANDA, S. K. R. **Plastics Technology Handbook**. 4ª. ed. Londres: CRC Press, 2006.
- 23 CAIRES, F. C. **Tecnologia dos Polímeros**. [S.I.]: Centro Universitário Padre Anchieta, 2009.
- 24 JR., S. V. C. **Ciência dos Polímeros**. 2ª. ed. São Carlos: Artliber, 2001.
- 25 APOSTILA CBIP - Curso Básico Intensivo de Plástico. [S.I.]: Jornal do Plástico e Riopol.
- 26 MICHAELI, W. **Tecnologia dos Plásticos**. 1ª. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2005.
- 27 X. LI, L. G. T. E. S. P. Chemical treatments of natural fiber for use natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25-33, 2007.
- 28 WU, J. et al. Effect of fiber pretreatment condition on the interfacial strenght and mechanical properties of wood fiber/PP composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1000-1010, 2000.
- 29 CORREA, C. A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

- 30 KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J. J.; MATUANA, L. M. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 6189-6199, 1999.
- 31 ICHAZO, M. N. et al. Polypropylene/woodflour composites: treatments and properties. **Composite Structures**, v. 54, p. 207-214, 2001.
- 32 GASSAN, J.; BLEDZKI, A. K. The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 28, n. 12, p. 1001-1005, 1997.
- 33 SHI, D. et al. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. **Polymer**, v. 42, n. 13, p. 5549-5557, 2001.
- 34 NACHTIGALL, S. M. B.; NETO, R. B.; MAULER, R. S. A Factorial Design Applied to Polypropylene Functionalization With Maleic Anhydride. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 4, p. 630-637, abril 1999.
- 35 DOAN, T.-T.-L.; GAO, S.-L.; MÄDER, E. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 7-8, p. 952-963, 2006.
- 36 PAOLI, M. A. D. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª Edição. ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.
- 37 GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 23-38, Jan/Mar 1998.
- 38 DASARI, A. et al. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, n. 38, p. 1357-1387, 2013.
- 39 XU, Z.-Z. et al. Flame retardant mechanism of an efficient flame-retardant polymeric synergist with ammonium polyphosphate for polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, n. 98, p. 2011-2020, jul. 2013.
- 40 INC., U. L. **UL 94**. Standard for Safety for Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. United State. 2001.
- 41 MATERIALS, A. S. F. T. A. **ASTM D638-10**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United State. 2010.
- 42 MATERIAL, A. S. F. T. A. **ASTM D256-10**. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. United State. 2010.
- 43 MATERIAL, A. S. F. T. A. **ASTM D2320-12**. Standard Test Method for Density (Relative Density) of Solid Plastic (Picnometer Method). United State. 2012.
- 44 MATERIAL, A. S. F. T. A. **ASTM D792-13**. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastic by Displacement. United State. 2013.

45 TÉCNICAS, A. B. D. N. **ABNT NBR NM IEC 60811-1-3 : 2001**. Métodos de ensaios comuns para materiais de isolamento e de cobertura de cabos elétricos, parte 1, capítulo 3. Rio de Janeiro. 2011.

46 MATERIALS, A. S. F. T. A. **ASTM G155-13**. Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials. United State. 2013.

47 NUNES, S. A. **Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas**. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis, p. 112. 2010.