



**APLICAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE MODIFICADAS COM
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (SiO₂) EM COMPÓSITOS COM
ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)**

EMANUELA CAMARGO DE BARROS LUSTOSA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA-UnB**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

**APLICAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE MODIFICADAS COM
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (SiO₂) EM COMPÓSITOS COM
ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)**

EMANUELA CAMARGO DE BARROS LUSTOSA

ORIENTADOR: Prof. Dr. CLÁUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI

CO-ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a SANDRA MARIA DA LUZ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

Brasília, abril de 2018.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

“APLICAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE MODIFICADAS COM
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (SiO₂) EM COMPÓSITOS COM
ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)”

EMANUELA CAMARGO DE BARROS LUSTOSA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL, DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:



Prof. Dr. CLAUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);
(Orientador)



Prof. DR. ROSINEIDE MIRANDA LEÃO (Faculdade do Gama – FGA/UnB);
(Examinador Interno)



Prof. Dr. DIVINO ETERNO TEIXEIRA (Serviço Florestal Brasileiro – SFB);
(Examinador Externo)

Prof. Dr. JOAQUIM CARLOS GONÇALEZ (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB).
(Examinador Suplente)

Brasília-DF, 09 de março de 2018.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ca

Camargo de Barros Lustosa, Emanuela
APLICAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE MODIFICADAS COM
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (SiO₂) EM COMPÓSITOS COM
ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS) / Emanuela Camargo
de Barros Lustosa; orientador Cláudio Henrique Soares Del
Menezzi; co-orientador Sandra Maria da Luz. -- Brasília,
2018.
80 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciências Florestais)
- Universidade de Brasília, 2018.

1. Celulose. 2. Compósitos. I. Henrique Soares Del
Menezzi, Cláudio, orient. II. Maria da Luz, Sandra, co
orient. III. Título.

Agradecimentos

Aos familiares e amigos, em especial a minha mãe Luzanete Camargo pelo amor e apoio incondicional, por sempre ter as palavras e conselhos certos para os momentos difíceis e pelo seu exemplo de trabalho e dedicação.

Ao meu companheiro Hugo Vaz pelo apoio e incentivo.

Ao meu Orientador professor Cláudio H. S. Del Menezzi pelo apoio e confiança que tornaram esse trabalho possível.

A minha Co-Orientadora professora Sandra Maria da Luz pelo apoio na realização desse trabalho.

Ao Professor Ademir Zattera da Universidade de Caxias do Sul e a toda sua equipe do laboratório, em especial o Baltasar e a Damiani.

À todos os professores que fizeram parte da minha formação e contribuíram para que eu conseguisse chegar até aqui.

Aos amigos de pós-graduação, em especial o Joabel Raabe pelo apoio em todas as etapas da realização desse trabalho, sempre disposto a ajudar, tirar dúvidas e por compartilhar sábios conselhos e agradeço também ao Luiz Jesus por todo auxílio na realização do trabalho e pela sua disponibilidade para tirar dúvidas.

Agradeço à Universidade de Brasília, em especial ao Departamento de Engenharia Florestal, Faculdade do Gama, Centro de Recuperação de Áreas Degradadas (CRAD) e Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Ciências Biológicas (IB).

Agradeço ao Decanato de Pós-Graduação – DPG/UnB e a Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal – FAPDF pelo apoio financeiro que tornaram esse trabalho viável.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo fornecimento da bolsa de pesquisa.

Universidade de Caxias do Sul, em especial ao Laboratório de Polímeros (LPol) e toda sua equipe por terem me recebido e tornado esse trabalho possível.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente apoiaram e contribuíram na realização desse trabalho.

RESUMO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito da utilização de fibras de celulose modificadas com nanopartículas de sílica (SiO_2) na confecção de compósitos com matriz de terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Os compósitos foram confeccionados utilizando matriz de ABS e fibras de polpa celulose branqueada não modificadas (fibras NT) e modificadas com as nanopartículas de sílica (fibras T1 e T2). As fibras foram modificadas pela deposição de nanopartículas de sílica (SiO_2), utilizando o processo sol-gel, tendo como precursor o ortosilicato de tetraetila (TEOS). Adicionalmente, duas concentrações de TEOS e dois tempos de reação foram utilizados para produzir dois tipos de fibras modificadas, fibras T1 e fibras T2. Além disso, foram avaliados dois teores de fibras na matriz (10% e 20% m/m). Os compósitos foram obtidos por meio do processo de extrusão e posteriormente de injeção. As fibras foram caracterizadas quanto ao rendimento, análise térmica (termogravimetria - TGA, derivada termogravimétrica - DTG e calorimetria diferencial exploratória - DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os compósitos foram caracterizados quanto à densidade, absorção de água, tração, flexão, dureza Shore D, análises térmicas (TGA, DTG, DSC), temperatura de distorção térmica (HDT), temperatura de amolecimento VICAT e microscopia (MEV). Foi aplicada análise estatística para as propriedades de densidade, HDT, VICAT, flexão, tração e dureza. O aumento do teor de fibras de 10% para 20% proporcionou melhora significativa para as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade em tração, resistência à flexão, módulo de elasticidade em flexão também para a temperatura de deflexão térmica HDT e temperatura de amolecimento VICAT. No entanto, o aumento do teor de fibras de 10% para 20%, comparando os compósitos com relação ao ABS, provocou diminuição do T_{onset} , também ocasionou aumento da absorção de água e provocou aumento da densidade. A adição de fibras modificadas proporcionou incremento na rigidez do material para os esforços de tração e de flexão.

Palavras-chave: compósitos, celulose, nanopartículas de sílica, sol-gel, acrilonitrila-butadieno-estireno.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effect of the use of cellulose pulp fibers modified with silica nanoparticles (SiO_2) in composites with terpolymer acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). The composites were made using ABS as matrix and unmodified cellulose pulp fibers (NT fibers) and modified with silica nanoparticles (fibers T1 and T2). The modification of cellulose pulp fibers consists by deposition of silica nanoparticles (SiO_2), using the sol-gel process, having as precursor the tetraethyl ortosilicate (TEOS). In addition, two concentrations of TEOS and two reaction times were used to produce two types of modified fibers, T1 fibers and T2 fibers. In addition, two fiber contents were evaluated (10% and 20% m/m). The composites were obtained by extrusion process and subsequent injection. The fibers were characterized in terms of yield, thermal analysis (thermogravimetry - TGA, thermogravimetric derivative - DTG and differential scanning calorimetry - DSC), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The composites were characterized in terms of density, water absorption, tensile, flexural, Shore D hardness, thermal analysis (TGA, DTG, DSC), heat deflection temperature (HDT), softening temperature VICAT and microscopy (SEM). The increase of fiber content from 10% to 20% provided significant improvement for the tensile modulus, flexural strength, flexural modulus also for the heat deflection temperature HDT and softening temperature VICAT. However, the increase the content from 10% to 20%, in comparison with ABS, caused a decrease in T_{onset} , also caused an increase in water absorption and density. Addition of modified fibers provided an increase in the rigidity of the material for tensile and flexural stresses.

Keywords: composites, cellulose, silica nanoparticles, sol-gel, acrylonitrile-butadiene-styrene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Monômeros do ABS, fórmula química.....	6
Figura 2. Analisador simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo Q600.	13
Figura 3. Materiais constituintes dos compósitos. a) ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno); b) Fibras de polpa celulose (NT, T1 e T2).	15
Figura 4. a) Extrusora dupla rosca (1- silo de alimentação, 2-aquecimento e mistura do material, 3- cabeçote de saída do espaguete, 4 – tanque banho frio); b) cortador para obtenção dos “pellets”; c) pellets da mistura (ABS/Fibras).....	15
Figura 5. a) injetora para confecção dos corpos de prova; b) molde do corpo de prova de tração encaixado na injetora.	16
Figura 6. Realização do ensaio de densidade.....	17
Figura 7. Equipamento CEAST, modelo HDT/6VICAT.....	18
Figura 8. Máquina universal de ensaios. a) ensaio de tração; b) ensaio de flexão de três pontos.....	19
Figura 9. a) corpos de prova ensaio de tração do ABS e compósitos; b) corpos de prova ensaio de flexão do ABS e compósitos.	20
Figura 10. Durômetro Shore D.....	20
Figura 11. a) Curvas TGA ; b) curvas DTG para as fibras não tratadas, tratamento 1 (Fibra T1) e tratamento 2 (Fibra T2).	23
Figura 12. Curvas de DSC para as fibras não tratadas (NT), tratamento 1 (T1) e tratamento 2 (T2).....	25
Figura 13. Micrografias das fibras de polpa celulose.....	26
Figura 14. Espectro de infravermelho para as fibras NT, T1 e T2.....	27
Figura 15. Valores médios de densidade (g/cm ³) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.	28
Figura 16. a) Valores médios de densidade (g/cm ³) agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2). b) Valores médios de densidade (g/cm ³) agrupados pelo fator teor de fibras (10% e 20%).....	28
Figura 17. Interação entre os fatores tipo de fibra e teor de fibras para a densidade (g/cm ³).	29
Figura 18. Absorção de água (%) para o ABS e compósitos.	30

Figura 19. a) curvas termograviméticas (TGA); b) curvas de derivada termogravimétrica (DTG) para o ABS e compósitos.	31
Figura 20. Curvas DSC para o ABS e para os compósitos.	33
Figura 21. Valores médios de temperatura de deflexão térmica - HDT (°C) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett. .	34
Figura 22. a) Valores médios de temperatura de deflexão térmica – HDT (°C) agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2); b) Valores médios de temperatura de deflexão térmica – HDT (°C) agrupados por teor de fibras na matriz (10% e 20%)	35
Figura 23. Valores médios temperatura de amolecimento VICAT (°C) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.	36
Figura 24. a) Valores médios de temperatura de amolecimento VICAT (°C) agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2); b) Valores médios de temperatura de amolecimento VICAT (°C) agrupados por teor de fibras na matriz (10% e 20%).....	36
Figura 25. Interação entre os fatores tipo de fibra e teor de fibras para a temperatura de amolecimento VICAT (°C).....	37
Figura 26. Valores médios de resistência à tração (MPa) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.	38
Figura 27. a) Valores médios de resistência à tração agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2); b) Valores médios de resistência à tração agrupados por teor de fibras na matriz (10% e 20%)	39
Figura 28. Interação entre os fatores tipo de fibra e teor de fibras para a propriedade de resistência à tração	40
Figura 29. Valores médios de módulo de elasticidade à tração (MPa) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.	41
Figura 30. a) Valores médios de módulo de elasticidade em tração agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2); b) Valores médios de módulo de elasticidade em tração agrupados pelo fator teor de fibras na matriz (10% e 20%)	41
Figura 31. Valores médios de módulo de resistência à flexão (MPa) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.	43
Figura 32. a) Valores médios de resistência à flexão agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2); b) Valores médios de resistência à flexão agrupados pelo fator teor de fibras na matriz (10% e 20%)	43

Figura 33. Interação entre os fatores tipo de fibra e teor de fibras para a propriedade de resistência à flexão.....	44
Figura 34. Valores médios de módulo de elasticidade à flexão (MPa) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett....	45
Figura 35. a) Valores médios de módulo de elasticidade em flexão agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2); b) Valores médios de módulo de elasticidade em flexão agrupados pelo fator teor de fibras na matriz (10% e 20%).	45
Figura 36. Valores médios de dureza Shore D para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.	46
Figura 37. Micrografias para o ABS e compósitos. a) ABS/FNT.10%; b) ABS/FNT.20%; c) ABS/FT1.10%; d) ABS/FT1.20%; e) ABS/FT2.10%; f) ABS/FT2.20%; g) ABS.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos materiais termoplásticos produzidos.....	12
Tabela 2. Incremento em massa das fibras após aplicação dos tratamentos.	22
Tabela 3. Perda de massa (em %) em função da temperatura e T_{pico} (°C).....	24
Tabela 4. Perda de massa percentual em função da temperatura para o ABS e para os compósitos.....	33
Tabela 5. Quadro resumo da análise estatística para as propriedades dos compósitos. (*letras a, b, c e A, B indicam ordem decrescente dos valores médios).....	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo geral	2
1.2. Hipótese.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Compósitos.....	3
2.2. Matrizes poliméricas	5
2.3. Fibras naturais como reforço em compósitos.....	7
2.4. Material híbrido orgânico-inorgânico	10
3. MATERIAL E MÉTODOS	11
3.1. Constituintes do compósito	11
3.2. Caracterização das fibras de polpa celulose	12
3.2.1. Determinação do rendimento	13
3.2.2. Análise termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	13
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	14
3.2.4. Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR).....	14
3.3. Confecção dos compósitos.....	14
3.4. Caracterização dos compósitos	16
3.4.1. Densidade.....	16
3.4.2. Absorção de água.....	17
3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	18
3.4.4. Temperatura de deflexão térmica (HDT) e temperatura de amolecimento VICAT ..	18
3.4.5. Tração e flexão.....	19
3.4.6. Dureza Shore D.....	20
3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV):.....	21

3.5. Análise estatística.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Caracterização das Fibras.....	22
4.1.1. Determinação do rendimento.....	22
4.1.2. Termogravimetria (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	22
4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
4.1.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR).....	26
4.2. Caracterização dos Compósitos	27
4.2.1. Densidade.....	27
4.2.2. Absorção de água.....	29
4.2.3. Análise termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	31
4.2.4. Temperatura de deflexão térmica (HDT) e temperatura de amolecimento VICAT ..	34
4.2.5. Resistência à Tração e Módulo de Elasticidade em Tração.....	37
4.2.6. Resistência à Flexão e Módulo de Elasticidade em Flexão	42
4.2.7. Dureza Shore D.....	46
4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
5. CONCLUSÕES.....	52
6. PERSPECTIVAS FUTURAS E RECOMENDAÇÕES.....	52
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
8. APÊNDICE	61

1. INTRODUÇÃO

A atual situação ambiental estimula o aumento da demanda pelo desenvolvimento de materiais que sejam mais sustentáveis e que satisfaçam as propriedades requeridas. A produção de compósitos poliméricos utilizando fibras naturais como material de reforço é uma boa alternativa aos materiais tradicionais e convencionais.

Os compósitos são materiais constituídos de dois ou mais componentes que apresentam diferentes propriedades físicas e/ou químicas; o compósito resultante da mistura destes componentes pode apresentar melhores características e/ou novas funcionalidades quando comparado à matriz (MIAO e HAMAD, 2013).

Nos últimos anos, materiais compósitos reforçados com fibras vegetais vêm sendo utilizados como substitutos aos polímeros sintéticos na indústria automotiva, aeroespacial e construção civil (SATHISHKUMAR et al., 2013). Adicionalmente, o sucesso do emprego destes tipos de compósitos depende das propriedades inerentes as fibras e a matriz, bem como da compatibilidade entre estes componentes (VALADEZ-GONZALEZ et al., 1999).

Nesse sentido, uma das limitações do uso de fibras naturais é a natureza polar e hidrofílica das fibras lignocelulósicas e as características apolares da maioria dos polímeros convencionais, o que causa incompatibilidade entre a fibra e a matriz, e resulta em dificuldade para atingir um elevado nível de dispersão do material de reforço dentro da matriz polimérica, proporcionando uma fraca adesão interfacial (KADDAMI et al., 2006). Concomitantemente, uma das alternativas para melhorar a compatibilidade das fibras com a matriz polimérica é a incorporação química de agentes de acoplamento às fibras vegetais. Além disso, há também a possibilidade de realizar modificações físico-químicas na superfície das fibras (POCAI et al., 2005).

Uma das possibilidades para modificação da superfície das fibras é a deposição de nanopartículas de sílica (SiO_2) na superfície das fibras de polpa celulose através do processo sol-gel gerando um material híbrido orgânico-inorgânico com distintas propriedades e aplicações. Raabe et al. (2014) observaram que a a modificação das fibras de polpa celulose pela deposição de nanopartículas de sílica favoreceu a estabilidade térmica das fibras e a resistência a umidade. Com isso, surge a oportunidade de testar diferentes aplicações para essas fibras modificadas, sendo interessante avaliar sua aplicação em compósitos poliméricos.

Os polímeros mais comumente utilizados como matriz para a fabricação de compósitos são os termoplásticos. Entre os termoplásticos temos o terpolímero acrilonitrila-butadieno-

estireno (ABS), que é um dos principais polímeros de engenharia e apresenta diversas aplicações, como no setor automobilístico, eletrônicos e eletrodomésticos (DIFALLAH et al., 2012). Devido ao grande número de produtos confeccionados com ABS, existe uma crescente tendência de descarte desses materiais no ambiente, muitas vezes em estado avançado de degradação (SANCHEZ et al., 2003).

Com base no que foi exposto, este trabalho visa a aplicação de um material de origem renovável, as fibras de polpa celulose, como um potencial material de reforço na confecção de compósitos poliméricos. Ao incorporar as fibras naturais no compósito com o ABS pode-se inferir que quanto maior a proporção de fibras naturais no sistema, menor a quantidade de polímero sintético a ser empregado, assim reduzindo o consumo desse material de origem não renovável.

1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito da utilização de fibras de polpa celulose modificadas com nanopartículas de sílica (SiO_2) na confecção de compósitos com matriz de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Os objetivos específicos foram:

- Avaliar diferentes proporções de fibras de polpa celulose no compósito para encontrar a proporção fibra/plástico que otimize as propriedades do compósito;
- Avaliar o desempenho das fibras modificadas em relação as fibras não modificadas e verificar se houve diferença significativa entre os tratamentos aplicados nas fibras.

1.2. Hipótese

- As fibras de polpa celulose após a modificação terão melhor interação com a matriz polimérica quando comparada com a fibra não modificada, conseqüentemente o compósito formado com a fibra modificada apresentará melhores propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do que o compósito com a fibra não modificada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compósitos

Os compósitos não são uma invenção do ser humano, os ossos, dentes e a madeira são exemplos de compósitos naturais. A madeira é um material compósito formado por fibras de celulose, com boa resistência e rigidez, em uma matriz de lignina (HARRIS, 1999).

A principal característica dos compósitos é a combinação de duas fases macroscopicamente distintas, denominados matriz e reforço, sendo a matriz conhecida como fase contínua e o reforço como fase dispersa. Além disso, podem ser inseridos elementos adicionais, principalmente agentes compatibilizantes (NETO e PARDINI, 2006; BARTON et al., 2014). Para que fase dispersa possa ser considerada efetivamente como material de reforço a incorporação desse material deve proporcionar aumento na rigidez e resistência mecânica, resultando em um compósito de propriedades estruturais superiores à matriz individualmente, caso o material incorporado não proporcione essa melhoria nas propriedades do compósito ele desempenha função de carga (NETO e PARDINI, 2006).

A matriz é responsável por transferir a tensão entre as fibras. É através da região interfacial que os esforços atuantes na matriz são transferidos ao material de reforço, e a eficiência dessa transferência de tensão está diretamente relacionada com a qualidade da ligação fibra-matriz. Além disso, a matriz providencia uma barreira de proteção contra as adversidades do meio e protege a superfície das fibras contra a abrasão mecânica (HARRIS, 1999; TAJ et al., 2007; MÜLLER et al., 2007). O reforço/fase dispersa contribui para o aprimoramento adicional das propriedades do material (BARTON et al., 2014).

Quando o compósito é projetado adequadamente, as interações entre os diferentes componentes que formam os compósitos geram como resultado propriedades distintas aos seus constituintes e apresentam atribuições (econômicas, ambientais, entre outras) que são mais interessantes do que as de seus componentes individualmente (CASARIL et al., 2007; KUMAR et al., 2014).

Os compósitos podem ser classificados em três categorias, a depender do tipo de matriz utilizada: compósitos com matriz de polímero, compósitos com matriz de metal e compósitos com matriz de cerâmica, sendo que a maioria dos compósitos utilizados na indústria são constituídos por matrizes poliméricas, as quais são separadas em termoplásticos e termorrígidos (TAJ et al., 2007; MIAO e HAMAD, 2013). O material de reforço pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas (PADILHA, 2000).

Para a confecção de um compósito existem diversas possibilidades de combinação de resinas e fibras, para a escolha da resina deve-se observar em qual ambiente o compósito será aplicado e a fibra deve ser escolhida com base na suas propriedades de resistência, rigidez e durabilidade (CARNEIRO; TEIXEIRA, 2008). Além disso, as propriedades dos compósitos reforçados por fibra são influenciadas pelo arranjo e orientação das fibras, concentração da fibra e a distribuição da fibra na matriz (RAYMUNDO et al., 2012). Alguns outros fatores que influenciam as propriedades dos compósitos são interface, interfase e adesão entre o reforço e a matriz (LOPES, 2017).

Os compósitos tradicionalmente são confeccionados com fibras de alta resistência como carbono, vidro e aramida e matrizes poliméricas. No entanto, essas fibras apresentam sérias desvantagens, como: não são renováveis, não recicláveis, alto consumo de energia para sua obtenção, risco para a saúde quando inaladas e não são biodegradáveis (CHEUNG et al., 2009). Os compósitos em que o material de reforço é constituído por fibras naturais são ambientalmente mais interessantes e podem ser utilizados em inúmeras aplicações, como no setor automotivo, aeroespacial, construção civil, embalagens, entre outros (KUMAR et al., 2014).

O interesse por compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais em termos de indústria e de pesquisa tem crescido muito nos últimos anos. Diversas fontes naturais de fibras tem sido estudadas e aplicadas como material de reforço em compósitos de matrizes poliméricas, como por exemplo o algodão, kenaf, cânhamo, juta, sisal, bambu, banana, abacaxi, madeira, entre outros (KUMAR et al., 2014). De acordo com Faruk et al. (2012), conhecer as características das fibras é fundamental para melhorar o desempenho dos compósitos, pois, o desempenho do compósito polimérico reforçado com fibras naturais depende de diversos fatores, como: composição química das fibras, dimensões da célula, defeitos, estrutura, propriedades físicas e mecânicas e a interação da fibra com a matriz.

Devido ao infinito número de combinações que podem ser feitas entre diferentes fibras, matrizes, proporções (fibra-matriz) e processamento do compósito surge a necessidade do desenvolvimento de pesquisas em busca aprofundar o conhecimento dessa nova classe de materiais.

2.2. Matrizes poliméricas

Os polímeros são compostos de origem natural ou sintética formados pela repetição de muitas unidades químicas iguais (meros) (PADILHA, 2000; PIATTI e RODRIGUES, 2005; ZARBIN, 2007; AKCELRUD, 2007; PAOLI, 2008).

Quanto a fusibilidade e/ou solubilidade os polímeros podem ser classificados como termoplásticos e termorrígidos (MANO e MENDES, 1999). Os polímeros termoplásticos são caracterizados por fundir com o aquecimento e solidificar com o resfriamento, sendo esse processo reversível, já os polímeros termorrígidos após a moldagem passam pelo processo de “cura”, com a formação de ligações cruzadas permanentes, tornando-se infusíveis (MANO e MENDES, 1999; PITT et al., 2011).

Os termoplásticos apresentam algumas vantagens quando comparados com os termorrígidos, que são: baixo custo de processamento; facilidade de moldagem; métodos simples de processamento (SAHEB e JOG, 1999).

A temperatura de processamento de compósitos com termoplásticos e fibras naturais é restrito a temperaturas menores que 200° C, isso porque o processamento do compósito a altas temperaturas pode acarretar em degradação térmica das fibras, então, em grande parte dos trabalhos são utilizados os polímeros como o polietileno, polipropileno, poliestireno e poli(vinil cloreto) (SAHEB e JOG, 1999; XIE et al., 2010). Quando comparado com outros termoplásticos são relatados poucos trabalhos que utilizem fibras vegetais como reforço em matriz de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). No entanto, o ABS apresenta boas propriedades que o tornam um material de aplicações muito versáteis, sendo interessante avaliar o comportamento de compósitos de fibras vegetais em matriz de ABS.

O ABS é denominado de terpolímero por ser constituído por três monômeros e os principais processos para obtenção do ABS são dois tipos: químico, ou copolimerização por enxertia (grafitização) e o processo mecânico (SIMIELLI; SANTOS, 2010). Sendo composto por monômeros cujos homopolímeros são de origem elastomérica e termoplástica, apresentando excelente tenacidade e boa estabilidade dimensional (SANCHEZ et al., 2003). O ABS é constituído de duas fases, sendo uma fase de polibutadieno que é disperso na forma de pequenas partículas na matriz SAN (estireno – acrilonitrila) (WEGMANN, 2003).

A composição do ABS compreende mais de 40% de estireno e quantidades variadas de butadieno e acrilonitrila. O estireno proporciona a rigidez, brilho e facilidade de processamento, o butadieno oferece tenacidade à baixas temperaturas e resistência ao impacto

e o acrilonitrila proporciona resistência química e estabilidade térmica (DIFALLAH et al., 2012; SIMIELLI; SANTOS, 2010).

A acrilonitrila é um monômero sintético produzido a partir do hidrocarboneto propileno e amoníaco; o butadieno é um alceno que é obtido a partir da desidrogenação do butano; e o estireno produz-se a partir da desidrogenação do etilbenzeno, um hidrocarboneto aromático obtido na reação do etileno como benzeno (SIMÕES JR. et al., 2014). As proporções da composição do ABS podem variar de 15% a 35% de acrilonitrila e 40% a 60% de estireno, com 5% a 30% de butadieno (SIMÕES JR. et al., 2014).

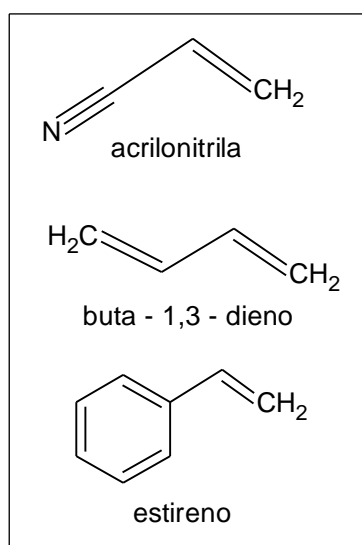


Figura 1. Monômeros do ABS, fórmula química (Simões Jr. et al, 2014).

Para Simões Jr. et al (2014), algumas das principais propriedades do terpolímero ABS são: boa resistência ao impacto, boa resistência térmica, alta dureza, excelente estabilidade dimensional, baixa contração de moldagem, baixa absorção de umidade, brilho superficial e boas propriedades dielétricas.

Devido às suas ótimas propriedades (mecânicas, elétricas, químicas e ópticas) e o seu baixo custo, o ABS é um terpolímero muito empregado na indústria transformadora de plástico e apresenta inúmeras aplicações, como na indústria automobilística, eletrônica, eletrodomésticos e brinquedos (SANTOS et al., 2010).

2.3. Fibras naturais como reforço em compósitos

As fibras naturais dividem-se de acordo com a sua origem: animal, vegetal ou mineral (MARINELLI et al., 2008). Em consequência da crise global de energia e riscos ecológicos, a utilização de fibras naturais em compósitos como alternativa às fibras artificiais tem atraído muito interesse. Nesse sentido, a fibra de origem vegetal tem apresentado crescimento em sua aplicação como material de reforço em matriz de plástico por ser um material de baixo custo e oriunda de recursos renováveis (RAZERA et al., 2005; CHEUNG et al., 2009).

Algumas das principais vantagens no uso de fibras de origem vegetal como reforço de material polimérico são: baixa massa específica; maciez e abrasividade reduzida; recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis, características de grande importância para materiais que serão descartados após a sua utilização visando a facilidade de reciclagem, como a sua conversão em energia térmica pela combustão em fornos ou caldeiras; são obtidas de fontes renováveis, ou seja, a princípio é uma fonte inesgotável; e como uma das suas principais desvantagens temos a sua baixa temperatura de processamento (NETO e PARDINI, 2006; SANTOS et al., 2009). De acordo com Ishizaki et al. (2006), devido a degradação das fibras lignocelulósicas quando submetidas a altas temperaturas a escolha da matriz polimérica a ser utilizada é limitada pela temperatura do processamento.

Muitos estudos tem sido realizados utilizando diversas fibras naturais como material de reforço em matrizes poliméricas, são relatados estudos com fibras de juta, bambu, sisal, cânhamo, linho, abacaxi, entre outros (CHEUNG et al., 2009).

O uso de fibras como reforço de matriz polimérica tem o objetivo de melhorar as suas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais plásticos. No entanto, é importante cuidar para a dispersão uniforme das fibras na matriz polimérica (VALADEZ-GONZALEZ et al., 1999; LUDVIK et al. 2007). Outro fator que deve ser observado é o processamento do material compósito, visto que o processamento de alto cisalhamento pode danificar as fibras de celulose através da redução do comprimento da fibra e, assim, reduzir a vantagem do reforço de fibra (LUDVIK et al., 2007).

Uma das principais desvantagens na utilização de fibras de celulose está relacionada com as interações intermoleculares, visto que a unidade elementar de celulose contém três grupos hidroxila (OH), que formam ligações de hidrogênio dentro da macromolécula em si (intermolecular) e entre outras macromoléculas de celulose (intermolecular), caracterizando sua natureza polar e hidrofílica, enquanto a maioria dos termoplásticos são apolares. Com intuito de contornar essa desvantagem e aprimorar a compatibilidade entre a fibra lignocelulósica e a

matriz polimérica pode ser realizada a compatibilização do sistema a partir da aplicação de agentes de acoplamento e podem ser realizadas modificações de superfície das fibras (CORREA et al., 2003; HABIBI et al., 2008; CIULIK et al. 2009; SILVA et al., 2009).

Para Wambua et al. (2003), o principal problema é a adesão entre a fibra e a matriz, o processo de transferência de carga requer uma boa ligação entre a matriz polimérica e as fibras, e a fraca adesão entre o polímero e a fibra resulta em propriedades mecânicas inferiores. Ainda segundo Wambua et al. (2003), as propriedades dos compósitos são influenciados pelas características da fibra.

Afim de contornar esse problema pode ser realizada a modificação da superfície das fibras por meios físicos, mecânicos e/ou químicos, qualquer que seja o compósito, os principais fatores que vão influenciar as propriedades são a homogeneidade da distribuição do reforço na matriz, orientação e boa adesão (SABA et al, 2014).

Nesse sentido, os tratamentos físicos modificam propriedades estruturais e da superfície da fibra e assim influenciam a ligação mecânica entre a fibra e a matriz polimérica (FARUK et al., 2012). A modificação de superfície das fibras naturais favorece a dispersão das fibras no compósito e propicia a ligação entre a fibra e a matriz (BOGOEVA-GACEVA et al., 2007).

Já as modificações químicas de fibras naturais tem o objetivo de melhorar a adesão no interior da matriz polimérica utilizando diferentes produtos químicos (FARUK et al., 2012). A modificação química consiste na reação entre alguns constituintes da fibra natural e algum reagente químico, com ou sem um catalisador, formando ligações covalentes entre os dois (BOGOEVA-GACEVA et al., 2007).

Compósitos com fibras naturais são utilizados no lugar de compósitos com fibras de vidro em grande maioria em aplicações não estruturais, como por exemplo em alguns componentes automotivos, que estão sendo substituídos por compósitos com fibras naturais (DIXIT et al., 2017).

Para Ahmad et al. (2015), existem diversos fatores que podem influenciar a qualidade e o tamanho das fibras naturais, esses fatores podem estar relacionados à todo o ciclo de produção e colheita dessas fibras, como por exemplo: localização do plantio, variedade de culturas, qualidade do solo, utilização de fertilizantes e condições meteorológicas. E também há os fatores relacionados aos métodos de processamento, extração, manuseio e secagem do material.

As fibras vegetais são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina e a proporção de cada um desses elementos depende da idade, fonte da fibra e as condições de extração para obtenção dessas fibras (PEREIRA et al., 2015). Os elementos constituintes das fibras lignocelulósicas contribuem para as propriedades gerais da fibra, tem-se que a hemicelulose é responsável pela biodegradação, microabsorção e degradação térmica da fibra, enquanto isso a lignina é mais estável termicamente mas susceptível à degradação UV. A quantidade de cada um desses elementos é variável para cada tipo de fibra, mas em geral as fibras apresentam de 60-80% de celulose, 5-20% de lignina e até 20% de umidade (TAJ et al., 2007).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais sendo caracterizada por ser um biopolímero natural, renovável e que também é totalmente biodegradável, e nos vegetais superiores é encontrada no formato de fibras. A celulose é o composto orgânico com maior disponibilidade na natureza (TRUGILHO et al., 1996; LUDVIK et al., 2007).

Uma das principais fontes de obtenção da celulose é a madeira, que é um material versátil que pode ser utilizado para diferentes fins, como a produção de painéis laminados, energia, materiais compósitos, diversos elementos na construção civil assim como para a produção de polpa de celulose. Segundo Severo et al. (2006), a variabilidade química da madeira é consequência de diversos fatores, como: espécie, tratamentos silviculturais e principalmente a estrutura anatômica da madeira. Na produção de polpa de celulose a composição química da madeira influencia no preparo da matéria-prima e também reflete na qualidade do produto final (BARRICHELO; BRITO, 1979).

Considerando a madeira como um material de engenharia, pode-se dizer que a madeira é um compósito natural de extrema complexidade, em que as fibras de celulose representam os elementos de resistência e a lignina representa o material aglutinante (MANO, 1991). Ainda de acordo com Mano (1991), a celulose é de natureza polissacarídica e de morfologia fibrilar e a sua elevada resistência é consequência das fortes interações do tipo ponte de hidrogênio entre as cadeias macromoleculares.

Embora a composição química das fibras vegetais seja variável para as espécies, dentro de um certo limite, todas as fibras lignocelulósicas apresentam características similares, se deterioram e são degradados por ácidos, bases e radiação ultravioleta, logo, é necessário melhorar a resistência das fibras lignocelulósicas às forças de degradação (ROWELL, 1998).

2.4. Material híbrido orgânico-inorgânico

A combinação de componentes orgânicos e inorgânicos podem gerar novos tipos de materiais, que são denominados de materiais híbridos e dividem-se em duas classes: os híbridos que consistem em moléculas orgânicas, oligômeros ou polímeros de baixo peso molecular são incorporados a uma matriz inorgânica através de fracas ligações de hidrogênio ou forças Van der Waals; e os híbridos em que os componentes orgânicos e inorgânicos são incorporados um ao outro através de fortes ligações covalentes ou parcialmente covalentes (PIERRE, 1998).

O componente inorgânico fornece estabilidade mecânica e térmica, mas também podem fornecer novas funcionalidades que vão depender da natureza química, estrutura, tamanho e cristalinidade da fase inorgânica (sílica, óxidos de metais, etc) (SANCHEZ et al., 2005). A fase inorgânica é obtida principalmente a partir de alcóxidos metálicos via hidrólise seguido por reações de condensação envolvendo espécies de oligômeros (PINTO et al., 2008).

As propriedades de um material híbrido são resultado do sinergismo entre seus componentes orgânicos e inorgânicos. O processo sol-gel é um importante método de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânico. Os géis poliméricos são comumente gerados através de soluções em que são promovidas as reações de hidrólise e condensação (JOSÉ; PRADO, 2005).

Grande parte da celulose é destinada para a confecção de pasta para papel, já os materiais híbridos de celulose-sílica, devido às suas propriedades, se mostram promissores para diferentes aplicações (EVTUGUIN et al., 2013).

O ortosilicato de tetraetila (TEOS) é um precursor da sílica muito utilizado no processo sol-gel. A hidrólise do TEOS gera espécies precursoras contendo grupos silanol reativo; reações de condensação envolvendo grupos de silanol vão produzir um sol de partículas de SiO₂ dispersas no solvente. A transição sol-gel ocorre por outras reações de condensação dos grupos silanol nas superfícies das partículas de SiO₂ (sol), formando uma rede sólida contendo moléculas solventes (gel). As superfícies de sílica formadas através desse processo podem ser utilizadas como revestimento protetor ou para ligar uma variedade de moléculas funcionais, devido à presença de grupos de silanol quimicamente reativos (PINTO et al., 2008).

O processo sol-gel pode ser aplicado na modificação de superfície de fibras de celulose. Raabe et al. (2014), avaliaram o efeito da deposição de nanopartículas de sílica (SiO₂) sobre a superfície de fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. através do método sol-gel, utilizando como precursor o Ortosilicato de Tetraetila (C₈H₂₀O₄Si - TEOS, 98%), como catalisador de síntese o hidróxido de amônia (NH₄OH – 30 % vv⁻¹), solvente etanol

(CH₃CH₂OH – 95% P.A.). Raabe et al. (2014) concluíram que a modificação da superfície das fibras de polpa celulose pela deposição de nanopartículas de SiO₂ foi atingido com sucesso para todas as condições propostas e que o tempo de modificação e a quantidade do precursor TEOS influenciam diretamente a quantidade de Si depositado na superfície da fibra, a distribuição de diâmetros das nanopartículas, a estabilidade térmica das fibras e a resistência a absorção de umidade.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Constituintes do compósito

Foram utilizadas fibras de polpa celulose de *Eucalyptus* sp. oriundas da indústria com teor de α -celulose de 91,08%, fornecidas pela Eldorado Brasil Celulose. As fibras passaram pelo processo de modificação utilizando a metodologia aplicada por Raabe et al. (2014): o primeiro tratamento (fibra T1) consistiu em tempo de 2 horas e concentração do precursor TEOS de 1,9 g.g⁻¹, o segundo tratamento (fibra T2) aplicou-se tempo de 18 horas e a concentração de precursor TEOS de 4,2 g.g⁻¹. O processo consistiu na imersão de fibras de polpa celulose em uma solução com catalisador de síntese o hidróxido de amônia (NH₄OH – 30 % vv⁻¹), solvente etanol (CH₃CH₂OH – 95% P.A.) e água destilada. Essa solução permaneceu em agitação (300 rpm) por 2 horas, após esse tempo, o precursor ortosilicato de tetraetila (C₈H₂₀O₄Si - TEOS, 98%), o TEOS foi adicionado lentamente na solução. Após transcorrido o tempo estipulado, a solução foi então filtrada e as fibras lavadas com água destilada, e depois as fibras foram encaminhadas para a secagem em estufa a 70 ± 5 °C, o processo de modificação foi realizado à temperatura ambiente.

Para a modificação da fibra T1 foram utilizadas as seguintes proporções: etanol = 87,5%; hidróxido de amônia = 1,5%; água destilada = 9% e TEOS = 2%. E para a fibra T2 foram aplicadas as seguintes proporções: etanol = 85%; hidróxido de amônia = 1,5%; água destilada = 9% e TEOS = 4,5%. As fibras foram adicionadas à solução respeitando a proporção de 1:100 g.mL⁻¹.

O polímero utilizado como matriz para a confecção dos compósitos foi o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) AF3500 Tairilac ABS de alta fluidez da empresa Flamel Polímeros,

indicado para aplicação em eletrônicos, brinquedos, eletrodomésticos e puxadores de portas de geladeira.

Foram confeccionados compósitos utilizando como matriz o polímero ABS e como reforço as fibras de polpa celulose não tratadas (NT), fibras submetidas ao tratamento 1 (T1, concentração do precursor TEOS $1,9 \text{ g.g}^{-1}$, tempo de reação 2 horas) e as fibras submetidas ao tratamento 2 (T2, concentração do precursor TEOS $4,2 \text{ g.g}^{-1}$, tempo de reação 18 horas), para cada tipo de fibra foram aplicadas duas proporções de fibra na matriz sendo 10 (% m/m) e 20 (% m/m), o ABS foi considerado a testemunha, com a qual as propriedades obtidas foram comparadas, e foram confeccionados 6 compósitos (ABS/Fibra), totalizando assim 7 tratamentos conforme Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos materiais termoplásticos produzidos.

Tratamento	Matriz	Fibra de reforço	Proporção fibra na matriz (% m/m)
ABS	ABS	-	00
ABS/F _{NT} .10%	ABS	Fibra não tratada	10
ABS/F _{NT} .20%	ABS	Fibra não tratada	20
ABS/F _{T1} .10%	ABS	Fibra tratamento 1 (C 1.9 g.g^{-1} , t 2h)	10
ABS/F _{T1} .20%	ABS	Fibra tratamento 1 (C 1.9 g.g^{-1} , t 2h)	20
ABS/F _{T2} .10%	ABS	Fibra tratamento 2 (C 4.2 g.g^{-1} , t 18h)	10
ABS/F _{T2} .20%	ABS	Fibra tratamento 2 (C 4.2 g.g^{-1} , t 18h)	20

Obs: ABS – acrilonitrila-butadieno-estireno; C - concentração do precursor TEOS; t - tempo de reação.

3.2. Caracterização das fibras de polpa celulose

Para avaliar a eficiência de modificação das fibras e atestar se as mesmas atingiram os resultados obtidos por Raabe et al. (2014) foram realizadas as seguintes análises: determinação do rendimento, análise termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.2.1. Determinação do rendimento

Foram avaliados os rendimentos dos processos de modificação das fibras, utilizando balança de precisão (0,0001g) para realizar a pesagem da quantidade de fibras que foi inserida na mistura e posteriormente para pesar as fibras já modificadas e secas em estufa. O rendimento foi obtido por diferença de massa conforme Equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_f - M_i}{M_i} * 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

M_f = Massa final (g)

M_i = Massa inicial (g)

3.2.2. Análise termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Em um analisador simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo Q600 (Figura 2), foram obtidas as curvas termogravimétricas (TGA), a sua derivada primeira (DTG) e a curva de calorimetria (DSC). Para a realização da análise foi utilizado uma massa aproximada de 10 mg para cada tipo de fibra (NT, T1 e T2) e também para o ABS e cada um dos compósitos em um cadinho de alumina, submetidas a uma varredura com faixa de temperatura de 30 a 600 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂ (fluxo de 100 mL.min⁻¹).



Figura 2. Analisador simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo Q600.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando o MEV modelo JSM – 7001F da marca JEOL do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (Instituto de Biologia – UnB). O material foi fixado em stubs metálicos utilizando fita de carbono dupla face e foi realizado o recobrimento duplo com ouro. Para a análise das fibras inicialmente foi utilizada potência de 15 kV, no entanto, as fibras começaram a se romper, dificultando a captura de imagem, com isso foi preciso reduzir a potência para 5 kV com a finalidade de manter a integridade das fibras.

3.2.4. Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)

As fibras (NT, T1 e T2) foram analisados no equipamento NICOLET IS10 da Thermo Scientific (Universidade de Caxias do Sul, laboratório de Polímeros). Foi utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR). As amostras foram analisadas na região entre 4.000 e 400 cm^{-1} , referente a região do infravermelho com intervalo de 4 cm^{-1} e 32 scans.

3.3. Confeção dos compósitos

Os compósitos foram confeccionados no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Antes da confeção dos compósitos os materiais foram previamente secos em estufa por 24h a temperatura de 70 ± 5 °C. Após a secagem, o polímero ABS (Figura 3a) e as fibras (Figura 3b), nas suas devidas proporções (Tabela 1) foram levados ao processamento em extrusora dupla-rosca de alimentação dupla (Figura 4a) e com oito zonas de aquecimento (179 °C, 177 °C, 200 °C, 200 °C, 200 °C, 200 °C, 200 °C, 160 °C) onde ocorreu a mistura do material (ABS/Fibra). O material misturado foi extrudado na forma de “espaguete” e, posteriormente, transformado em “pellets” (Figura 4b e 4c). Após a obtenção dos pellets, os mesmos foram secados em estufa a 70 ± 5 °C por 24 h.



Figura 3. Materiais constituintes dos compósitos. a) ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno); b) Fibras de polpa celulose (NT, T1 e T2).



Figura 4. a) Extrusora dupla rosca (1- silo de alimentação, 2-aquecimento e mistura do material, 3- cabeçote de saída do espaguete, 4 – tanque banho frio); b) cortador para obtenção dos “pellets”; c) pellets da mistura (ABS/Fibras).

Após a secagem, o material seguiu para a máquina injetora onde os corpos de prova foram confeccionados (Figura 5). Na injetora foram usadas três zonas de aquecimento (200 °C, 180 °C e 170 °C), com velocidade de rotação da rosca de 70 rpm.



Figura 5. a) injetora para confecção dos corpos de prova; b) molde do corpo de prova de tração encaixado na injetora.

O processo de moldagem de materiais por injeção consiste no amolecimento do material em um cilindro aquecido e sua consequente injeção em alta pressão para o interior de um molde relativamente frio, onde o material endurece e toma a forma final (MILES; BRISTON, 1975).

Após injeção os corpos de prova foram acondicionados a temperatura de 23 °C e umidade relativa do ar de 50% por 48 horas antes da realização dos ensaios.

3.4. Caracterização dos compósitos

3.4.1. Densidade

A densidade foi determinada conforme norma ASTM D792 – 13 (ASTM, 2013). Foram utilizados quatro corpos de prova para cada tratamento. As amostras foram pesadas em balança analítica (0,0001g), depois foram pesadas imersas em etanol e o cálculo da densidade foi realizado conforme Equação 2.

$$\text{Densidade (g/cm}^3\text{)} = \frac{a*b}{a-c} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

a = massa do corpo de prova (g);

b = densidade do etanol (g/cm³);

c = massa do corpo de prova imerso em etanol (g).



Figura 6. Realização do ensaio de densidade.

3.4.2. Absorção de água

A absorção de água foi determinada com base na norma ASTM 570 (ASTM, 2010), foram utilizados cinco corpos de prova, os corpos de prova foram pesados em balança de precisão (0,01 g) e foram imersos em água em período de até 504h. Os corpos de prova utilizados seguiram a norma ASTM 638 para o ensaio de tração. A taxa de absorção de água foi calculada conforme Equação 3.

$$Abs. \text{ água } (\%) = \left(\frac{b-a}{a} \right) * 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

a = massa seca inicial (g);

b = massa após a imersão em água (g).

3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para realização do ensaio foram utilizados pellets da mistura pós extrusora com massa em torno de 10 mg. A análise dos compósitos foi realizada conforme metodologia descrita anteriormente no item 3.2.2.

3.4.4. Temperatura de deflexão térmica (HDT) e temperatura de amolecimento VICAT

Os ensaios de temperatura de deflexão térmica (HDT) e temperatura de amolecimento VICAT foram realizados em equipamento CEAST, modelo HDT/6VICAT no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (Figura 7). Foram utilizados três corpos de prova de cada tratamento para HDT e três corpos de prova de cada tratamento para VICAT.



Figura 7. Equipamento CEAST, modelo HDT/6VICAT.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi determinada conforme a norma ASTM D648-07 (ASTM, 2004), com taxa de aquecimento de 120 °C/h e carga aplicada no material de 1,82 MPa. Os corpos de prova são submersos em banho de óleo de silicone e permanecem sob efeito da carga pré-determinada aplicada. No ensaio o material deve sofrer um deslocamento vertical igual a 0,25 mm.

O ponto de amolecimento VICAT foi determinado pela norma ASTM D1525 – 09 (ASTM, 2009). Com taxa de aquecimento de 120 °C/h e carga aplicada de 10 N. No ensaio os corpos de prova são submersos em banho de óleo de silicone e a agulha de ponta plana deve penetrar 1 mm no corpo de prova.

3.4.5. Tração e flexão

As propriedades de tração e flexão foram avaliadas em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 (Figura 8) (Laboratório de Polímeros, Universidade de Caxias do Sul). O ensaio de tração foi realizado conforme norma ASTM 638 (ASTM, 2014) (Figura 8a), utilizando sete corpos de prova (Figura 9a) para cada um dos tratamentos e velocidade de carregamento de 5 mm/min. O ensaio de flexão de três pontos foi realizado conforme norma ASTM D790 (ASTM, 2015) (Figura 8b), utilizando sete corpos de prova (Figura 9b) para cada um dos tratamentos e velocidade de 1,5 mm/min.

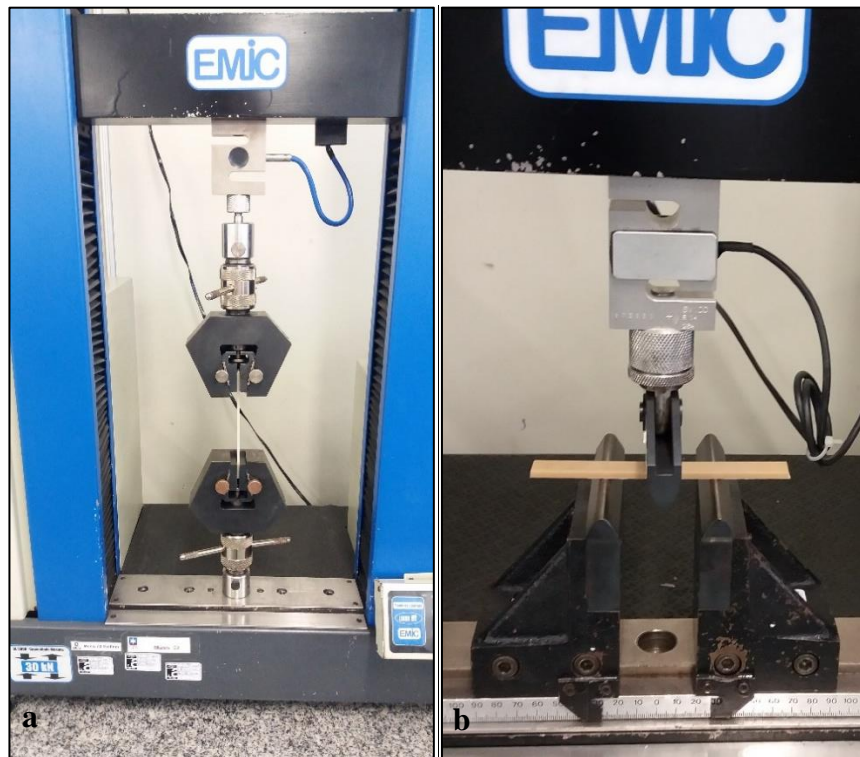


Figura 8. Máquina universal de ensaios. a) ensaio de tração; b) ensaio de flexão de três pontos.

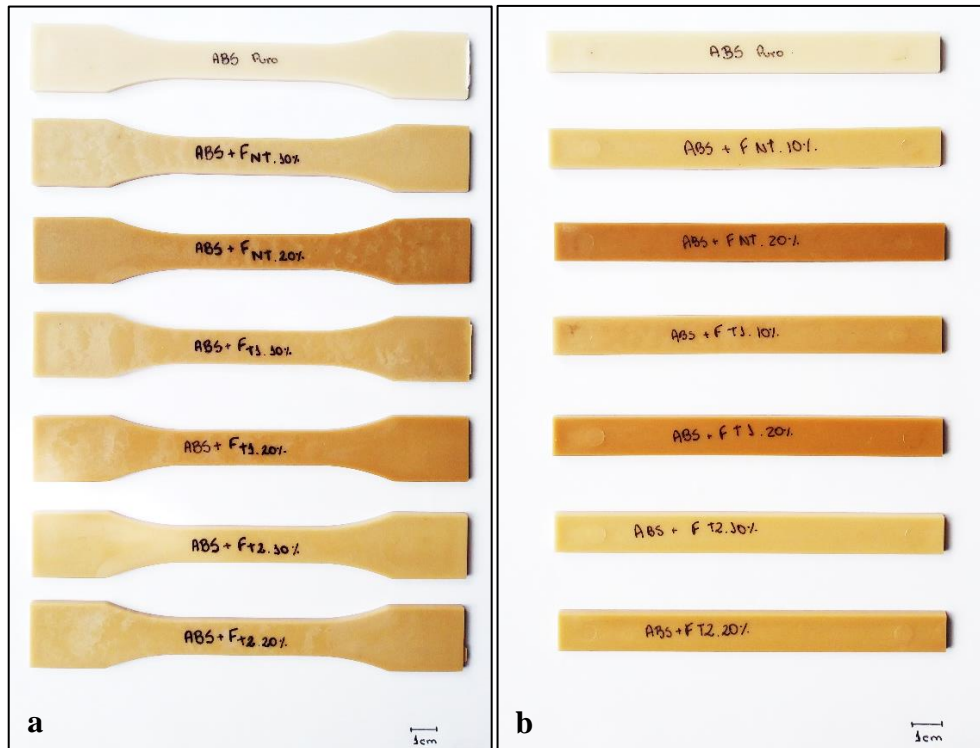


Figura 9. a) corpos de prova para o ensaio de tração do ABS e compósitos; b) corpos de prova para o ensaio de flexão do ABS e compósitos.

3.4.6. Dureza Shore D

O ensaio de dureza de Shore D foi realizado no laboratório de polímeros da Universidade de Caxias do Sul utilizando Durômetro de bancada de carga de 5 kg (Figura 10), seguindo a norma ASTM 2240 (ASTM 2015), foram realizadas 10 medições para cada tratamento.



Figura 10. Durômetro Shore D.

3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

A análise dos corpos de prova dos compósitos pós-fratura do ensaio de tração por MEV foi realizada conforme metodologia descrita anteriormente no item 3.2.3.

3.5. Análise estatística

A análise estatística empregada teve como objetivo verificar se a adição de fibras de polpa celulose no polímero ABS provocou alterações estatisticamente significativas em suas propriedades. Primeiramente foi avaliado se os compósitos de ABS/Fibras foram estatisticamente diferentes do ABS puro e posteriormente foi avaliado a interação entre o tipo de tratamento aplicado nas fibras de polpa celulose (NT, T1 e T2) e a proporção de fibras (10 e 20 %) nos compósitos.

Primeiramente, os resultados obtidos foram analisados por meio da análise descritiva dos dados (média e desvio padrão) e, posteriormente, foi realizada a análise de variância (ANOVA). Quando observado diferença significativa foi realizado o teste post-hoc de Dunnett a 5% de significância para comparar as médias dos compósitos com a média do ABS, par a par. Sendo verificada diferença significativa entre o ABS e compósitos foi realizada análise de variância fatorial com dois fatores (tipo de fibra e teor de fibras na matriz) com três e dois níveis respectivamente (NT, T1 e T2; 10% e 20%), com a finalidade de identificar o efeitos dos parâmetros (tipo de fibra e teor de fibras) e averiguar se foi apresentado diferença significativa entre os compósitos confeccionados com as fibras NT, T1 e T2, e se houve diferenças significativa entre as diferentes proporções de fibras no compósito (10% e 20% teor de fibras), e verificar se houve interação entre o fator tipo de fibra e teor de fibra. Foi utilizado o software SPSS 20.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das Fibras

4.1.1. Determinação do rendimento

As fibras de polpa celulose utilizadas, por serem oriundas da indústria, já são resultado do processo de polpação e branqueamento, então o rendimento aqui apresentado corresponde apenas ao processo de modificação das fibras com a adição de partículas de sílica conforme descrito na metodologia. Na Tabela 2 são apresentados os valores encontrados para cada tipo de tratamento aplicado.

Tabela 2. Incremento em massa das fibras após aplicação dos tratamentos.

Fibra	Massa seca fibra Não Tratada (g)	Massa seca fibra Tratada (g)	Ganho de massa (%)
NT	50	-	00,00
T1	50	60	20,55
T2	50	70	40,09

Obs: NT: fibra não tratada; T1: fibra tratamento 1; T2: fibra tratamento 2.

Nota-se que durante o processo de modificação da superfície das fibras houve ganho de massa referente a adição das nanopartículas de sílica à superfície das fibras. Observa-se que o tratamento 2 (T2), apresentou um incremento maior em massa quando comparado ao tratamento 1 (T1), que pode estar diretamente relacionado com a concentração do precursor TEOS e o tempo de reação, visto que no tratamento 2 a concentração do precursor TEOS era mais alta ($4,2 \text{ g.g}^{-1}$) e o tempo de reação mais longo (18 h) o que pode indicar uma maior agregação das nanopartículas de sílica na superfície das fibras de polpa celulose, resultando no ganho de massa do material.

4.1.2. Termogravimetria (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A análise térmica das fibras a serem utilizadas como material de reforço em compósitos é uma análise fundamental, principalmente por gerar informações sobre a resistência térmica das fibras a temperaturas mais elevadas. Essas informações são extremamente importantes para manter a integridade das fibras durante o processamento do compósito, evitando temperaturas de processamento superiores aquelas toleradas pelas fibras.

Com base nas curvas TGA e DTG (Figura 11), observa-se que a estabilidade térmica ficou na faixa de temperatura entre 305 °C para a fibra NT, 318 °C para a fibra T1 e 320 °C para a fibra T2. Logo, a modificação da superfície das fibras com nanopartículas de sílica contribuiu para a melhoria estabilidade térmica das fibras, visto que aumentou a temperatura de início de degradação (T_{onset}) das fibras tratadas com relação a fibra NT, com maior destaque para a T2, visto que sua T_{onset} foi 15 °C superior à T_{onset} da NT, resultado similar ao encontrado por Raabe et al.(2014).

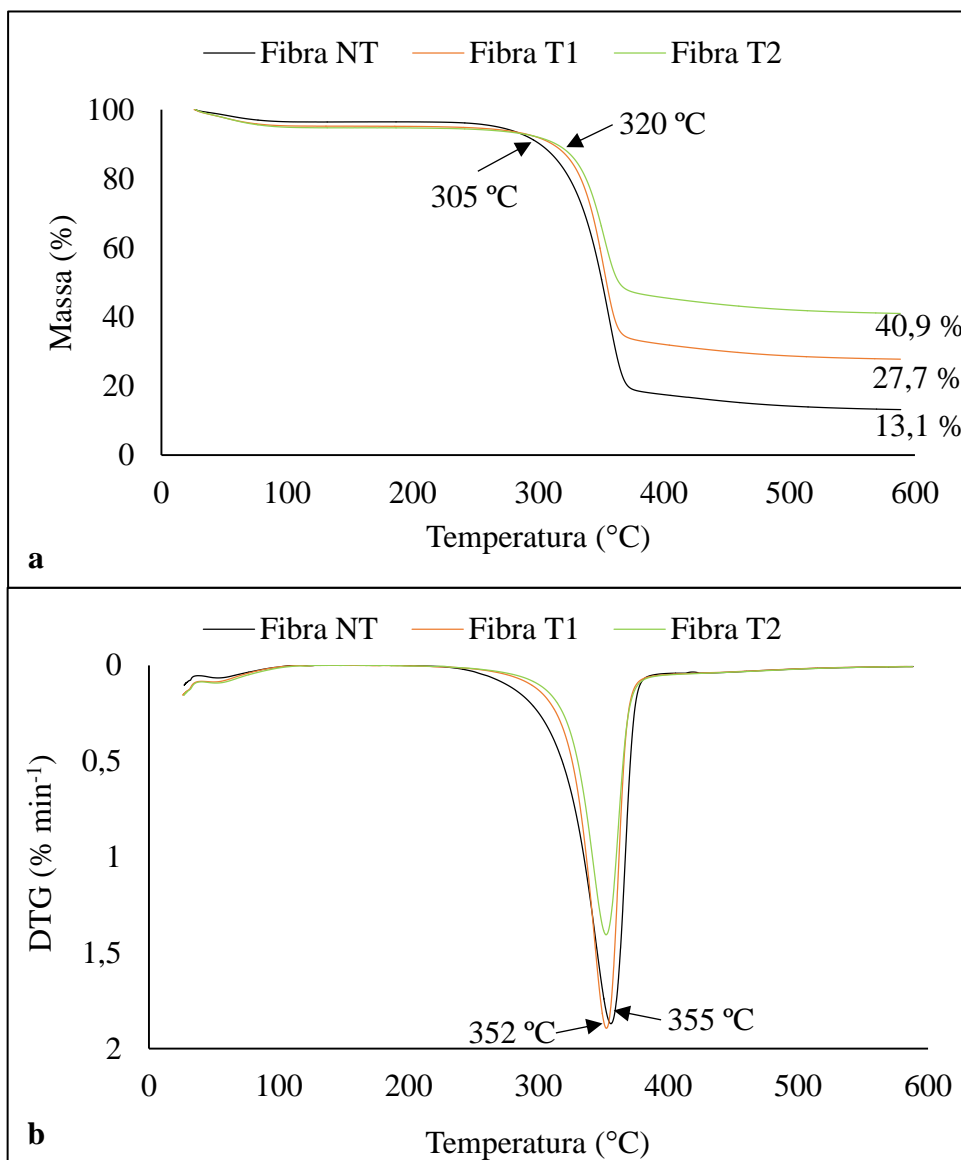


Figura 11. a) Curvas TGA ; b) curvas DTG para as fibras não tratadas, tratamento 1 (Fibra T1) e tratamento 2 (Fibra T2).

Com base na curva TGA (Figura 11a) com relação à quantidade de resíduo a 600 °C observa-se que a fibra T2 apresentou o maior resíduo (~40,9 %) quando comparada com as outras fibras, NT (~13,1 %) e T1 (~27,7 %). Segundo Yang et al. (2007), quando a temperatura

ultrapassa os 400 °C praticamente toda a celulose é degradada, apresentando pouca massa residual. Observou-se que a modificação das fibras de polpa celulose acarretou em aumento da massa residual, o que pode estar diretamente relacionado com a quantidade de partículas inorgânicas de sílica presentes nas fibras tratadas (RAABE et al., 2014), estando relacionado com o rendimento do processo de modificação das fibras de polpa celulose, visto que, a fibra T1 apresentou um incremento em massa de ~20 % e a fibra T2 incremento de ~40 %, indicando que a massa residual é basicamente composta pelas nanopartículas de sílica e que a fibra T2 teve maior agregação de nanopartículas de sílica à sua superfície.

Na Tabela 3 são apresentados os valores percentuais de perda de massa para as temperaturas de 100, 200, 300, 400 e 500 °C e a temperatura na qual a taxa de velocidade de variação é máxima (T_{pico}). Observa-se que as fibras apresentaram valores similares com T_{pico} variando de 352 °C a 355 °C. De acordo com Yang et al. (2007), entende-se que a perda de massa na faixa até ~100 °C está relacionada com a perda de umidade das amostras, na faixa 200 - 315 °C tem-se a degradação da hemicelulose, já a degradação térmica da celulose acontece em uma faixa mais alta de temperatura (315 – 400 °C) com pico de degradação ~355 °C, enquanto a lignina é o componente que apresenta maior dificuldade de degradação, a perda de massa ocorre em um amplo intervalo de temperatura (160 – 900 °C).

Tabela 3. Perda de massa (em %) em função da temperatura e T_{pico} (°C).

Fibra	Perda de Massa (%) / temperatura (°C)					T_{pico} (°C)
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	
NT	3,5	3,5	9,8	82,5	85,8	355
T1	4,7	4,8	8,1	68,0	71,3	352
T2	5,1	5,3	8,0	54,4	57,9	353

Obs: NT: fibra não tratada; T1: fibra tratamento 1; T2: fibra tratamento 2.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede as temperaturas e o fluxo de calor relacionado com as transições dos materiais em função do tempo e da temperatura, fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre as alterações físicas e químicas envolvendo eventos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). A Figura 12 apresenta as curvas de DSC encontradas para as fibras.

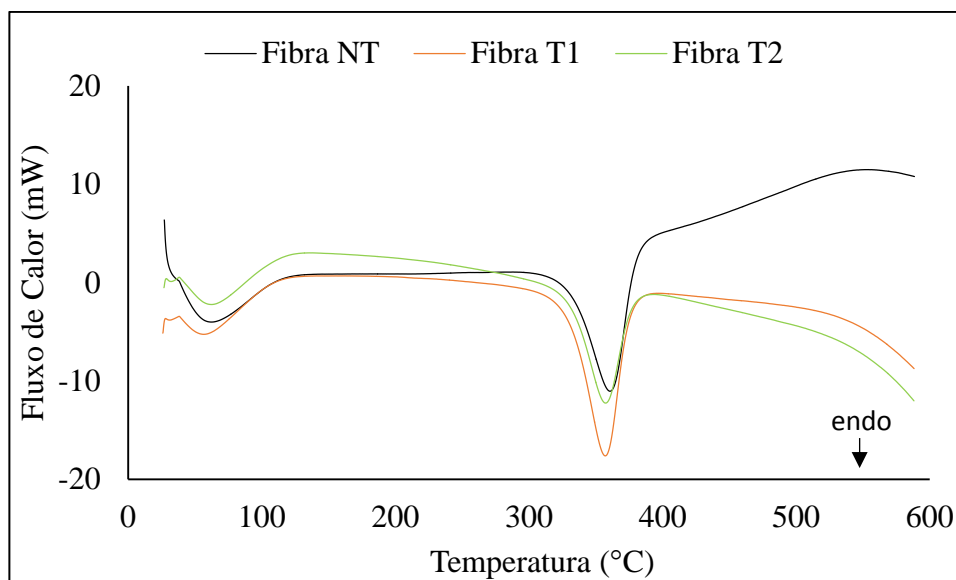


Figura 12. Curvas de DSC para as fibras não tratadas (NT), tratamento 1 (T1) e tratamento 2 (T2).

Todos os tratamentos apresentaram pico endotérmico em torno dos 355 °C, que está de acordo com a temperatura de pico de degradação da polpa celulose encontrado nas curvas termogravimétricas. De acordo com Yang et al. (2007), o pico endotérmico até aproximadamente 100 °C pode ser atribuído a perda de umidade da amostra quando aquecida e a partir dos 200 °C, o perfil de DSC para a polpa celulose demonstra um grande pico endotérmico em torno de 355 °C.

4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 13 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura das fibras NT, T1 e T2. Nas Figuras 13.b e 13.c, que indicam as fibras T1 e T2, respectivamente, foi possível visualizar as nanopartículas de sílica distribuídas na superfície das fibras de polpa celulose. Na superfície da fibra T1 observa-se partículas de sílica individualizadas. Já na superfície da fibra T2 verifica-se um recobrimento mais espesso sendo difícil a visualização de partículas isoladas.

O comportamento apresentado foi similar ao observado por Raabe et al. (2014), em que as amostras contendo menor concentração de TEOS ($1,9\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) com tempo de reação de 2 e 12 horas apresentaram boa dispersão e partículas individualizadas na superfície das fibras e para a amostra com maior concentração de TEOS ($8,4\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e tempo de reação de 18 horas verificaram que as fibras apresentaram uma camada de revestimento mais uniforme, com quase nenhum espaço vazio entre as nanopartículas de sílica, indicando que concentração do precursor

TEOS e o tempo de reação influenciaram a distribuição e o tamanho das partículas de sílicas depositadas sobre a superfície das fibras.

Pinto et al. (2008), ao realizar a modificação de fibras de celulose a partir do método sol-gel utilizando o TEOS como precursor também observaram a formação de uma película densa de sílica sobre as fibras de celulose.

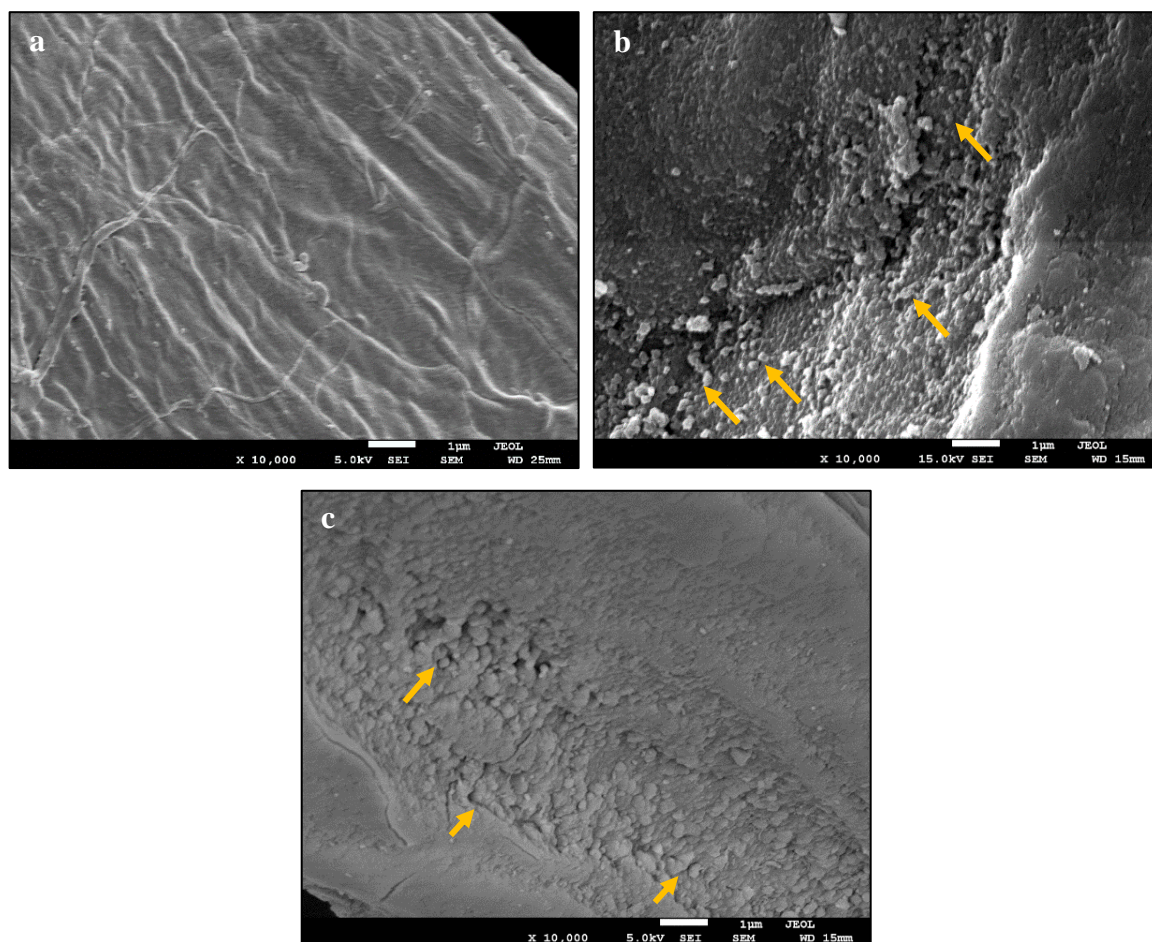


Figura 13. Micrografias das fibras de polpa celulose: a) fibra não tratada (NT); b) fibra tratamento 1 (T1); c) fibra tratamento 2 (T2). As setas indicam a presença das nanopartículas de sílica na superfície das fibras de polpa celulose.

4.1.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)

As fibras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 14). Conforme apresentado por Raabe et al. (2014) os picos apresentados pelas fibras tratadas são similares entre si, diferenciando basicamente na amplitude dos picos.

A presença da banda de vibração assimétrica das ligações Si-O-Si (1097 cm^{-1}) dificultam a observação nítida característica do estiramento C-O da celulose, o pico 1636 cm^{-1} está associado a água, e o pico em torno de 3430 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo de estiramento

do grupo OH, o que implica a presença de água adsorvida (JIA et al., 2011). A banda de 3400 – 3200 cm^{-1} é atribuída a ligações O-H (PAVIA et al., 2012).

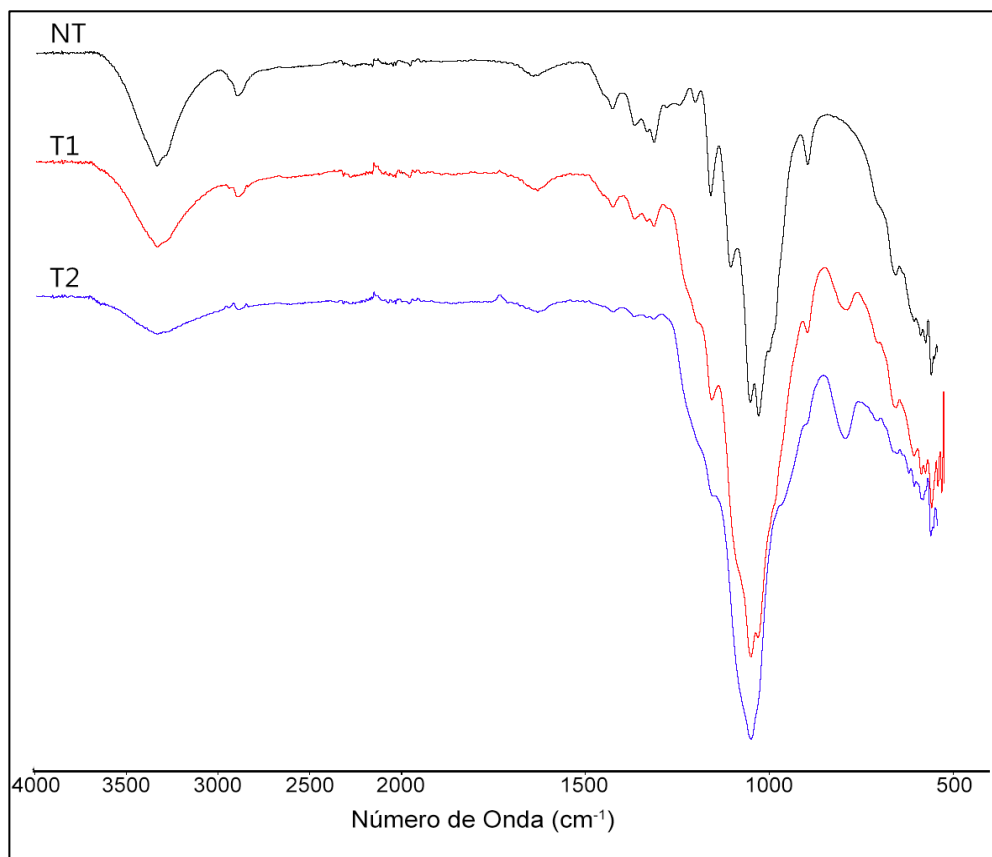


Figura 14. Espectro de infravermelho para as fibras NT, T1 e T2.

4.2. Caracterização dos Compósitos

4.2.1. Densidade

A Figura 15 apresenta os valores médios das densidades dos compósitos preparados. Observa-se que a adição de fibras na matriz de ABS provocou alteração na densidade do material. Adicionalmente, em todos os compósitos a adição de fibras acarretou em aumento da densidade quando comparadas com o ABS puro. Para o compósito ABS/ $F_{T2,20\%}$ foi observado o maior valor médio de densidade, o aumento da densidade desse material está relacionado com o maior incremento de massa ocasionada pela agregação de nanopartículas de sílica na superfície das fibras polpa celulose durante o processo de modificação para este tratamento (T2).

Neher et al. (2014a), em seu estudo com compósitos de ABS reforçado com fibras de palmeira, observaram que a adição de 5% de fibras ocasionou a diminuição da densidade em relação ao ABS puro e a adição de teores maiores, 10% e 20%, contribuíram para o aumento da densidade.

Com base no teste de Dunnett (Figura 15) nota-se que houve diferença significativa nos valores médios de densidade entre os compósitos e o ABS, ou seja, todas as médias diferem da média do ABS estatisticamente. Devido a diferença estatística foi realizada análise fatorial para avaliar o efeito dos fatores tipo de fibra (NT, T1 e T2) e teor de fibra (10% e 20%) conforme demonstrado pela Figura 16.

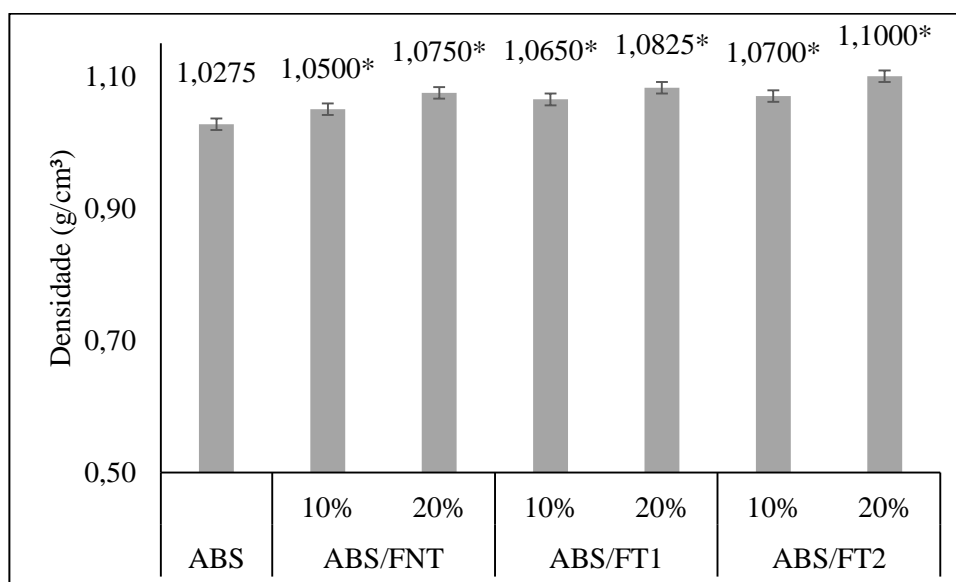


Figura 15. Valores médios de densidade (g/cm³) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.

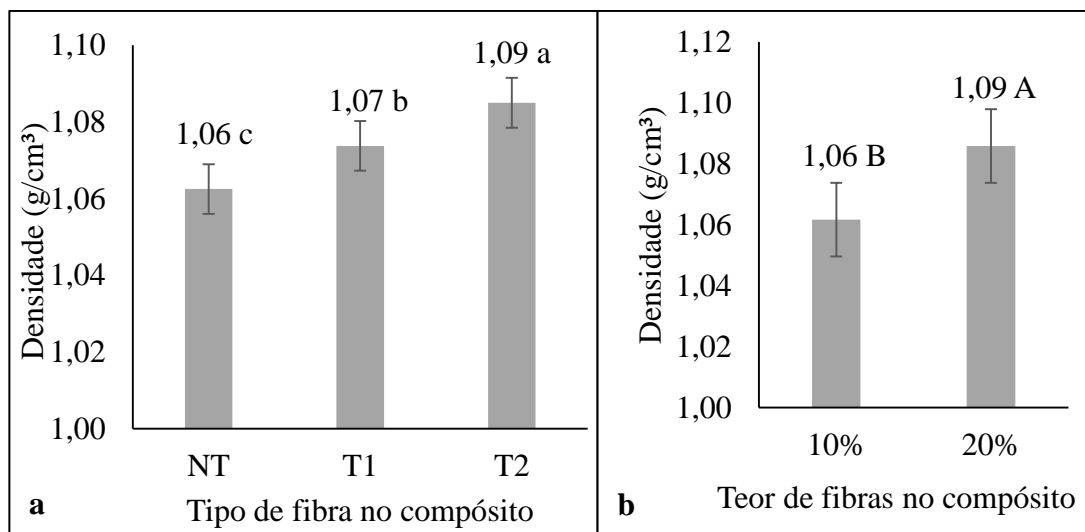


Figura 16. a) Valores médios de densidade (g/cm³) agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2). Letras diferentes (a, b, c) indicam que os tratamentos apresentam diferença estatisticamente significativa; b) Valores médios de densidade (g/cm³) agrupados pelo fator teor de fibras (10% e 20%), letras diferentes (A, B) indicam diferença estatisticamente significativa.

Conforme Figura 16, o fator tipo de fibra apresentou diferença estatisticamente significativa indicando que adição das fibras modificadas (T1 e T2) na matriz de ABS de modo geral contribuíram para o aumento da densidade quando comparado com as fibras não tratadas (NT). O fator teor de fibras na matriz (10% e 20%) também apresentaram diferença significativa, demonstrando que o aumento do teor de fibras na matriz proporciona aumento na densidade do material compósito. Pela análise fatorial também foi verificada a existência de interação entre os fatores, apresentada na Figura 17.

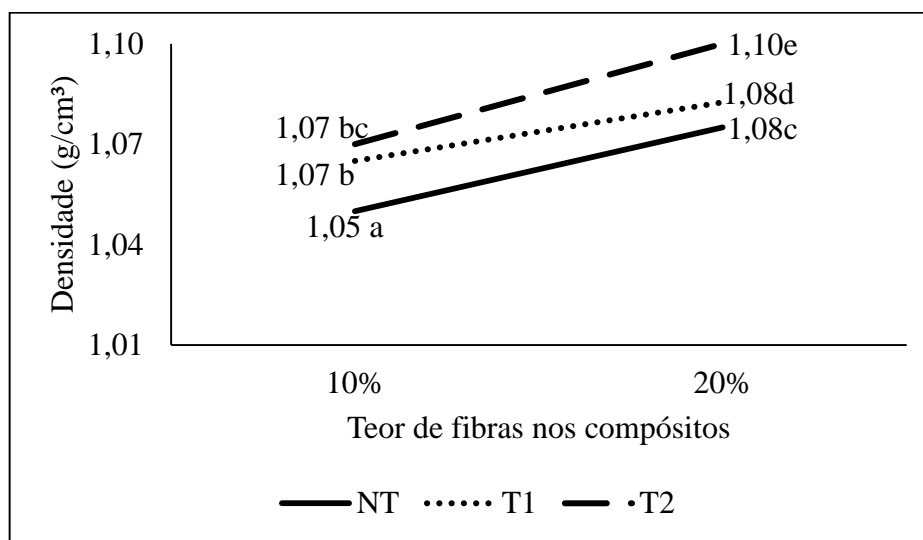


Figura 17. Interação entre os fatores tipo de fibra e teor de fibras para a densidade (g/cm³). Letras minúsculas (a, b, c, d, e) diferentes indicam que o teor de fibras no compósito apresentou diferença estatística significativa.

Com base na Figura 17 pode-se observar que o aumento da proporção de fibras na matriz, de 10% para 20%, provocou acréscimo na densidade. Os compósitos confeccionados com as fibras NT e a T2 apresentaram comportamento paralelo entre si, já a fibra T1 apresentou aumento da densidade de forma menos acentuada. A modificação das fibras impactou mais a densidade do que a proporção de fibra na matriz, visto que os compósitos confeccionados com as fibras NT apresentaram densidade inferior às demais fibras.

4.2.2. Absorção de água

Na Figura 18 são apresentados os valores médios do percentual de absorção de água para o ABS e para os compósitos no período total de 504 h.

Observa-se que todas os tratamentos apresentaram tendência de aumento de absorção de água com o aumento do tempo de imersão, mas de modo geral o aumento da taxa de absorção

de água foi baixo. O ABS apresenta baixa absorção de água com máximo em torno de 0,4% de absorção no período de 504h, todos os compósitos apresentaram valores superiores ao ABS, com destaque para o compósito ABS/F_{NT}.20% que apresentou maior absorção de água (~1,09%). O compósito que apresentou menor absorção de água foi o ABS/F_T2.10% (~0,748%).

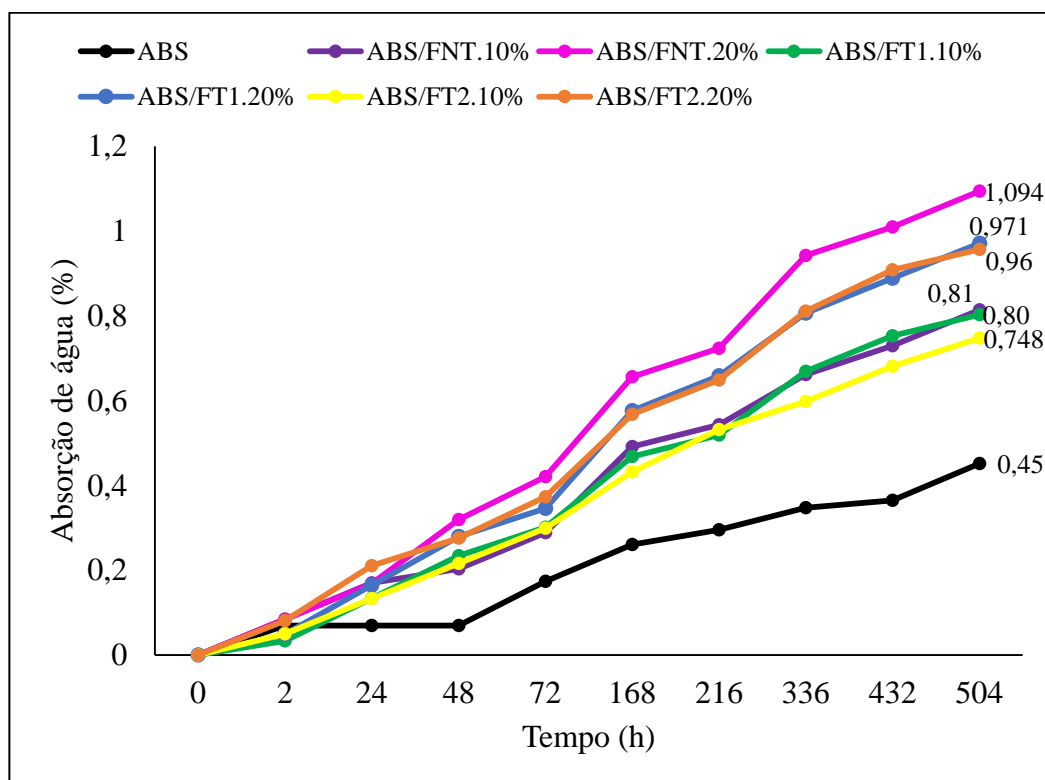


Figura 18. Absorção de água (%) para o ABS e compósitos.

A deposição de partículas de SiO₂ na superfície das fibras de polpa celulose contribuiu para a diminuição do caráter hidrofílico das fibras e o aumento do teor de TEOS no processo de modificação das fibras contribuiu ainda mais com a diminuição da absorção de umidade das fibras, devido à redução dos grupos hidroxilas livres disponíveis na superfície das fibras (RAABE et al., 2014).

O teor de fibras influenciou diretamente na absorção de água, uma vez que todos os compósitos com 20% de fibras apresentaram absorção de água superiores aos compósitos com 10% de fibras, ou seja, quanto maior o teor de fibras maior é a absorção de água. Com relação ao teor de fibras de 20% nota-se que os compósitos confeccionados com as fibras T1 e T2 apresentaram comportamento similar, com máximo de absorção de água de ~0,96%. Para o teor de 10% de fibras observa-se que os compósitos com as fibras NT e T1 apresentaram comportamento similares, com máxima absorção de água de ~0,80%.

Neher et al. (2014a), em seu trabalho com fibra de palmeira como reforço em ABS, observaram que o aumento do teor de fibra no compósito acarretou em aumento da absorção de água, principalmente em consequência da maior quantidade de grupos hidroxila disponíveis, também observaram que nas primeiras 72 horas a absorção apresentou rápido aumento e as demais 504 horas demonstraram aumento gradual de absorção de água.

4.2.3. Análise termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Com base nas curvas da análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) (Figura 19), observa-se que, com exceção ao terpolímero ABS, todos os compósitos apresentaram dois estágios de degradação.

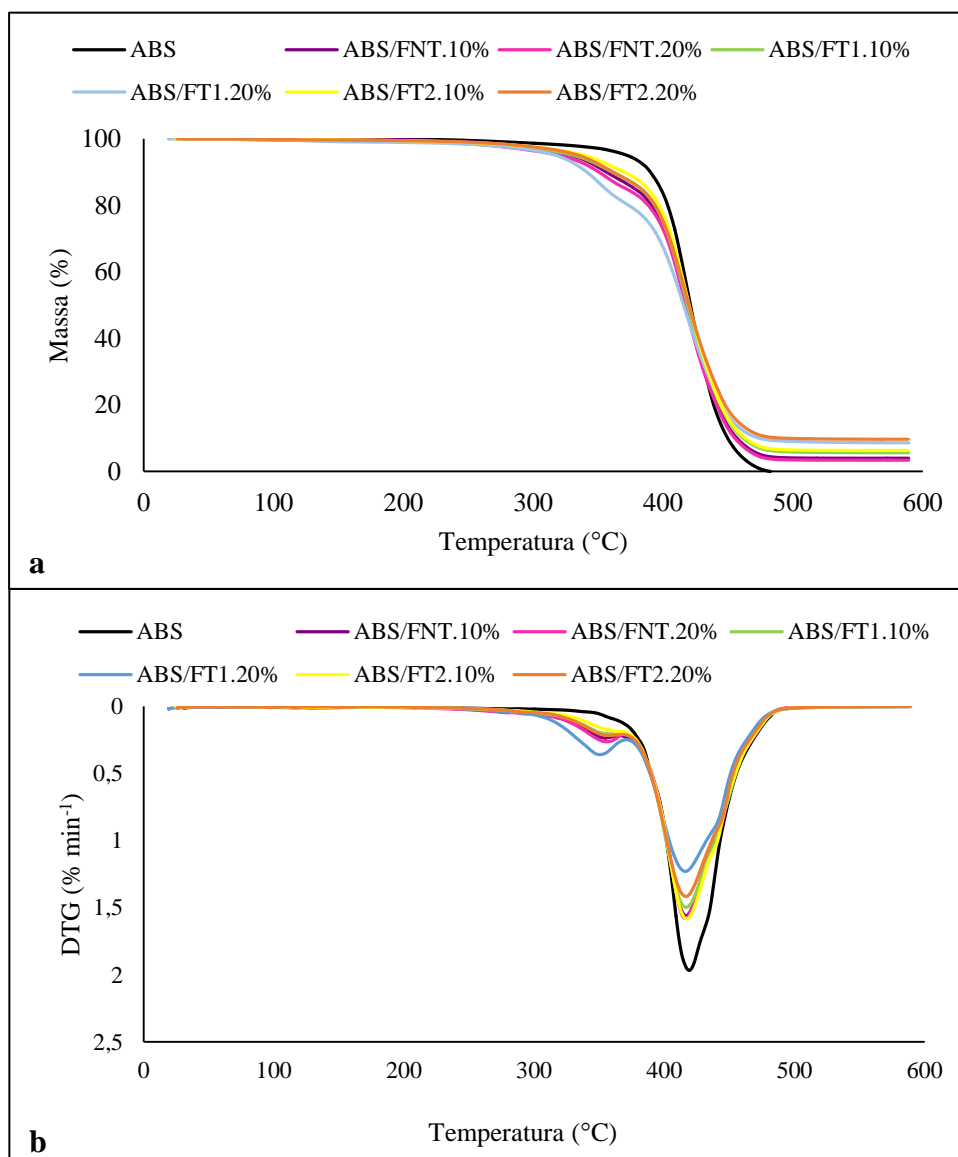


Figura 19. a) curvas termograviméticas (TGA); b) curvas de derivada termogravimétrica (DTG) para o ABS e compósitos.

O primeiro estágio corresponde a degradação das fibras de polpa celulose presentes nos compósitos, com um intervalo de temperatura de degradação entre 305 - 365 °C com $T_{pico} \sim 355$ °C, e o segundo estágio está relacionado com a degradação do polímero ABS entre 365 - 475 °C com $T_{pico} \sim 418$ C.

O ABS apresentou T_{onset} em torno de 365 °C e sua temperatura de pico de degradação foi em torno de 420 °C. A T_{onset} dos compósitos ficou mais baixa do que o ABS para todos os casos testados em decorrência da presença de fibras nos compósitos, para o ABS/ $F_{NT.10\%}$ a T_{onset} em 308 °C, para ABS/ $F_{NT.20\%}$ a T_{onset} em 305 °C, para ABS/ $F_{T1.10\%}$ a T_{onset} em 311 °C, para ABS/ $F_{T1.20\%}$ a T_{onset} em 305 °C, para ABS/ $F_{T2.10\%}$ a T_{onset} em 312 °C e para ABS/ $F_{T2.20\%}$ a T_{onset} em 310 °C. Como visto anteriormente na análise de degradação térmica das fibras observou-se que as fibras de polpa celulose não modificadas começam a sofrer degradação térmica em torno de 305 °C, já as fibras T1 e a T2 apresentaram T_{onset} em 318 e 320 °C, respectivamente. Já as temperaturas de pico de degradação térmica foram levemente inferiores ao ABS, entre 415 – 417 °C.

Logo, entre os compósitos o que apresentou maior estabilidade térmica foi o ABS/ $F_{T2.10\%}$ (312 °C), esse mesmo compósito foi o que apresentou menor percentual de perda de massa (Tabela 4) para as temperaturas de 300 a 400 °C.

Com base na Tabela 4 observa-se que a amostra do polímero ABS sofreu total degradação a 500 °C, os compósitos que apresentaram maior quantidade de resíduos à 600 °C foram o ABS/ $F_{T1.20\%}$ (~9 %) e o ABS/ $F_{T2.20\%}$ (~10 %), logo percebe-se que os compósitos com maior quantidade de resíduo foram aqueles confeccionados com as fibras tratadas e com a proporção de 20% de fibra na matriz, por ter maior quantidade de fibras modificadas em consequência há maior quantidade de nanopartículas de sílica nesses compósitos, acarretando em aumento da massa residual.

Tabela 4. Perda de massa percentual em função da temperatura para o ABS e para os compósitos.

Tratamento	Perda de Massa (%) / temperatura					T _{pico} (°C)
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	
ABS	0,04	0,09	1,38	17,00	100,00	420
ABS/F _{NT} .10%	0,07	0,34	2,80	26,67	95,93	415
ABS/F _{NT} .20%	0,40	0,86	3,65	27,85	96,53	415
ABS/F _{T1} .10%	0,13	0,69	2,87	25,58	94,15	416
ABS/F _{T1} .20%	0,38	1,14	3,55	33,08	90,99	415
ABS/F _{T2} .10%	0,06	0,61	2,49	22,85	93,54	417
ABS/F _{T2} .20%	0,24	0,60	2,51	25,29	90,09	417

A Figura 20 apresenta as curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) para o ABS e para os compósitos.

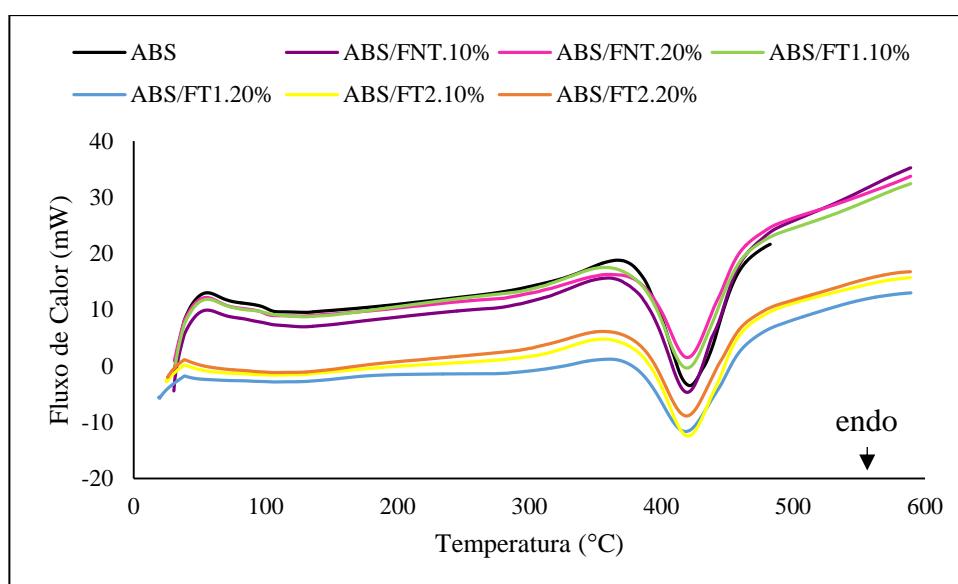


Figura 20. Curvas DSC para o ABS e para os compósitos.

Observa-se que todos os tratamentos apresentaram comportamentos similares, com a presença de evento endotérmico com T_{onset} em torno dos 375 °C e T_{pico} de aproximadamente 420 °C, que corresponde à T_{pico} do polímero ABS obtido pela curva termogravimétrica.

4.2.4. Temperatura de deflexão térmica (HDT) e temperatura de amolecimento VICAT

Os ensaios de ponto de amolecimento e de distorção de calor servem para fornecer uma margem de temperatura de segurança no uso de objetos plásticos, desde que as interpretações sejam feitas com cautela, visto que na prática o material é submetido a cargas contínuas que levam os polímeros a sofrerem uma acelerada deformação (MILES; BRISTON, 1975).

A adição de fibras no polímero ABS acarretou em aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT) para todos os compósitos testados em comparação com a HDT do ABS puro (Figura 21), sendo que o compósito que apresentou o maior valor de temperatura de deflexão térmica foi o ABS/F_{T2,20%} (78,13 °C), aproximadamente 10 °C superior ao ABS (68,89 °C). Com relação ao teor de fibras na matriz observa-se que para cada tratamento os compósitos constituídos por 20% de fibras apresentaram HDT mais elevada do que para os compósitos com 10% de fibras.

De acordo com a Figura 21 nota-se que os valores médios para temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos foram superiores ao ABS e apresentaram diferença significativa pelo teste de Dunnett ao nível de 5% de significância quando comparado com as médias do ABS, demonstrando que a HDT dos compósitos difere do ABS. Devido a diferença significativa foi necessária a realização de análise fatorial com a finalidade de averiguar o efeito dos parâmetros tipo de fibra (NT, T1 e T2) e teor de fibra (10% e 20%), conforme apresentado pela Figura 22.

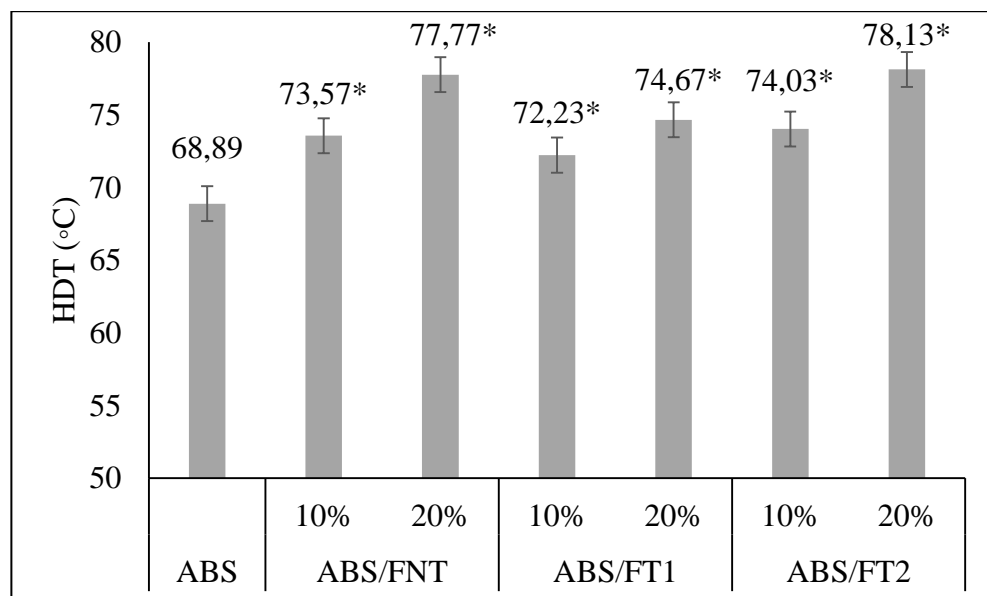


Figura 21. Valores médios de temperatura de deflexão térmica - HDT (°C) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.

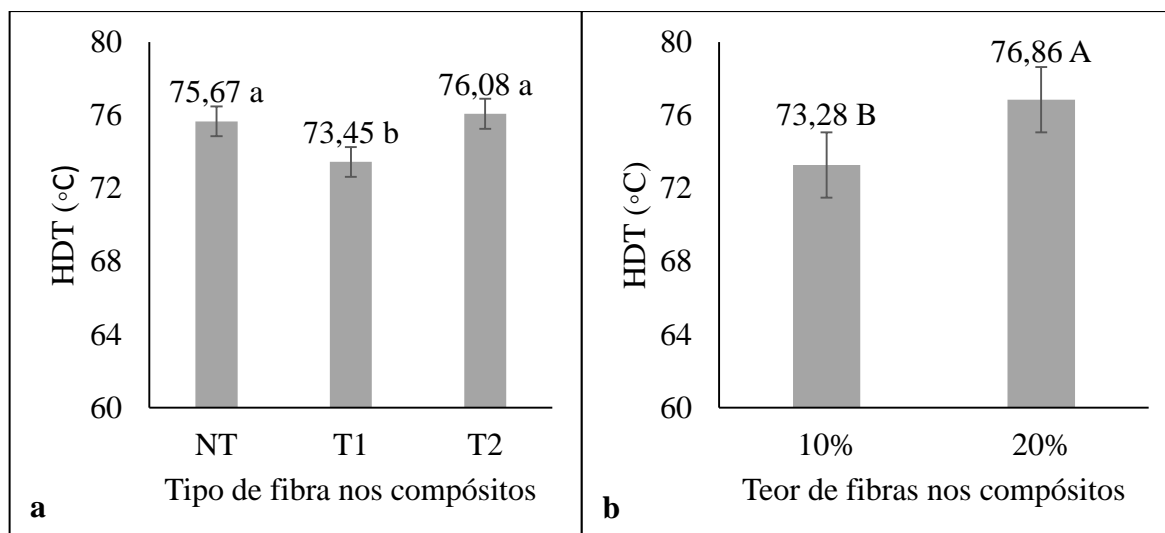


Figura 22. a) Valores médios de temperatura de deflexão térmica – HDT (°C) agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2). Letras diferentes (a, b, c) indicam que os tratamentos apresentam diferença estatisticamente significativa; b) Valores médios de temperatura de deflexão térmica – HDT (°C) agrupados por teor de fibras na matriz (10% e 20%), letras diferentes (A, B) indicam diferença estatisticamente significativa.

Com base na Figura 22, as fibras NT e T2 não apresentaram diferença significativa entre si, mas diferem da fibra T1 a qual apresentou HDT mais baixo que as demais fibras. Com relação ao teor de fibras na matriz, o aumento da proporção de 10% para 20% de fibras, de modo geral, ocasionou aumento da HDT dos compósitos.

Todos os compósitos apresentaram aumento de temperatura de amolecimento VICAT quando comparados com o ABS (Figura 23). E o compósito que apresentou o maior valor foi o ABS/F_{NT.20%} (96,20 °C) seguido pelo compósito ABS/F_{T2.20%} (95,43 °C). Assim como para HDT observa-se que teor de fibras na matriz influenciou a temperatura de amolecimento VICAT, para cada tratamento os compósitos constituídos por 20% de fibras apresentaram VICAT mais elevada do que para os compósitos com 10% de fibras. Pelo teste de Dunnet (Figura 23), foi verificado que a média da temperatura de amolecimento VICAT do ABS diferiu dos valores médios dos compósitos, exceto para o compósito ABS/F_{T1.10%} (92,37 °C) sendo necessária a realização de análise fatorial para avaliar a influência dos fatores tipo de fibra (NT, T1 e T2) e proporção de fibra (10% e 20%) (Figura 24).

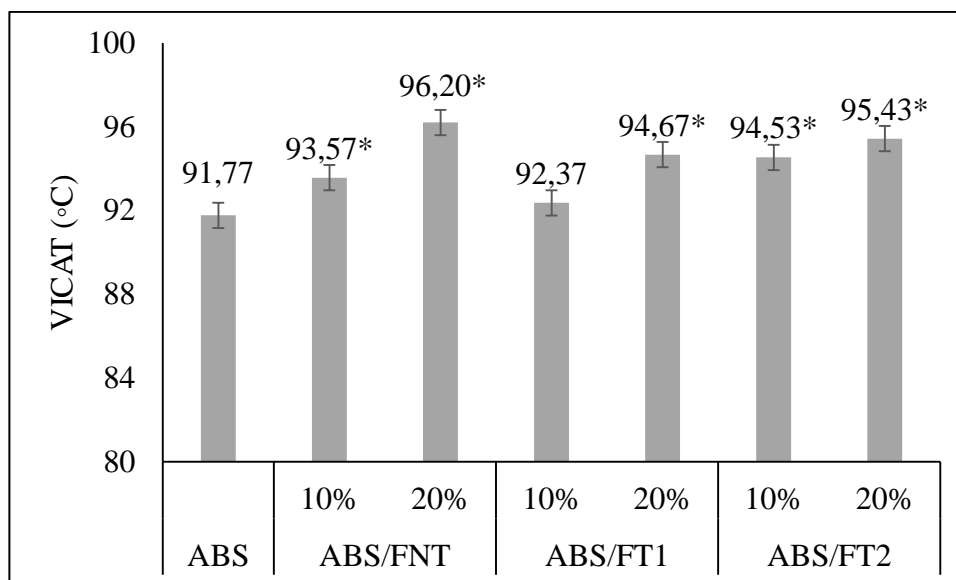


Figura 23. Valores médios temperatura de amolecimento VICAT (°C) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.

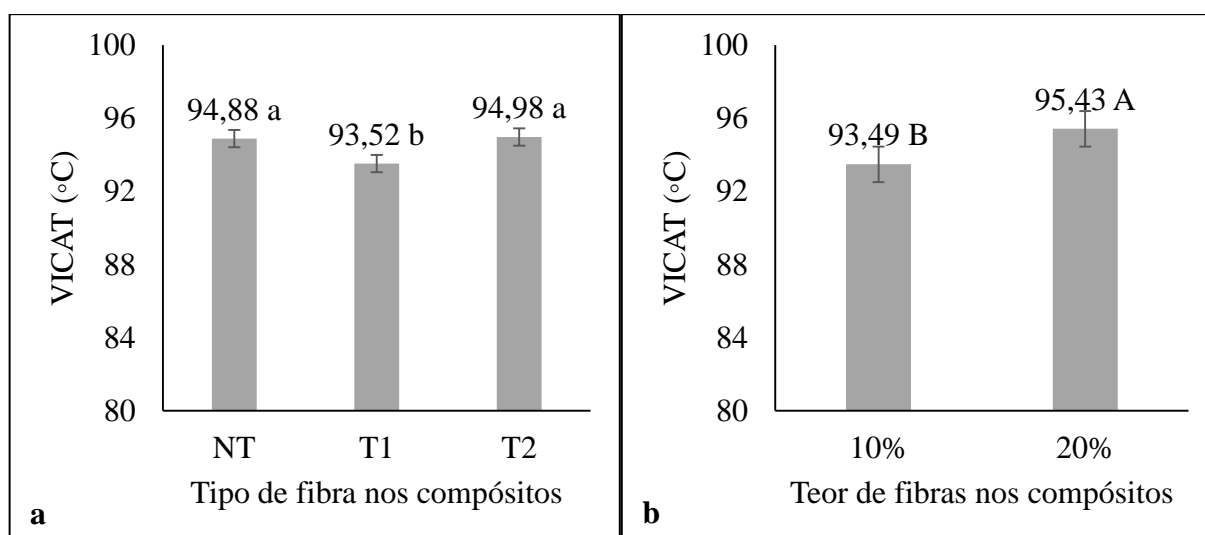


Figura 24. a) Valores médios de temperatura de amolecimento VICAT (°C) agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2). Letras diferentes (a, b, c) indicam que os tratamentos apresentam diferença estatisticamente significativa; b) Valores médios de temperatura de amolecimento VICAT (°C) agrupados por teor de fibras na matriz (10% e 20%), letras diferentes (A, B) indicam diferença estatisticamente significativa.

Com relação ao tipo de fibra aplicada no compósito a adição da fibra NT e T2 não apresentaram diferença significativa entre si, a fibra T1 difere estatisticamente e apresentou temperatura de amolecimento VICAT inferior as demais fibras. Avaliando-se os teores de fibras observou-se que o aumento do teor de fibras proporcionou aumento da temperatura de amolecimento VICAT. Pela análise fatorial foi constatado que houve interação entre os fatores tipo e proporção conforme demonstrado pela Figura 25.

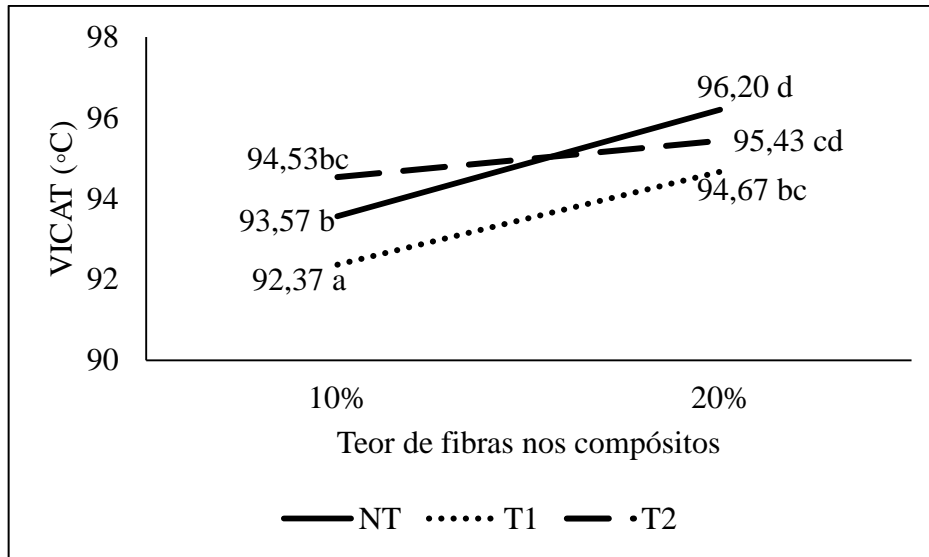


Figura 25. Interação entre os fatores tipo de fibra e teor de fibras para a temperatura de amolecimento VICAT (°C). Letras minúsculas (a, b, c, d) diferentes indicam que o teor de fibras no compósito apresentou diferença estatística significativa.

Com base na Figura 25 observa-se que os compósitos confeccionados com a fibra NT e com a T1 apresentaram comportamento paralelo entre si, com o aumento do teor de fibras nos compósitos houve acréscimo da temperatura de amolecimento VICAT, já para os compósitos com a fibra T2 o aumento não foi muito acentuado. O fator mais impactante para a temperatura de amolecimento VICAT foi o aumento no teor de fibras na matriz de 10% para 20%.

4.2.5. Resistência à Tração e Módulo de Elasticidade em Tração

Na Figura 26 são apresentados os valores médios de resistência à tração para ABS e para os compósitos. Com base no teste de Dunnett, que comparou se houve diferença estatisticamente significativa entre os valores médios dos compósitos quando comparados com os do ABS, com exceção do compósito ABS/F_{NT}.10% (36,20 MPa) os demais compósitos apresentaram diferença significativa a 5% de significância.

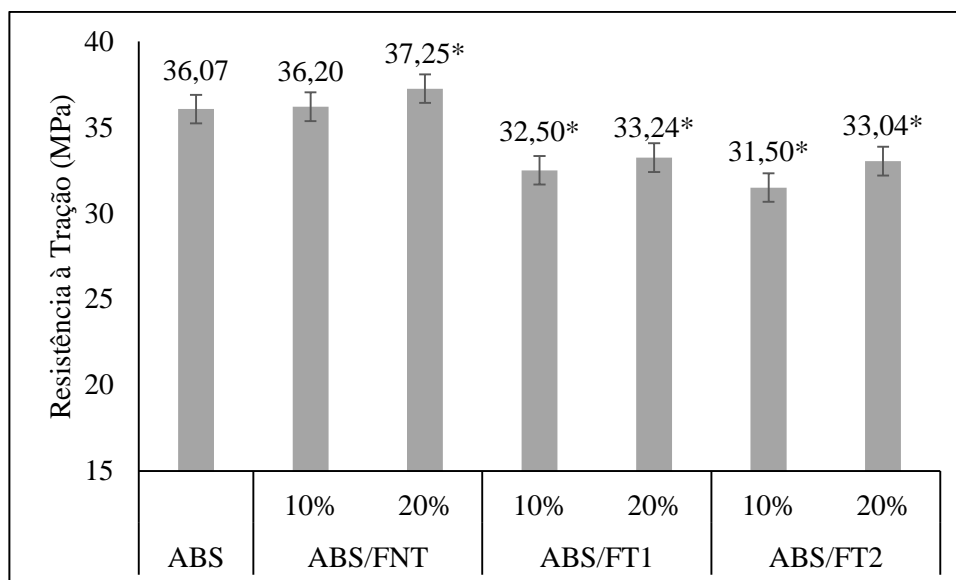


Figura 26. Valores médios de resistência à tração (MPa) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.

Observa-se que o compósito ABS/F_{NT,20%} (37,25 MPa) foi o compósito que apresentou maior resistência à tração quando comparado ao ABS, os demais compósitos apresentaram valores inferiores, ou seja, a adição de fibras em geral acarretou em diminuição da resistência à tração, lembrando que o compósito ABS/F_{NT,10%} (36,20 MPa) não diferiu estatisticamente da média do ABS (36,07 MPa). Frequentemente é observado que o aumento no teor de fibras proporciona incremento nas propriedades de tração (NAVEENKUMAR et al., 2015). Compósitos com baixo teor de fibras sofrem pouca influência da fibra, no caso as fibras podem atuar como ponto de fragilidade, reduzindo a resistência mecânica do compósito. No entanto, acima de uma fração crítica o aumento do teor de fibras na matriz aumenta a resistência dos compósitos (MARINELLI et al., 2008).

Neher et al. (2014a), em seu estudo sobre as propriedades físicas e mecânicas de fibras de palmeira como reforço em matriz de ABS, avaliaram três teores de fibras na matriz (5%, 10% e 20%), em geral, observaram que a adição de fibras acarretou em diminuição da resistência à tração quando comparado com o ABS puro. Threepopnatkul et al. (2012), em estudo sobre tratamento na superfície de fibras da folha de abacaxi e sua performance em compósitos com ABS, avaliaram diferentes tratamentos nas fibras e confeccionaram compósitos com teor de fibras de 10%, observaram que a adição de fibras no ABS, de modo geral, diminuiu a propriedade de resistência à tração quando comparado com o ABS puro.

Visto que houve diferença estatisticamente significativa entre os compósitos, foi preciso avaliar a influência de cada fator, tipo de fibra (NT, T1 e T2) e proporção (10% e 20%)

nas propriedades dos compósitos. Para isso foi realizada análise de variância fatorial, a qual indicou diferença estatisticamente significativa para o fator tipo de fibra (NT, T1 e T2) e para o fator teor de fibras (10% e 20%), como demonstrado pela Figura 27.

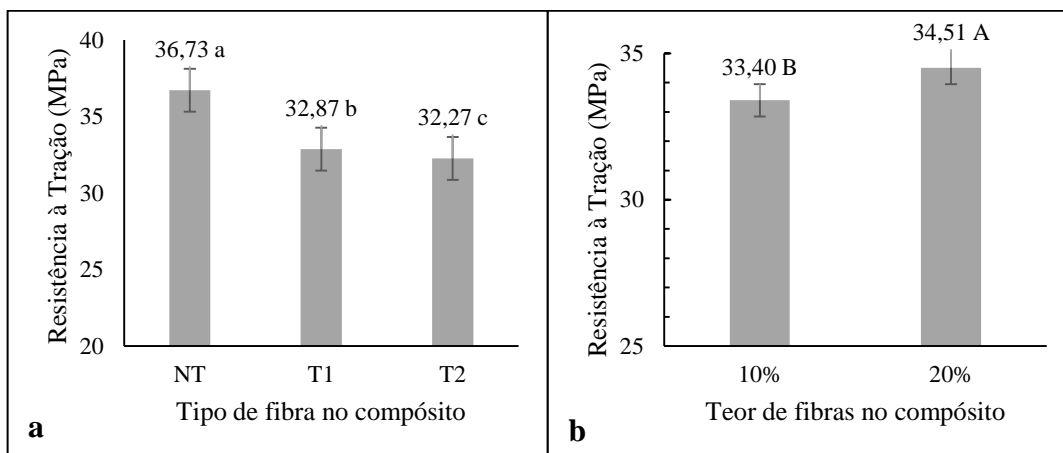


Figura 27. a) Valores médios de resistência à tração agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2). Letras diferentes (a, b, c) indicam que os tratamentos apresentam diferença estatisticamente significativa; b) Valores médios de resistência à tração, agrupados por teor de fibras na matriz (10% e 20%). Letras diferentes (A, B) indicam diferença estatisticamente significativa.

O agrupamento do fator tipo de fibra demonstra que o tratamento aplicado na fibra acarretou em diminuição da resistência à tração. Quando agrupado apenas o teor de fibra na matriz, percebe-se que o aumento no teor de fibras de 10% para 20% proporcionou uma tendência do aumento da resistência, indicando uma melhor distribuição de tensões no compósito com o aumento do teor de fibras.

A análise fatorial também indicou que houve interação entre os fatores tipo e proporção para a propriedade de resistência à tração, como demonstrado pela Figura 28.

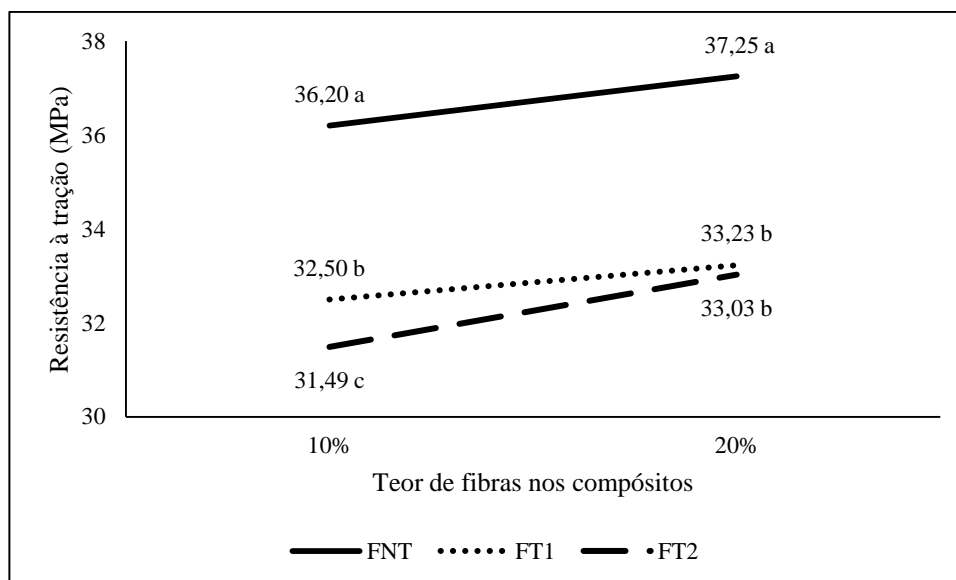


Figura 28. Interação entre os fatores tipo de fibra e teor de fibras para a propriedade de resistência à tração. Letras minúsculas (a, b, c) diferentes indicam que o teor de fibras no compósito apresentou diferença estatística significativa, a diferença foi avaliada dentro de cada grupo teor de fibras (10% e 20%).

Com base na Figura 28 pode-se observar que o aumento da proporção de fibras na matriz, de 10% para 20%, provocou acréscimo na resistência à tração. A fibra NT e a T1 apresentaram comportamento paralelo entre elas, já a fibra T2 apresentou maior aumento percentual da resistência com o aumento do teor de fibras. O tratamento da fibra impactou mais na resistência à tração do que a proporção de fibra na matriz, visto que os compósitos confeccionados com as fibras T1 e T2 apresentaram resistência inferior à fibra NT.

O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, no qual a deformação do material é totalmente reversível e proporcional à tensão, é denominado também de módulo de Young (MANO, 1991). A Figura 29 apresenta os módulos de elasticidade encontrados para o ABS e para os compósitos no ensaio de tração. Com base na Figura 29 constata-se que a adição de fibras no ABS acarretou em acréscimo dos valores médios de módulo de elasticidade, todos os compósitos apresentaram valores médios superiores ao ABS. Threepopnatkul et al. (2012), observaram comportamento similar, para todos os tratamentos testados, a adição de fibras no ABS provocou aumento no módulo de elasticidade quando comparado com o ABS puro. Com relação ao teor de fibras observa-se que o aumento no teor de fibras de 10% para 20% proporcionou aumento do módulo de elasticidade em tração.

O teste de Dunnet (Figura 29) indicou que as médias de todos os compósitos foram superiores à média do ABS e apresentaram diferença estatística significativa ao nível de 5% de

significância quando comparados com a média do módulo de elasticidade do ABS (1184,78 MPa). O compósito ABS/F_{T2.20%} (1559,42 MPa) foi o compósito que apresentou maior módulo de elasticidade.

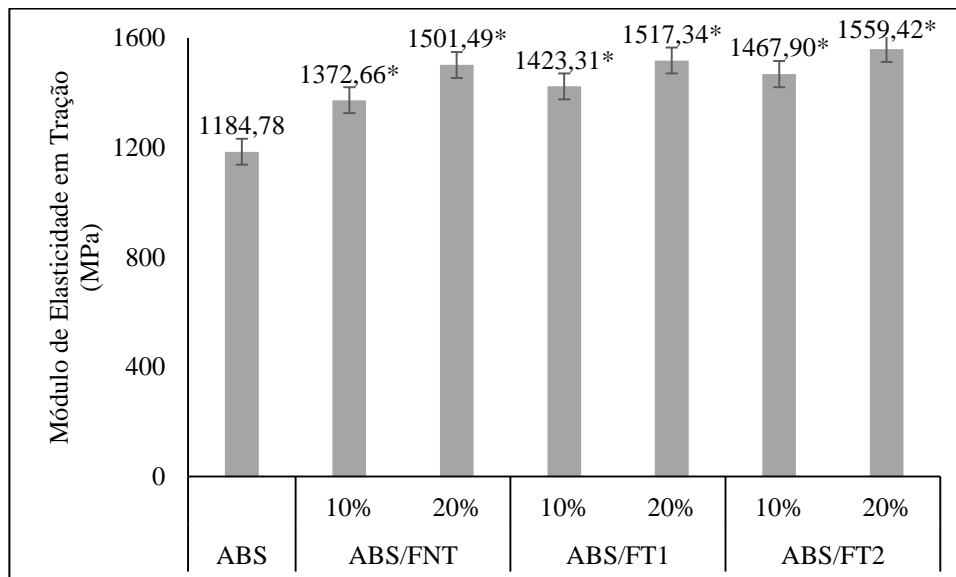


Figura 29. Valores médios de módulo de elasticidade à tração (MPa) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.

A análise de variância fatorial indicou diferença estatisticamente significativa para o fator tipo de fibra (NT, T1 e T2) e para o fator teor de fibras (10% e 20%), como demonstrado pela Figura 30. Observa-se que o tipo de tratamento aplicado na fibra provocou acréscimo do módulo de elasticidade em tração, indicando que o tratamento aplicado contribuiu significativamente para melhoria da rigidez do material. O aumento do teor de fibras na matriz resultou em incremento do módulo de elasticidade do material.

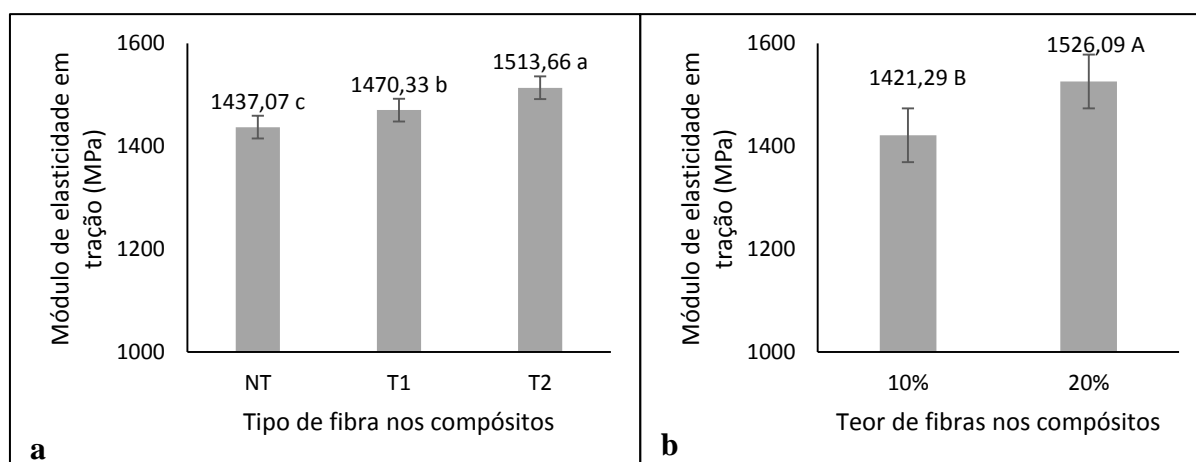


Figura 30. a) Valores médios de módulo de elasticidade em tração agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2). Letras diferentes (a, b, c) indicam que os tratamentos apresentam diferença estatisticamente significativa; b) Valores médios de módulo de

elasticidade em tração agrupados pelo fator teor de fibras na matriz (10% e 20%), letras diferentes (A, B) indicam diferença estatisticamente significativa.

O tipo de fibra aplicado na matriz de ABS apresentou diferença estatisticamente significativa, observa-se que as todos os tipos de fibras contribuíram para o acréscimo do módulo de elasticidade em tração, com maior destaque para as fibras tratadas, principalmente os compósitos formados com a fibra T2. O teor de fibra inserido na matriz também influenciou significativamente o acréscimo do módulo de elasticidade em tração, para qualquer tipo de fibra, a proporção de 20% apresentou valores médios superiores à proporção 10% de fibra na matriz.

4.2.6. Resistência à Flexão e Módulo de Elasticidade em Flexão

Na Figura 31 são apresentados os valores médios encontrados para resistência à flexão para os compósitos e para o ABS. Observa-se que os compósitos apresentaram valores médios superiores ou muito próximos ao ABS, comportamento contrário ao obtido por Neher et al. (2014a), que observaram que a adição de fibras de palmeira no ABS em geral acarretou em diminuição da resistência à flexão.

Os compósitos confeccionados com as fibras NT apresentaram os maiores valores médios de resistência à flexão. Com base no teste de Dunnet (Figura 31), comparando as médias dos compósitos com a média do ABS, observou-se que para os compósitos ABS/F_{T1.10%} (60,92 MPa) e ABS/F_{T2.20%} (60,66 MPa) não foi observada diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% de significância com a média do ABS (60,44 MPa), os demais compósitos apresentaram diferença significativa.

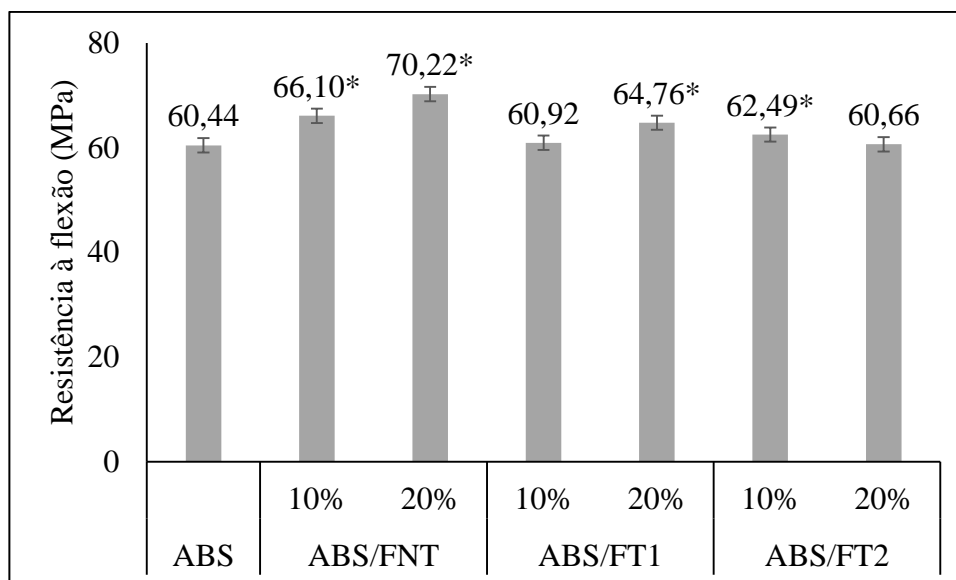


Figura 31. Valores médios de módulo de resistência à flexão (MPa) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.

A análise de variância fatorial indicou efeito significativo para o fator tipo de fibra (NT, T1 e T2) e para o fator teor de fibras (10% e 20%), como demonstrado na Figura 32, ou seja, as médias de resistência à flexão tanto para o fator tipo de fibra quanto para o fator proporção diferem entre si, sendo necessário verificar se há interação entre esses fatores. Observa-se que o tratamento aplicado na fibra acarretou em decréscimo da resistência à flexão e o aumento do teor de fibras no compósito (de 10% para 20%) acarretou em acréscimo da resistência à flexão.

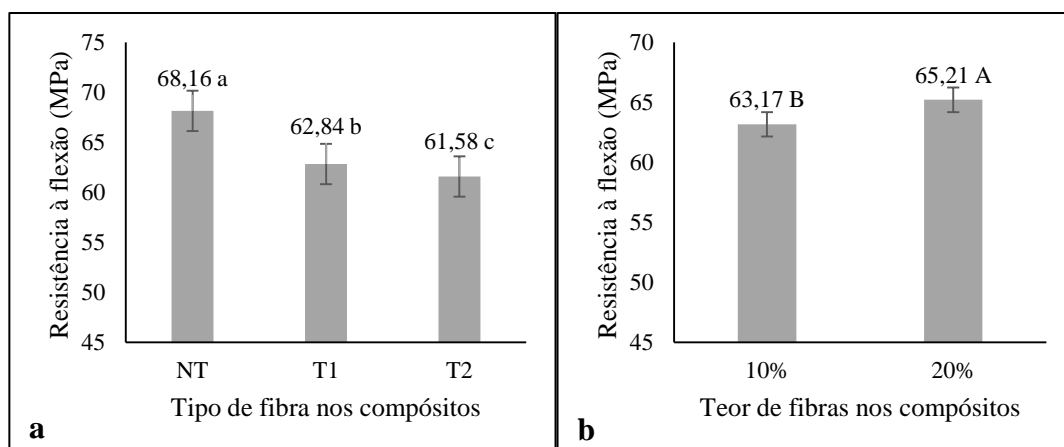


Figura 32. a) Valores médios de resistência à flexão agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2). Letras diferentes (a, b, c) indicam que os tratamentos apresentam diferença estatisticamente significativa; b) Valores médios de resistência à flexão agrupados pelo fator teor de fibras na matriz (10% e 20%), letras diferentes (A, B) indicam diferença estatisticamente significativa.

A análise fatorial também indicou que houve interação entre os fatores tipo e proporção para a propriedade de resistência à flexão, como demonstrado pela Figura 33.

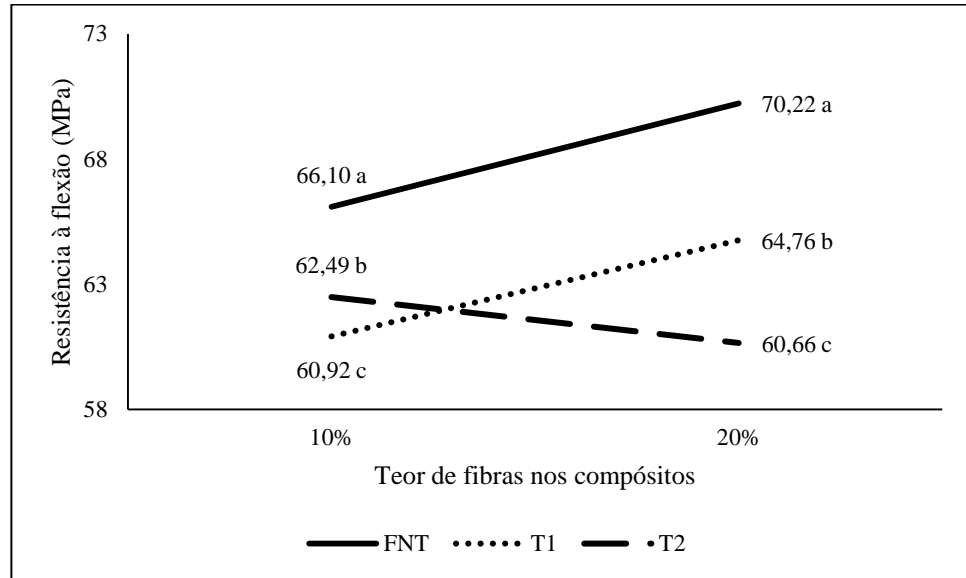


Figura 33. Interação entre os fatores tipo de fibra e teor de fibras para a propriedade de resistência à flexão. Letras minúsculas (a, b, c) diferentes indicam que o teor de fibras no compósito apresentou diferença estatística significativa, a análise foi executada dentro de cada grupo teor de fibras (10% e 20%).

Com base na Figura 33 observa-se que os compósitos confeccionados com a fibra NT e com a T1 apresentaram comportamento paralelo entre elas, com o aumento do teor de fibras nos compósitos houve acréscimo da resistência à flexão, já os compósitos com a fibra T2 apresentaram comportamento oposto, o aumento do teor de fibras de 10% para 20% acarretou em diminuição da resistência. O fator mais impactante para resistência à flexão foi o tipo de fibra no compósito.

Na Figura 34 são apresentados os valores médios encontrados para módulo de elasticidade para o ensaio de flexão. Os valores médios dos compósitos foram superiores ao ABS, sendo que os compósitos confeccionados com as fibras NT apresentaram valores inferiores aos compósitos com fibras T1 e T2, e os compósitos de fibra T2, mesmo apresentando menor resistência à flexão foram os que apresentaram maiores módulos de elasticidade em flexão. Quando realizado o teste de Dunnet (Figura 34), comparando as médias dos compósitos com a média do ABS, constatou-se que houve diferença estatisticamente significativa para os compósitos ao nível de 5% de significância.

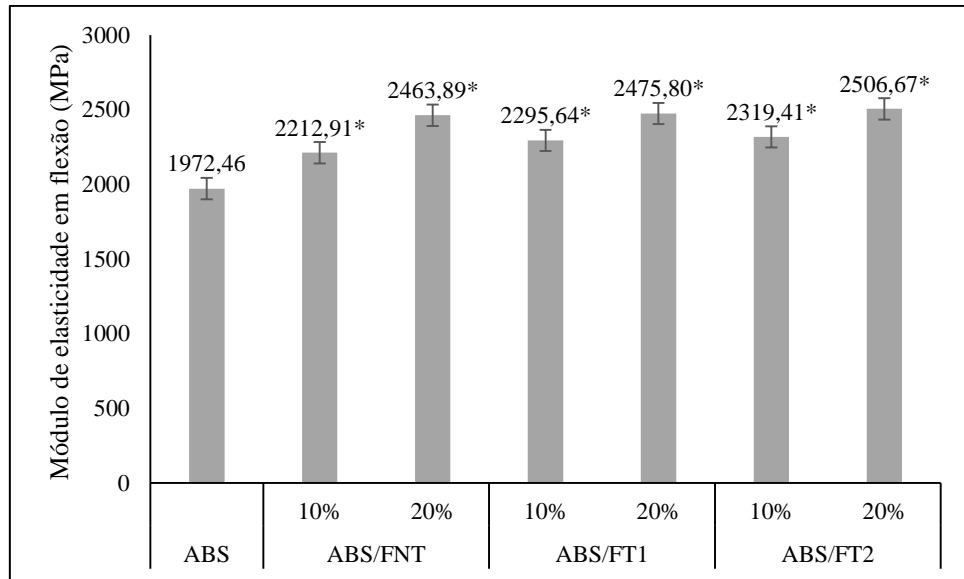


Figura 34. Valores médios de módulo de elasticidade à flexão (MPa) para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.

Independentemente do tipo de fibra aplicado na matriz, observa-se que os compósitos com teor de fibras de 20% apresentaram módulo de elasticidade superiores aos compósitos com teor de fibras de 10%, esse comportamento pode estar relacionado com a distribuição de tensões (Figura 32). Ishizaki et al. (2006) observaram que baixas concentrações de fibras na matriz podem não fornecer uma mistura homogeneamente dispersa do material, provocando tensões localizadas, acarretando em menor módulo, já o aumento do teor de fibras proporciona uma melhor distribuição das tensões, melhorando sua resistência.

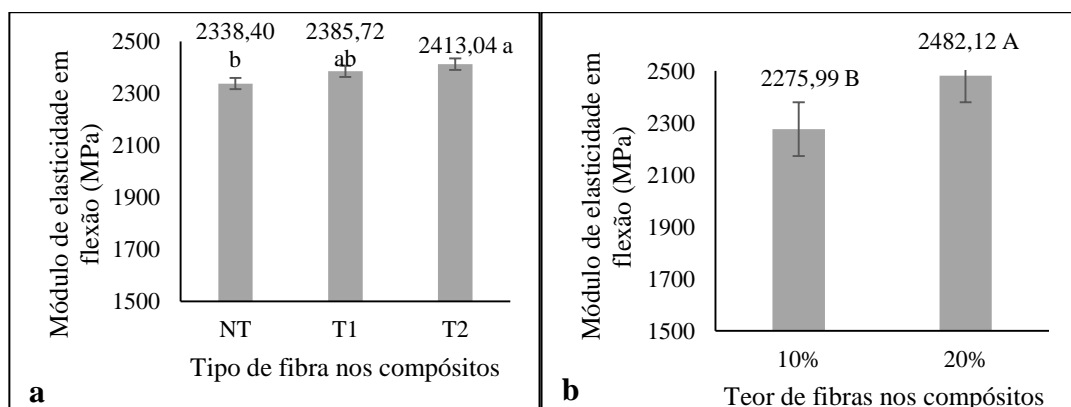


Figura 35. a) Valores médios de módulo de elasticidade em flexão agrupados pelo tipo de fibra aplicado na matriz (NT, T1 e T2). Letras diferentes (a, b, c) indicam que os tratamentos apresentam diferença estatisticamente significativa; b) Valores médios de módulo de elasticidade em flexão agrupados pelo fator teor de fibras na matriz (10% e 20%), letras diferentes (A, B) indicam diferença estatisticamente significativa.

O tipo de fibra aplicado na matriz de ABS apresentou diferença estatisticamente significativa, nota-se que os valores médios de módulo de elasticidade para os compósitos com fibras T1 e T2 não apresentaram diferença significativa entre si, mas foram superiores aos com a fibra NT. O teor de fibra inserido na matriz também influenciou significativamente o acréscimo do módulo de elasticidade em flexão, para qualquer que seja o tipo de fibra, a proporção de 20% apresentou valores médios superiores à proporção 10% de fibra na matriz.

4.2.7. Dureza Shore D

A Figura 36 apresenta os valores médios de Dureza Shore D para o ABS e para os compósitos. Os valores obtidos para os compósitos foram maiores do que o ABS, mas quando realizada a análise de Dunnett os compósitos não apresentaram diferença significativa ao nível de 5% de significância, mantendo-se estatisticamente igual ao ABS, ou seja, para todos os casos testados a propriedade de dureza se manteve, não sofrendo acréscimo e nem redução significativas.

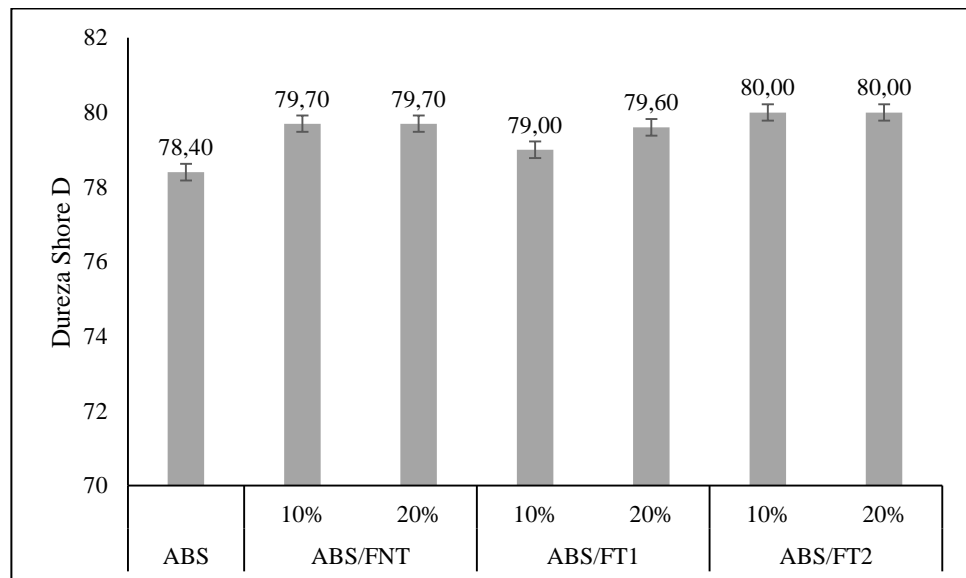


Figura 36. Valores médios de dureza Shore D para o ABS e para os compósitos. * diferença significativa a 5% de significância pelo teste de Dunnett.

A Tabela 5 apresenta um resumo da análise estatística empregada para a avaliação das propriedades dos materiais compósitos e tem como objetivo facilitar a compreensão da influência dos fatores tipo de fibra (NT, T1 e T2) e proporção de fibra na matriz (10% e 20%).

Tabela 5. Quadro resumo da análise estatística para as propriedades dos compósitos. (*letras a, b, c e A, B indicam ordem decrescente dos valores médios).

Propriedade	Tipo de fibra			Teor de fibra	
	NT	T1	T2	10%	20%
Densidade	c	b	a	B	A
Temperatura de deflexão térmica (HDT)	a	b	a	B	A
Temperatura de amolecimento VICAT	a	b	a	B	A
Resistência à tração	a	b	c	B	A
Módulo de elasticidade em tração	c	b	a	B	A
Resistência à flexão	a	b	c	B	A
Módulo de elasticidade em flexão	b	ab	a	B	A
Dureza Shore D	a	a	a	A	A

A modificação das fibras proporcionou aumento significativo da densidade do material quando comparado às fibras NT, no entanto, mesmo esse aumento sendo estatisticamente significativo numericamente a diferença da densidade dos compósitos foi pequena.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) e a temperatura de amolecimento VICAT apresentaram valores superiores ao ABS, e os compósitos confeccionados com as fibras NT e a T2 não apresentaram diferença significativa entre si, ou seja, caso o objetivo seja incrementar essas propriedades não há necessidade de realizar a modificação das fibras, visto que apresentam o mesmo desempenho.

Com relação ao teor de fibras na matriz, tanto para a densidade, HDT e VICAT, observou-se que o aumento de 10% para 20% do teor de fibras proporcionou incremento significativo dessas propriedades.

De modo geral pode-se inferir que a adição de fibras de polpa celulose na matriz de ABS alterou sua resistência à tração e módulo de elasticidade, provocando a redução da resistência e acréscimo da rigidez quando comparado com o ABS puro. Já entre os compósitos nota-se que o compósito reforçado com fibra NT apresentou resistência média mais elevada do que os compósitos confeccionados com as fibras T1 e T2. Com relação ao teor de fibras na matriz, os compósitos com teor de fibras de 20% apresentaram resistência à tração e módulo de elasticidade superiores aos compósitos com teor de fibras de 10%, tal comportamento está associado a distribuição de tensões fibra-matriz, em que baixos teores de fibra não favorece a distribuição de tensões e o aumento no teor de fibras tende a melhorar a distribuição de tensão ocasionando ganho nas propriedades mecânicas.

De modo geral a adição de fibras no ABS provocou alterações nos valores médios de resistência à flexão e módulo de elasticidade. Com relação ao ABS puro observa-se que a adição de fibras no polímero contribuiu para o incremento da resistência à flexão. Com relação a resistência à flexão avaliando-se apenas os compósitos, observa-se que os compósitos confeccionados com a fibra NT apresentaram valores médios superiores aos compósitos com fibras T1 e T2, no entanto os compósitos confeccionados com as fibras T1 e T2 apresentaram módulo de elasticidade superiores aos compósitos com as fibras NT. Logo a modificação das fibras favoreceu o ganho em rigidez do material. Com relação ao teor de fibras na matriz, observa-se que independentemente do tipo de fibra aplicada, os compósitos com teor de fibras de 20% apresentaram resistência à flexão e módulo de elasticidade em superiores aos compósitos com teor de fibras de 10%.

A adição de fibras na matriz de ABS não acarretou em mudança na propriedade de dureza Shore D, ou seja, para todos os casos testados a dureza se manteve similar ao ABS puro.

4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

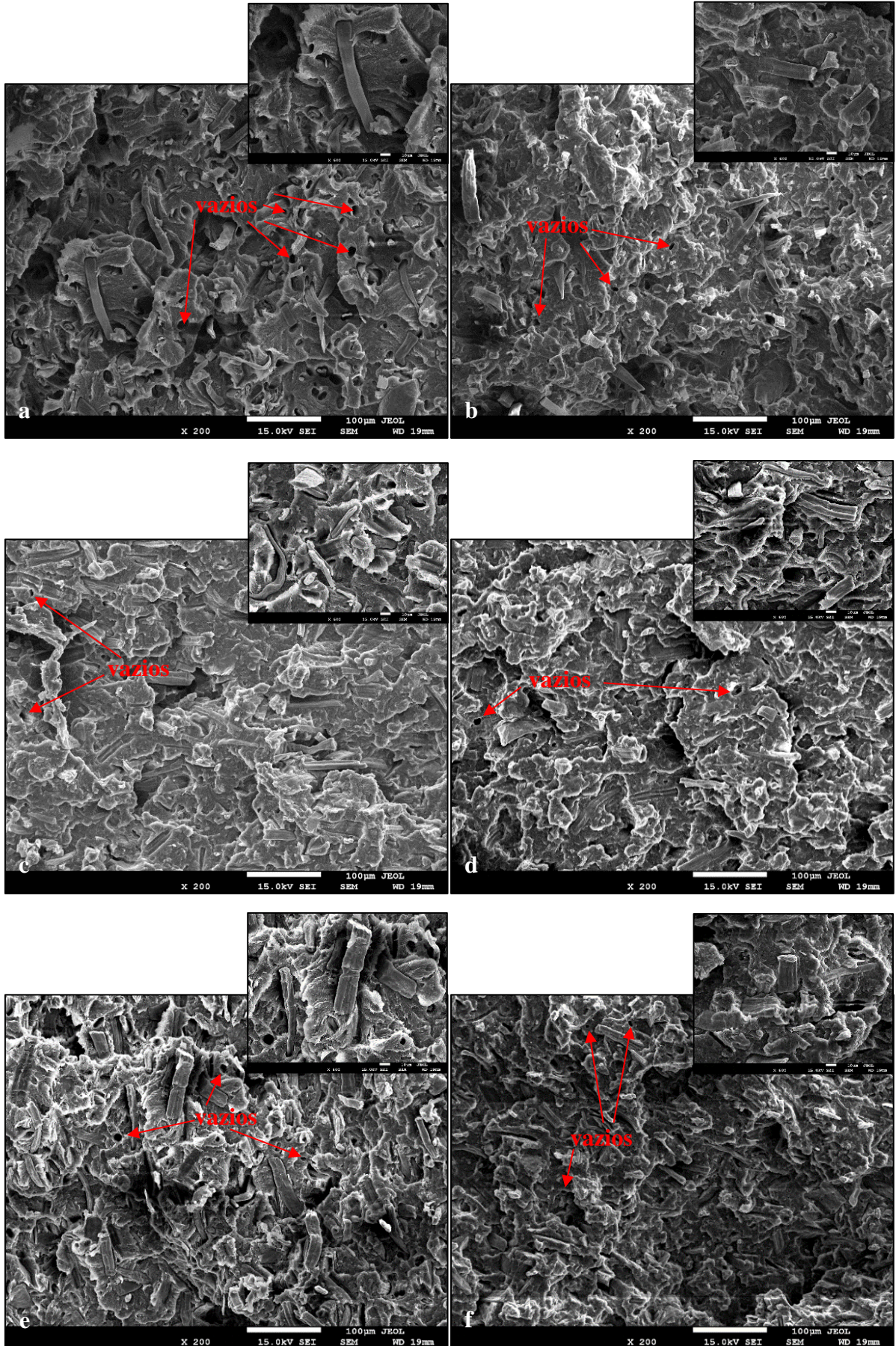
As micrografias para o ABS e para os compósitos dos corpos de prova pós-fratura do ensaio de tração são apresentadas na Figura 37. A micrografia do ABS (Figura 37g) serve para demonstrar superfície da matriz como comparação. De modo geral as fibras foram bem distribuídas na matriz, não apresentando a formação de aglomerados de fibras. Essa boa distribuição pode estar relacionada com a etapa de processamento do material, visto que foi realizada mistura prévia dos componentes fibra e matriz na extrusora dupla rosca e somente após essa mistura foi realizada a injeção dos corpos de prova, favorecendo a homogeneidade do material. A boa dispersão das fibras na matriz polimérica proporciona a redução da

anisotropia do material, o que reflete diretamente na transferência de tensões (MARTINS et al., 2010).

As micrografias demonstram presença de orifícios indicando a extração das fibras durante o ensaio. As fibras não estão todas alinhadas, estão dispostas em diferentes direções, o que pode interferir nas propriedades do material compósito.

A presença de vazios pode estar relacionada com o arrancamento das fibras (“pull out”) devido ao esforço mecânico empregado e também pode estar relacionado com o aquecimento durante o processo de injeção, em que a umidade presente no material é vaporizada podendo acarretar na formação de vazios (NEHER et al., 2014b). Em consequência da facilidade de absorção de umidade inerente às fibras lignocelulósicas é ocasionada a formação de vazios nos compósitos podendo interferir nas propriedades mecânicas do material (MOHAMMAD; ARSAD, 2013).

A ocorrência de “pull out” e os vazios são geralmente observados quando a adesão entre as fibras e a matriz não é suficiente, sugerindo baixa compatibilidade fibra-matriz (HABIBI et al., 2008). Com base nas Figuras 37a e 37b observa-se que os compósitos confeccionados com as fibras não modificadas (NT) apresentam maior ocorrência de “pull out” e vazios do que os compósitos com as fibras T1 (Figura 37c e 37d) e T2 (Figura 37e e 37f), indicando que a modificação das fibras ocasionou uma maior compatibilidade.



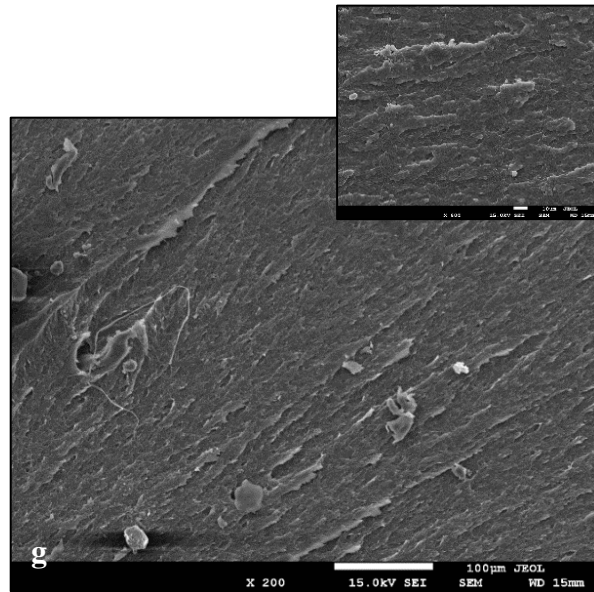


Figura 37. Micrografias para o ABS e compósitos. a) ABS/FNT.10%; b) ABS/FNT.20%; c) ABS/FT1.10%; d) ABS/FT1.20%; e) ABS/FT2.10%; f) ABS/FT2.20%; g) ABS.

5. CONCLUSÕES

As fibras modificadas apresentaram resultados similares aos trabalhos relatados, indicando que a modificação foi atingida com sucesso.

Os compósitos de ABS com fibras de polpa celulose modificadas com nanopartículas de sílica (SiO_2) e com as fibras não modificadas apresentaram boa dispersão da fibra na matriz e homogeneidade do material, indicando que o processamento (extrusora dupla rosca + injetora) foi eficiente.

De modo geral o aumento do teor de fibras de 10% para 20% proporcionou melhora significativa para as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade em tração, resistência à flexão, módulo de elasticidade em flexão também para a temperatura de deflexão térmica e temperatura de amolecimento. A adição de fibras modificadas também proporcionou incremento na rigidez do material para os esforços de tração e de flexão.

No entanto, o aumento do teor de 10% para 20% provocou diminuição do T_{onset} e também ocasionou aumento da absorção de água o que não é uma característica desejável visto que a absorção de água interfere diretamente na estabilidade dimensional do material, no entanto, a diferença é muito pequena entre os compósitos. Também provocou aumento da densidade, outra característica não muito desejável, principalmente quando se busca materiais mais leves, mas mesmo apresentando diferença significativa observou-se que a variação foi pequena.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS E RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para trabalhos futuros a avaliação de diferentes teores de fibras acima de 20%, afim de encontrar uma proporção que otimize as propriedades do material compósito; estudo das propriedades de degradação dos materiais compósitos; análise de custos com a finalidade de estabelecer se a modificação da fibra em uma escala produtiva é economicamente viável para sua aplicação em compósitos de ABS.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D792 – 13: **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D638 – 14: **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D790 – 15: **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D2240 – 15: **Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness**, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D1525 – 09: **Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics**, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D570-98: **Standard Test Method for Water Absorption of Plastics**, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D648: **Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position**, 2004.

AKCELRUD, L., **Fundamentos da Ciência do Polímeros**, Editora Manole Ltda., Barueri – SP, 2007.

AHMAD, F.; CHOI, H. S.; PARK, M. K., A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties, **Macromol. Mater. Eng.**, 300, 10–24, 2015.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O., A utilização da madeira na produção de celulose, **IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Circular Técnica N° 68, 1979.

BARTON, J.; NIEMCZYK, A.; CZAJA, K.; KORACH, L.; SACHER-MAJEWSKA, B., Polymer composites, biocomposites and nanocomposites. Production, composition, properties and application fields, **CHEMIK**, 68, 4, 280–287, 2014.

BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; GENTILE, G.; ERRICO, M. E., Natural Fiber Eco-Composites, **Polymer Composites**, 28:98–107, 2007.

CARNEIRO, L. A. V.; TEIXEIRA, A. M. A. J., Propriedades e características dos materiais compósitos poliméricos aplicados na Engenharia de Construção, **Revista Militar de Ciência e Tecnologia (RMCT)**, 3º quadrimestre de 2008.

CASARIL, A.; GOMES, E. R.; SOARES, M. R.; FREDEL, M. C.; AL-QURESHI, H. A., Análise micromecânica dos compósitos com fibras curtas e partículas, **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, pp. 408 – 419, 2007.

CHEUNG, H.; HO, M.; LAU, K.; CARDONA, F.; HUI, D., Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications, **Composites: Part B**, 40, p.655–663, 2009.

CIULIK, C. B.; BARBOSA, R. V.; ZAWADZKI, S. F., Modificação química de celulose para utilização em mistura com polietileno de alta densidade, **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu - PR, Outubro/2009.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE JR.,E., Compósitos Termoplásticos com Madeira, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 3, p. 154-165, 2003.

DA SILVA, R.V.; AQUINO, E. M. F.; RODRIGUEZ, L. P. S.; BARROS, A. R. F., Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética, **Revista Matéria**, vol.13, no.1, 2008.

DIFALLAH, B. B.; KHARRAT, M.; DAMMAK, M.; MONTEIL, G., Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder, **Materials and Design**, v. 34, 782–787, 2012.

DIFALLAH, B. B.; KHARRAT, M.; DAMMAK, M.; MONTEIL, G., Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder, **Materials and Design**, v. 34, 782–787, 2012.

DIXIT, S.; GOEL, R.; DUBEY, A.; SHIVHARE, P. R.; BHALAVI, T., Natural Fibre Reinforced Polymer Composite Materials - A Review, **Polymers from Renewable Resources**, Vol. 8, No. 2, 2017.

EVTUGUIN, D. V.; PORTUGAL, I.; GAMELAS, J. A. F., Modificação de pastas celulósicas com revestimentos à base de sílica, **XXII TECNICELPA – Conferência Internacional da Floresta, Pasta e Papel**, Tomar, Portugal, 2-4 de Outubro de 2013 .

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, HP.; SAIN, M., Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, **Progress in Polymer Science**, vol. 37, 1552– 1596, 2012.

HABIBI, Y.; EL-ZAWAWY, W. K.; IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A., Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues, **Composites Science and Technology**, Elsevier, 68 (7-8), pp.1877, 2008.

HARRIS, B., **Engineering Composite Materials**, The Institute of Materials, London, 1999.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G.; LEITE, M. C. A.; LEBLANC, J. L., Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco

Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 3, p. 182-186, 2006.

JIA, N.; LI, SHU-M.; MA, MING-G.; ZHU, JIE-F.; SUN, RUN-C., Synthesis and characterization of cellulose-silica composite fiber in ethanol/water mixed solvents, **BioResources**, 6(2), 1186-1195, 2011.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 2, 281-288, 2005.

KADDAMI, H.; DUFRESNE, A.; KHELIFI, B.; BENDAHOU, A.; TAOURIRTE, M.; RAIHANE, M.; ISSARTEL, N.; SAUTEREAU, H.; GÉRARD, J. F.; SAMI, N., Short palm tree fibers – Thermoset matrices composites, **Composites: Part A**, 37, 1413–1422, 2006.

KUMAR, K. K.; BABU, P. R.; REDDY, K. R. N., Evaluation of Flexural and Tensile Properties of Short Kenaf Fiber Reinforced Green Composites, **International Journal of Advanced Mechanical Engineering**, Volume 4, Number 4, pp. 371-380, 2014.

LOPES, B. L. S., **Polímeros reforçados por fibras vegetais: um resumo sobre esses compósitos**, São Paulo: Blucher, 2017.

LUDVIK, C. N.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; WOOD, D. F., Cellulose Fiber/Bentonite Clay/Biodegradable Thermoplastic Composites, **Journal of Polymers and the Environment**, Volume 15, Issue 4, pp 251-257, October 2007.

MANO, E. B., **Polímeros como Materiais de Engenharia**, Editora Blucher, São Paulo, 1991.

MANO, E. B.; MENDES, L. C., **Introdução a Polímeros**, 2ª ed. rev. e ampl. – São Paulo, Editora Blucher, 1999.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D., Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras

vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

MARTINS, J. N.; KLOHN, T. G.; BIANCHI, O.; FIORO, R.; FREIRE, E., Dynamic mechanical, thermal, and morphological study of ABS/textile fiber composites, **Polym. Bull.** 64:497–510, 2010.

MIAO, C.; HAMAD, W. Y., Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, **Cellulose**, Volume 20, Issue 5, pp 2221-2262, October 2013.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H., **Tecnologia do Polímeros**, Editora Polígono S. A., São Paulo, 1975.

MOHAMMAD, N. N. B.; ARSAD, A., Mechanical, thermal and morphological study of kenaf fibre reinforced rPET/ABS composites, **Malaysian Polymer Journal**, Vol. 8 No. 1, p 8-13, 2013.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., **Análise térmica de materiais**, Editora Artliber, São Paulo, 2009.

MÜLLER, R. L.; MÄHLMANN, C. M.; RODRIGUEZ, A. L.; BACCAR, N. M.; MARQUARDT, L.; ROHLFES, A. L. B., Compósito de polietileno de baixa densidade e fibra de bagaço de cana-de-açúcar, **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2007.

NAVEENKUMAR, R.; SHARUN, V.; DHANASAKKARAVARTHI, B.; RAJAKUMAR, P. T., Comparative study on jute and Kenaf fiber composite material, **Int. Journal of Applied Sciences and Engineering Research**, Vol. 4, Issue 2, 2015.

NEHER, B.; BHUIYAN, Md. M. R.; KABIR, H.; QADIR, Md. R.; GAFUR, Md. A.; AHMED, F., Study of Mechanical and Physical Properties of Palm Fiber Reinforced Acrylonitrile Butadiene Styrene Composite, **Materials Sciences and Applications**, 5, 39-45, 2014. (a)

NEHER, B.; GAFUR, Md. A.; AL-MANSUR, M. A.; BHUIYAN, Md. M. R.; QADIR, Md. R.; AHMED, F., Investigation of the Surface Morphology and Structural Characterization of Palm Fiber Reinforced Acrylonitrile Butadiene Styrene (PF-ABS) Composites, **Materials Sciences and Applications**, 5, 378-386, 2014. (b)

NETO, F. L.; PARDINI, L. C., **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**, 1. ed., São Paulo, editora Blucher, 2006.

PADILHA, A. F., **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades**, editora Hemus, 2000.

PAOLI, M. A., **Degradação e Estabilização de Polímeros**, 2ª versão online (revisada), 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R., **Introdução à Espectroscopia**, Tradução da 4ª edição norte-americana, revisão técnica Paulo Sergio Santos, (tradução Pedro Barros), São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R., Vegetal fibers in polymeric composites: a review, **Polímeros**, 25(1), 9-22, 2015.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F., **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**, Editora EDUFAL, Maceió-AL, 2005.

PIERRE, A. C., **Introduction to sol-gel processing**, Kluwer Academic Publishers, 1998.

PINTO, R. J. B., MARQUES, P. A. A. P., BARROS-TIMMONS, A. M., TRINDADE, T., NETO, C. P., Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by *in situ* synthesis and *via* polyelectrolytes assembly, **Composites Science and Technology**, 68, 1088–1093, 2008.

PITT, F. D.; BOING, D.; BARROS, A. A., Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis, **Revista da Unifebe** nº 9, 2011.

POCAI, K.; HILIG, E.; FREIRE, E.; ZENI, M., Estudo da influência de agente de acoplamento em compósitos de hdpe/serragem, **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2005.

RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINI, J. M.; TONOLI, G. H. D., Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers, **Carbohydrate Polymers**, v. 114, 424–431, 2014.

RAYMUNDO, E. A.; RIBEIRO, R. B.; CARVALHO, E. F.; DOMINGUES, B. S. M., Análise de absorção de água em compósito de polímero reforçado com fibras naturais, **Cadernos UniFOA**, Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais, junho – 2012.

RAZERA, I. A.; PARDINI, L. C.; FROLLINI, E., Influência da variação da porcentagem e comprimento de fibras nas propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras de coco e banana, **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2005.

ROWELL, R. M., Property enhanced natural fiber composite materials based on chemical modification, **Science and Technology of Polymers and Advanced Materials**, Edited by P. N. Prasad et al., Plenum Press, New York, 1998.

SABA, N.; TAHIR, P. M.; JAWAID, M., A Review on Potentiality of Nano Filler/Natural Fiber Filled Polymer Hybrid Composites, **Polymers**, 6, 2247-2273, 2014.

SAHEB, D. N.; JOG. J. P., Natural Fiber Polymer Composites: A Review, **Advances in Polymer Technology**, Vol. 18, No. 4, 351–363, 1999.

SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M., Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites, **Journal of Materials Chemistry**, 15, 3559–3592, 2005.

SANCHEZ, E. M. S.; FELISBERTI, M. I.; COSTA, C. A. R.; GALEMBECK, F., Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS para fins de reciclagem, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 3, p. 166-172, 2003.

SANTOS, P. A.; SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A., Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, núm. 1, pp. 31-39, 2009.

SANTOS, R. M.; BOTELHO, G.; MACHADO, A. V., Avaliação da fotodegradação de ABS exposto a condições naturais, Avaliação da fotodegradação de ABS, **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, Vol. 22, n.º 1/2, 2010.

SATISHKUMAR, T. P.; NAVANEETHAKRISHNAN, P.; SHANKAR, S.; RAJASEKAR, R.; RAJINI, N., Characterization of natural fiber and composites – A review, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 32(19) 1457–1476, 2013.

SEVERO, E. T. D.; COLONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A., Composição química da madeira de *Eucalyptus Citriodora* em função das direcções estruturais, **Silva Lusitana** 14(1): 113 - 126, Lisboa – Portugal, 2006.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F., Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos, **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009.

SIMIELLI, E. R.; SANTOS, P. A., **Plásticos de Engenharia – Principais tipos e sua moldagem por injeção**, Editora Artliber, São Paulo, 2010.

SIMÕES JR., J.; BRAMBRATTI JR., N.; HEMKEMEIERI, M., Aspectos ambientais da substituição de componentes em fibra de vidro por componentes em ABS (acrilonitrila butadieno estireno) em uma indústria de produção de carrocerias de ônibus, **Ciência & Engenharia**, v. 23, n. 2, p. 33 – 38, jul. – dez. 2014.

TAJ, S.; MUNAWAR, M. A.; KHAN, S., Natural fiber-reinforced polymer composites, **Proc. Pakistan Acad. Sci.**, 44(2):129 -144, 2007.

THREEPOPNAKUL, P.; KRACHANG, T.; TEERAWATTANANON, W.; SURIYAPHAPARKON, K.; KULSETTHANCHALEE, C., Study of surface treatment of

pineapple leaf fiber (PALF) on performance of PALF/ABS composites, **ECCM15 - 15TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS**, Venice, Italy, 24-28, June 2012.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p.94-111, 1996.

VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J. M.; OLAYO, R.; HERRERA-FRANCO, P. J., Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites, **Composites: Part B** 30, 309–320, 1999.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I., Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, **Composites Science and Technology**, 63, 1259–1264, 2003.

WEGMANN, A., A Novel Additive Concept for the Stabilization of ABS, **Polymers & Polymer Composites**, Vol. 11, No. 2, 2003.

XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C., Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, **Composites: Part A**, 41, 806–819, 2010.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, **Fuel** 86, 1781–1788, 2007.

ZARBIN, A. J. G., Química de (nano)materiais, **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 6, 1469-1479, 2007.

8. APÊNDICE

A – Estatística descritiva para as propriedades avaliadas nos tratamentos

Propriedade	Tratamento	MÉDIA	Desvio Padrão	Repetições
-------------	------------	-------	---------------	------------

Resistência à tração (MPa)	ABS	36,0653	1,37179	7
	ABS/F _{NT.10%}	36,2014	0,37822	7
	ABS/F _{NT.20%}	37,2514	0,39206	7
	ABS/F _{T1.10%}	32,5000	0,61395	7
	ABS/F _{T1.20%}	33,2371	0,35429	7
	ABS/F _{T2.10%}	31,4957	0,13770	7
	ABS/F _{T2.20%}	33,0386	0,30645	7
Módulo de elasticidade em tração (MPa)	ABS	1184,7773	29,59618	7
	ABS/F _{NT.10%}	1372,6580	56,39866	7
	ABS/F _{NT.20%}	1501,4919	35,44772	7
	ABS/F _{T1.10%}	1423,3126	20,13361	7
	ABS/F _{T1.20%}	1517,3434	42,54638	7
	ABS/F _{T2.10%}	1467,8966	15,32672	7
	ABS/F _{T2.20%}	1559,4226	39,10998	7
Resistência à flexão (MPa)	ABS	60,4386	1,77791	7
	ABS/F _{NT.10%}	66,0986	1,49417	7
	ABS/F _{NT.20%}	70,2243	1,07967	7
	ABS/F _{T1.10%}	60,9243	0,76013	7
	ABS/F _{T1.20%}	64,7600	1,02789	7
	ABS/F _{T2.10%}	62,4943	0,88927	7
	ABS/F _{T2.20%}	60,6557	2,04414	7
Módulo de elasticidade em flexão (MPa)	ABS	1972,4601	69,00998	7
	ABS/F _{NT.10%}	2212,9101	40,86678	7
	ABS/F _{NT.20%}	2463,8949	57,99734	7
	ABS/F _{T1.10%}	2295,6407	46,95625	7
	ABS/F _{T1.20%}	2475,8006	77,31342	7
	ABS/F _{T2.10%}	2319,4089	43,72794	7
	ABS/F _{T2.20%}	2506,6700	102,65193	7
Dureza Shore D	ABS	78,40	1,647	10
	ABS/F _{NT.10%}	79,70	1,252	10
	ABS/F _{NT.20%}	79,70	2,058	10
	ABS/F _{T1.10%}	79,00	1,054	10
	ABS/F _{T1.20%}	79,60	1,430	10
	ABS/F _{T2.10%}	80,00	1,155	10
	ABS/F _{T2.20%}	80,00	0,471	10
Densidade (g/cm ³)	ABS	1,0275	0,005	4
	ABS/F _{NT.10%}	1,05	0,000	4
	ABS/F _{NT.20%}	1,075	0,005774	4
	ABS/F _{T1.10%}	1,065	0,005	4
	ABS/F _{T1.20%}	1,0825	0,000	4
	ABS/F _{T2.10%}	1,07	0,000	4
	ABS/F _{T2.20%}	1,10	0,000	4
Temperatura de Deflexão	ABS	68,89	0,35	3
	ABS/F _{NT.10%}	73,57	0,64	3

Térmica (HDT) (°C)	ABS/F _{NT.20%}	77,77	1,21	3
	ABS/F _{T1.10%}	72,23	1,89	3
	ABS/F _{T1.20%}	74,67	1,07	3
	ABS/F _{T2.10%}	74,03	1,10	3
	ABS/F _{T2.20%}	78,13	1,38	3
Temperatura de amolecimento VICAT (°C)	ABS	91,77	0,35	3
	ABS/F _{NT.10%}	93,57	0,25	3
	ABS/F _{NT.20%}	96,20	0,46	3
	ABS/F _{T1.10%}	92,37	0,21	3
	ABS/F _{T1.20%}	94,67	0,75	3
	ABS/F _{T2.10%}	94,53	0,60	3
	ABS/F _{T2.20%}	95,43	0,21	3

B – Análise variância (ANOVA) a 5% de significância.

Propriedade		SQT	gl	SQM	F	Sig.
Resistência à tração	Entre os grupos	204,776	6	34,129	85,509	0,000
	Dentro dos grupos	16,763	42	0,399		
	Total	221,539	48			
Módulo de elasticidade em tração	Entre os grupos	660467,543	6	110077,924	82,914	0,000
	Dentro dos grupos	55760,037	42	1327,620		
	Total	716227,579	48			
Resistência à flexão	Entre os grupos	549,449	6	91,575	48,699	0,000
	Dentro dos grupos	78,977	42	1,880		
	Total	628,427	48			
Módulo de elasticidade em flexão	Entre os grupos	1488652,016	6	248108,669	57,078	0,000
	Dentro dos grupos	182567,798	42	4346,852		
	Total	1671219,814	48			
Dureza	Entre os grupos	20,486	6	3,414	1,808	0,112
	Dentro dos grupos	119,000	63	1,889		
	Total	139,486	69			

C – Teste de Dunnett a 5% de significância

Propriedade	Tratamento (I)	Tratamento (J)	Diferença de média (I-J)	Erro padrão	Sig.
Resistência à tração	ABS/F _{NT.10%}	ABS	,13614	0,33769	0,997
	ABS/F _{NT.20%}	ABS	1,18614*	0,33769	0,006
	ABS/F _{T1.10%}	ABS	-3,56529*	0,33769	0,000
	ABS/F _{T1.20%}	ABS	-2,82814*	0,33769	0,000
	ABS/F _{T2.10%}	ABS	-4,56957*	0,33769	0,000

	ABS/F _{T2.20%}	ABS	-3,02671*	0,33769	0,000
Módulo de elasticidade em tração	ABS/F _{NT.10%}	ABS	187,88071*	19,47614	0,000
	ABS/F _{NT.20%}	ABS	316,71457*	19,47614	0,000
	ABS/F _{T1.10%}	ABS	238,53529*	19,47614	0,000
	ABS/F _{T1.20%}	ABS	332,56614*	19,47614	0,000
	ABS/F _{T2.10%}	ABS	283,11929*	19,47614	0,000
	ABS/F _{T2.20%}	ABS	374,64529*	19,47614	0,000
Resistência à flexão	ABS/F _{NT.10%}	ABS	5,66000*	0,73298	0,000
	ABS/F _{NT.20%}	ABS	9,78571*	0,73298	0,000
	ABS/F _{T1.10%}	ABS	,48571	0,73298	0,965
	ABS/F _{T1.20%}	ABS	4,32143*	0,73298	0,000
	ABS/F _{T2.10%}	ABS	2,05571*	0,73298	0,037
	ABS/F _{T2.20%}	ABS	,21714	0,73298	0,999
Módulo de elasticidade em flexão	ABS/F _{NT.10%}	ABS	240,45000*	35,24142	0,000
	ABS/F _{NT.20%}	ABS	491,43471*	35,24142	0,000
	ABS/F _{T1.10%}	ABS	323,18057*	35,24142	0,000
	ABS/F _{T1.20%}	ABS	503,34043*	35,24142	0,000
	ABS/F _{T2.10%}	ABS	346,94871*	35,24142	0,000
	ABS/F _{T2.20%}	ABS	534,20986*	35,24142	0,000
Dureza Shore D	ABS/F _{NT.10%}	ABS	1,300	0,615	0,162
	ABS/F _{NT.20%}	ABS	1,300	0,615	0,162
	ABS/F _{T1.10%}	ABS	0,600	0,615	0,835
	ABS/F _{T1.20%}	ABS	1,200	0,615	0,223
	ABS/F _{T2.10%}	ABS	1,600	0,615	0,054
	ABS/F _{T2.20%}	ABS	1,600	0,615	0,054
Densidade	ABS/F _{NT.10%}	ABS	0,02250*	0,00289	0,000
	ABS/F _{NT.20%}	ABS	0,04750*	0,00289	0,000
	ABS/F _{T1.10%}	ABS	0,03750*	0,00289	0,000
	ABS/F _{T1.20%}	ABS	0,05500*	0,00289	0,000
	ABS/F _{T2.10%}	ABS	0,04250*	0,00289	0,000
	ABS/F _{T2.20%}	ABS	0,07250*	0,00289	0,000
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	ABS/F _{NT.10%}	ABS	4,67667*	0,966156	0,001
	ABS/F _{NT.20%}	ABS	8,87667*	0,966156	0,000
	ABS/F _{T1.10%}	ABS	3,34333*	0,966156	0,018
	ABS/F _{T1.20%}	ABS	5,77667*	0,966156	0,000
	ABS/F _{T2.10%}	ABS	5,14333*	0,966156	0,001
	ABS/F _{T2.20%}	ABS	9,24333*	0,966156	0,000
Temperatura de amolecimento VICAT	ABS/F _{NT.10%}	ABS	1,8000*	0,36645	0,001
	ABS/F _{NT.20%}	ABS	4,4333*	0,36645	0,000
	ABS/F _{T1.10%}	ABS	0,6000	0,36645	0,415
	ABS/F _{T1.20%}	ABS	2,9000*	0,36645	0,000
	ABS/F _{T2.10%}	ABS	2,7667*	0,36645	0,000
	ABS/F _{T2.20%}	ABS	3,6667*	0,36645	0,000

* diferença de média significativa ao nível de 0.05.

D – Análise fatorial a 5% de significância.

Fonte de variação	Variável	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc.	Sig.
tipo	Resistência à tração	163,940	2	81,970	539,220	0,000
	Módulo de elasticidade em tração	41293,464	2	20646,732	14,717	0,000
	Resistência à flexão	341,980	2	170,990	102,574	0,000
	Módulo de elasticidade em flexão	39927,971	2	19963,986	4,667	0,016
	Dureza Shore D	4,933	2	2,467	1,408	0,253
	Densidade	0,002	2	0,001	66,273	0,000
	Temp. de deflexão térmica HDT	24,043	2	12,022	7,451	0,008
	Temp. de amolecimento VICAT	8,058	2	4,029	18,788	0,000
proporção	Resistência à tração	12,937	1	12,937	85,103	0,000
	Módulo de elasticidade em tração	115315,108	1	115315,108	82,198	0,000
	Resistência à flexão	43,738	1	43,738	26,238	0,000
	Módulo de elasticidade em flexão	446163,232	1	446163,232	104,302	0,000
	Dureza Shore D	0,600	1	0,600	0,342	0,561
	Densidade	0,004	1	0,004	229,364	0,000
	Temp. de deflexão térmica HDT	57,602	1	57,602	35,704	0,000
	Temp. de amolecimento VICAT	17,014	1	17,014	79,339	0,000
tipo * proporção	Resistência à tração	1,155	2	0,577	3,799	0,032
	Módulo de elasticidade em tração	3044,299	2	1522,150	1,085	0,349

	Resistência à flexão	79,163	2	39,582	23,744	0,000
	Módulo de elasticidade em flexão	10648,496	2	5324,248	1,245	0,300
	Dureza Shore D	1,200	2	0,600	0,342	0,712
	Densidade	0,000	2	7,917E-5	5,182	0,017
	Temp. de deflexão térmica HDT	2,954	2	1,477	0,916	0,426
	Temp. de amolecimento VICAT	2,538	2	1,269	5,917	0,016
Error	Resistência à tração	5,473	36	0,152		
	Módulo de elasticidade em tração	50504,434	36	1402,901		
	Resistência à flexão	60,012	36	1,667		
	Módulo de elasticidade em flexão	153993,537	36	4277,598		
	Dureza Shore D	94,600	54	1,752		
	Densidade	0,000	18	1,528E-5		
	Temp. de deflexão térmica HDT	19,360	12	1,613		
	Temp. de amolecimento VICAT	2,573	12	0,214		
Total	Resistência à tração	48604,353	42			
	Módulo de elasticidade em tração	91423860,907	42			
	Resistência à flexão	173595,255	42			
	Módulo de elasticidade em flexão	238366484,567	42			
	Dureza Shore D	380908,000	60			
	Densidade	27,677	24			
	Temp. de deflexão térmica HDT	101534,040	18			

	Temp. de amolecimento VICAT	160642,410	18			
--	-----------------------------	------------	----	--	--	--