



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

Becker, Daniela; Kleinschmidt, Ana C.; Balzer, Palova S.; Soldi, Valdir
Influência da Sequência de Mistura do PP-MA nas Propriedades dos Compósitos de PP e Fibra de
Bananeira

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, núm. 1, 2011, pp. 7-12
Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47018760010>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Influência da Sequência de Mistura do PP-MA nas Propriedades dos Compósitos de PP e Fibra de Bananeira

Daniela Becker
Centro de Ciências Tecnológicas, UDESC

Ana C. Kleinschmidt, Palova S. Balzer
Instituto Superior Tupy – IST, Joinville, SC

Valdir Soldi
Departamento de Química, UFSC

Resumo: Neste trabalho foi analisada a influência da sequência de mistura do compósito de polipropileno (PP) com 10% em volume de fibras de bananeira (FB) utilizando polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-MA) como agente de acoplamento. As propriedades térmicas, mecânicas, absorção de água e morfologia dos compósitos foram caracterizadas. Foram utilizadas 3 sequências de mistura: o processamento de todos os componentes juntos (PP + PP-MA + FB); a extrusão do PP/PP-MA e após moagem, esta mistura foi processada com a FB ((PP + PP-MA) + FB); e a mistura do PP-MA com a FB seguida da extrusão deste compósito com o PP (PP + (PP-MA + FB)). Os compósitos apresentaram maior estabilidade térmica e menor grau de cristalinidade que o PP puro, independentemente da sequência de mistura. Constatou-se que a mistura de PP + PP-MA + FB processada uma única vez apresentou maior resistência ao impacto. Os compósitos modificados com PP-MA, independentemente da sequência de mistura, apresentaram módulo de elasticidade maior e menor absorção de água que o compósito sem agente de acoplamento. Para a resistência à tração máxima e módulo de elasticidade não ocorreram alterações significativas em relação aos métodos de mistura. Na microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que as FB apresentaram maior adesão nos compósitos com PP-MA, principalmente para a composição PP + (PP-MA + FB).

Palavras-chave: Polipropileno, anidrido maleico, fibras de bananeira, sequência de mistura.

Influence From the Sequence for the Mixture of PP-MA on the Properties of PP and Banana Fiber Composite

Abstract: This work analyzed the influence from the sequence of mixture for the composite of polypropylene (PP) with 10% by volume of banana fiber (FB) using maleic anhydride grafted polypropylene (PP-MA) as the coupling agent. The thermal, mechanical, water absorption and morphology of the composites were characterized. Three different sequences were used to mix: the processing of all components together (PP + PP-MA + FB), extrusion of PP / PP-MA and after grinding, the mixture was processed with FB ((PP / PP – MA) + FB), and the mixture of PP-MA with FB followed by extrusion of the composite with PP (PP + (PP-MA + FB)). The composites showed higher thermal stability and lower percent crystallinity than the pure PP, regardless of the sequence of mixing. It was found that the mixture of PP + PP-MA + FB processed once had a higher impact resistance. The composites modified with PP-MA, regardless of the sequence of mixture used, showed higher modulus and lower water absorption than the composite without coupling agent. For the tensile strength and modulus of elasticity no significant changes were observed. The images from scanning electron microscopy indicated that FB had higher adhesion for the composites with PP-MA, especially for composition PP + (PP-MA + FB).

Keywords: Polypropylene, maleic anhydride, banana fibers, sequence of mixtures.

Introdução

Novas tendências na modificação de propriedades dos materiais plásticos têm sido observadas devido à crescente preocupação com o meio ambiente e a constante busca pela utilização de cargas em materiais poliméricos. Entre elas, destaca-se as fibras lignocelulósicas, que além de reforçar o polímero, são biodegradáveis, são de baixo custo, baixa massa específica e não possuem característica abrasiva (causam menos desgaste nos equipamentos de processamento e facilitam o processo de moldagem), quando comparado a fibras tradicionalmente utilizadas, como a fibra de vidro^[1-3]. As fibras naturais são provenientes de fontes renováveis e possuem propriedades mecânicas que podem melhorar as propriedades dos polímeros quando reforçados com estas fibras^[4-5]. Entre as fibras naturais mais utilizadas destacam-se as fibras de sisal, coco, curauá, bambu, madeira, fibras de bananeira, entre outras^[6].

As fibras de bananeira são retiradas do pseudocaule, podendo ser extraídos até cinco tipos diferentes de fibras. Muitas destas fibras são utilizadas para artesanato, mas também vem sendo empregadas em setores industriais como o moveleiro, o automotivo e construção civil^[7]. O Brasil ocupa o terceiro lugar na produção de banana perdendo apenas para a Índia e China, e o norte de Santa Catarina se destaca por ser o terceiro maior produtor nacional de banana^[8]. A bananeira após dar o fruto e o filhote (outra bananeira que produzirá fruto) é cortada e deixada na plantação, levando um tempo considerável para degradar e assim adubar a terra. Para não ocorrer à proliferação de fungos, devido à grande umidade do local, o pseudocaule pode ser aproveitado para retirar as fibras^[9].

Um dos principais desafios na tecnologia que envolve os materiais compósitos é a obtenção de uma adequada interface reforço/matriz. Os métodos mais estudados são os que envolvem

interação química através da adição de agentes de acoplamento, a modificação da fibra ou a modificação da matriz^[1,10-12]. Entre os agentes de acoplamento utilizados estão os polímeros enxertados com anidrido maleico, pois as interações entre os grupos anidrido dos agentes de acoplamento e hidroxilas das fibras lignocelulósicas aumentam a adesão entre as fases podendo melhorar as propriedades dos compósitos^[13-15].

Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-MA), em diferentes métodos de mistura, analisando as propriedades mecânicas, térmicas, absorção de água e morfologia dos compósitos de polipropileno (PP) com fibras de bananeira (FB).

Experimental

Matérias-primas

O polipropileno utilizado foi o H103 fornecido pela Braskem com índice de fluidez 40 g / 10 min. O agente de acoplamento foi o PP-MA CA 100 da Orevac com 5% de anidrido maleico e índice de fluidez 10 g / 10 min. As fibras de bananeira do sub-grupo prata foram utilizadas como fornecidas pela EPAGRI de Jaraguá do Sul - SC, as fibras são lavadas com uma solução aquosa de água sanitária e secas em estufas. Para obtenção dos compósitos as fibras foram cortadas manualmente em 20 mm de comprimento.

Tratamento e obtenção das misturas

Diferentes misturas foram processadas para posterior análise: PP + FB e PP + PP / MA + FB, sendo que este último foi misturado utilizando três diferentes estratégias como apresentado na Tabela 1. As misturas contêm 10% em volume de fibras de bananeira e 5% de PP-MA em massa. Para a obtenção da formulação em volume foi adotada a massa específica das fibras de bananeira igual a 1,3 g.cm⁻³^[16].

Todas as misturas e o PP puro foram processados numa extrusora monorotacional AX Plásticos com L/D de 20 e com 3 zonas de aquecimento. As temperaturas de processamento utilizadas foram entre 190 e 200 °C e velocidade da rosca de 50 rpm. Após a extrusão as misturas foram moídas no moinho de facas Primotécnica.

Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de resistência ao impacto e tração foram obtidos na máquina injetora Sandretto Micro 65 e injetados conforme norma ASTM D-3641. Antes de serem injetados estes materiais foram mantidos em estufa a 60 °C durante 4 horas. Foi utilizado um perfil de temperatura variando de 170-210 °C, pressão de recalque de 300 bar e temperatura do molde 30 °C com tempo de resfriamento de 30 segundos.

Tabela 1. Sequência de processamento dos compósitos de PP com fibras de bananeira e anidrido maleico.

Compósito	Sequência
PP + PP-MA + FB	Todas as matérias-primas foram misturadas manualmente e processadas por extrusão.
(PP + PP-MA) + FB	Primeiramente foi misturado manualmente o PP com PP-MA seguido da extrusão destes, sendo moído e novamente extrudado com as fibras de bananeira.
PP+(PP-MA+FB)	Esta mistura foi baseada no método apresentado por Montahny e colaboradores ^[17] , em que o PP-MA foi solubilizado em tolueno a 100 °C, com as fibras de bananeira. Após completa solubilização do PP-MA, a mistura foi mantida por 5 minutos, seguido de lavagem e secagem do material em estufa a vácuo por duas horas a 75 °C. Esta mistura foi extrudada com o PP.

Caracterização térmica dos compósitos

As matérias-primas utilizadas neste trabalho e os compósitos foram analisados através de termogravimetria (TGA) para avaliação da estabilidade térmica e calorimetria diferencial exploratória (DSC) para determinação da temperatura de fusão e grau de cristalinidade. As curvas de TGA foram obtidas utilizando um equipamento da TA Instruments TG Q200, em atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para a determinação da temperatura na qual a velocidade de perda de massa é máxima (T_{pico}) foi utilizada a primeira derivada do termograma (DrTGA), sendo que no texto, somente a DrTGA da fibra de bananeira foi mostrada. Os ensaios de DSC foram realizados num equipamento da TA Instruments DSC Q20, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C/min. No procedimento experimental, a amostra foi submetida a um primeiro aquecimento de 25 a 200 °C, resfriada a temperatura ambiente e novamente aquecida até 200 °C. Os valores de temperatura de fusão e entalpia de cristalização foram determinados a partir do segundo aquecimento. O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado a partir da entalpia de cristalização do PP via Equação 1, utilizando um valor de $\Delta H_f^0 = 165 \text{ J/g}$ para o PP isotático 100% cristalino e os valores de entalpia de fusão foram corrigidos para massa de PP presente no compósito.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_{amostra}^0}{\Delta H_f^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Absorção de água

Os ensaios de absorção de água foram realizados com base na norma ASTM D 570-99. Para cada compósito, cinco amostras de 10 × 10 × 10 mm³ foram cortadas dos corpos de provas de tração. As amostras foram pesadas (w_o) após secas em estufa a vácuo, em temperatura de 50 °C por 24 horas. Para medir a absorção de água do compósito, todas as amostras foram imersas em água destilada a temperatura ambiente por 24 horas e então pesadas (w_f). A quantidade de água absorvida (PWA) foi calculada usando a Equação 2.

$$PWA = \frac{(w_f - w_o)}{w_o} \times 100 \quad (2)$$

Caracterização mecânica dos compósitos

O ensaio de resistência ao impacto Charpy foi realizado no equipamento Emic, com martelo de 0,5 J, seguindo a norma ISO 179. O ensaio de resistência à tração foi realizado na Máquina Universal de Ensaios Emic, seguindo a norma ISO 527, com velocidade de ensaio de 50 mm/min.

Caracterização morfológica dos compósitos

Alterações na morfologia da superfície de fratura do ensaio de tração dos compósitos de PP com fibras de bananeira foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JSM T 300, sendo que as amostras foram recobertas com fina camada de ouro.

Resultados e Discussão

Os termogramas do PP, da fibra de bananeira e do compósito PP + FB são apresentados na Figura 1. Observam-se três estágios de perda de massa para a fibra de bananeira. O primeiro estágio está relacionado com a vaporização da água das fibras, no segundo estágio ($T_{onset} = 308 \text{ °C}$) ocorre a despolimerização da hemicelulose e quebras das ligações glicídicas da celulose e o terceiro estágio

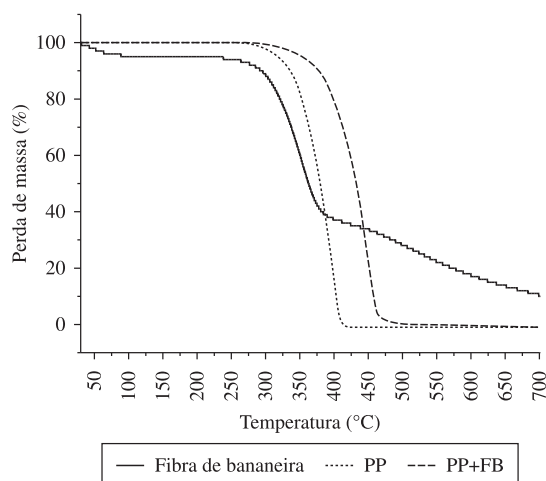


Figura 1. Curvas de termogravimetria do polipropileno, da fibra de bananeira e compósito PP + FB.

($T_{\text{onset}} = 431^\circ\text{C}$) pode ser devido a decomposição dos subprodutos formados no segundo estágio, como previamente observado por Joseph e colaboradores^[18] em fibras de sisal e Araújo e colaboradores^[19] no estudo de fibras de curauá. Com o objetivo de facilitar o entendimento quanto a determinação das temperaturas associadas com a perda de massa em cada estágio, na Figura 2 é apresentada a curva de TGA e a correspondente primeira derivada (DrTGA) para a fibra de bananeira. Conforme observado, a T_{onset} foi definida como a temperatura correspondente ao ponto de intersecção entre as tangentes da curva de TGA antes do início da perda de massa e aquela referente ao estágio de degradação. As T_{pico} e $T_{\text{início}}$ correspondem as temperaturas associadas com a DrTGA e início da degradação (perda de massa), respectivamente. Os valores incluídos na Figura 2 mostram que a $T_{\text{onset}} = 308^\circ\text{C}$ é maior que a $T_{\text{início}} = 240^\circ\text{C}$, que efetivamente indica o início de perda de massa da fibra. Embora a T_{onset} seja amplamente utilizada como indicativo do início do processo de degradação em polímeros, para avaliação comparativa da estabilidade térmica dos compósitos aqui estudados são destacadas somente as $T_{\text{início}}$ e T_{pico} (Tabela 2). Neste contexto, o PP que apresenta apenas um estágio de perda de massa, mostra que a temperatura na qual a degradação inicia ($T_{\text{início}}$) é superior ao das fibras de bananeira, enquanto que o compósito PP + FB, apresenta uma $T_{\text{início}}$ maior que ambos (FB e PP). Este aumento na estabilidade térmica do compósito pode estar relacionado com as interações fibras-matriz, conforme observado por Joseph et al.^[18] em compósitos de PP com fibras de sisal.

Nos compósitos com PP-MA observa-se um decréscimo na estabilidade térmica das misturas (Figura 3 e Tabela 2) quando comparado com o compósito obtido na ausência de anidrido maleico, comportamento também similar ao observado por Araújo et al.^[19] em compósitos de polietileno com fibras de curauá. Os autores atribuem este comportamento ao fato de que os compósitos compatibilizados com anidrido maleico apresentam maior interação interfacial, devido à reação dos grupos ácidos do anidrido maleico e os grupos hidrofílicos da superfície das fibras, conforme modelo hipotético da interface entre o PP-MA com e a fibras de bananeira apresentado na Figura 4. Esta interação promove um efeito adicional nos processos de degradação dos dois componentes, i.e., a degradação de um componente pode acelerar a degradação do outro. Outra possibilidade, segundo os autores é a presença de resíduos de peróxido usado no enxerto do anidrido maleico no polipropileno. A redução da estabilidade térmica é mais evidenciada

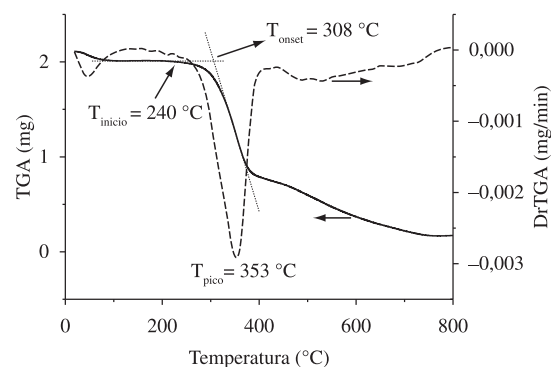


Figura 2. Curva de termogravimetria e primeira derivada da fibra de bananeira.

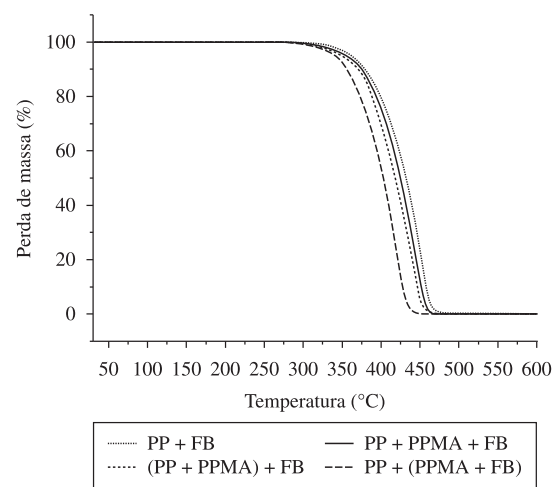


Figura 3. Curvas de termogravimetria dos compósitos PP + PP-MA + FB.

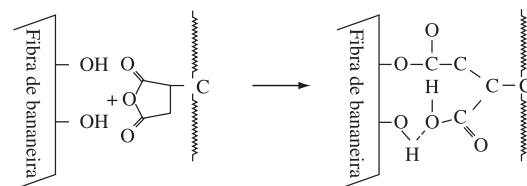


Figura 4. Modelo hipotético da interface entre o PPMA e a fibras de bananeira. Adaptado de Park et al.^[20].

Tabela 2. Temperaturas de perda de massa dos compósitos PP + PP-MA + FB.

Mistura	$T_{\text{início}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{pico}} (^\circ\text{C})$
PP	247	398
PP + FB	295	450
PP + PP-MA + FB	288	442
(PP + PP-MA) + FB	279	437
PP + (PP-MA + FB)	266	423

nos compósitos com sequência de mistura diferenciada, como (PP + PP-MA) + FB e PP + (PP-MA + FB). No caso do compósito PP + (PP-MA + FB) pode ocorrer a degradação das fibras durante a reação com o PP-MA devido a presença de solvente e calor e no compósito (PP + PP-MA) + FB há a degradação termomecânica dos polipropilenos por passarem por dois ciclos de processamento.

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de fusão e grau de cristalinidade (X_c) dos compósitos de PP + FB, PP + FB + PP-MA e do PP puro. O grau de cristalinidade do PP foi determinado usando $\Delta H_f = 165 \text{ J.g}^{-1}$ para o PP isotático 100% cristalino^[21] e os valores de entalpia de fusão foram corrigidos para massa de PP presente no compósito. Nota-se que a adição das fibras de bananeira não alterou a temperatura de fusão do polipropileno, mas reduziu o grau de cristalinidade, indicando que a interação das fibras com a matriz diminui a cristalinidade do PP. Este comportamento foi também observado por Mi e colaboradores^[22] nos estudos de compósitos de PP com fibras de bambu compatibilizadas com PP-MA.

O comportamento de absorção de água dos compósitos de PP e fibras de bananeira é apresentado na Figura 5. Pode-se observar claramente o decréscimo da absorção de água com a adição do PP-MA em comparação com amostras sem agente de acoplamento. Este comportamento também foi observado por Djidjelli et al.^[23], Montahny e colaboradores^[17], que atribuíram a redução na absorção de água à reação dos grupos hidrofílicos -OH presentes nas fibras lignocelulósicas com os grupos anidridos presentes no PP-MA (Figura 3). A sequência de mistura também influenciou o comportamento de absorção de água dos compósitos. Por exemplo, nas misturas (PP + PP-MA) + FB e PP + (PP-MA + FB) os valores de absorção de água foram similares, porém menores que os compósitos PP + FB e PP + PP-MA + FB. Este comportamento pode estar relacionado com a possibilidade de a reação ser mais efetiva quando as misturas são realizadas em etapas.

Tabela 3. Temperaturas de fusão e grau de cristalinidade dos compósitos de PP + FB, PP + FB + PP-MA, e PP puro.

Mistura	T_m (°C)	X_c (%)
PP	165	64
PP + FB	166	43
PP + PP-MA + FB	165	55
(PP + PP-MA) + FB	165	52
PP + (PP-MA + FB)	165	54

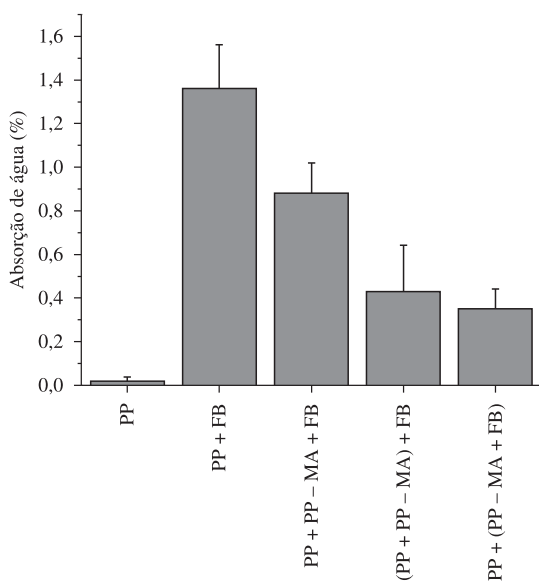


Figura 5. Efeito da adição do PP-MA e da sequência de mistura na absorção de umidade do compósito PP + FB.

As propriedades mecânicas dos compósitos de PP + FB com e sem agente de acoplamento são apresentados na Tabela 4. Pode-se observar que a adição do PP-MA e a sequência da mistura não alteraram significativamente a resistência à tração dos compósitos quando comparada ao PP puro. A adição do PP-MA melhorou em mais de 10% o módulo de elasticidade em relação ao compósito sem o agente de acoplamento, no entanto, a sequência de mistura não alterou significativamente o módulo de elasticidade dos compósitos. Conforme a análise estatística ANOVA, somente o compósito com fibras de bananeira sem MA apresentou alteração significativa nos resultados. De maneira similar, Montahny e colaboradores^[17] encontraram menores valores de resistência a tração para os compósitos de PP/30% de fibras de juta tratada com anidrido maleico nas mesmas condições experimentais. No estudo de compósitos de PP/fibra de sisal, Joseph e colaboradores^[24] determinaram menores valores de resistência a tração, porém, observaram aumento no módulo de Young dos compósitos. Segundo Holbery & Houston^[7] os compósitos de polipropileno com fibras naturais podem ser utilizados em peças internas e externas de automóveis.

A adição da fibra de bananeira não alterou significativamente a resistência ao impacto dos compósitos estudados. No entanto, com exceção da mistura PP + (PP-MA + FB), foi observada uma tendência de aumento dessa propriedade em comparação com o PP puro. Entre os compósitos estudados segundo a análise de ANOVA, a melhor formulação foi PP + PP-MA + FB, provavelmente porque o encontro dos componentes da mistura ocorreu somente na extrusora. A alteração da sequência de mistura parece ter proporcionado um decréscimo na resistência ao impacto comparado ao PP + PP-MA + FB. A mistura (PP + PP-MA) + FB foi submetida a um processo térmico a mais (foi extrudada e moída duas vezes), levando a uma possível degradação termomecânica da mistura^[25]. A redução da resistência ao impacto da mistura PP + (PP-MA + FB) pode estar relacionado com a degradação da fibra de bananeira durante o tratamento devido a presença de solvente e calor^[26]. Comportamento também observado por Montahny e colaboradores^[17] com tempo de tratamento superior a 5 minutos nos compósitos de PP com fibra de sisal.

Na Figura 6 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV do compósito de PP+FB com e sem anidrido maleico empregando diferentes formas de misturas. Constatou-se que no compósito sem anidrido maleico (Figura 5a) a presença de vazios entre as FB e a matriz de PP, indicando baixa adesão do sistema, comprovando a baixa resistência mecânica deste compósito, fato este observado também por Paul e colaboradores^[16]. Já nas formulações com anidrido maleico é observada uma significativa melhoria na aderência entre a fibras e a matriz, principalmente nas misturas de (PP + PP-MA) + FB (Figura 6c) e PP + (PP-MA + FB) (Figura 6d). Este fato pode ser comprovado pela observação de que ocorre a quebra e não o arrancamento das fibras, sugerindo a presença de uma maior força interfacial e que o mecanismo de mistura influencia na adesão entre as fibras e a matriz polimérica.

Tabela 4. Propriedades mecânicas dos compósitos de PP com fibras de bananeira.

Mistura	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência a tração (MPa)	Resistência ao impacto (KJ.m ⁻²)
PP	370,4 ± 19,1	36,4 ± 1,0	4,6 ± 0,9
PP + FB	305,9 ± 14,4	32,6 ± 1,5	5,0 ± 0,6
PP + PP-MA + FB	341,0 ± 17,1	33,3 ± 1,7	5,7 ± 0,6
(PP + PP-MA) + FB	356,0 ± 5,3	34,3 ± 0,9	5,2 ± 0,5
PP + (PP-MA + FB)	353,2 ± 8,9	34,4 ± 1,1	4,5 ± 0,3

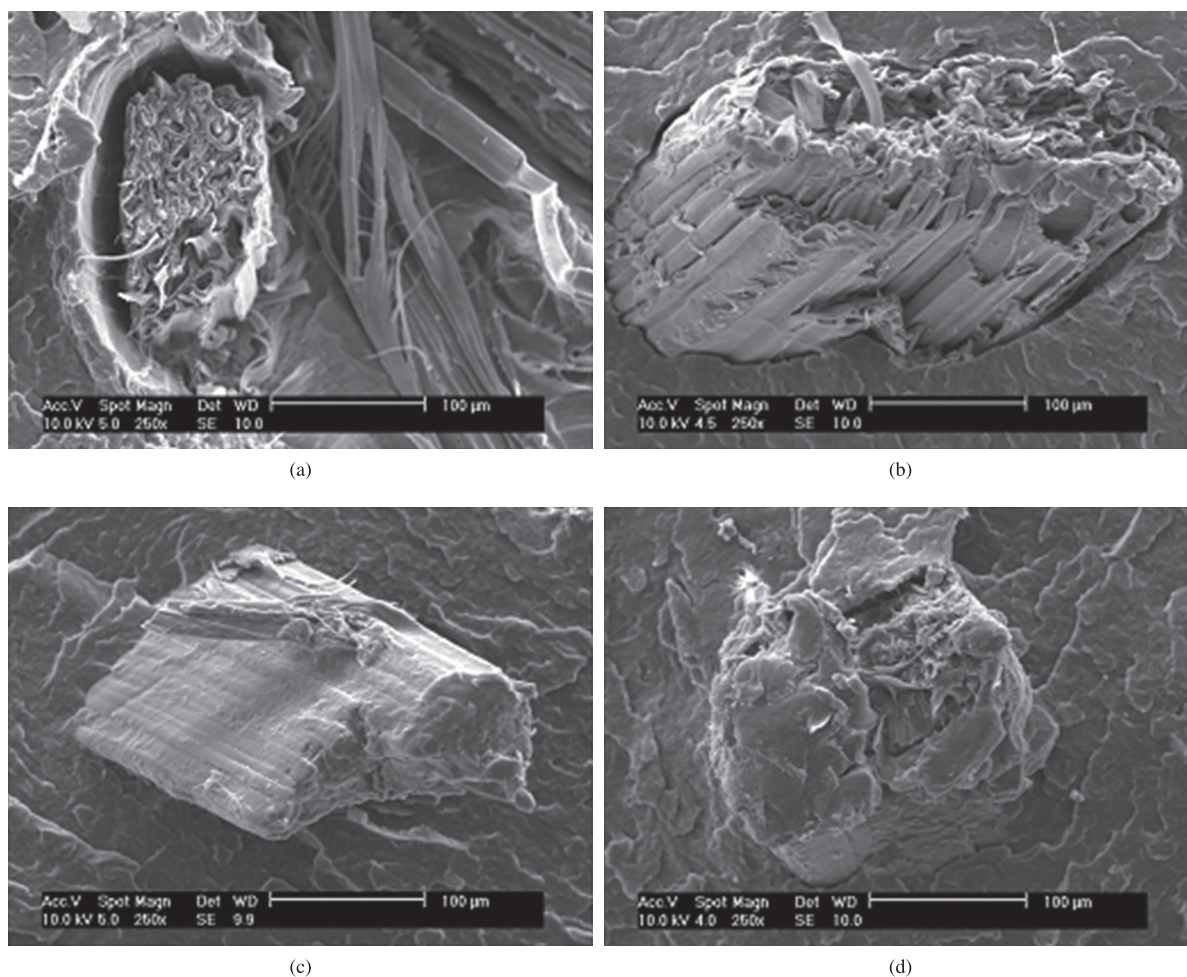


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV dos compósitos de PP com fibras de bananeira: a) PP + FB; b) PP + PP-MA + FB; c) (PP + PP-MA) + FB; e d) PP + (PP-MA + FB).

Conclusões

Pode-se concluir que a adição de fibras de bananeira na matriz de PP proporcionou um aumento na estabilidade térmica e na absorção de água dos compósitos obtidos. Além de uma redução no grau de cristalinidade e nas propriedades mecânicas. A adição do PP-MA como agente de acoplamento nos compósitos estudados possibilitou uma redução na absorção de água além de uma melhora na resistência ao impacto e módulo de elasticidade quando comparado com o compósito sem PP-MA.

Os resultados obtidos sugerem que a sequência de mistura influenciou as propriedades dos compósitos. Por exemplo, o ciclo térmico e a modificação química da estrutura da fibra reduziram a estabilidade térmica e a absorção de água, enquanto que a variação da resistência ao impacto foi pouco significativa, sendo que estes compósitos apresentaram maior adesão entre a fibra e matriz.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Braskem pela doação do PP e a Orevac pela doação do PP enxertado com anidrido maleico e FAPESC pelo apoio financeiro através do projeto CON04316/2008-8.

Referências Bibliográficas

1. Li, X.; Tabil, L. G. & Panigrani S. - J. Polym Environ, **15**, p.25 (2007).
2. Pothan L. A. *et al.* - Compos. Sci. Technol., **63**, p.1231 (2003).
3. Ishizaki M. H. *et al.* - Polímeros, **16**, p.182 (2006).
4. Pothan, L. A.; Thomas, S. & Groeninckx, G. - Composites: Part A, **37**, p.1260 (2006).
5. Santos, P. A.; Spinacé, M. A. S.; Fermoselli, K. K. G. & De Paoli M-A. - Polímeros, **19**, p.31 (2009).
6. Satyanarayana, K. G.; Guimarães, J. L. & Wypych, F. - Composites: Part A, **38**, p.1694 (2007).
7. Holber J. & Houston, Y. D. J. Miner. Met. Mater. Soc., **58**, p.80 (2006).
8. Vieira, L. M. - “Banana”, in: EPAGRI/CEPA (2009). Disponível em: http://cepa.epagri.sc.gov.br/Informativos_agropecuarios/banana/Banana_310709.pdf. Acesso em: 27 maio 2010.
9. Balzer, P. S. *et al.* - Polímeros, **16**, p.1 (2007).
10. Razera, I. A. T. - “Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica”, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo (2006).
11. Gassan, J. - Appl. Sci. Manufact., **33**, p.369 (2002).

12. Keener, T. J.; Stuart, R. K. & Brown, T. K. – Composites: Part A, **35**, p.357 (2004).
13. Doan, T-T-L.; Gao, S-L. & Mäder, E. – Compos. Sci. Technol., **66**, p.952 (2006).
14. Lu, J. Z.; Wu, Q.; Negulescu, I. I.- Wood Fibre Sci. **34**, p. 434 (2001).
15. Matuana, L. M.; Balatinecz, J. J.; Sodhi, R. N. S. & Park, C. B.- Wood Sci. Technol., **35**, p.191 (2001).
16. Paul, S. A.; Boudenne, A.; Ibos, L.; Candau, Y.; Joseph, K. & Thomas, S. - Composites, **39**, p.1582 (2008).
17. Mohanty, S.; NayaK, S. K.; Verma, S. K. & Tripathy, S. S. – J. Reinfor. Plast. Compos., **23**, p.625 (2004).
18. Joseph, P. V.; Joseph, K. S.; Thomas, C. K. S.; Pillai, V. S.; Prasad, G. & Groeninckx, M. S. - Composites: Part A, **34**, p.253 (2003).
19. Araújo, J. R.; Waldman, W. R. & De Paoli, M. A. – Polym. Degrad. Stab., **93**, p.1770 (2008).
20. Park, J-M.; Quang, S. T.; Hwang, B-S. & DeVries, K. L. – Compos. Sci. Technol., **66**, p.2686, (2006).
21. Mark, J. E. - “*Polymer Data Handbook*”, Oxford University Press (1999).
22. Mi, Y.; Chen, X. & Guo, Q. – J. Appl. Polym. Sci., **64**, p.1267 (1998).
23. Djidjelli, H.; Boukerrou, A.; Founas, R.; Rabouhi, A.; Kaci, M.; Farenc, J.; Martinez-Vega, J-J. & Benachour, D. – J. Appl. Polym. Sci., **103**, p.3630 (2007).
24. Joseph, P. V.; Joseph, K. & Thomas, S. – Compos. Sci. Technol., **59**, p.1625 (1999).
25. De Paoli, M. A. – “*Degradação e Estabilização de Polímeros*”, 2ª versão on line (2008).
26. Ray, D.; Sarkar, B. K.; Rana, A. K. & Bose, N. R. - Bull. Mater. Sci., **24**, p.129 (2001).

Enviado: 15/04/10

Reenviado: 09/07/10

Aceito: 12/07/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000012