

FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM  
FIBRAS VEGETAIS E MATRIZ TERMOPLÁSTICA

PAULA GOMES DE PAULA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
OUTUBRO DE 2011

# FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM FIBRAS VEGETAIS E MATRIZ TERMOPLÁSTICA

PAULA GOMES DE PAULA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
OUTUBRO DE 2011

# FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM FIBRAS VEGETAIS E MATRIZ TERMOPLÁSTICA

PAULA GOMES DE PAULA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Comissão examinadora:

---

Dsc. Raúl Ernesto López Palacio– UENF/CCT–LAMAV

---

Dsc. Djalma Souza – IESES

---

Dsc. Teresa EligioCastilloUENF/CCT–LAMAV

---

Dsc. Rubén Jesus. Sánchez Rodríguez – UENF/CCT-LAMAV

*Após terem aguentado minhas ausências (em todos os sentidos);  
Após terem aturado minhas crises existenciais, de mau humor, e outras.  
... Mesmo quando eu debruçava sobre o computador e esquecia de todo o  
“resto”.*

*Lá estavam vocês... Meu pai, Minha mãe, Minha irmã e Meus amigos, me  
apoiando, incentivando, animando, não me deixando desistir.*

*Essa Dissertação é dedicada a vocês*

## AGRADECIMENTOS

Mais esta Senhor Deus e Nossa Senhora... Obrigada por não terem permitido que eu desistisse nos inúmeros momentos em que tive vontade.

Aos meus que sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas.

À minha família: Obrigada pela vida (“Papadi” e “Mamadi”), por eu ser quem sou! Vocês são os melhores, amo vocês! Minha irmã a mais linda do mundo, que me deu a afilhada mais linda do mundo, Yasmin: dindinha te ama. Meus tios em especial tio “Maca” meu segundo Pai e meu filho ao mesmo tempo, rs, Tio Amaro e Tia Fátima pelo abrigo nas idas a UFRJ e por se importarem com meu trabalho. Meus primos, todos sem exceção, mas em especial: Ana Zilda (pelas idas ao canavial à procura da cana perfeita) Leandro, Valéria, Luciana Gomes, Aline, Roberta, Bernardo, Leonardo, Eduardo, Laura (Pelo interesse nos meus estudos e incentivo prestado).

Ao Prof. Sanchez: Obrigada pelos ensinamentos, por acreditar em mim.

Aos professores, técnicos e funcionários do LAMAV: Djalma, Lúcia, Luciana, Carlan, Renan, Shirlene, Vanilda, Tereza, entre tantos que direta ou indiretamente participaram dessa caminhada. Obrigada pelos ensinamentos, pelas risadas, pelo aprendizado, por estarem sempre dispostos a ajudar.

Às sete mulheres da república mais linda do mundo (Elaine, Camila, Emilene, Cintya, Myrian e Lídia (priminha)). Obrigada por fazerem dos meus dias sempre mais divertidos, das minhas refeições muito mais saborosas, por rirem das minhas piadas toscas e fazer com que eu me sinta realmente em casa.

Aos colegas de “Batalha”, Lucivan, Melina, Mariane, Mário Lucas, Quésia, e todos os outros que minha memória não me deixa lembrar.

Ao meu grande “cumplice” Luis Phillipe: Obrigada por tudo, a dissertação também é sua.

As minhas amigas Laís e Katia pelo apoio incondicional, pelas risadas, pelo carinho, pela cumplicidade, Amo vocês.

As minha amigas Carolina Canabrava, Camilla Riscado, e Grazy Castro.. Obrigada por me suportarem, por ouvirem minhas lamentações, por me proporcionarem momentos de diversão, por rirem comigo, por acreditarem em mim, pelo carinho, pela lealdade, cumplicidade, pela amizade. Com vocês a vida fica mais colorida e feliz. Amo’s muito.

A família Moraes: Dona Valéria, Senhor Eleonardo, Léo, e Karen, sem palavras para agradecer a vocês, obrigada por tudo, por todo apoio que sempre me deram, vocês foram essenciais nessa vitória, jamais esquecerei S2!

Obrigada a todos que de certa forma contribuíram para a conclusão deste trabalho, mesmo que essa contribuição tenha sido um sorriso ou um bom dia para me alegrar. Afinal de contas “O Sorriso cura almas”.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1- JUSTIFICATIVA.....	2
1.2 – OBJETIVO.....	3
1.2.1- <i>Objetivos Específicos</i> .....	4
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 – MATERIAIS COMPÓSITOS .....	5
2.1.1- <i>Tipos de Compósitos</i> .....	6
2.2- PROPRIEDADE DOS MATERIAIS COMPÓSITOS.....	7
2.3 – MATERIAIS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS .....	8
2.4 – TIPOS DE FIBRAS NATURAIS .....	10
2.4.1 – <i>Fibras Vegetais</i> .....	10
2.5 – TRATAMENTOS DAS FIBRAS VEGETAIS .....	14
2.6 - BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR .....	16
2.6.1 – <i>Características do Bagaço de Cana-de-açúcar</i> .....	17
2.6.2 – <i>Composição Química do Bagaço de Cana-de-açúcar</i> .....	18
2.7 – AS MATRIZES POLIMÉRICAS .....	20
2.7.1- <i>Compósitos de matriz polimérica e fibras naturais</i> .....	23
2.7.3 – <i>Polipropileno como matriz polimérica</i> .....	25
2.8- PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	28
2.8.1- <i>Moldagem por Injeção</i> .....	30
2.9-COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS .....	31
2.10- CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS .....	31
2.11 – MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DAS FIBRAS NA MATRIZ .....	32
<b>CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
3.1-FLUXOGRAMA .....	34
3.2 – MATERIAIS.....	35
3.2.1 - <i>Matérias-primas</i> .....	35
3.3-METODOLOGIA EMPREGADA NA PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	36
3.3.1- <i>Preparação das Fibras de Bagaço de Cana</i> .....	36
3.3.2- <i>Mercerização das Fibras</i> .....	37
3.3.3 – <i>Acetilação das Fibras</i> .....	38

<b>3.3.4 - Comprimento Médio das Fibras</b> .....	38
<b>3.3.5 -Diâmetro Médio</b> .....	39
<b>3.3.6 – PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS</b> .....	39
<b>3.3.6.1- Extrusão</b> .....	39
<b>3.3.6.2- Injeção</b> .....	40
<b>3.4 – ANÁLISE TÉRMICA</b> .....	41
<b>3.4.1 –Termogravimetria (TGA/DTG)</b> .....	41
<b>3.4.2- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	42
<b>3.4.3 - Análise Dinâmico-Mecânica</b> .....	42
<b>3.5-ENSAIOS MECÂNICOS</b> .....	42
<b>3.5.1-Ensaio de Flexão de Três Pontos</b> .....	42
<b>3.5.2-Ensaio de Tração</b> .....	44
<b>3.6- CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS</b> .....	45
<b>3.7- TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA</b> .....	46
<b>3.8- DETERMINAÇÕES DA MASSA ESPECÍFICA DOS COMPÓSITOS</b> .....	46
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1 - PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS</b> .....	47
<b>4.2-CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR</b> .....	48
<b>4.2.1- Comprimento e Diâmetro das fibras</b> .....	48
<b>4.2.2- Caracterização das Fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	49
<b>4.3-ANÁLISE TÉRMICA DAS FIBRAS</b> .....	51
<b>4.3.1 Comportamento Térmico das Fibras (TGA)</b> .....	51
<b>4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial das fibras (DSC)</b> .....	55
<b>4.4 – OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS PP/FIBRAS</b> .....	56
<b>4.5 - DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DOS COMPÓSITOS</b> .....	58
<b>4.6- ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS</b> .....	59
<b>4.7- ENSAIOS MECÂNICOS DOS MATERIAIS COMPÓSITOS (PP- FIBRAS)</b> .....	62
<b>4.7.1 Resistência à Tração</b> .....	62
<b>4.7.2- Resistência a Flexão dos compósitos PP/Fibras</b> .....	66
<b>4.8- MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DOS COMPÓSITOS COM FIBRAS (MEV)</b> .....	67
<b>4.9-COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPÓSITOS PP/FC</b> .....	69
<b>4.9.1 Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	69
<b>4.9.2 Calorimetria Exploratória Diferencial</b> .....	70

<b>4.9.3 Análise dinâmico-mecânica – comportamento viscoelástico.....</b>	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>76</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura1-</b> Principais tipos de Compósitos (Panzera, 2005).....	07
<b>Figura 2-</b> Estrutura química de constituintes de fibras vegetais: a) celulose; um polímero linear; b) lignina, um polímero reticulado; c) pectina, molécula linear.....	10
<b>Figura 3-</b> Modelo mostrando as modificações das fibras: (a) física e (b) química (Josephet <i>al.</i> , 2000).....	15
<b>Figura 4-</b> Exposiçõesmicrografia do MEV da celulose (a 300 e b: 1000) e celulose acetilada (c: 300 e d1000) (Gonçalves <i>et al.</i> , 2008).....	16
Figura 5- Estrutura da celulose (Miles e Briston, 1975).....	20
<b>Figura 6-</b> Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático (Canevarollo, 2002).....	26
<b>Figura 7-</b> Representação esquemática de uma extrusora.....	29
<b>Figura 8 -</b> Exemplo de uma curva DSC.....	32
<b>Figura 9-</b> Fluxograma de processamento do Compósito.....	34
<b>Figura 10-</b> Cana utilizada para retirada das fibras.....	35
<b>Figura 11 –</b> Agitador Mecânico .....	37
<b>Figura 12-</b> Projetor de perfil Pantec.....	38
<b>Figura 13-</b> Perfil de Rosca Utilizada.....	39
<b>Figura 14-</b> Modelo da Extrusora dupla rosca DCT-20.....	40
<b>Figura 15-</b> Injetora de bancada RR 3400. ( <a href="http://www.ima.ufrj.br/laptec/">http://www.ima.ufrj.br/laptec/</a> ).....	41
<b>Figura 16-</b> Ensaio de Flexão em 3 pontos.....	43
<b>Figura 17-</b> Ensaio de tração do compósito.....	44
<b>Figura 18-</b> Microscópio Eletrônico de Varredura.....	45
<b>Figura 19-</b> Microscópio a Laser Confocal.....	45
<b>Figura 20-</b> Aspectos visuais das fibras do bagaço de cana de açúcar: (a) Não tratadas(b)Tratadas.....	47
<b>Figura 21-</b> Micrografias da superfície das fibras de bagaço de cana (a) Não tratadas e (b) Tratadas. Aumento de 300x.....	50
<b>Figura 22-</b> Micrografias da superfície (533 x) das fibras de bagaço de (a) não tratadas e (b) tratadas.....	51
<b>Figura 23-</b> Curvas termogravimétricas das fibras tratadas e não tratadas.....	52
<b>Figura 24-</b> Curvas de DSC das fibras de bagaço de cana de açúcar.....	55

<b>Figura 25-</b> Pellets do PP puro (a) e dos Compósitos com 20% de fibras(b).....	57
<b>Figura 26-</b> Corpos de prova(a) Flexão, (b) Tração .....	57
<b>Figura 27-</b> Massa específica dos compósitos e PP puro.....	58
<b>Figura 28 -</b> Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para as fibras não tratadas, o Polipropileno Puro e os compósitos reforçados com fibras não tratadas.....	60
<b>Figura 29-</b> Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para a Fibra tratada o polipropileno puro e os compósitos reforçados com fibras tratadas.....	61
<b>Figura 30-</b> Módulo de elasticidade em tração do Polipropileno e dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.....	62
<b>Figura 31-</b> Resistência à tração do PP e compósito com fibras não tratadas.....	64
<b>Figura 32-</b> Resistência à tração do PP puro e dos compósitos com fibras tratadas..	64
<b>Figura 33-</b> Alongamento na tensão máxima do Polipropileno e dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.....	65
<b>Figura 34-</b> Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.....	67
<b>Figura 35-</b> MEV dos Compósitos com Fibras Modificadas (a) Não modificadas (b) Aumento de 200x e 400.....	68
<b>Figura 36-</b> Curvas de TG/DTG dos compósitos reforçados com fibras não tratadas e do PP.....	69
<b>Figura 37-</b> Curvas de TG/DTG dos compósitos reforçados com fibras tratadas e do PP.....	
<b>Figura 38-</b> Curvas DSC dos compósitos com Fibras não Tratadas e do PP.....	70
<b>Figura 39-</b> Curvas DSC dos compósitos com fibras tratadas e do PP.....	71
<b>Figura 40-</b> Análise Dinâmico- Mecânica do módulo de Armazenamento do PP puro e dos compósitos com fibras não tratadas e Tratadas.....	72
<b>Figura 41-</b> Análise dinâmico-mecânica de Tan $\delta$ do PP puro e dos compósitos com fibras não tratadas e Tratadas.....	73

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Composição química de algumas fibras naturais (Satyanarayana <i>et al.</i> , 2007).....	12
<b>Tabela 2-</b> Propriedades físicas e mecânicas de fibras naturais com fibras tradicionais (Satyanarayana <i>et al.</i> ,2007).....	13
<b>Tabela 3-</b> Composição química do bagaço de cana.....	19
<b>Tabela 4-</b> Comparação das propriedades entre termoplásticos e termorrígidos.....	21
<b>Tabela 5-</b> Comparação das faixas típicas das propriedades das resinas.....	23
<b>Tabela 6-</b> Propriedades do Polipropileno com diferentes configurações.....	28
<b>Tabela7-</b> Especificações do Polipropileno ( <a href="http://www.quattor.com.br/">http://www.quattor.com.br/</a> .....)	<u>36</u>
<b>Tabela8-</b> Comprimento /Diâmetro das fibras.....	49
<b>Tabela 9-</b> Temperatura de início de degradação de algumas fibras lignocelulósicas obtidas em TGA (Aquino, 2005).....	53
<b>Tabela 10.</b> Perda de massa a diferentes temperaturas de máxima perda de máxima (DTG).....	54
<b>Tabela11-</b> Massa Específica do PP/Compósitos.....	59
<b>Tabela 12 -</b> Propriedades mecânicas obtidas através de ensaios mecânicos de tração para os compósitos formulados.....	63
<b>Tabela 13-</b> Valores do limite de resistência à flexão dos compósitos.....	

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos utilizando fibras naturais como reforço é crescente e vêm ocupando novos segmentos de mercado, devido ao baixo custo das fibras, biodegradabilidade, serem de fontes renováveis, não tóxicas e possuem boas propriedades mecânicas. Nesta pesquisa foram desenvolvidos compósitos, a partir de fibras curtas do bagaço de cana de açúcar e uma matriz de polipropileno.

Foram avaliados os tratamentos superficiais das fibras através de Mercerização em solução de NaOH na concentração de 10%, após este tratamento lavadas em água corrente até pH próximo de 7 em seguida foram acetiladas em solução de ácido acético glacial e secas em estufa. Foi avaliado, além da influência do tratamento superficial das fibras, o percentual das mesmas na matriz (15, 20 e 25%) sobre as propriedades dos compósitos formulados. Os resultados obtidos demonstraram que os tratamentos químicos proporcionaram a redução de lignina, celulose e hemicelulose, frações amorfas das fibras. A redução destas frações foi constatada através da análise de microscopia eletrônica de varredura em que se observou alterações na superfície das fibras.

As propriedades mecânicas destes materiais foram estudadas através de ensaios normalizados de resistência à tração e resistência à flexão. A adição das fibras tratadas quimicamente à matriz de polipropileno proporcionou aumento nos módulos elásticos em tração de aproximadamente 25% nos compósitos com fibras tratadas em relação ao PP e em flexão houve uma diminuição no módulo de flexão em relação ao PP. Quando comparados os valores dos compósitos com fibras tratadas e não tratadas houve um aumento de aproximadamente 20% no módulo em flexão para as fibras tratadas. Também foram avaliadas a massa específica e a absorção de água dos compósitos. Dos resultados da análise de massa específica pode-se confirmar a ocorrência das modificações nas fibras devido ao tratamento realizado. Devido ao aumento da superfície efetiva de contato da fibra com a matriz houve aumento da massa dos compósitos com fibras tratadas em relação aos compósitos com fibras não tratadas. A absorção de água comprovou mais uma vez que o tratamento realizado nas fibras foi eficaz, já que a absorção dos compósitos com fibras não tratadas foi maior que com as tratadas. Tais resultados são atribuídos à redução do caráter hidrofílico das fibras.

Os resultados obtidos demonstram a influência do tratamento superficial das fibras sobre as propriedades mecânicas. A adição de fibras de bagaço em matriz de PP alterou as propriedades mecânicas comparadas à matriz pura, e uma possível redução no custo sugere uma aplicação industrial do produto final.

## ABSTRACT

The development of polymeric composites using natural fibers as reinforcement is growing and are occupying new market segments, due to the low cost of fiber, biodegradable, being renewable, nontoxic and have good mechanical properties. In this research were developed composites, short fiber from sugarcane bagasse of sugar and a polypropylene matrix.

We evaluated the surface treatments of the fibers by mercerizing solution of NaOH at a concentration of 10% after this treatment rinsed in running water until pH of 7 was then acetylated in a solution of glacial acetic acid and dried in an oven. Was evaluated, and the influence of surface treatment of the fibers, the percentage of the same matrix (15, 20 and 25%) on the properties of composites made. The results showed that treatments provided the chemical reduction of lignin, cellulose and hemicellulose fractions of amorphous fibers. The reduction of these fractions was confirmed by analysis of scanning electron microscopy in which we observed changes in the fiber surface.

The mechanical properties of these materials were studied by standard tests of tensile and flexural strength. The addition of chemically treated fibers with polypropylene matrix allowing higher elastic moduli in tension by approximately 25% in composites with fibers treated compared to PP in flexion and there was a decrease in flexural modulus compared to PP. Comparing the values of composites with treated and untreated fibers an increase of about 20% in flexural modulus for fibers treated. We evaluated the density and water absorption of the composites. From the results of the analysis of specific gravity can confirm the occurrence of changes in the fiber due to treatment. Due to the increased effective surface contact of the fiber with the matrix increased mass of composite fibers treated compared to untreated fiber composites. The water absorption proved once again that the treatment carried out on the fibers was effective, since absorption of composites with untreated fibers was greater than those treated with. These results are attributed to the reduction of hydrophilic fibers.

The results obtained demonstrate the influence of surface treatment of the fibers on the mechanical properties. The addition of bagasse fibers in the matrix PP change the mechanical properties compared to the pure matrix and a possible reduction in cost suggests an industrial application of the final product.

## CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Visando atender às novas necessidades do mercado e o desenvolvimento de novos materiais, têm sido objeto de pesquisa a formulação e caracterização de compósitos de resinas termoplásticas.

Os materiais compósitos são obtidos através da combinação de dois ou mais materiais com diferentes propriedades, onde um dos componentes é o matricial e os demais o reforço. Esta combinação confere ao produto características particulares e propriedades específicas.

Nos últimos anos (ABMACO) ocorreu um rápido crescimento no emprego de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, produzindo uma combinação de alta performance, versatilidade e vantagens a custos favoráveis. As fibras vegetais tornaram-se uma importante classe de materiais de reforço, possuindo características que são de grande interesse na área de compósitos poliméricos, podendo-se destacar: baixa massa específica, baixo custo, biodegradabilidade, flexibilidade no processamento, fontes renováveis e não tóxicas (Agrawalet *al.*, 2000).

Pesquisas utilizando materiais de baixo valor agregado para a construção civil adquiriram caráter de política de estado na Índia, onde a central *BuildingResearchInstitute* (CBRI), que é um instituto de pesquisa indiano, desenvolveram materiais baseados em compósitos de fibra de juta com poliésteres para a construção de escolas primárias, silos para armazenamento de grãos e casas de baixo custo (Winfield, 1979)

Dentre as fibras vegetais que podem ser utilizadas para esta aplicação estão: sisal, juta, rami, fibra de coco, fibra de bagaço de cana-de-açúcar, entre outras.

O Bagaço de cana-de-açúcar é o maior resíduo da agroindústria brasileira. Estima-se que, a cada ano, sobrem de 5 a 12 milhões de toneladas deste material que corresponde a aproximadamente 30% da cana moída. As fibras do bagaço da cana contêm, como principais componentes, cerca de 40% de celulose, 35% de hemicelulose, e 15%de lignina (Unica).

A utilização de celulose e fibras *in natura* como reforço em compósitos poliméricos termoplásticos restringe o uso de materiais para matrizes que possuam temperatura de processamento inferior a temperatura de degradação da celulose

(cerca de 190°C), e para este fim, foi escolhido o polipropileno. O polipropileno tem sido usado em larga quantidade em numerosos campos de aplicação, é um polímero semicristalino obtido por poliadição (Mano 1988).

O uso de fibras vegetais traz como vantagens primárias à introdução de propriedades desejáveis ao material final, além de baixo custo de processo e dos efeitos socioeconômicos (Sarandi, 2002)

Para que as fibras naturais e a matriz polimérica atuem conjuntamente em uma determinada aplicação, o contato interfacial entre elas tem que ser adequado. A modificação superficial da fibra diminui o seu caráter hidrofílico e aumenta na maioria das vezes a adesão com a matriz polimérica. Muitos trabalhos indicam que a modificação superficial das fibras naturais antes de ser incorporada como reforço em matrizes poliméricas reduz a diferença de polaridade e melhora a compatibilidade entre fibra e matriz.

A preocupação mundial em relação ao meio ambiente a cada dia que passa vem crescendo, a utilização de materiais renováveis, os quais não agredem o meio ambiente e representam uma fonte alternativa de potencial econômico, tornou-se vital para a sobrevivência das indústrias em um mercado competitivo. O presente estudo se encaixa dentro desta tendência, pois faz uso de fontes renováveis como matérias-primas para a formulação de um material compósito para ser utilizado na construção civil.

Este estudo utilizou como matriz termoplástica o polipropileno (PP) virgem, e como fase dispersa (reforço) as fibras de bagaço de cana-de-açúcar, obtidas através de separação manual.

As propriedades mecânicas do compósito reforçado com fibras de cana-de-açúcar (picadas 3 e 8mm) foram investigadas em função da fração volumétrica no compósito (15,20 e25%). Foi realizado um estudo comparativo das propriedades térmicas e mecânicas entre fibra e matriz.

## 1.1- Justificativa

O Brasil é um dos maiores produtores de açúcar **31.049.206** milhões toneladas e álcool etílico **27.512.962** milhões toneladas na última safra a partir da cana-de-açúcar, tendo consolidado esta posição com a criação do PRÓ-ÁLCOOL. A geração de excedentes de bagaço de cana é estimada em 60 milhões de toneladas/ano,

sendo uma das fontes mais importantes na geração de celulose. O bagaço de cana é geralmente jogado fora ou queimado para a geração de calor nas indústrias de álcool e açúcar, estima-se que o Brasil gere cerca de 1.200.000 toneladas de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar por ano (Unica) tratando-se, portanto, de matéria-prima potencialmente sub-utilizada e de baixo custo. O crescimento na área de materiais compósitos utilizando fibras vegetais, deve-se ao fato destas serem um material de baixo custo de processo, uso de recursos renováveis e com boas propriedades físicas e mecânicas, podendo estes materiais terem diversas aplicações industriais, que vão desde a confecção de móveis e revestimentos até peças para o interior de automóveis e construção civil.

A utilização de recursos renováveis e o aproveitamento de rejeitos no desenvolvimento de materiais alternativos que agregam valor aos materiais precursores permitem a preservação do meio ambiente, e propiciam um desenvolvimento sustentável. Permitem também aproveitar a ampla disponibilidade de resíduos vegetais, em particular o bagaço da cana-de-açúcar na região Norte Fluminense.

Os compósitos fibra/termoplásticos além de terem valor inestimável sob o ponto de vista ecológico e de aproveitamento de recursos renováveis apresentam vantagens em relação à madeira natural. Isto decorre do fato de sua impermeabilidade ser superior além de apresentar maior resistência a mofo e aos cupins e dispensar manutenção regular.

Este trabalho visou o desenvolvimento de um material compósito a base de termoplásticas e diferentes porcentagens de fibras de bagaço de cana agregando-se valor à matéria-prima pelo uso mais nobre e contribuindo com a criação de um material que possui propriedades mecânicas e físico-químicas satisfatórias para o uso industrial, utilizando-se um material de baixo custo.

## **1.2 – Objetivo**

Os objetivos deste trabalho consistiram na preparação de um material compósito alternativo utilizando termoplástico (PP) com resíduos vegetais (fibras de bagaço de cana de açúcar), bem como avaliação da influência das variáveis: composição do compósito, tratamento superficial das fibras e adesão fibras curtas-polímero sobre as propriedades térmicas e mecânicas do compósito.

### 1.2.1- Objetivos Específicos

Para o desenvolvimento do compósito utilizando termoplásticos e fibra de bagaço de cana teve como objetivos específicos:

- Avaliação a influência das variáveis:
  - (a) percentual de fibras de bagaço de cana adicionada no compósito;
  - (b) tratamento superficial das fibras de bagaço de cana.
- Caracterização das propriedades macroscópicas do compósito;
- Determinação das propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Materiais Compósitos

A adição de cargas não reforçantes é uma prática antiga na indústria de plásticos com o principal objetivo de redução de custos (Rabello, 2000). A possibilidade de alterações nas propriedades dos materiais com a adição de cargas corretas e em concentrações apropriadas resultou em uma nova visão sobre esta antiga técnica e em uma nova classe de materiais. Estes materiais são denominados compósitos poliméricos e podem ser definidos como sistemas constituídos pela combinação de dois ou mais componentes de distintas características contendo proporções significativas dos mesmos, cujo desempenho mecânico e propriedades são esperados ser superiores às dos constituintes puros (Callister, 2002).

Em um material compósito polimérico uma fase é constituída por um polímero (chamado de matriz) e uma carga dispersa que, geralmente, atua como reforço. A matriz une as fibras, conservando a sua disposição geométrica, bem como as protegendo do ambiente exterior, é uma fase contínua a qual suporta e protege o reforço. Atua também transferindo as tensões impostas para a fase reforço, além de ser quase sempre dominante na escolha da temperatura de processamento dos compósitos. A fase dispersa está localizada distribuída na matriz, geralmente é mais rígida e resistente, por isso atua como um reforço à matriz polimérica. Os reforços contribuem para a resistência mecânica do material e podem ser encontrados como materiais particulados, lamelares, ou na forma de fibras (contínuas ou descontínuas) (Neto, 2006).

Diversos fatores tais como interação entre as fases, a geometria, tamanho, distribuição, orientação e a quantidade do reforço são muito importante para as propriedades finais específicas dos compósitos poliméricos (Neto, 2006). Por exemplo, as fibras longas (razão de aspecto  $L/D > 100$ ) e orientadas na direção do esforço oferecem uma transferência de tensões mais efetiva do que as fibras curtas, onde as extremidades podem atuar como concentradores de tensão, diminuindo a resistência do material (Marsh, 2003 e Goh, 2004). Para a utilização de fibras curtas, existe um comprimento crítico mínimo para que as mesmas atuem como reforço na

matriz polimérica e resultem em desempenhos mecânicos satisfatórios (Franco, 2005).

É considerável o aumento do uso de materiais compósitos poliméricos nas últimas décadas, principalmente na indústria automobilística, aeroespacial, construção civil e esportiva onde para cada aplicação, propriedades distintas e específicas são obtidas com diferentes modos de fabricação, de matrizes e de tipos de reforços (Neto, 2006). Os compósitos poliméricos podem ser preparados com matrizes constituídas por polímeros termorrígidos, termoplásticos e elastômeros (Callister, 2002 e Neto, 2006). Compósitos poliméricos de resinas termorrígidas de poliéster reforçadas com fibras de vidro são utilizadas em diversas aplicações.

Problemas relacionados com o processamento de termofixos em moldes abertos e dificuldades de reciclagem e recuperação destas resinas contribuíram significativamente para a crescente utilização dos termoplásticos na fabricação de compósitos, com principal interesse na indústria automobilística (Karian, 2003 e Marsh, 2003). As fibras nestes sistemas são geralmente descontínuas, facilitando o processamento por extrusão, que é utilizado geralmente no processamento das matrizes. O processo de extrusão utiliza aquecimento e cisalhamento controlados, o que promove uma boa mistura dos componentes. Após esse processo, os compósitos podem ser moldados por injeção para a obtenção da forma final dos produtos.

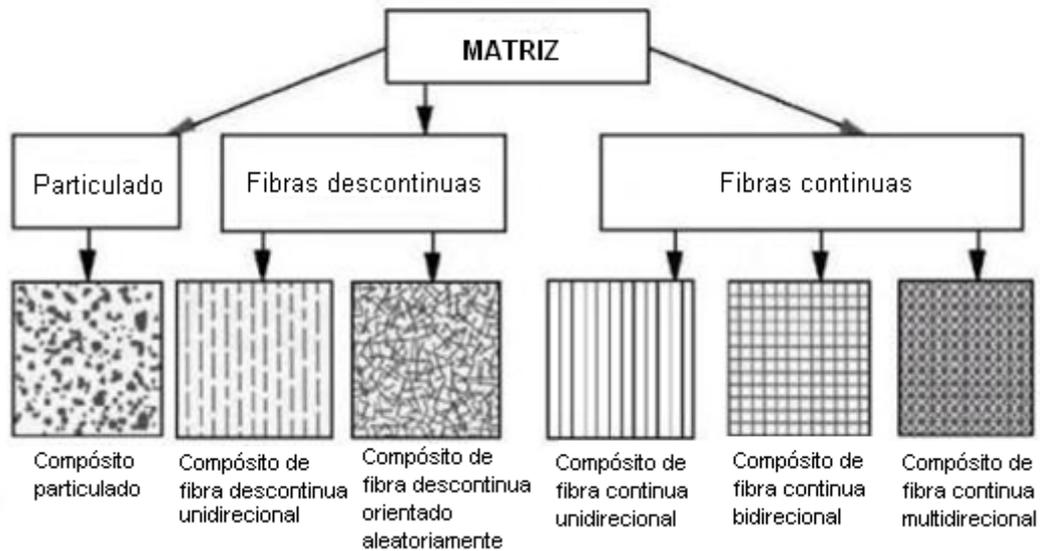
Termoplásticos como o PP e o PE quando reforçados, passam a ter grande aplicação e apresentam aspectos favoráveis como alta resistência química e ao impacto (Karian, 2003).

O que se observa atualmente em pesquisas na área de compósitos poliméricos são trabalhos realizados com intuito de avaliar as propriedades mecânicas e de impacto, as características morfológicas e térmicas a influência das variáveis de processamento, diferentes tipos de matrizes e de reforços.

### **2.1.1- Tipos de Compósitos**

Os compósitos podem ser divididos em três classes gerais, sendo elas: compósitos carregados com partículas, também chamados de compósitos particulados. Compósitos carregados com fibras descontínuas, sendo que essas fibras podem ser unidirecionais ou dispostas aleatoriamente e compósitos

carregados com fibras contínuas que também podem ser fibras contínuas unidirecionais, bidirecionais ou multidirecionais (Barra, 2005 e Panzera, 2005). Os principais tipos de compósitos estão ilustrados na Figura 1. (Panzera, 2005).



**Figura 1** - Principais tipos de Compósitos (Panzera, 2005).

## 2.2- Propriedade dos materiais compósitos

As propriedades dos materiais compósitos dependem da composição de cada fase e de condições externas, tais como temperatura, taxa de deformação, presença de descontinuidades geométricas, tipo de carga, meio ambiente e por parâmetros micro estruturais, que incluem estrutura cristalina, grau de cristalinidade, estrutura macro molecular ou regiões de deformação externa e interna (Pracella *et al.*, 2006).

Durante a fabricação dos materiais compósitos fibrosos a geometria da fase descontínua é um dos principais parâmetros a ser considerado, visto que as propriedades mecânicas destes materiais dependem da forma e das dimensões do reforço. Além do aparecimento de vazios e trincas no seu interior e na superfície de seus componentes. Esses vazios são formados devido à natureza da matriz polimérica utilizada ou por eventuais problemas durante o processamento do compósito (Hristov, *et al.*, 2004).

A matriz polimérica tem a função de dispersar a fase de reforço e deformar o necessário para distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço

quando submetido a uma tensão, além de protegê-lo dos efeitos nocivos do meio ambiente.

A carga de reforço constitui na fase dispersa que está envolvida pela matriz e apresenta descontinuidade dentro da estrutura do compósito modificando suas propriedades mecânicas. Em se tratando de fibras com alto teor de celulose, estas apresentam alta resistência à tração. E apresenta variações nas propriedades mecânicas, tanto ao longo do comprimento individual da fibra quanto entre as fibras.

### **2.3 – Materiais compósitos reforçados com fibras naturais**

Os materiais compósitos reforçados com fibras naturais têm motivado atualmente discussão de temas relacionados à preservação do meio ambiente e em função do desenvolvimento de novos métodos e processos tecnológicos (Fraga, *et al.*, 2006; Wang, *et al.*, 2006).

As atuais preocupações relacionadas à preservação do meio ambiente têm estimulado a busca e o desenvolvimento de novos materiais a serem utilizados na indústria têxtil, automobilística, construção civil, mobiliário, dentre outras (Demir *et al.*, 2006; Kaveline *et al.*, 2006). Este tema apresenta grande importância em vista de assegurar melhores condições de sobrevivência e qualidade de vida para as gerações futuras, utilizando-se produtos naturais, que estão abundantemente disponíveis e que podem reduzir o uso de materiais tradicionais como minerais e plásticos.

As fibras naturais estão sendo estudadas como reforço para materiais compósitos de matriz polimérica em substituição às fibras sintéticas. Isso pode ser explicado pelo fato desses materiais apresentarem algumas vantagens em relação aos reforços sintéticos devido principalmente à baixa densidade, biodegradabilidade e baixo custo (Demir *et al.*, 2006).

Entretanto, há diversos inconvenientes em se utilizar fibras naturais em materiais compósitos, pois estas fibras variam muito mais em propriedades do que as fibras sintéticas o que pode afetar a qualidade do compósito.

Muitos fatores contribuem para as variações nas propriedades das fibras naturais como a geometria, superfície, comprimento e conteúdo (Li *et al.*, 2006).

Além disso, as fibras naturais também têm uma propriedade desinteressante, normalmente, higroscopicidade por causa de seus constituintes químicos. A

absorção de umidade dos compósitos contendo fibras naturais tem diversos efeitos nas propriedades e então afeta seu desempenho. Por exemplo, o aumento de umidade decresce suas propriedades mecânicas propiciando a condição necessária para a biodegradabilidade e mudanças em suas dimensões (Wang; Sain; Cooper, 2006).

A incorporação de fibras naturais como reforços em compósitos termoplásticos tem recebido grande atenção nos últimos anos, por parte dos vários grupos de pesquisa no Brasil e no mundo, em resposta à preservação ambiental (Bullion *et al.*, 2006).

As fibras naturais, como reforços em compósitos, têm ainda muitos desafios para tornarem-se largamente utilizadas como materiais de engenharia. Entretanto, o uso de recursos vegetais para a produção de materiais poliméricos é uma alternativa de grande importância tecnológica por ser uma fonte renovável, reciclável, biodegradável, baixo custo, baixa densidade e baixa abrasividade, contribuindo para produção de um material que, além de colaborar com o meio ambiente, possui boas propriedades físicas e mecânicas (Fraga *et al.*, 2006; Li e Wang, 2006; Demiret *et al.*, 2006).

Diversas fibras vegetais têm sido cultivadas em diferentes países, sendo que as mais utilizadas em compósitos poliméricos são as de juta, sisal, bagaço de cana, linho, algodão, coco e madeira (Li; Wang, 2006; Bengtsson, 2006). A maioria dos polímeros comercialmente disponível é proveniente do petróleo e é não biodegradável (Zhang *et al.*, 2005).

Polímeros estruturais são tradicionalmente elaborados com fibras artificiais (fibras de vidro, carbono e aramida) como reforço, mas além dos assuntos ambientais as fibras naturais são mais baratas do que essas fibras e isso têm gerado um interesse considerável em fibras naturais; porém o emprego destas fibras apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, a não uniformidade das propriedades das fibras naturais, apresentando uma grande variação nos valores das suas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com a composição dos seus constituintes: celulose, hemicelulose e lignina (Park *et al.*, 2006; Li; Wang, 2006).

As desvantagens principais das fibras naturais são: a limitação de temperatura durante o processamento, tendência a formar aglomerações e sua natureza hidrofílica. Dados experimentais de propriedades mecânicas, particularmente

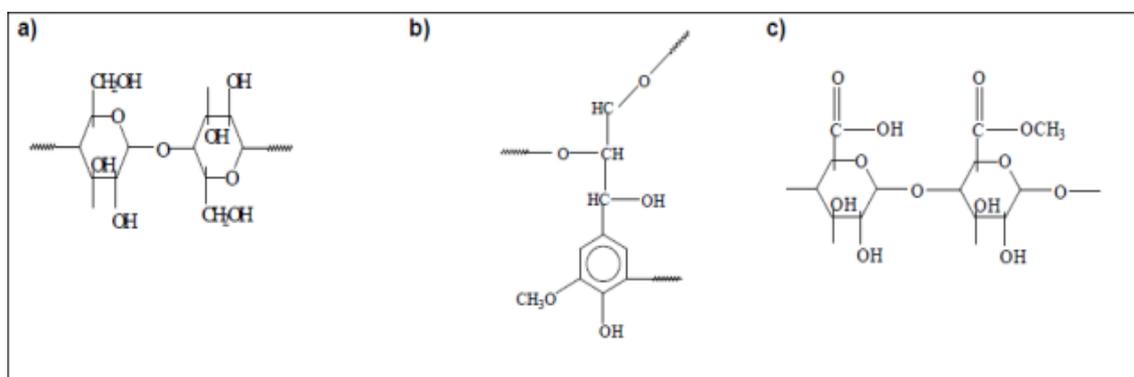
quando testadas em condições de processos diferentes, mostraram valores divergentes em muitos casos (Torres e Cubillas, 2005).

## 2.4 – Tipos de fibras naturais

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e usadas “in natura” ou mesmo após certo grau de beneficiamento. Elas podem ser de origens minerais, vegetais ou animal. Dentre estas fibras, as vegetais têm conseguido ampliar, de forma significativa, suas aplicações nos mais diversos setores da indústria (Morassi, 1994 e Santos Cruz, 2002)

### 2.4.1 – Fibras Vegetais

As fibras vegetais são chamadas de lignocelulósicas por terem constituição básica de celulose, hemicelulose, lignina além de quantidades de pectina, sais inorgânicos, substâncias nitrogenadas, corantes naturais, que são incluídos no que se denomina de fração de solúveis. Na Figura 2 estão esquematizadas estruturas de celulose, lignina e pectina.



**Figura 2-** Estrutura química de constituintes de fibras vegetais: a) celulose; um polímero linear; b) lignina, um polímero reticulado; c) pectina, molécula linear.

A celulose é o componente essencial de todas as plantas e o polímero natural existente em maior abundância, possui fortes ligações de hidrogênio, sendo altamente hidrofílica (Agrawal, *et al.*, 2000). A unidade elementar da macromolécula da celulose é a anidro-*D*-glicose, que contém três radicais hidroxilas (-OH). Estas hidroxilas formam ligações de hidrogênio dentro das moléculas (intra- moleculares) e

entre moléculas de celulose (intermoleculares), bem como com grupos hidroxila da umidade do ar. Portanto, todas as fibras vegetais são hidrofílicas, isto é, absorvem água numa faixa de 8 a 12,6 %.

Em função do seu maior grau de cristalinidade e seu alto grau de polimerização, a celulose costuma apresentar maior estabilidade aos efeitos da degradação, seja ela mecânica, química ou térmica, quando comparada aos componentes não celulósicos co-formadores das fibras. Produtos naturais como a celulose, por possuírem moléculas grandes, são mais resistentes às tensões mecânicas e térmicas que os compostos formados por moléculas pequenas (Agrawal, *et al.*, 2000)

A lignina é um polímero complexo de estrutura amorfa, com constituintes aromáticos e alifáticos, que une as fibras celulósicas formando a parede celular. Fornece resistência à compressão ao tecido celular e às fibras, enrijecendo a parede celular e protegendo os carboidratos (açúcares) contra danos físicos e químicos. Sua concentração nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e bastante flexíveis (Agrawal *et al.*, 2000).

A hemicelulose é um polissacarídeo formado pela polimerização de vários açúcares, incluindo glicose, xilose, galactose, arabinose e manose, porém com grau de polimerização cerca de um décimo a um centésimo daquele encontrado para a celulose nativa. Normalmente atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente correlacionada à resistência e dureza das fibras.

Por ser mais facilmente hidrolisada do que a celulose, fibras contendo grande concentração de hemicelulose podem ser usadas para a produção de açúcares e posteriormente produção de combustíveis, como o etanol (Agrawal *et al.*, 2000) A pectina é um polissacarídeo, rico em ácido galacturônico, presente nas paredes celulares e com função aglutinante. Já os componentes minerais são os responsáveis pela formação das cinzas após a incineração das fibras (Agrawal, 2000 e Rowell, 2000).

A composição química das fibras naturais, que está relacionada com suas propriedades mecânicas, é sensível a diversos fatores como condições climáticas e de plantio, idade e parte da planta de que são extraídas (Bledzki *et al.*, 1999) Isto resulta em uma alta variedade tanto na composição das fibras quanto em suas propriedades mecânicas. A Tabela 1 apresenta a composição química de fibras

naturais providas do Brasil (B) e de outros países (O) determinadas em diferentes estudos e citadas por Satyanarayana e colaboradores (Satyanarayana *et al.*, 2007).

**Tabela 1** – Composição química de algumas fibras naturais (Satyanarayana *et al.*, 2007).

<b>Fibra</b>	<b>Origem</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Extrativos (%)</b>
<b>Bagaço de cana</b>	B	54.3-55.2	16.8-29.7	25.3-24.6	1.1	0.7-3.5
	O	32-44	27-32	19-24	4.3	-
<b>Banana</b>	O	60-65	6-8	5-10	1.2	-
<b>Juta</b>	B	60	22.1	15.9	1.0	-
	O	59-71	12-13	11.8-12.9	0.7	0.5-2
<b>Rami</b>	O	80-85	3-4	0.5	-	6.4
<b>Piaçava</b>	B	31.6	-	48.4	-	-
<b>Curauá</b>	B	70.7-73.6	21.1	7.5-11.1	0.8-0.9	2.5-2.8
<b>Sisal</b>	B	74-75.2	10-13.9	7.6-8	-	-
	O	60-67	10-15	8-12	0.14-0.9	1.7-6
<b>Coco</b>	B	43.4-53	14.7	38.3-40.7	-	3.5
	O	43.7	<1	45	-	4.5

As fibras vegetais são encontradas em diversas aplicações como em roupas, utensílios, móveis, materiais solventes, etc. Também são utilizadas como carga na fabricação de compósitos poliméricos, devido principalmente às propriedades que estes materiais apresentam, com vantagens econômicas e ambientais (Sain, 2004). Diferentes fibras são aptas a atuarem como reforço em plástico, tais como juta, linho, sisal, cânhamo, madeira, bagaço de cana de açúcar, etc.

As propriedades mecânicas e físicas dos compósitos preparados com fibras naturais são em geral inferiores aos dos compósitos reforçados com fibras de vidro, contudo a baixa densidade das fibras naturais em propriedades específicas são satisfatórias para estes materiais.

A Tabela 2 mostra algumas propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras naturais comparadas a outras fibras convencionais utilizadas como reforço (Satyanarayana et al, 2007) (Bledzki et al. 1999).

**Tabela 2** – Propriedades físicas e mecânicas de fibras naturais com fibras tradicionais (Satyanarayana et al, 2007)

Fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ângulo Microfibrilar (θ)	Módulo Elástico (GPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento de Ruptura (%)
Bagaço de Cana	0.45-0.49	-	27.1	222	1.1
Juta	1.45	7-17	27-32	400-800	1.5-1.8
Rami	1.50	7.5-12	44	500-870	1.2
Piaçava	-	-	1.07-4.59	108-147	6.4-21.9
Curauá	0.92	18.8	30-80	1250-3000	4-5.6
Sisal	1.26-1.33	20	17-22	324-630	2-5.1
Coco	1.25-1.50	30-51	2.5-6	95-220	13-51.4
E-Vidro	2.5	-	70	2000-3500	2.5
Aramida	1.4	-	63-67	3000-3150	1.4

As propriedades mecânicas assim como a composição das fibras apresentam variações consideráveis em seus valores. Estes fatores contribuem para que em aplicações mais técnicas seja necessária a modificação destas fibras com fins específicos. Estas modificações visam homogeneizar suas propriedades, diminuir a absorção de umidade e promover a adesão da fibra com a matriz (Bledzki et al., 1999). Esta natureza hidrofílica pode influenciar nas propriedades de adesão devido às interações interfaciais mais fracas entre a fibra e a matriz, e conseqüentemente afetar as propriedades mecânicas do material. Uma forma de melhorar a adesão entre a fibra e a matriz é através da modificação superficial da fibra por métodos físicos ou químicos (Spinacé et al., 2001).

Diversos trabalhos e projetos dentro da área de utilização de fibras naturais como reforço em compósitos vêm sendo desenvolvidos no Brasil.

Dentro do contexto apresentado, as fibras de bagaço de cana são materiais que possuem ampla possibilidade de aplicação para o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais.

## 2.5 – Tratamentos das fibras vegetais

Os componentes das fibras naturais, principalmente a celulose, proporcionam um caráter altamente hidrofílico às fibras naturais, resultando em uma fraca compatibilidade na preparação de compósitos com matrizes termoplásticas de caráter apolar. Esta incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e matrizes hidrofóbicas gera uma fraca interface fibra/matriz com baixa resistência a absorção de umidade (Bledzki *et al.*, 1999) Estas características reduzem o potencial das fibras naturais como reforço de polímeros, sendo que a modificação física, química, ou a introdução de agentes de acoplamentos resulta em uma maior adesão na interface fibra-matriz destes sistemas (Li X *et al.*, 2007).

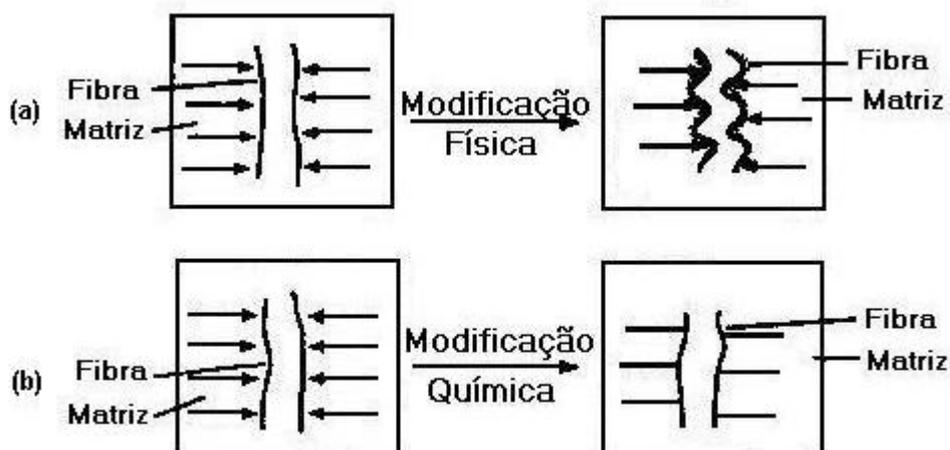
Os tratamentos físicos atuam na superfície das fibras, resultando em mudanças estruturais, que influenciam na ligação mecânica com os polímeros. Métodos físicos como tratamentos com descarga elétrica (corona, plasma), tratamento térmico e produção de tecidos tramados de fibras têm sido usado (Bledzki *et al.*, 1999).

Os tratamentos químicos atuam não só na superfície das fibras, mas podem alcançar camadas mais internas das mesmas. Diversos tratamentos são descritos tais como tratamento alcalino, tratamento com isocianeto, acetilação, etc (Li X *et al.*, 2007 e George J *et al.*, 2001). O tratamento de fibras com NaOH é também chamado de mercerização e é muito utilizado como pré-tratamento ou revestimento das fibras naturais. Nestes sistemas ocorre a quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa que auxilia no ancoramento mecânico.

O efeito da modificação química da lignocelulose é a redução de hidrofília se o novo modificador da lignocelulose é um grupo hidrofóbico, melhorando as afinidades polares entre a fibra e o termoplástico. Pois, a modificação química produz alterações hidrofílicas na fibra, melhorando a interação interfacial fibra e termoplástico e conseqüentemente o desempenho mecânico do compósito.

A Figura 4 apresenta um esquema sobre a modificação das fibras. Este modelo representa um aumento na adesão entre a fibra e a matriz devido às mudanças físicas e químicas durante o tratamento das fibras. Nos métodos físicos, a composição química das fibras não é alterada, apenas as propriedades estruturais e superficiais. Na figura 3 (a) é representada uma modificação física resultando no aumento da rugosidade da fibra. Nos métodos químicos são utilizados agentes de

acoplamento que atuam eliminando camadas superficiais fracas, e desenvolvendo uma região altamente reticulada que interagirá com a matriz polimérica, promovendo uma maior molhabilidade, formando ligações covalentes e alterando a acidez da superfície das fibras (Joseph *et al.*, 2000). Este efeito é representado na Figura 4 (b).



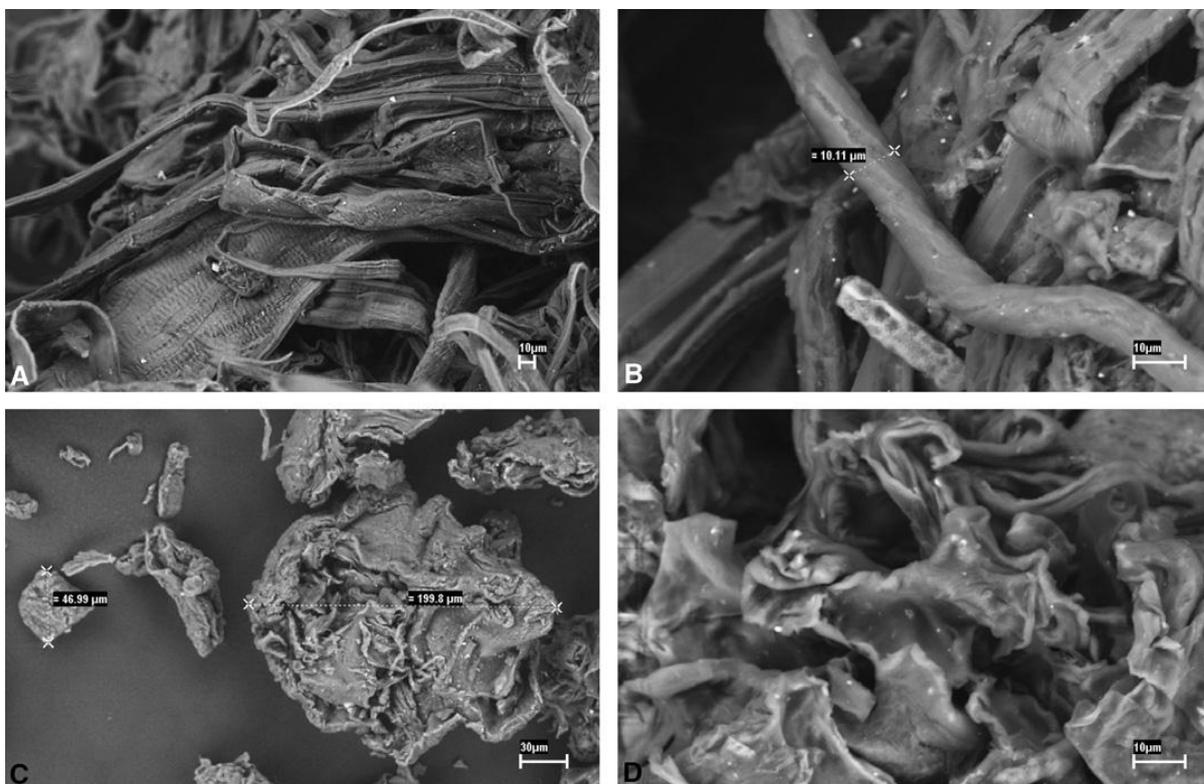
**Figura 3** – Modelo mostrando as modificações das fibras: (a) física e (b) química (Joseph *et al.*, 2000).

Radovanovic e coautores(2009) para melhorar a incorporação do bagaço de cana na obtenção dos compósitos na superfície a modificaram quimicamente. O bagaço de cana foi mercerizado com hidróxido de sódio e em seguida acetilado. Com a análise morfológica constatou-se que a modificação química do bagaço de cana foi suficiente para aumentar a compatibilidade entre a matriz e o reforço.

Com objetivo de avaliar o comportamento térmico de fibras de bagaço de cana-de-açúcar Mulinari e coautores (2009) trataram as fibras com solução alcalina e realizaram análises por termogravimetria. Os resultados indicaram que o tratamento com solução alcalina de NaOH modificou a temperatura de degradação das fibras e que a estabilidade térmica das fibras tratadas aumentou cerca de 5,5% comparadas às fibras *In natura*.

No trabalho realizado por Gonçalves e colaboradores as fibras foram quimicamente modificadas pelo processo de acetilação e seus efeitos sobre a interação fibra/matriz foram avaliados. A eficiência da modificação química foi verificada por análise de FTIR e os aspectos morfológicos das fibras por MEV. Com a modificação química os resultados de FTIR mostraram o surgimento dos grupos acetil e redução das ligações de OH para todas as fibras. A caracterização de MEV (Figura 4) mostrou que a acetilação alterou a morfologia das fibras, resultando em

diminuição das propriedades mecânicas, provavelmente por causa do novo aspecto morfológico.



**Figura 4-**Exposições micrografia do MEV da celulose (a 300 e b: 1000) e celulose acetilada (c: 300 e d1000) (Gonçalves *et al.*, 2008).

O comportamento mecânico final de um material compósito depende do grau de adesão entre a carga e a matriz.

## 2.6 - Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é cultivada em mais de cem países, é originária da Índia e com o decorrer do tempo sua cultura se expandiu para o mundo todo. No Brasil, a cultura da cana-de-açúcar foi introduzida logo após o seu descobrimento (Paiva, 1997). Esta planta denominada cientificamente por *saccharum officinarum* é uma das que possuem maiores qualidades, entre as culturas comerciais, por sua eficiência e assimilação de fotossíntese e capacidade de produzir massa verde composta por açúcares, amidos, proteínas e compostos lignocelulósicos, todos estes compostos

são matérias-primas para um amplo campo de produções de importância econômica. Do ponto de vista de suas potencialidades, utilizando tecnologia química e biotecnológica, a cana pode dar lugar a um número importante de produtos, apenas superados pelos que se obtêm da petroquímica. A utilização dos produtos e subprodutos da cana permite um desenvolvimento industrial dentro de um ciclo fechado de aproveitamento integral, que abrange até os resíduos, utilizando-se estes de forma tal que não prejudiquem o meio ambiente e ao mesmo tempo tenham utilidade econômica. A diversificação a partir da cana-de-açúcar oferece ao empresário importantes vantagens: matéria-prima renovável, altos rendimentos em biomassa, compatibilidade com o meio ambiente, um importante número de alternativas produtivas para escolher e uma menor dependência na comercialização de um só produto ( ICPDCA, 1999).

Segundo referências feitas pela União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA), hoje a produção nacional de cana-de-açúcar é de aproximadamente 569 milhões toneladas/ano. Mesmo sendo uma planta rústica, hoje estão sendo feitos investimentos para o seu cultivo, pois as características ambientais e a competitividade exigem produtividade, redução de custos e dos impactos no meio ambiente.

### **2.6.1 – Características do Bagaço de Cana-de-açúcar**

O Brasil é um grande produtor de fibras vegetais e uma espécie que se destaca pela sua abundância é o bagaço de cana. Esse resíduo lignocelulósico fibroso é proveniente do talo (colmo) da cana-de-açúcar após a moagem e extração do caldo, sendo basicamente constituído de fibras, água e pequenas porções de sólidos insolúveis, constituindo um conjunto heterogêneo de partículas de diferentes tamanhos, que oscilam entre 1 e 25 mm, apresentando um tamanho médio de 20 mm (ICPDCA, 1999).

O bagaço de cana é atualmente o resíduo produzido em maior escala na agroindústria brasileira, com sobras anuais estimadas em 120 milhões de toneladas. É um material que se apresenta de forma abundante e facilmente acessível em muitos países. Além da madeira, dentre as matérias-primas de origem agrícola, o bagaço de cana é considerado o mais importante para a produção de celulose,

constituindo-se desta forma, umas das mais promissoras fontes de fibras para a indústria papelreira (Koga, 1988).

Do ponto de vista físico, o bagaço de cana é constituído por quatro frações, cuja percentagem média é 45% de fibra ou bagaço, 2-3% de sólidos insolúveis, 2-3% de sólidos solúveis e 50% de água.

A fibra é a fração sólida orgânica insolúvel em água, presente no colmo da cana-de-açúcar, que se caracteriza pela sua marcante heterogeneidade, do ponto de vista químico e morfológico. Esta fração é a portadora dos elementos estruturais que permitem o uso do bagaço na indústria dos derivados (ICPDCA, 1999).

Os sólidos insolúveis de natureza orgânica são compostos fundamentalmente por terra, pedras, e outras impurezas. Esta fração, embora pequena, também faz parte da composição do bagaço de forma significativa e sofre influência das características da colheita e do solo. Os sólidos solúveis formam a fração que se dissolve na água, composta fundamentalmente por sacarose, cuja extração posterior na usina açucareira não é econômica, bem como por outros compostos químicos, como a cera, mas em menor proporção.

A água presente no bagaço é retida nele através de mecanismos de absorção e de capilaridade. Este fenômeno desempenha um papel de grande importância em alguns processos tecnológicos a que é submetido o bagaço, para o seu aproveitamento como matéria-prima. O conteúdo de sólidos solúveis e a umidade do bagaço de cana estão relacionados com a operação da usina açucareira (ICPDCA, 1999).

### **2.6.2 – Composição Química do Bagaço de Cana-de-açúcar**

O bagaço de cana é composto de celulose, hemicelulose e lignina, como principais polímeros naturais.

Também apresentam pequenas quantidades de outros compostos classificados conjuntamente como componentes estranhos.

A composição química do bagaço para as diferentes frações empregadas com maior frequência é apresentada na Tabela 3.

A celulose é o principal componente da parede celular de todas as plantas. A sua forma mais pura de se apresentar na natureza é no algodão, embora em outras

fontes fibrosas, como a madeira, a celulose aparece da mesma forma (ICPDCA, 1999).

**Tabela 3** – Composição química do bagaço de cana.

	Bagaço Integral (%)	Fração Fibra (%)	Fração Medula (%)
Celuloses	46,6	47,7	41,2
Hemicelulose	25,2	25,0	26,0
Lignina	20,7	19,5	21,7

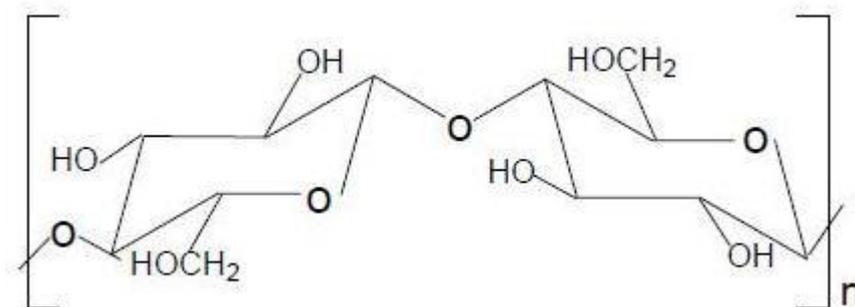
(ICIDCA, 1999)

A celulose raramente ocorre no estado puro na natureza, pois geralmente está intimamente misturada com lignina, hemicelulose, gomas, ceras, etc. (Paiva, 1997). A sua insolubilidade na água, em solventes orgânicos e soluções alcalinas, bem como a sua resistência apreciável ao efeito de agentes oxidantes, diferencia a celulose do resto dos componentes químicos da madeira. Quimicamente, a celulose é definida como um homopolímero da D-glucose, cujo enlace principal entre as unidades que compõem a cadeia é do tipo  $\beta$ -1-4 e possui uma cadeia polimérica de 2000 a 3000 unidades. Do ponto de vista qualitativo, a sua presença nesta matéria-prima é semelhante à de todas as madeiras, entre 41 e 44% (ICPDCA, 1999).

A estrutura da celulose está representada na Figura 5, onde um aspecto importante a ser notado nesta estrutura é que cada seis átomos de carbono formam uma unidade dentro da molécula de celulose que contém três grupos hidroxila, onde nestes grupamentos ocorre a substituição durante a preparação dos vários polímeros a base de celulose. A insolubilidade da celulose na água é devido às ligações de hidrogênio, que devem, portanto ser eliminadas desejando-se um derivado solúvel. Isto se consegue através da substituição de um número suficiente de hidroxilas por outros grupamentos capazes de impedir a reformação das pontes de hidrogênio (Miles e Briston, 1975).

As hemiceluloses abrangem um conjunto de polissacarídeos diferentes cuja composição tem características comuns tais como: solubilidade em solventes, reatividade face aos ácidos e decomposição em açúcares e furfurool. As hemiceluloses apresentam um grau de polimerização baixo e são solúveis em álcali.

No bagaço de cana, as hemiceluloses que mais abundam são as do tipo D-xilanas (ICPDCA, 1999 e Joseph *et al.*, 2000).



**Figura 5** – Estrutura da celulose (Miles e Briston, 1975).

A lignina é o terceiro componente em importância quantitativa do bagaço, entre 20 e 22%, e representa um conjunto de polímeros amorfos, reticulares, de alto peso molecular e natureza eminentemente fenólica. A lignina pode ser quebrada ou lixiviada em ambiente alcalino (ICPDCA, 1999 e Joseph *et al.*, 2000).

O resto dos componentes do bagaço, no seu conjunto, representa mais ou menos 10%. O bagaço de cana mostra diferenças importantes em relação a outras madeiras: o baixo teor dos componentes solúveis em solventes orgânicos, os quais não ultrapassam 3%, o conteúdo de cinzas, da ordem de 2 a 3% no bagaço que, embora seja superior ao das madeiras, é muito inferior ao da palha, com níveis entre 8 e 15. E finalmente, os compostos solúveis em água, que são resíduos de sacarose, outros açúcares e polissacarídeos, relativamente altos em relação à madeira (ICPDCA, 1999).

## 2.7 – As matrizes poliméricas

Os compósitos poliméricos podem ser termoplásticos ou termorrígidos. A principal diferença entre estes dois tipos está no comportamento característico quando aquecidos, isto é, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldadas várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura. Por outro lado, os termorrígidos não se tornam fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação).

A Tabela 4 Apresenta as principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos.

**Tabela 4** – Comparação das propriedades entre termoplásticos e termorrígidos.

<b>Termoplásticos</b>	<b>Termorrígidos</b>
Reciclável mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado de armazenamento.
Alta viscosidade quando fundido	Baixa viscosidade durante o processamento
Baixa resistência à fluência	Alta resistência à fluência
Temperatura de uso limitada à Tg e Tm.	
Baixa estabilidade térmica e dimensional.	Alta resistência térmica e dimensional

As resinas termofixas são fornecidas na forma de um líquido viscoso que, após a adição de produtos químicos apropriados denominados iniciadores de reação, ou catalisadores, como são normalmente, porém incorretamente conhecidos, transforma-se do estado líquido para o sólido, irreversivelmente, devido às ligações entre as cadeias de polímeros, processo este chamado de cura (ou polimerização) da resina (ABMACO)

A grande vantagem dos polímeros termofixos está nas suas elevadas propriedades mecânicas, que se mantém até em temperaturas aonde um termoplástico já teria se desfeito. Por isso, embora o valor do material seja mais elevado em relação aos polímeros termoplásticos, existem compensações em termos de desempenho da peça concebida com resinas termofixas, como as resinas poliéster insaturadas mais conhecidas como resinas ortoftálicas, isoftálicas, fenólicas, epóxi, Ester vinílicas, dentre outras, que são as mais empregadas em aplicações que envolvam os materiais compósitos (ABMACO).

As resinas termoplásticas apresentam-se no estado sólido à baixa temperatura ambiente e são processados ou moldados por meio de aquecimento, fusão e

resfriamento, em moldes apropriados. Apresentam excelente resistência química e mecânica em temperaturas baixas, porém deixam a desejar em termos de qualidade mecânica quando submetidos a altas temperaturas, pois amolecem gradualmente com o aumento da temperatura (ABMACO)

A utilização de polímeros termoplásticos se deve à facilidade de manipulação com fabricação de peças em máquinas injetoras de plástico, possuindo também o atrativo de ser uma matéria-prima de baixo preço de mercado, quando comparado a outros materiais. Isto explica o grande emprego deste tipo de polímero, com ou sem reforços, em diversos campos da indústria, como a automobilística, em peças de acabamento e até de segurança veicular, utilizando os chamados plásticos de engenharia.

Os últimos dados publicados indicam um crescimento contínuo tanto da produção como do consumo no Brasil dos termoplásticos. O consumo aparente de termoplásticos no Brasil deverá superar a marca de 10 milhões de toneladas em 2015 (ABIQUIM, 2006).

Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles, o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila(PVC) e o politereftalato de etileno PET representam cerca de 90% do consumo nacional.

As resinas termoplásticas constituem-se de moléculas com comprimento da ordem de 20 a 30 nm (Davis *et. al.*, 1982) e fluem facilmente sob tensão sem elevadas temperaturas, permitindo assim que sejam fabricadas na forma solicitada e mantendo a forma quando resfriada à temperatura ambiente. Esses polímeros podem ser repetidamente aquecidos, fabricados e resfriados e, conseqüentemente, serem reciclados.

Baixa densidade, resistência química, custo baixo e um balanço entre rigidez e tenacidade, essa combinação permite que termoplásticos ocupem espaço de outros materiais em muitas aplicações importantes (Elmajdoubi e Vu-Khanh, 2003).

Porém, não é muito fácil distinguir os plásticos e, devido às mudanças químicas em sua estrutura ou à adição de cargas e reforços, um mesmo polímero pode ocupar mais de uma categoria ou competir com polímeros de outras categorias. O PP, por exemplo, pode ser enquadrado como termoplástico de uso geral ou de engenharia dependendo da aplicação final e utilização ou não de reforço.

Segundo Kasliwalet *et. al.*,(2005), o uso de fibras naturais em resinas

termoplásticas normalmente é benéfico por causa da sua disponibilidade, capacidade de renovação e grau de eficiência favorável em termos de resistência/peso. Como resultado desses fatores, compósitos plásticos reforçados com fibras naturais tem recebido atenção na modificação de resinas termoplásticas como PP, PE e PVC. Esses compósitos são potencialmente aplicáveis em pisos, componentes de mobília, batentes de portas, assoalhos para sistemas de construção usando estruturas leves e paletes para armazenamento.

Atualmente, o consumo de compósitos termoplásticos está aumentando em relação aos compósitos termorrígidos devido à questão ecológica. Esta tendência é devido ao desenvolvimento de polímeros de alto desempenho, tais como poli (éteréter- cetona) (PEEK), poli (sulfeto de fenileno) (PPS) ou policarbonato (PC) chamados plásticos de engenharia, que oferecem excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, o polipropileno que foi primeiramente polimerizado em 1955 por Natta, também tem sido reconhecido como um bom material polimérico. A razão disto é a sua versatilidade de projeto em nível molecular a um custo atrativo (Hamada, 2000).

A tabela 5 apresenta as faixas típicas de valores das propriedades dos dois tipos gerais de resinas, termofixos e termoplásticos.

**Tabela 5** – Comparação das faixas típicas das propriedades das resinas.

Propriedades	Termofixos	Termoplásticos
Módulo de elasticidade (GPa)	1,3-6,0	1,0-4,8
Resistência à tração (GPa)	0,02-0,18	0,04-0,19
Temperatura máxima de serviço (°C)	50-450	25-230

### 2.7.1-Compósitos de matriz polimérica e fibras naturais

É grande a utilização de fibras naturais como fase dispersa em compósitos com matriz de polímeros termoplásticos e termorrígidos. Essas fibras podem atuar como

carga de enchimento ou reforço de baixo custo, melhorando algumas características da matriz, tais como: estabilidade dimensional, módulo elástico, aumento da resistência ao impacto, entre outros; porém as fibras naturais vegetais são utilizadas em compósitos onde não há a necessidade de alta resistência e rigidez. Outra característica dessas fibras é que as mesmas apresentam densidade inferior às fibras de vidro comumente usadas, possibilitando a obtenção de compósitos com baixa densidade.

A incorporação de fibras naturais em polímeros termoplásticos e termorrígidos no desenvolvimento de compósitos, além de proporcionar um material reforçado com baixo custo, contribuiu para a solução de problemas ambientais causados pela disposição de grandes volumes de resíduos de materiais não biodegradáveis.

Na literatura, vários compósitos contendo fibras naturais são citados, tais como: polietileno com fibras de juta, polipropileno com fibras de bagaço de cana, poliéster com fibra de coco entre outros.

Compósitos termoplásticos com fibras vegetais naturais possuem versatilidade durante a escolha do processo de fabricação, podendo ser confeccionado pelos processos convencionais de moldagem de termoplásticos, tais como: Injeção, extrusão, compressão, entre outros. Outra vantagem desses compósitos é a possibilidade de reciclagem. Como desvantagens possuem compatibilidade limitada no sistema com uma matriz hidrofóbica, causando baixa dispersão no polímero termoplástico fundido.

As fibras naturais apresentam um grande potencial de aplicação na indústria automobilística, na área de revestimento interno de automóveis, ônibus e caminhões. Outras aplicações para os compósitos reforçados com fibras naturais encontram-se no desenvolvimento de artefatos para a indústria de construção civil e também na utilização em substituição aos polímeros biologicamente degradáveis, já que estes são muito caros ou possuem baixo desempenho.

Radtke e co-autores estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço de cana de açúcar e chegaram a conclusão que não foi possível vincular o aumento da rigidez (tração) do material com as fibras e sim pela quantidade de fase dispersa.

A resistência mecânica em tração dos compósitos estudados foi menor que do material puro, indicando problemas de impregnação e/ou adesão interfacial fibra/matriz. Mesmo a realização do tratamento químico (NaOH) não melhorou este

comportamento, inclusive diminuindo em relação ao compósito com fibra não tratado, indicando possível degradação da fibra com o tratamento realizado. Mas pela tendência do comportamento das amostras avaliadas, um aumento da fração mássica do reforço tende a melhorar as propriedades do material.

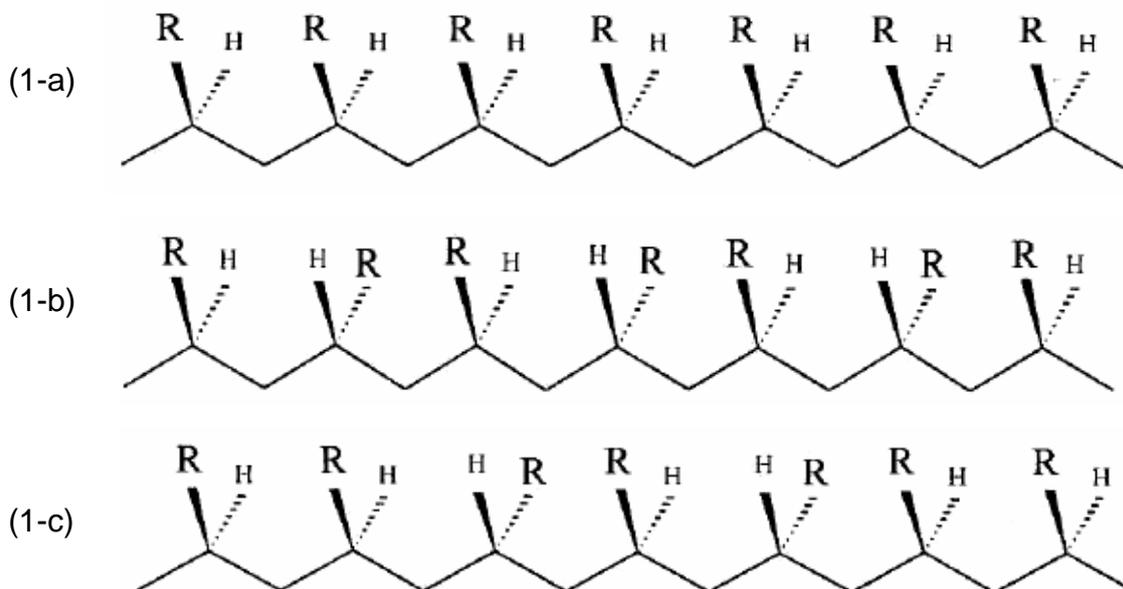
Monteiro e colaboradores (2006) estudaram compósitos de polietileno reforçados com tecido de juta. O trabalho avaliou a tenacidade ao impacto destes compósitos para diferentes frações, até 40% em peso, de tecido de juta. Compósitos de matriz polimérica de polietileno reciclado reforçados com tecido de juta apresentam um aumento na tenacidade ao entalhe, medida pela energia de impacto Charpy. Houve um aumento brusco na energia de impacto quando a porcentagem de tecido passou de 20 para 30%, sendo que a energia quase não se alterou quando a porcentagem de tecido passou de 30 para 40%. Este fato foi atribuído à baixa energia interfacial entre o tecido e a matriz. Todos os corpos de prova com tecido de juta sofreram uma delaminação e não se romperam totalmente, pois, o tecido segura a matriz impedindo a ruptura total no impacto.

### **2.7.3 – Polipropileno como matriz polimérica**

O Polipropileno (PP) pertence à família das poliolefinas e é obtido através da polimerização do monômero propileno utilizando-se sistemas catalíticos estereoespecíficos. Foi polimerizado pela primeira vez em 1954, por Natta, porém sua aplicação industrial e a viabilidade de sua produção, em larga escala, tornaram-se possíveis somente a partir de 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores *Ziegler-Natta*, os quais permitem a obtenção do polipropileno estereorregular (configuração isotáctica). Este polímero pôde logo ser explorado comercialmente devido ao alto rendimento e às excelentes propriedades térmicas e mecânicas (Mark et al, 1989; Moore, 1996).

Durante a polimerização ocorre a formação de um átomo de carbono assimétrico, que pode dar origem às seguintes configurações: i) *isotáctica*, na qual os grupos laterais metila têm a mesma configuração quando a cadeia está na conformação zigzague; ii) *sindiotáctica*, o grupo metila se apresenta em uma sucessão regular de configuração alternada em relação ao plano da cadeia; iii) *atáctica*, o grupo metila está distribuído aleatoriamente. Estas formas estão

representadas na Figura 6 (a), (b) e (c) respectivamente, onde R corresponde ao grupo metila (Canevarollo, 2002).



**Figura 6-** Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) *isotático*, (b) *sindiotático* e (c) *atático* (Canevarollo, 2002).

As boas propriedades mecânicas do PP, seu baixo custo e a variedade das propriedades que podem ser obtidas, resultam em diferentes produtos e se refletem em diversas aplicações para este polímero. Diferentes modos de processamento podem ser utilizados, de acordo com a área de aplicação e com as propriedades finais requeridas para o desempenho do produto. O PP pode ser encontrado tanto em embalagens rígidas e flexíveis, como na forma de fibras e uma grande variedade de peças termoformadas para o setor automobilístico. Grande parte do PP produzido no mundo é utilizada na fabricação de veículos, sendo essa sua principal aplicação.

Polipropileno (PP) foi o polímero termoplástico utilizado no presente trabalho, sendo um polímero semi-cristalino com diversas aplicações industriais pelo baixo custo, boa resistência mecânica e maior facilidade de produção.

O uso de termoplásticos como a matriz no lugar de termorrígidos proporciona facilidade na reciclagem do produto. Embora os termoplásticos tenham suas limitações, devido à baixa resistência à fluência e baixa temperatura de deflexão

térmica, estes materiais apresentam vantagens quanto ao processamento e não produzem emissões de voláteis associadas com formaldeído (Correa *et. al.*, 2003).

Também alguns estudos utilizando matrizes termoplásticas semicristalinas têm mostrado que além do ancoramento químico produzido pela reação de esterificação, a carga ou fibra pode atuar ainda como nucleante da matriz termoplástica, podendo, em alguns casos, ser observado o fenômeno de transcristalização na interface fibra/matriz. (Joseph *et. al.*, 2002; Hwang *et. al.*, 1999).

Em seus estudos de fibra de Kenaf com PP, Sanadiet *al.*(1999) utilizou um homopolímero com índice de fluidez (IF) de 12g/10min e para a injeção utilizou um PP com IF superior; 36,5 g/10min. Os compósitos foram feitos em um misturador com tempo de permanência de 2 minutos. Para as misturas com Kenaf utilizou-se 3% de PPMA. Variou a quantidade de fibra de 20 a 60%. A melhor resistência à tração e à flexão e o módulo de elasticidade e flexão foi obtida com 60% de fibra.

Luz *et al.*(2007) utilizaram PP H503 (Homopolímero) com fibras de bagaço de cana e madeira, devido ao mesmo ser um polímero semi-cristalino e um importante termoplástico de engenharia com variada aplicação industrial. As propriedades mecânicas mostraram que não houve uma boa adesão entre fibra e matriz, bem como alguns vazios foram identificados e má distribuição das fibras. Não se utilizou nenhum tipo de agente de acoplamento.

Conforme Clemons (2002), devido ao limite de estabilização térmico da madeira, e como somente termoplástico podem ser fundidos e processados a temperaturas abaixo de 200°C, estes estão sendo comumente utilizados como matriz em compósitos plástico/madeira. As principais matrizes e suas aplicações são: polietileno (PE) em construção civil, polipropileno (PP) no ramo automotivo e produtos de consumo, poli(cloreto cloreto de vinila) (PVC) em janelas e decks, Poliestireno (PS) e copolímero de acrilonitrilabutadieno e estireno(ABS).

A Tabela 6 apresenta algumas propriedades relevantes do polipropileno para diferentes configurações. Essas características aliadas à versatilidade e ao baixo custo fazem com que o polímero seja atrativo para o desenvolvimento de novas aplicações. Além disso, pode-se processá-lo de diversas maneiras.

**Tabela-6** Propriedades do Polipropileno com diferentes configurações.

Propriedade	Isotático	Sindiotático	Atático
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,92 a 0,94	0,89 a 0,91	0,85 a 0,90
Ponto de fusão (°C)	165	135	
Solubilidade em hidrocarbonetos a 20°C	Não há	Média	Alta
Limite de escoamento	Alto	Alto	Muito baixo
Tg(°C)	-13 a 0		-18 a 5

A facilidade de reciclagem e incineração do PP é outro atrativo para a sua aplicação, devido ao fato de que hoje em dia aspectos relacionados em garantir processos e produtos que sejam ambientalmente corretos estão sendo adotados por todas as áreas. A grande aplicação do PP também se expande em competir com os plásticos de engenharia, onde ele está sendo cada vez mais utilizado na forma de compósitos poliméricos.

No Brasil, os principais fornecedores do polipropileno e as respectivas capacidades instaladas são listados abaixo:

- I. BRASKEM, capacidade atual (2008) = 950 kton/ano – Unidades de Camaçari, Triunfo e Paulínia.
- II. QUATTOR, capacidade atual (2008) = 685 kton/ano – Unidades de Capuava, Duque de Caxias e Camaçari (Braskem)

## **2.8- Processamento de compósitos poliméricos**

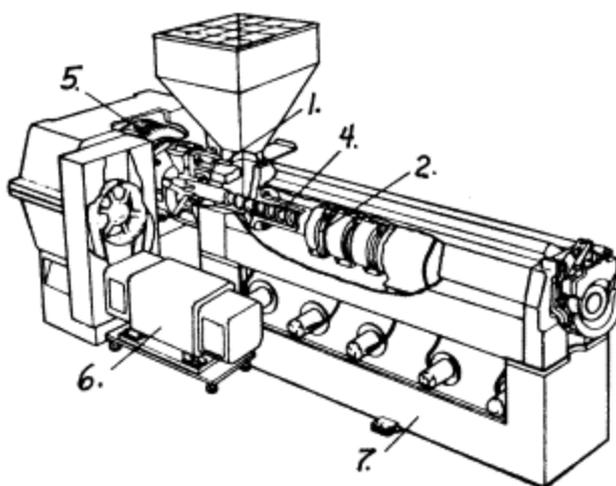
Ocorrem vários problemas durante o processamento de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. A obtenção desses materiais exige condições específicas comparadas ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras.

Vários processos de transformação de plásticos têm sido usados na produção de compósitos poliméricos, tais como, o processo de extrusão e o misturador

termocinético de alta intensidade (Ruchet *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2007; Luz *et al.*, 2008). Em se tratando de compósitos de matriz termoplástica o processo de extrusão vem sendo o mais reportado em artigos científicos e utilizado industrialmente, principalmente a extrusora dupla rosca.

A extrusão é um processo contínuo que envolve o transporte, plastificação e mistura de um ou mais materiais poliméricos. A extrusão é o tipo de processamento mais empregado nas indústrias de transformação de polímeros por ser um processo contínuo e de larga escala, além de ser um método de baixo impacto ambiental, uma vez que não usa solvente e nem gera resíduos. O processamento por extrusão permite que se faça a incorporação de aditivos, cargas e pigmentos em polímeros assim como a reciclagem dos mesmos.

Uma extrusora pode ser mono ou dupla-rosca, co- ou contra-rotante e interpenetrante ou não-interpenetrante, na fig. 7 Uma extrusora dupla-rosca é mais adequada para a produção de materiais multicomponentes tais como blendas e compósitos devido ao maior cisalhamento gerado e promover uma melhor mistura entre os componentes presentes na formulação.



**Figura 7-** Representação esquemática de uma extrusora.

- 1) Seção do canhão e da alimentação.
- 2) Mecanismos de calor-entrada-extração do canhão.
- 3) Sistemas de controle do canhão e da temperatura das substâncias(não mostrado)
- 4) Rosca ou parafuso.
- 5) Caixa de engrenagens e rolamento de pressão.

6) Movimentação.

7) Base.

Durante o processo de extrusão, os polímeros são normalmente submetidos a um severo tratamento térmico, à alta pressão e sob forte cisalhamento, sendo o teor de umidade adequadamente controlado pelo sistema de degasagem a vácuo. As condições de processamento tais como temperaturas das zonas de aquecimento e velocidade de rotação da rosca e do side-feeder (alimentador lateral), devem ser pré-determinadas. Estas variáveis influenciarão diretamente nas propriedades físico-químicas do material extrudado (Martelli F, 1983).

Uma extrusora contém diversos elementos básicos, dentre eles estão:(Manrich,2005).

- Canhão e rosca
- Matriz:
- Rosca
- Refrigeração
- Controle de temperatura no canhão e na matriz e rotação da Rosca.

Neste trabalho foi utilizada uma extrusora Dupla Rosca co-rotacional DCT-20 Teck Trill, pois permitiu excelente distribuição homogênea das fibras naturais dentro da matriz.

### **2.8.1- Moldagem por Injeção**

Depois de realizado o processo de extrusão, o material extrudado poderá ainda posteriormente ser moldado por um processo conhecido como moldagem por injeção. O processo de moldagem por injeção é uma adaptação do processo de fundição sob pressão utilizada para metais leves e consiste em forçar o material plástico aquecido, por meio de um êmbolo em uma prensa-cilindro aquecida através de um bocal, até atingir o molde onde o material irá preencher as cavidades ali presentes.

## **2.9-Comportamento mecânico dos compósitos**

Estudos do comportamento mecânico de compósitos reforçados com fibras naturais mostram que esses materiais podem apresentar tanto aplicações estruturais ou não estruturais (Santos 2006). Na avaliação das propriedades mecânicas devem-se levar em conta as características sinérgicas dos materiais que dependem do reforço e da matriz. As propriedades mecânicas de maior interesse são: resistência à tração e flexão.

As propriedades elásticas são características importantes da resistência dos materiais. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. O alongamento representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura. Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, a máquina de ensaio fornece um gráfico que mostra as relações entre a força aplicada e as deformações ocorridas durante o ensaio, o qual é conhecido como gráfico tensão-deformação. O módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Assim, quanto maior for o módulo de elasticidade do material maior será a sua resistência à deformação. Os ensaios de tração são feitos de acordo com o método ASTM D 638-05. A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero.

No ensaio de flexão as propriedades de interesse são resistências à flexão e o módulo de elasticidade.

## **2.10- Caracterização térmica dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais**

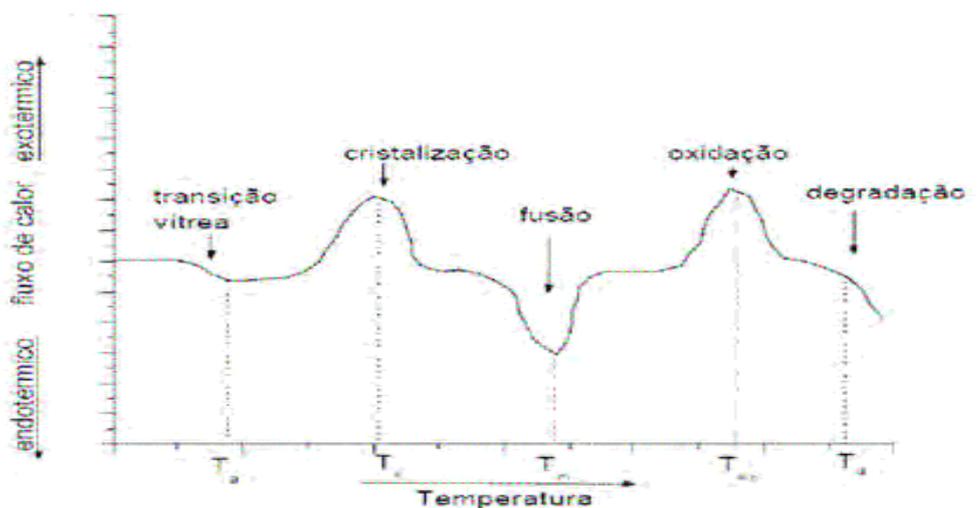
A caracterização térmica dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois a quantidade de reforço na matriz poderá influenciar diretamente sobre as propriedades finais do compósito (Choudhury, 2008; Müller; Laurindo; 2009). A estabilidade térmica desses compósitos pode ser estudada por termogravimetria (TGA).

A termogravimetria (TGA) é uma técnica que permite conhecer entre outros parâmetros a temperatura em que os compósitos e os materiais modificados

quimicamente começam a degradar. A termogravimetria (TGA) e sua derivada (DTG) indicam a perda de massa do material em cada estágio, fornecendo informações sobre a natureza e a extensão de degradação do material (Joseph *et al.*, 2003; Ma; Yu; Kennedy, 2005; Mulinari; Da Silva; Da Silva, 2006).

Outra técnica importante a ser estudada nesses compósitos é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a qual permite conhecer a temperatura de evaporação (para os materiais modificados), as temperaturas de fusão e de cristalização, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão e cristalização (para os compósitos).

Na técnica de DSC, o analisador térmico registra no termograma a variação do fluxo de calor associado a uma mudança térmica da amostra, em função da temperatura ou do tempo. A Figura 8 apresenta uma ilustração de um termograma típico de DSC. A partir dos termogramas de DSC, podem-se calcular as áreas correspondentes aos traçados de transições particulares, sabendo-se que tais áreas permitem a medida direta da entalpia associada a cada uma destas transições.



**Figura 8** - Exemplo de uma curva DSC.

Neste trabalho foram determinadas a estabilidade térmica e a temperatura de início de degradação das fibras e dos compósitos, bem como as temperaturas de fusão e de cristalização da matriz polimérica, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão.

## 2.11 – Morfologia e distribuição das fibras na matriz

A distribuição e o comprimento de fibras na matriz é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois o comprimento das fibras pode alterar significativamente o desempenho mecânico, bem como outras propriedades do compósito (Callister, 2006). Nos compósitos com fibras descontínuas, o carregamento na fibra é função de seu comprimento, sendo que seus extremos são pontos concentradores de tensão, que induzem tensões cisalhantes na interface. Além disso, alguns dos possíveis danos nos compósitos estão associados à falha da ligação entre fibra e matriz e quebra da fibra. Então para avaliar esses parâmetros a de microscopia eletrônica de varredura e amais adequadas.

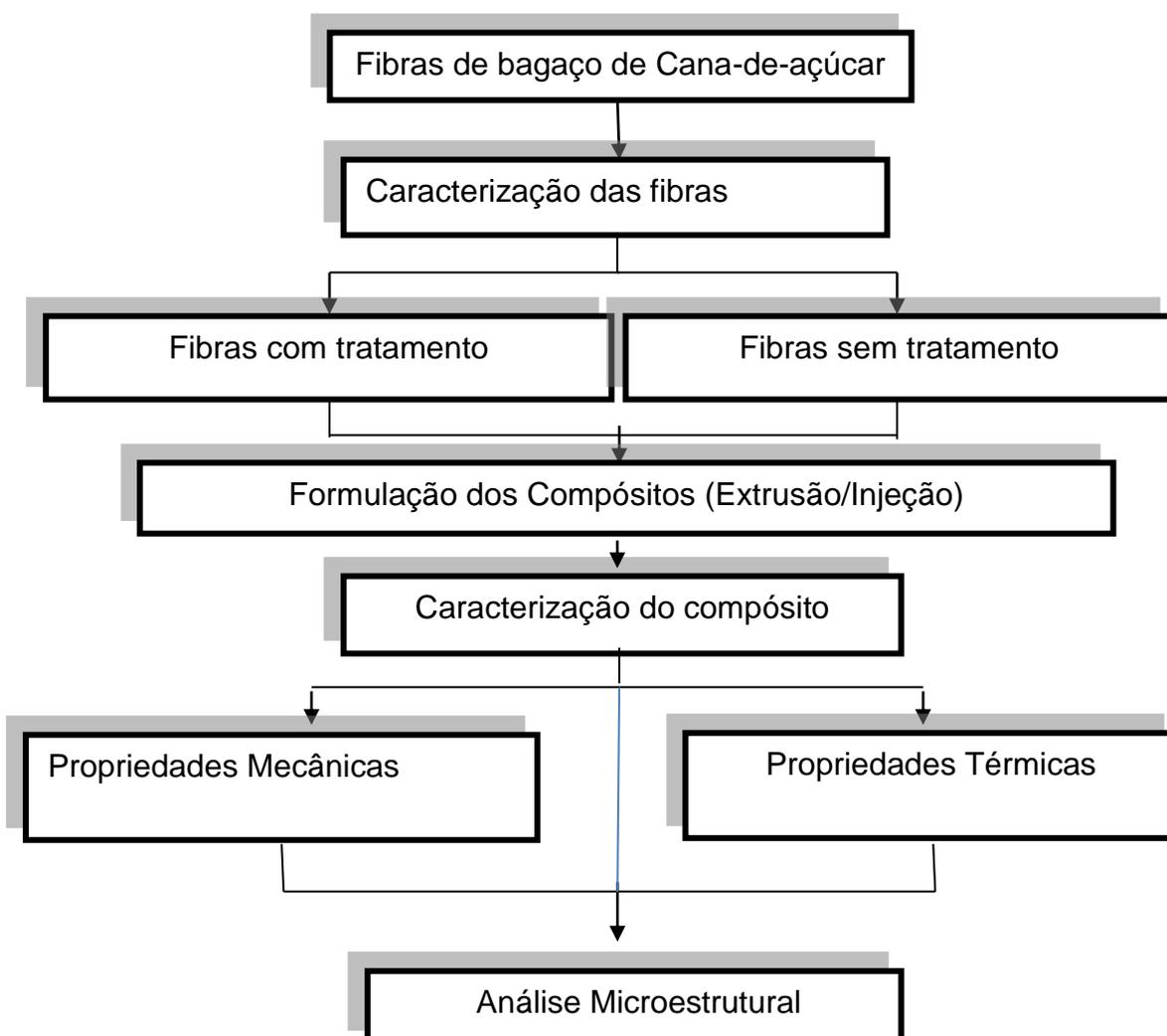
A técnica de MEV é usada para avaliar a adesão entre fibra e matriz da superfície fraturada dos compósitos. A microscopia óptica (MO) é uma técnica que fornece informações sobre aspectos como o comprimento e a distribuição das fibras na matriz.

## CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais que foram utilizados na preparação dos compósitos de fibras curtas de bagaço de cana-de-açúcar/polipropileno, os métodos de preparação, formulação, ensaios e caracterização.

### 3.1-Fluxograma

A Figura 9 mostra o fluxograma de obtenção e caracterização dos compósitos, a partir da utilização de fibras curtas de bagaço de cana-de-açúcar, demonstrando a sequência de processos a partir da metodologia que foi empregada neste trabalho.



**Figura 9-** Fluxograma de processamento do Compósito

## 3.2 – MATERIAIS

### 3.2.1 - Matérias-primas

Os produtos primários que se constituirão na matéria-prima para a produção dos compósitos são:

- Fibras curtas de bagaço de cana-de-açúcar.

Material de reforço utilizado, cedido pela Usina Canabrava Localizada em Campos dos Goytacazes-Rj.

Foi decidido pela utilização de um tipo de fibra típica regional, o bagaço de cana-de-açúcar que possui uma grande quantidade de resíduos gerados na produção de açúcar e álcool para combustíveis em larga escala. A figura 10 apresenta uma das canas onde se retirou o bagaço.



**Figura 10-** Cana utilizada para retirada das fibras

- Como matriz: Polipropileno HP502H.

O polipropileno utilizado é um homopolímero HP502H de baixa fluidez, gentilmente cedido pela empresa Quattor, indicado para peças injetadas que possui elevada rigidez, excelente resistência ao impacto e boa estabilidade dimensional, segundo o fabricante.

A Tabela 7 mostra as especificações fornecidas pelo fabricante (Quattor).

**Tabela 7** - Especificações do Polipropileno (<http://www.quattor.com.br/>)

PROPRIEDADES VALOR	UNIDADE	MÉTODO	ASTM
FÍSICAS:			
Índice de Fluidez	(230°C/2,16kg)	2,2 g/10min	D-1238
Densidade	(23°C)	0,905 g/cm <sup>3</sup>	D-792
Resistência à Tração no Escoamento	(50 mm/min.)	36 MPa	D-638
Alongamento no Escoamento	(50 mm/min.)	9 %	D-638
Módulo de Flexão	(1,3mm/min.)	1550 MPa	D-790
Resistência ao Impacto Izod	23°C	60 J/m	D-256
Dureza Shore D (1s)			D-2240
Temperatura de Amolecimento Vicat	(10N/Taxa A)	155 °C	D-1525
Temperatura de Distorção Térmica	(0,45 MPa)	85 °C	D-648

● Hidróxido de Sódio P.A de massa molecular 40g/mol da Sigma-Aldrich: Para o tratamento das fibras.

- Ácido Acético Glacial (CH<sub>3</sub>COOH)-Fornecido pela Quimex
- Anidrido Acético Glacial (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)- Fornecido pela Vetec Química Fina Ltda.
- Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)- Fornecido pela Vetec Química Fina Ltda.

### 3.3-Metodologia empregada na preparação dos compósitos

#### 3.3.1- Preparação das Fibras de Bagaço de Cana

O bagaço de cana proveniente da moenda foi peneirado em peneiras de 5 e 9 Mesch ficando em torno de 3 a 8 mm

Na primeira etapa do tratamento as amostras das fibras foram lavadas com água destilada, à temperatura de 80±2°C por 1 hora. Estudos preliminares mostraram que este procedimento não afeta as propriedades superficiais das fibras (Santos 2007). A massa inicial da fibra para cada lavagem era de 100g. Após serem lavadas as fibras foram secas em estufa durante 5 horas à temperatura de 100 ±5°C, sendo armazenadas em sacos plásticos e guardadas em local arejada e utilizada na condução do experimento. Este procedimento teve a finalidade de remover resíduos

de terra, cinzas e principalmente açúcar residual e outros glicídios hidrossolúveis de baixa massa molar.

### 3.3.2- Mercerização das Fibras

Amostras das fibras lavadas foram tratadas com solução de NaOH na concentração de 10% em temperatura ambiente por 3 horas no agitador mecânico Fisatam (Figura 11), modelo 723D série 0981021, 230V, 60Hz, 350W.

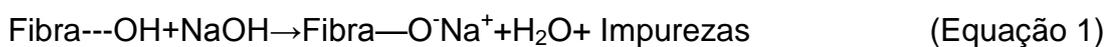


**Figura 11** – Agitador Mecânico

Foi usado volume de 1 litro para cada ensaio 40g/L (NaOH). Neste volume as fibras ficaram completamente imersas. Para cada ensaio foram utilizadas amostras com massa inicial conhecida.

Após o tratamento alcalino, as fibras foram lavadas em água corrente até pH entre 6 e 7. Em seguida, na etapa de secagem, as fibras foram submetidas à secagem em estufa por 3 horas a  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ .

De acordo com a literatura (Radovanovicet, al 2007) a reação de fibras lignocelulósicas com NaOH pode ser representada pela equação 1:

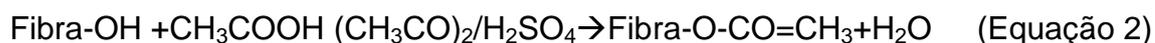


### 3.3.3 – Acetilação das Fibras

As amostras das fibras de bagaço de cana após terem sido submetidas às etapas de lavagem e mercerização foram imersas em ácido acético glacial por 1 hora a temperatura ambiente no agitador mecânico Fisatam (Figura 11). Em seguida foram filtradas e imersas em cerca de 50mL de anidrido acético 97% adicionado de 2 gotas de ácido sulfúrico filtradas, lavadas com água até pH de aproximadamente 7 e secas em estufa da marca Nova Ética (Radovanovic,2007)

As fibras que sofreram o tratamento de mercerização seguido de acetilação foram denominadas fibras acetiladas.

As concentrações utilizadas foram ácido acético Glacial 99,7% solução de ácido acético 50%v/v, Anidrido Acético 97%, solução de Anidrido Acético 50%v/v. A reação de acetilação de fibras lignocelulósicas sem tratamento é representada pela equação 2 :



### 3.3.4 - Comprimento Médio das Fibras

A determinação do comprimento médio das fibras foi feita com auxílio de um Projetor de Perfil da marca Pantec (Figura 12) pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados, com um aumento de 50 vezes. Para a retirada do comprimento médio foram realizadas 100 medidas para cada espécie de fibra (Tratada e Não Tratada).



**Figura 12-** Projetor de perfil Pantec.

### 3.3.5 -Diâmetro Médio

O diâmetro médio foi determinado com auxílio de um projetor de perfil da marca Pantec (Figura 12).

As fibras vegetais possuem espessuras variáveis e diâmetro inconstante, a análise para a determinação do diâmetro foi realizada em diferentes locais e ângulos das fibras. Para a retirada do diâmetro médio foram realizadas 100 medidas para cada espécie de fibra (Não modificadas e modificadas).

### 3.3.6 – Preparação dos compósitos

#### 3.3.6.1- Extrusão

O objetivo da extrusão das misturas é a homogeneização das mesmas para que, ao serem confeccionados os corpos de prova, estes sejam os mais homogêneos possíveis. (Santos, 2007).

Os compósitos foram processados em uma extrusora dupla-rosca corrotatória e interpenetrante (marca Teck Trill, modelo DCT-20,  $L/D = 36$ ,  $D = 20$  mm), pertencente ao Laboratório de apoio tecnológico (LAPTEC) no IMA -UFRJ com o perfil de rosca mostrado na Figura 13.



**Figura 13-** Perfil de Rosca Utilizada.

O perfil de temperatura utilizado foi de 120-140°C da alimentação até a matriz (150, 170, 180, 190, 190, 190, 190, 190). As temperaturas das duas últimas zonas e da matriz seguem uma ordem decrescente, pois com o alto cisalhamento provocado pela fibra, a temperatura da massa atinge 190 °C. A alimentação do PP foi feita no funil de alimentação principal e a rotação da rosca foi de 300 rpm enquanto que a alimentação da fibra foi feita utilizando-se o side-feeder cuja rotação foi de 250 rpm.

Foi realizada degasagem a vácuo em todos os processos. Essas condições foram determinadas testando-se várias rotações na rosca e no *sidefeeder* para se obter compósitos com o teor de fibra adequado e com a menor degradação possível. A vazão da extrusora em cada condição testada foi medida pesando-se a massa de material extrudado a cada 5 minutos de processamento. Tal determinação foi feita em triplicata. A figura 14 mostra a extrusora utilizada.



**Figura 14-** Modelo da Extrusora dupla rosca DCT-20 (<http://www.ima.ufrj.br/laptec/>)

### 3.3.6.2- Injeção

Os compósitos peletizados foram secos em uma estufa convencional, por 2h a 60°C e injetados na forma de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração (ASTM D 638, Tipo V) e flexão (ASTM D 790). O PP virgem foi injetado sem passar pelo processo de secagem na estufa.

A injeção dos corpos de prova ocorreu em uma injetora de bancada (Figura 15) (RR 3400 Ray Ran) pertencente ao LAPTEC (Laboratório de Apoio Tecnológico - IMA-UFRJ) sob a responsabilidade do Msc. Elvis Araújo. Todos os corpos de prova

foram injetados e acondicionados em laboratório a 23°C e umidade relativa controlada de ~50%.

Os parâmetros de processo para a obtenção das amostras foram:

- Pressão de: 60 bar
- Faixa de temperatura: Barril: 250°

Molde: 60°C



**Figura 15-** Injetora de bancada RR 3400. (<http://www.ima.ufrj.br/laptec/>)

### 3.4 – Análise Térmica

#### 3.4.1 –Termogravimetria (TGA/DTG)

As amostras foram analisadas utilizando um sistema de análise termogravimétrica SDT 2960-TA Instruments disponível na Unidade de Caracterização Térmica (SEPOL); com uma razão de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>, em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 20 a 820 °C utilizando aproximadamente 10mg de cada amostra. A análise foi realizada nas fibras de bagaço de cana-de-açúcar, nos compósitos e no PP puro, a fim de determinar a temperatura de início de degradação e caracterizar a composição a partir das perdas de massa em cada evento térmico.

### **3.4.2- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das fibras modificadas e não modificadas e dos compósitos foram feitas em um DSC TA Instruments modelo DSC 2010, e processadas segundo o software TA AdvantageSpecialityLib, disponível na unidade de caracterização térmica e superficial (SEPOL). Sob atmosfera de nitrogênio (20 ml/min) com uma taxa de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando 5 mg de cada amostra na faixa de temperaturas de -20 a  $620^{\circ}\text{C}$ .

### **3.4.3 - Análise Dinâmico-Mecânica**

A análise de DMA pode avaliar o módulo complexo e a viscosidade em função do tempo e da temperatura, podendo ser utilizado tanto em modo ressonante quanto em frequência fixa. O ensaio é conduzido pela aplicação de uma deformação oscilatória, (Flexão), que pode ser relacionada à ocorrência de transições físico químicas no polímero, tais como início de gelação, vitrificação e transição vítrea (Neto e Pardini, 2006).

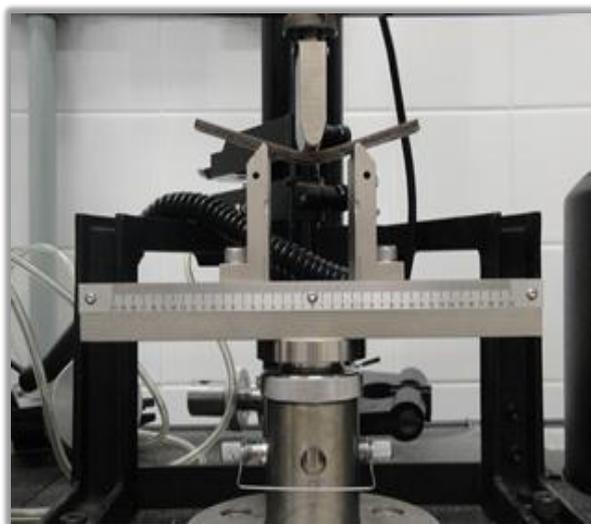
A avaliação térmica dinâmico-mecânica realizada para estudar o comportamento mecânico assim como a avaliação provável de mecanismos que contribuem para o desempenho termomecânico dos compósitos. Estes ensaios foram realizados através de corpos de prova retangulares, com dimensões retangulares de  $60 \times 12,5 \times 2,5 \text{ mm}^3$  em um DMA 2980 multi-frequência TA Instruments, com clamp de flexão em três pontos a frequência de 1HZ, taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , na faixa de temperatura de -45 à  $155^{\circ}\text{C}$ , utilizando o sistema CGA de resfriamento na unidade de caracterização térmica e de superfícies do SEPOL/LAMAV/UENF.

## **3.5-Ensaio Mecânicos**

### **3.5.1-Ensaio de Flexão de Três Pontos**

Foi avaliado o desempenho mecânico das diferentes formulações dos compósitos. Estas foram testadas sob condições de flexão em um sistema de três

pontos. Os ensaios mecânicos foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 5582, disponível no SMMA/LAMAV (Figura 16). Os valores de tensão de flexão ( $\sigma$ ), módulo de flexão (E) e deformação ( $\varepsilon$ ) foram determinados. As medições foram serão realizadas utilizando uma velocidade de 1 mm/min, com suporte de comprimento igual a 50 mm e as amostras com dimensões iguais a 3,3 x 12 mm de secção transversal e 65 mm de comprimento de acordo com a norma ASTM D-790.



**Figura 16-** Ensaio de Flexão em 3 pontos.

Os resultados foram calculados pelas seguintes Equações:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\varepsilon = \frac{6Dd}{L^2} \quad (\text{Equação 4})$$

$$E = \frac{L3m}{4bd^3} \quad (\text{Equação 5})$$

A tensão de flexão foi calculada a partir da Equação 3. A deformação e o módulo de flexão foram calculados de acordo com as equações 4 e 5 , respectivamente.

Onde: P é a carga, b e d são a largura e a espessura da amostra respectivamente, L é o comprimento entre os apoios, D é a deformação no centro

“de apoio” e  $m$  é o declive da parcela inicial em linha reta da curva de carga de deformação.

Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada porcentagem para que seja garantido um mínimo de precisão estatística.

### 3.5.2-Ensaio de Tração

Ensaio de tração foram feitos de acordo com a norma ASTM D-638 tipo V. Através deste ensaio foi determinado as propriedades mecânicas do compósito, tais como tensão máxima, módulo de elasticidade e a curva tensão-deformação. O corpo de prova utilizado neste ensaio foi moldado de acordo com as especificações da norma.

O ensaio foi realizado no equipamento Instron, modelo 5582 na velocidade de 5mm /min e capacidade de 100kN (Figura 17).

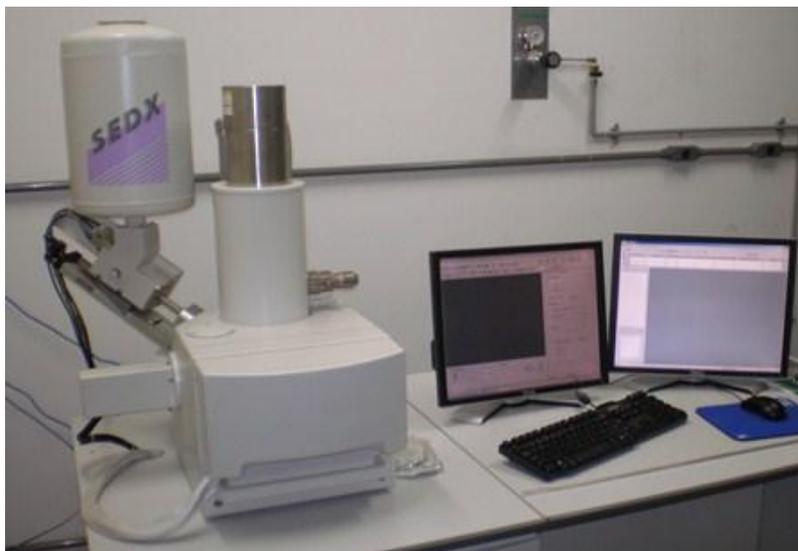


**Figura 17-**Ensaio de tração do compósito

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, a máquina de ensaio fornece um gráfico que mostra as relações entre a força aplicada e as deformações ocorridas durante o ensaio, o qual é conhecido como gráfico tensão-deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida na região elástica, define o módulo do material que pode ser chamado de módulo de elasticidade ou módulo de Young. Assim, quanto maior for o módulo de elasticidade do material maior será a sua resistência à deformação (Lucas *et al.*, 2001).

### 3.6- Caracterizações morfológicas

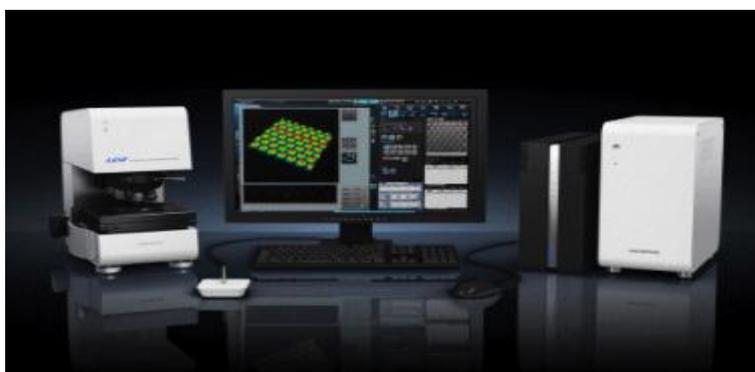
As imagens da superfície das fibras tratadas e não tratadas quimicamente, e a superfície dos compósitos fraturados foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura MEV, modelo Shimadzu SSX – 550 pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados-LAMAV, da UENF (Figura18).



**Figura 18-** Microscópio Eletrônico de Varredura.

A preparação das amostras para MEV foi feita fixando o material após fratura com fita de carbono em suportes específicos. Em seguida as amostras foram metalizadas com ouro.

Foi utilizado também um Microscópio a Laser Confocal LEXT OLS4000(Figura 19) com a mesma finalidade de avaliar a interação fibra/matriz onde as amostras não tiveram nenhum tipo de preparação específica. Foi gentilmente realizado no Laboratório de Materiais Super Duros.



**Figura 19-** Microscópio a Laser Confocal.

### 3.7- Teste de absorção de água

O estudo de absorção de água dos compósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D 570. Os corpos de prova foram medidos, pesados e imersos em água destilada, à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retirados da água, pesados em uma balança de precisão ( $\pm 0,1$  mg) e novamente colocados no banho. Este procedimento foi repetido durante 7 dias. Ao final do ensaio foi obtida a curva de absorção de água (%) versus tempo de imersão (dias).

### 3.8- Determinações da massa específica dos compósitos

Para a determinação da massa específica foram utilizadas três amostras de compósitos adaptadas à norma D 792, as quais foram pesadas em balança de precisão ( $\pm 0,1$  mg). As medidas de espessura ( $e$ ), largura ( $l$ ) e comprimento ( $c$ ) de cada compósito foram determinadas por um paquímetro. A massa específica foi calculada dividindo-se a massa  $m$  (g) pelo volume da amostra ( $\text{cm}^3$ ), de acordo com a Equação 6:

$$\text{Massa Específica} = \frac{m}{e.l.c} \quad (\text{Equação 6})$$

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Preparação e modificação das fibras

As fibras de bagaço de cana de açúcar quando recolhidas diretamente da usina apresentam (Figura 20(a)), diâmetros e comprimentos variados (7 a 20 mm). Após a separação das fibras, as quais foram lavadas e modificadas quimicamente como observadas na (Figura 20(b)) o comprimento variou entre (4 a 7 mm).



**Figura 20-** Aspectos visuais das fibras do bagaço de cana de açúcar: (a) Não tratadas (b) Tratadas.

A modificação química das fibras de bagaço de cana de açúcar através de mercerização foi realizada com objetivo de remover parte das substâncias amorfas presentes nas fibras. Em seguida a acetilação com o objetivo de intensificar os efeitos da mercerização, removendo a lignina residual e aumentando a exposição da celulose. Após o tratamento das fibras de bagaço de cana de açúcar, as mesmas foram lavadas com água destilada até pH neutro a fim de remover todas as impurezas e as substâncias solúveis provenientes do tratamento químico.

O tratamento com solução de NaOH 10%(m/v) (mercerização) é muito utilizado para tratar fibras celulósicas. A mercerização também proporciona o desfibramento das fibras, ou seja, a degradação das fibras em microfibras, aumentando assim a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz. A reação de acetilação favorece a substituição dos grupos hidroxila da parede celular das fibras por grupos acetil, tornando-a mais hidrofóbica (Li *et al.*, 2007; Cyras *et al.*, 2004; Esmeralda, 2006).

Os tratamentos foram realizados com intuito de melhorar a adesão entre as fibras e a matriz e conseqüentemente as propriedades mecânicas dos compósitos.

Segundo Mohanty e Nayak (2007), a modificação química das fibras lignocelulósicas tem como objetivo aumentar a compatibilidade (adesão) entre a fibra e o polipropileno, o que pode levar a otimização da interface entre a fibra e a matriz, resultando em compósitos com melhores propriedades.

Ao analisar aspectos visuais mostrado na figura 20 é possível observar que as fibras tratadas modificaram a coloração quando comparadas as fibras não tratadas, passando de marrom para marrom escuro, e apresentaram diferença quanto ao comprimento (Figura 20(b)). Esta coloração pode estar relacionada com os produtos de degradação de açúcares que são gerados em temperaturas elevadas de tratamento. Este tipo de tratamento causa degradação da hemicelulose e a transformação da lignina pela alta temperatura. A hemicelulose tem uma estrutura morfológica amorfa, portanto, os reagentes químicos podem ter maior acesso do que na celulose.

Segundo Mileó (2011), a mudança de cor das fibras provavelmente está associada com a quebra de ligação química da lignina e extrativos durante o tratamento. Estas mudanças na tonalidade são um indicativo qualitativo de que o efeito esperado para o tratamento alcalino foi alcançado (Rosa *et al.*, 2009), portanto, foi possível remover parte das substâncias amorfas, tais como cera, extrativos, lignina e hemicelulose.

A desagregação das fibras pode ocorrer em um nível molecular devido ao rompimento de ligações hidrogênio entre as cadeias celulósicas vizinhas o que se reflete num rearranjo dos feixes de fibras, mas o tratamento alcalino exerce uma maior influência nas polioses (hemiceluloses) e lignina (Gassan, 1999).

## **4.2- Caracterização das fibras de Bagaço de Cana de açúcar**

### **4.2.1- Comprimento e Diâmetro das fibras**

As propriedades mecânicas do compósito estão relacionadas diretamente com a superfície da fibra. As mudanças de comprimento e diâmetro das fibras de bagaço de cana de açúcar se deve a modificação química realizada. Após o tratamento dado às fibras os parâmetros (Comprimento e diâmetro) decrescem (Mulinari, 2009).

Compósitos poliméricos reforçados com fibras curtas são interessantes devido à facilidade com o qual estes podem ser produzidos. Ao contrário dos compósitos processados com fibras longas, estes podem ser processados por métodos de produção de larga escala, de baixo custo e sem a geração de efluentes (Araújo Jr, 2009).

A Tabela 8 mostra o comprimento e diâmetro das fibras curtas de bagaço de cana (não modificadas e modificadas).

**Tabela 8-** Comprimento /Diâmetro das fibras

<b>Material</b>	<b>Comprimento</b>	<b>Diâmetro</b>
Fibras Não Tratadas	7,55mm $\pm$ 0,3	0,22 $\pm$ 0,1
Fibras Tratadas	6,87mm $\pm$ 0,4	0,19 $\pm$ 0,1

O processamento dos compósitos é facilitado com a utilização de fibras curtas, devido ao fato de que podem ser empregados processos que são comumente utilizados para as matrizes. Quanto menor o comprimento das fibras, menores são os efeitos da redução de tamanho causados pela quebra durante o processamento, como realizado por extrusão. As fibras curtas também são utilizadas em estudos que visam avaliar a adesão interfacial em compósitos (Doan, 2006).

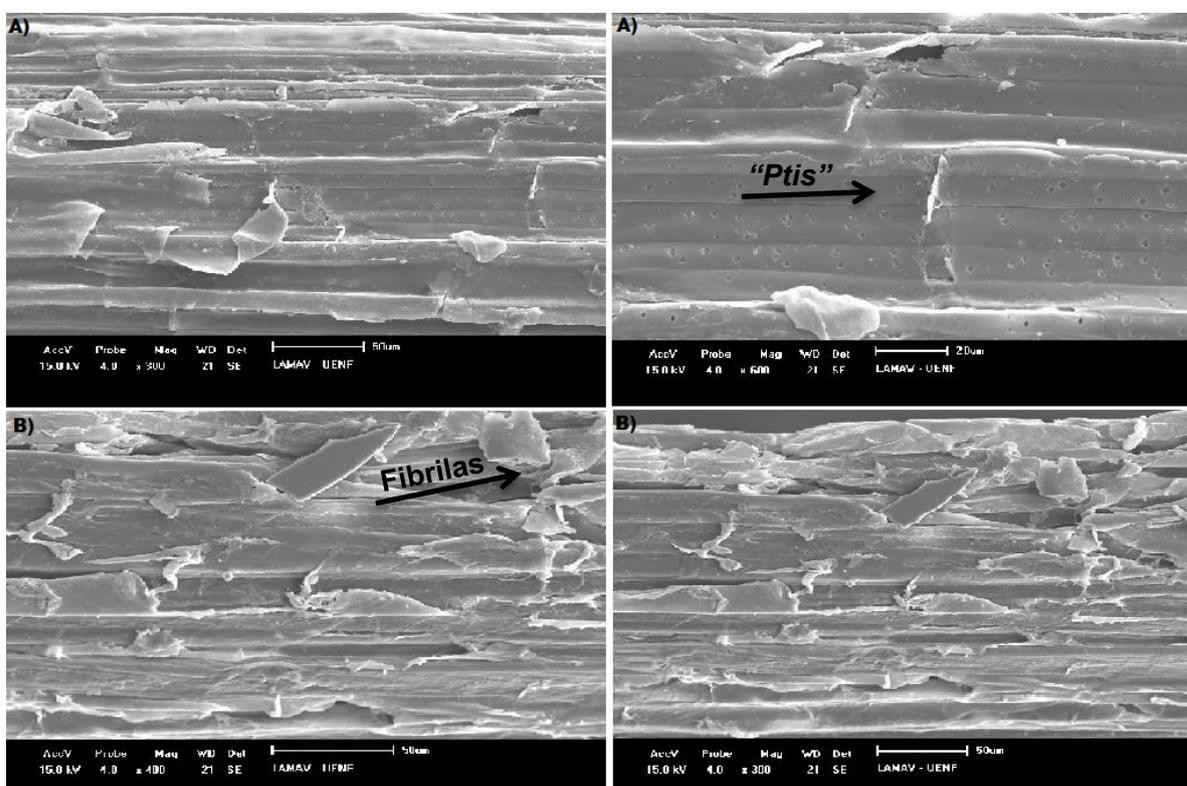
#### **4.2.2- Caracterização das Fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises por microscopia eletrônica de varredura tem por objetivo determinar as características das fibras não tratadas e tratadas quimicamente, quanto a morfologia e ao aspecto superficial, além de avaliar o efeito dos tratamentos químicos sobre a superfície das mesmas. A Figura 21 compara a micrografia das fibras de bagaço de cana não tratadas e tratadas.

Analisando as imagens das fibras não tratadas observou-se a presença de “*pits*” dispostos ao longo de toda parede celular. Esses “*pits*” servem para a manutenção da planta que é transportar água e nutrientes ao longo das várias células até as raízes e folhas e também para o crescimento. A presença dos “*pits*” ajuda na ancoragem mecânica da fibra com a matriz polimérica. Estão presentes na

maioria das fibras naturais, porém, permanecem cobertos pela camada superficial das fibras que foi retirada com o tratamento químico (Mercerização e Acetilação). Luz (2008) também observou a presença de “*ptis*” nas fibras *in natura* de bagaço de cana de açúcar que foram utilizadas em matriz de polipropileno.

As fibras de bagaço de cana de açúcar tratadas através de mercerização e acetilação (Figura 23(b)), apresentaram a superfície de fibras mais internas, com a presença de vasos de xilemas, que tornam a fibra mais rugosa. Com um maior número de reentrâncias e maior rugosidade as fibras tendem a melhorar a interface nos compósitos. A superfície rugosa das fibras tratadas foi um indício do efeito do tratamento na remoção da lignina residual, deixando a superfície mais reativa com a matriz polimérica.



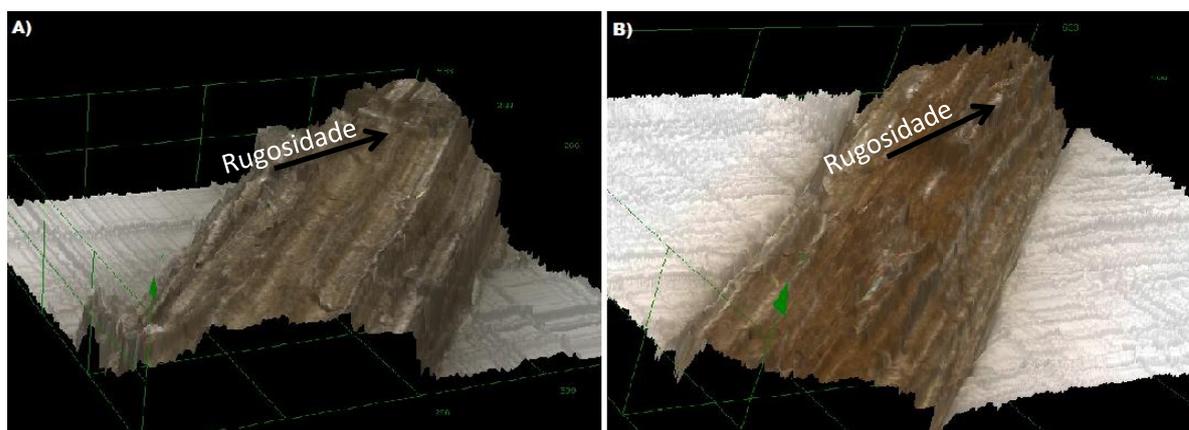
**Figura 21-** Micrografias da superfície das fibras de bagaço de cana(a) não tratadas e (b) Tratadas. Aumento de 300x.

Joseph, 2000 verifica maior rugosidade nas fibras tratadas de bagaço de cana de açúcar, devido provavelmente à solubilização de compostos em meio alcalino após a modificação da fibra, além de facilitar a desagregação do feixe das fibras, aumentando a área de superfície efetiva para contato com a matriz polimérica.

Segundo a observação lozzi (2010), as fibrilas que compõem as fibras ficaram mais expostas, o que pode levar a um aumento da área efetiva de contato entre

fibra/matriz. Kapulskis *et al.*,(2005) diz que a área superficial aumenta após o tratamento químico, devido a maior rugosidade das fibras. De acordo com Santiago; Selvam (2007), uma vez tratadas as fibras, conseqüentemente, os compósitos proporcionarão menor higroscopicidade, maior estabilidade e maior resistência química.

Nas micrografias obtidas no Microscópio Confocal como demonstrado na Figura 22 (a e b) mesmo os ângulos em diferentes posições pode se comprovar uma maior rugosidade depois do tratamento realizado o que ocasionará uma melhor interação entre fibra e matriz.



**Figura 22-** Micrografias da superfície (533x) das fibras de bagaço de cana (a) não tratadas e (b) tratadas.

### 4.3-Análise térmica das fibras

#### 4.3.1 Comportamento Térmico das Fibras (TGA)

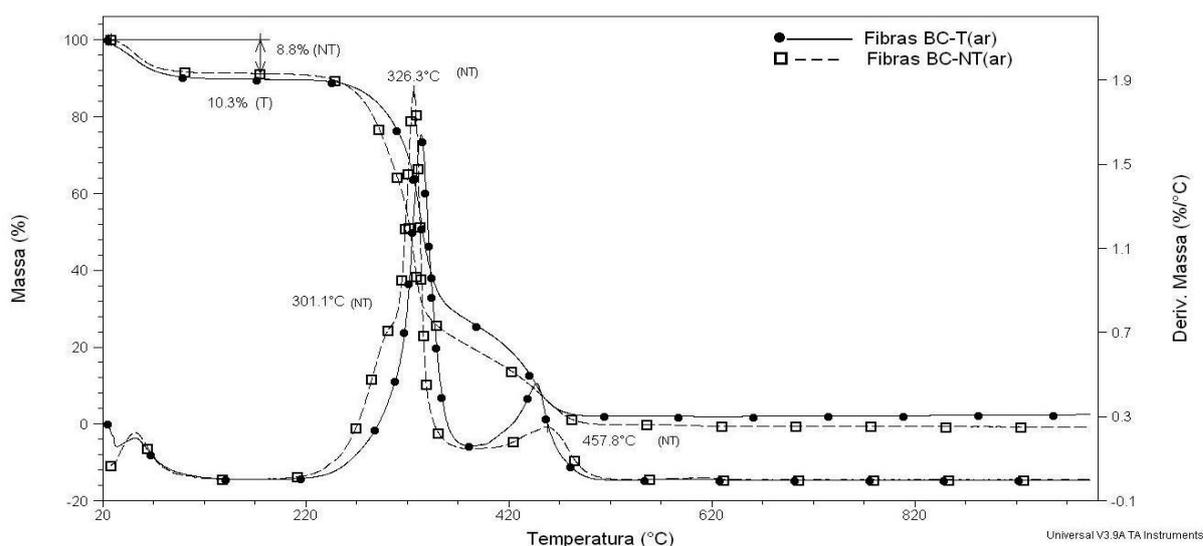
A estabilidade térmica das cargas de origem natural nas condições de processamento é de grande importância. Se uma degradação acentuada ocorre durante o processamento, as propriedades mecânicas dos compósitos ficarão comprometidas. Da mesma forma pode ocorrer o escurecimento do compósito e a produção de substâncias voláteis com odor capaz de persistir por um longo tempo (Fung, 2003).

Uma das maiores limitações encontradas nos compósitos reforçados com fibras naturais é a degradação que as mesmas apresentam em temperaturas relativamente baixas, sendo muito importante analisar este comportamento para esses materiais (Nuñez, 2002). A ocorrência de degradação das fibras durante o

processamento dos compósitos pode ocasionar grandes mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais, geradas por alguns fatores tais como a mudança das estruturas das fibras e também a geração de substâncias voláteis que podem criar espaços vazios no compósito levando a uma menor resistência (Georgopoulos, 2005). A degradação das fibras também ocasiona mudanças no odor e na coloração dos compósitos. Estes fatores tornam essencial que sejam realizadas análises termogravimétricas destes materiais, levando em conta também, as diferenças na degradação dos constituintes das fibras naturais e como estas fibras atuam na estabilidade térmica da matriz.

O estudo realizado (Figura, 23) pretendeu avaliar a influência do tratamento químico na estabilidade das fibras.

As curvas de TGA e DTG da Figura 23 apresenta a perda de massa térmica das fibras Não tratadas (NT) e Tratadas(T).



**Figura 23-** Curvas termogravimétricas das fibras tratadas e não tratadas.

As curvas de TG (Figura, 23) das fibras tratadas e não tratadas apresentam perfis com pequenas variações na perda de massa. Abaixo de 100°C, pode ser observada uma perda de massa da ordem de 8,8% para fibras não tratadas e 10,3% para fibras tratadas, a temperatura próxima à 80°C a perda de massa das fibras não tratadas e tratadas pode ser atribuída à umidade absorvida pelas fibras. Resultados similares a estes foram obtidos para outras fibras lignocelulósicas não tratadas tais como a lufa 9,3%(Boynard e d'Almeida, 2000); a juta com um valor mais elevado de 10,2% (Das *et al.*,2000; Chand e Hashmi, 1993);; linho com 6,3% e

palha de trigo com 7,3%, como também para celulose com 7,6% e lignina com 5,8%(Hornsby *et al.*,1997). Apesar das fibras serem secas antes das análises, a total eliminação da água é dificultada pelo caráter hidrofílico das fibras (Paiva,2006).

A temperatura determinada para o início da degradação térmica das fibras não tratadas está de acordo com os valores reportados pela literatura para outras fibras lignocelulósicas e outros materiais. A Tabela 9 compara estes valores.

**Tabela 9-** Temperatura de início de degradação de algumas fibras lignocelulósicas obtidas em TGA (Aquino, 2005).

<b>Fibra</b>	<b>Temperatura</b>
Bagaço de Cana	218
Sisal	302
Lufa	250
Sabai	244
Juta	282
Palha de Trigo	283
Linho	330
Celulose	322
Lignina	213

As curvas de TG mostram que as fibras de bagaço de cana de açúcar possuem estabilidade térmica até aproximadamente 270°C, quando ocorre o início da decomposição térmica, correspondente ao início da decomposição de polioses (hemiceluloses), seguida de celulose, correspondendo cerca de 63,3% da massa da amostra para as fibras tratadas e 71,3% para as fibras não tratadas. Em torno de 330°C observa-se o início de outro processo de decomposição, provavelmente envolvendo ligações de lignina (protolignina), correspondendo aproximadamente 24,4% para as fibras tratadas e 20,1% para fibras não tratadas, prosseguindo rapidamente com o aumento de temperatura até ocorrer a perda de massa, quase total a 450°C.

As fibras naturais apresentam degradação em duas etapas principais. A primeira corresponde à despolimerização térmica da hemicelulose e a quebra de ligações glicosídicas da celulose. A segunda está relacionada com a decomposição da  $\alpha$ -celulose. A decomposição da lignina acontece numa ampla faixa de temperatura, entre 200 e 500 °C(Manfredi *et al.*, 2006).

A mudança de inclinação da curva próxima à temperatura de 400°C está relacionada aos processos de decomposição que envolve reações simultâneas,

como quebra das ligações C-C da lignina, liberação de água, CO e CO<sub>2</sub> (Castro, 2010).

Em termos de curvas de DTG 3 transições são diferenciadas. O primeiro estágio deve-se a perda de umidade. Um ombro é detectado a 301°C apenas para a fibra Não tratada e pode ser atribuída a decomposição das hemiceluloses, este pico não é detectado para as fibras tratadas provavelmente devido a remoção de hemicelulose pelo tratamento realizado (Monteiro, 2011).

Um pico principal a 326°C aparece tanto para a fibra não tratada quanto para a fibra tratada, pode ser atribuído a decomposição da celulose. Um pequeno pico a 458°C para a Fibra não tratada e 441°C para a fibra tratada é atribuído a decomposição de lignina iniciada pela desidratação em princípio de cadeias existentes insaturadas. Este mesmo comportamento térmico foi observado por Rosa e co- autores (2010) no estudo de fibras de coco “in natura”, lavadas com água e tratadas com NaOH 10%(m/v) a 70°C.

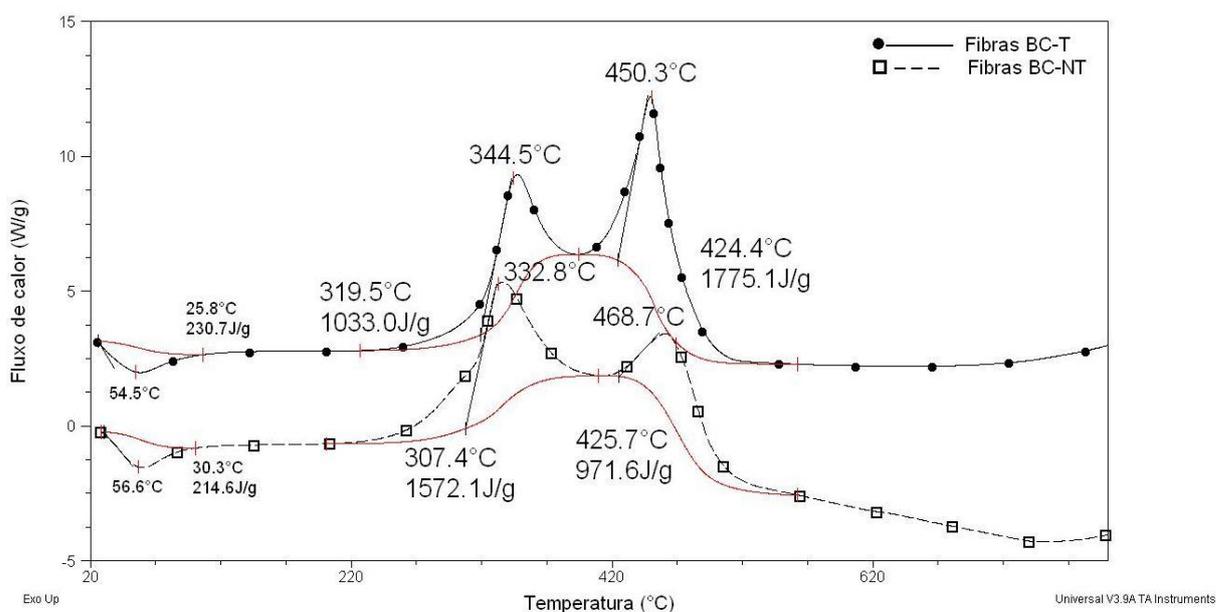
Analisando os dados térmicos das fibras de bagaço de cana de açúcar, apresentados na Tabela 10, observou-se que o tratamento químico realizado aumentou a estabilidade térmica das fibras, embora essa influência não tenha sido tão significativa.

**Tabela 10.** Perda de massa a diferentes temperaturas de máxima perda de máxima (DTG).

<b>Pico</b>	<b>Material</b>	<b>Temperatura C°</b>	<b>Massa %</b>
1 <sup>a</sup>	FNT	120°C	8,8
	FT	120°C	10,3
2 <sup>a</sup>	FNT	330°C	71,3
	FT	345°C	63,3
3 <sup>a</sup>	FNT	441°C	20,1
	FT	458°C	24,4

### 4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial das fibras (DSC)

A Figura 24 mostra as curvas do fluxo de calor em relação a temperatura. Essas curvas em geral apresentam comportamento que podem estar relacionados com a evaporação da água absorvida pelas amostras analisadas, como também outros processos de transformação físico-química (Fengel; Wegener, 2003).



**Figura 24-** Curvas de DSC das fibras de bagaço de cana de açúcar.

Todas as curvas DSC das fibras não tratadas e modificadas quimicamente apresentam picos endotérmicos largos com valores máximos variando de 20 até 110°C que são atribuídos à umidade, bem como resíduos de solvente (figura 24). Para as fibras não tratadas o pico endotérmico ocorre na temperatura de 30,7°C e para as fibras tratadas 25,8°C o  $\Delta H$  é de 212,0 J/g para as fibras não tratadas e 225,4 J/g para as fibras tratadas. Mesmo as fibras tendo sido previamente secas para cada análise a eliminação de água é dificultada pelo seu caráter hidrofílico (Paiva *et al.*, 1999).

Além do pico endotérmico relativo à evaporação de água, as curvas de DSC da fibra apresentam mais dois eventos térmicos, que são característicos dos constituintes das fibras celulose, lignina e hemicelulose.

O segundo e terceiro evento térmico estão associados aos processos de degradação e decomposição dos constituintes das fibras de bagaço de cana de

açúcar. A modificação química não mudou totalmente o perfil da curva, no entanto, contribuiu para a diminuição da temperatura de evaporação (Carvalho, 2004).

Comportamento semelhante foi encontrado por (Carvalho, 2004) onde as curvas de DSC das fibras de folha de carnaúba, tratadas com hidróxido de sódio e não tratadas tiveram eventos térmicos de natureza exotérmica e endotérmica.

O tratamento das fibras pode ter contribuído para uma menor absorção de água e mudanças no perfil do fluxo de calor em função da temperatura (Luz, 2008).

#### **4.4 – Obtenção dos Compósitos PP/Fibras**

A definição do teor de fibras no compósito é muito importante para a determinação das condições de processamento a serem utilizadas, dessa forma a rotação na dupla rosca foi de 300rpm e de 5 a 25rpm no alimentador lateral, visando à obtenção de compósitos homogêneos, ou seja, a porcentagem de fibra no compósito deveria variar o mínimo possível dentro do valor estipulado na pesagem dos materiais individuais. A rotação do *sidefeeder* onde foram alimentadas às fibras foi sempre menor do que a rosca principal devido ao grande volume das fibras, sendo que uma alta rotação causaria um sobre torque na rosca o que impediria a realização do processamento.

As alimentações da matriz e da fibra foram feitas em separado e manualmente, sendo necessário que se determinasse qual deveria ser a rotação na dupla-rosca e no *sidefeeder* que proporcionaria o teor adequado de fibras, considerando que a fibra e a matriz são materiais que possuem grande diferença entre volume e fluidez.

O comprimento das fibras antes de iniciar o processo de extrusão era em média de 6 mm e caiu para 2mm com a rotação de rosca utilizada. Zhang, 2005 realizou estudos sobre o comportamento da fibra de vidro durante os processos que envolvem cisalhamento e fluxo contínuo, três são os mecanismos principais que são capazes de explicar o fenômeno da quebra das fibras: Interações Fibra-fibra, interações entre as fibras e a superfície dos equipamentos de processamento e a interação fibra polímero que está diretamente relacionada a reologia do polímero (Zhang G, 2005).

O cisalhamento, gerado na extrusora durante o processamento, atua sobre o polímero fundido e é transferido para as fibras. A quebra das fibras aconteceu

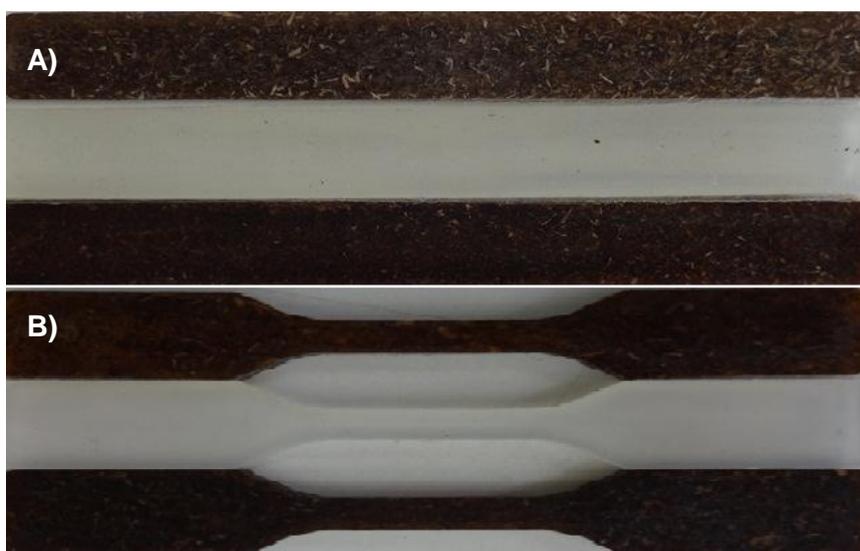
porque a tensão de cisalhamento transferida para as fibras foi superior à resistência máxima sob tensão que estas fibras podem suportar (Zhang G, 2005).

Na Figura 25 são mostrados os “*pellets*” do PP puro (a) e dos compósitos (b) com diferentes tipos de fibras de bagaço de cana de açúcar (não tratadas e tratadas) logo após serem extrudados e pelletizados.



**Figura 25-** Pellets do PP puro (a) e dos Compósitos com 20% de fibras(b).

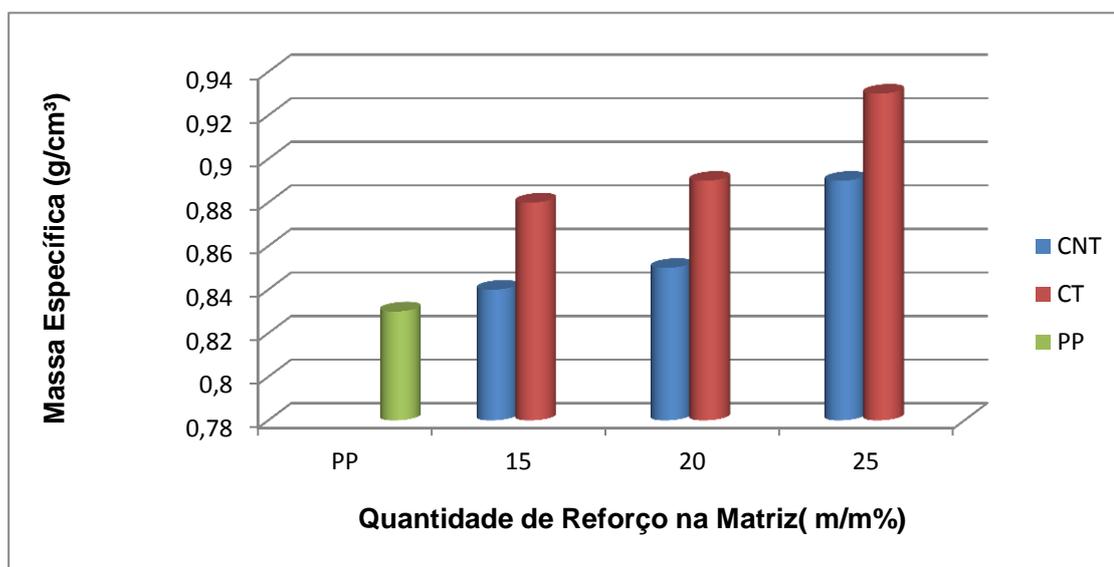
A Figura 26(a) exibe os corpos de prova utilizados para os ensaios de Flexão de acordo com a norma ASTM D790 na seguinte ordem; compósito com fibras não tratadas, PP puro e compósito com fibras tratadas, já a Figura 26(b) exibe os corpos de prova para os ensaios de tração de acordo com a norma ASTM D638 tipo V, respectivamente estão demonstradas as imagens dos compósitos com Fibras não tratadas, PP Puro e compósito com fibras tratadas.



**Figura 26-** Corpos de prova (a)- Flexão (b)- Tração.

#### 4.5 - Determinação da massa específica dos compósitos

A determinação da massa específica dos compósitos permitiu analisar se incorporação das fibras na matriz influenciou na massa específica. A Figura 27 mostra dados obtidos da massa específica dos compósitos de PP com fibras tratadas e não tratadas em função da quantidade de fibras na matriz.



**Figura 27-** Massa específica dos compósitos e PP puro.

Ao analisar os compósitos com fibras tratadas e não tratadas, é observado que a massa específica dos compósitos reforçados com fibras tratadas aumentou comparativamente aos compósitos reforçados com fibras não tratadas. Isto pode ser uma indicação de que o aumento da superfície efetiva de contato da fibra com a matriz, devido ao tratamento químico que desagregou o feixe de fibras favoreceu seu empacotamento (Mulinari, 2009). A Tabela 11 detalha os valores encontrados para Massa Específica do PP e para os compósitos com fibras não modificadas e modificadas.

**Tabela 11-** Massa Específica do PP/Compósitos

<b>Material</b>	<b>Massa Específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>PP</b>	0,83
<b>15%CNT</b>	0,84
<b>20%CNT</b>	0,85
<b>25%CNT</b>	0,89
<b>15%CT</b>	0,88
<b>20%CT</b>	0,89
<b>25%CT</b>	0,93

Estes resultados indicam a provável melhoria das fibras tratadas com a matriz de PP.

#### **4.6- Estudo de absorção de água dos compósitos**

Os materiais lignocelulósicos possuem a tendência de absorver umidade, pois estes são constituídos principalmente por celulose, lignina e hemicelulose (Carashi *et.,al* 2002). O que pode ser verificado na análise termogravimétrica (Figura, 23) e Calorimétrica (Figura, 24). As hemiceluloses são consideradas como as principais responsáveis pela absorção de água, embora celulose não cristalina e lignina também desempenham papel importante neste processo. A umidade intumescer a parede celular da fibra lignocelulósica, até sua saturação com água. Então, a água passa a ocupar os espaços livres entre os feixes de fibras e mudam as dimensões. (Das, 2008).

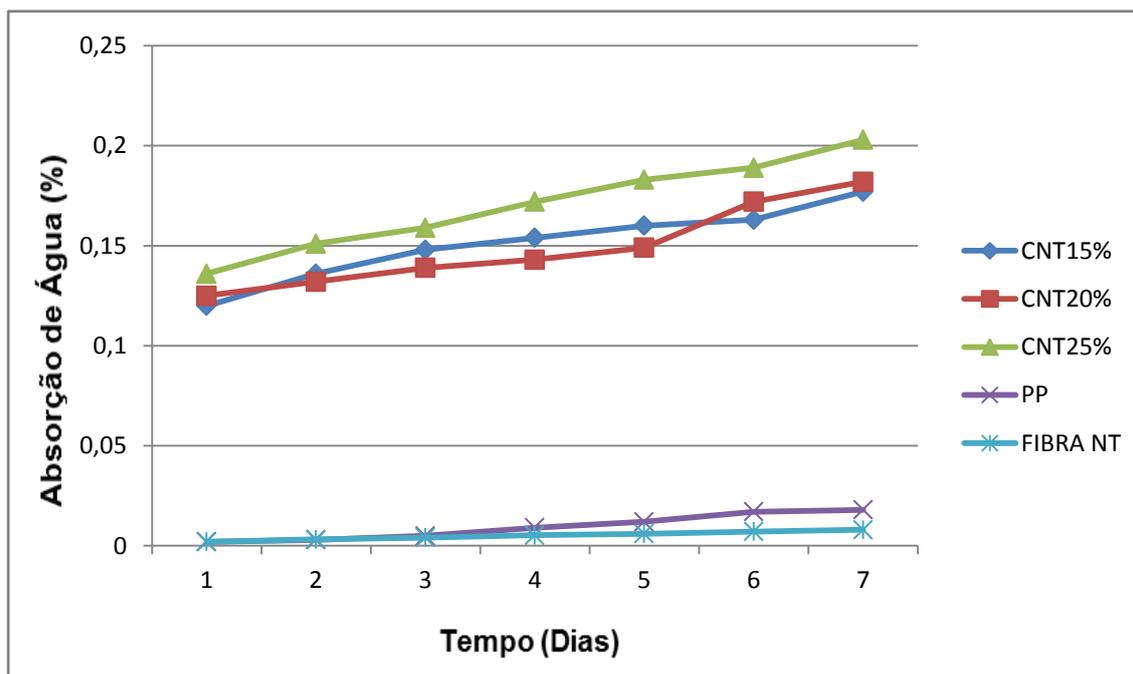
A absorção da água na parede na parede celular destes materiais deve-se aos grupos hidroxila que interagem com água por meio de ligações secundárias tipo ponte de hidrogênio.

A Figura 28 mostra as curvas de absorção de água por imersão até peso constante realizadas nos compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar não tratadas, no polipropileno puro e nas fibras não tratadas.

A porcentagem de absorção de água foi calculada a partir da Equação:

$$\Delta M(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100,$$

Onde:  $\Delta M$  é a absorção de água,  $M_i$  e  $M_f$  correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em água.

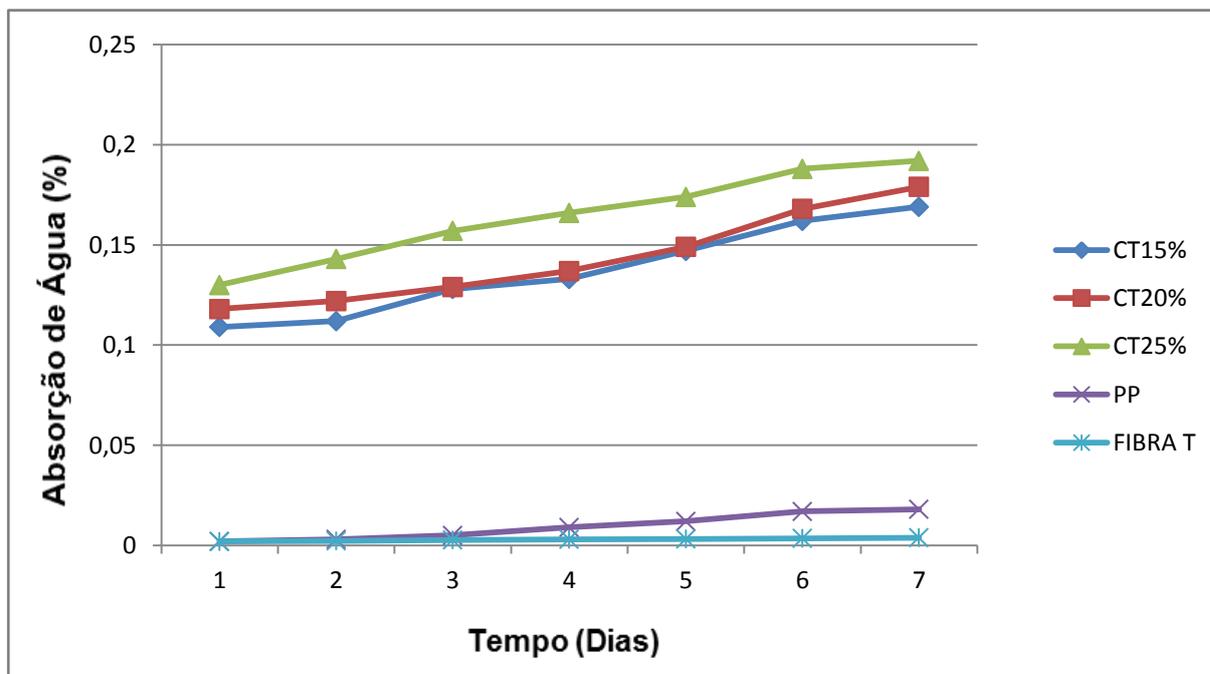


**Figura 28** - Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para as fibras não tratadas, o Polipropileno Puro e os compósitos reforçados com fibras não tratadas.

Analisando os resultados apresentados na Figura 28, para o ensaio de absorção de água é verificado que os compósitos reforçados com maior percentual de fibras de bagaço de cana de açúcar não tratada apresentam um aumento, quando comparados aos compósitos reforçados com menor percentual de fibra. Isso se deve ao fato que quanto maior a adição de fibras à matriz polimérica eleva a porcentagem de água que o material absorve devido ao fato de as fibras possuírem um caráter hidrofílico, devido a presença de grande quantidade de grupos polares em sua estrutura (Gomes, 2011).

Ao se comparar os resultados obtidos para os compósitos com fibras não tratadas (Figura, 28) e os compósitos reforçados com fibras tratadas (Figura 29) é

verificada a diminuição na absorção de água, ou seja, o tratamento realizado nas fibras diminuiu a absorção. Dentre os fatores que explicam esta diferença, pode-se destacar a extração parcial de hemicelulose, devido ao tratamento conforme mencionado anteriormente, a hemicelulose é considerada a principal responsável pela absorção de água, por ser mais acessível que a região cristalina da celulose.



**Figura 29-** Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para a Fibra tratada o polipropileno puro e os compósitos reforçados com fibras tratadas.

Estes resultados também podem ser correlacionados com a massa específica (tab.12) destes compósitos que destaca uma possível maior interação da fibra com matriz hidrofóbica.

Comportamento parecido com o encontrado foi verificado por Mulinari e coautores (2009) ao estudarem compósitos com fibras branqueadas e modificadas com óxido de zircônio. Uma maior absorção de água nos compósitos com fibras branqueadas em relação aos compósitos com fibras modificadas foi evidenciado, atribuindo o resultado a redução do caráter hidrofílico depois da modificação realizada.

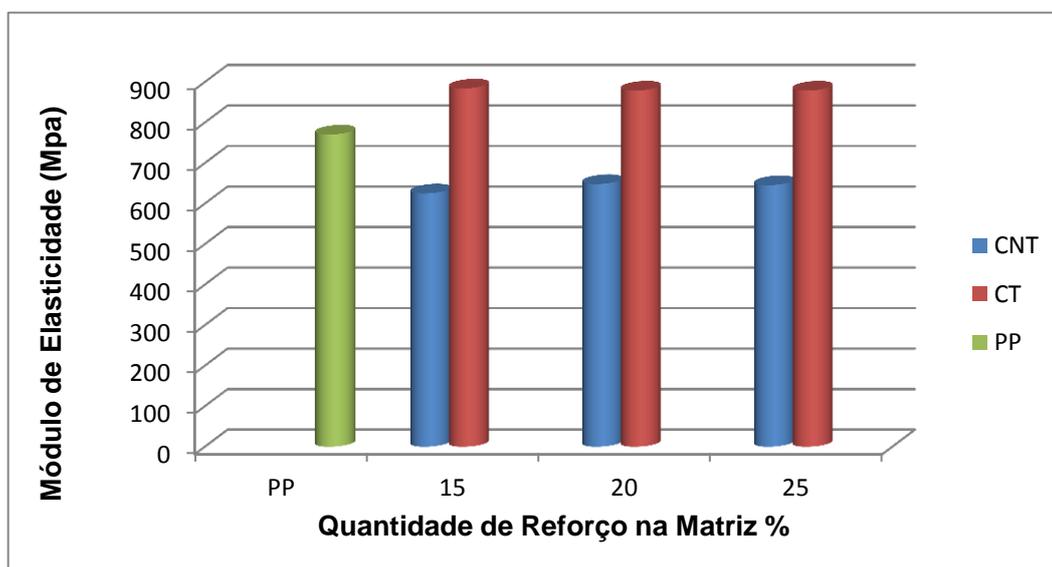
## 4.7- Ensaio mecânicos dos materiais compósitos (PP- Fibras)

### 4.7.1 Resistência à Tração

Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes), para especificações e etc. (Canto e Pessan, 2007).

Para melhor entender as características conferidas ao PP quando misturado às fibras não tratadas e tratadas, foram feitos ensaios de tensão *versus* deformação para os compósitos com 15;20;25% de fibras não tratadas e tratadas. Tais ensaios foram realizados através de uma solicitação do material sob condições controladas de deformação a velocidade constante, até a ruptura do material.

A Figura 30 mostra os módulos de elasticidade obtidos no Polipropileno virgem nos compósitos reforçados com fibras não tratadas e tratadas e com diferentes porcentagens de fibras inseridas na matriz.



**Figura 30-** Módulo de elasticidade em tração do Polipropileno e dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.

A maior interação origina uma diminuição na mobilidade das cadeias da matriz devido à presença das fibras, levando ao aumento do módulo de elasticidade (Xue *et al*; 2007).

Durante o experimento, a tensão suportada pelo material e a deformação a ele imposta foram registrados (tabela 12).

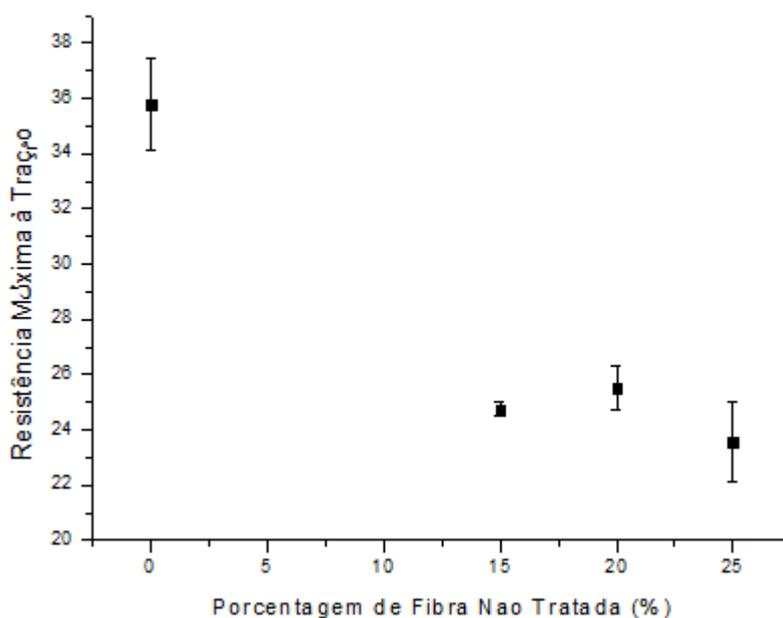
**Tabela 12** - Propriedades mecânicas obtidas através de ensaios mecânicos de tração para os compósitos formulados.

<b>Amostras</b>	<b>Propriedades</b>		
	<i>Alongamento no limite De resistência à tração%</i>	<i>Limite de resistência à Tração (MPa)</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>
<b>PP</b>	14±1	35±2	770±70
<b>15%NT</b>	5±0,4	24±7	625±74
<b>20%NT</b>	5±0,2	26±4	648±15
<b>25%NT</b>	5±0,6	26±1	645±49
<b>15%T</b>	7±1	28,±1	884±105
<b>20%T</b>	8±1	28±1	879±83
<b>25%T</b>	7±0,1	27±1	968±47

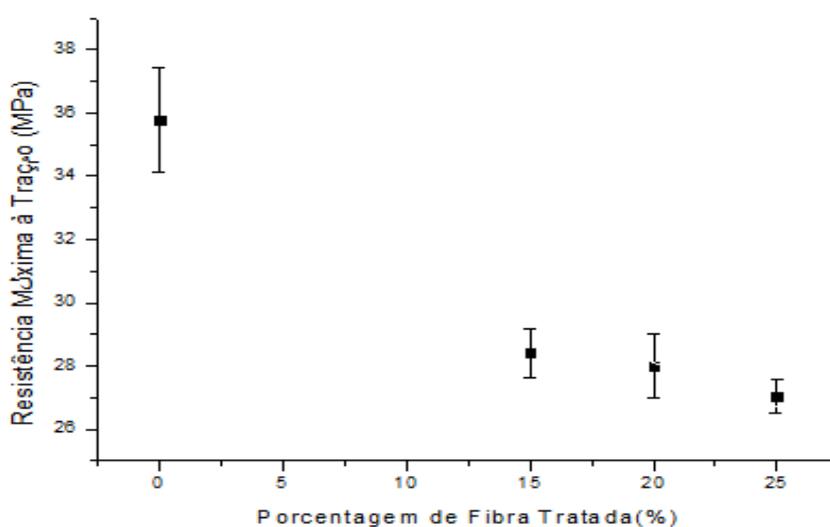
Relacionado ao desempenho mecânico, o Módulo de Elasticidade sob Tração ou Módulo de Young (tab.12), observa-se que a resistência à tração dos compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar não tratadas não aumentou quando comparada ao PP puro. Já, os compósitos reforçados com fibras tratadas apresentaram mudanças nas resistências à tração em comparação ao compósito com fibras não tratadas. Outro aspecto observado foi que a diferença de rigidez nos compósitos confirma os resultados anteriores que identificam uma melhor interação entre a fibra e a matriz, quando comparada aos compósitos reforçados com fibras não tratadas (Luiz, 2012).

A Figura 31 e 32 relaciona a resistência à tração dos compósitos com fibras não tratadas e tratadas respectivamente em função do conteúdo das fibras. Ao analisa-las o comportamento observado para as fibras T e NT em relação à carga presente na matriz se observa em ambos os casos uma tendência no aumento do

módulo, entretanto esse comportamento é devido às fibras curtas produzirem descontinuidades na matriz polimérica, impedindo a distribuição e a transferência da carga aplicada e assim, diminuindo a resistência dos compósitos o que é fortemente influenciado pela distribuição de fibra na matriz, variável esta que não foi eficientemente controlada. Esse efeito é mais encontrado na FNT devido às falhas geradas pela fraca interação entre o polipropileno e as fibras (Padilha *et al.*, 2010).



**Figura 31-** Resistência à tração do PP e compósito com fibras não tratadas.

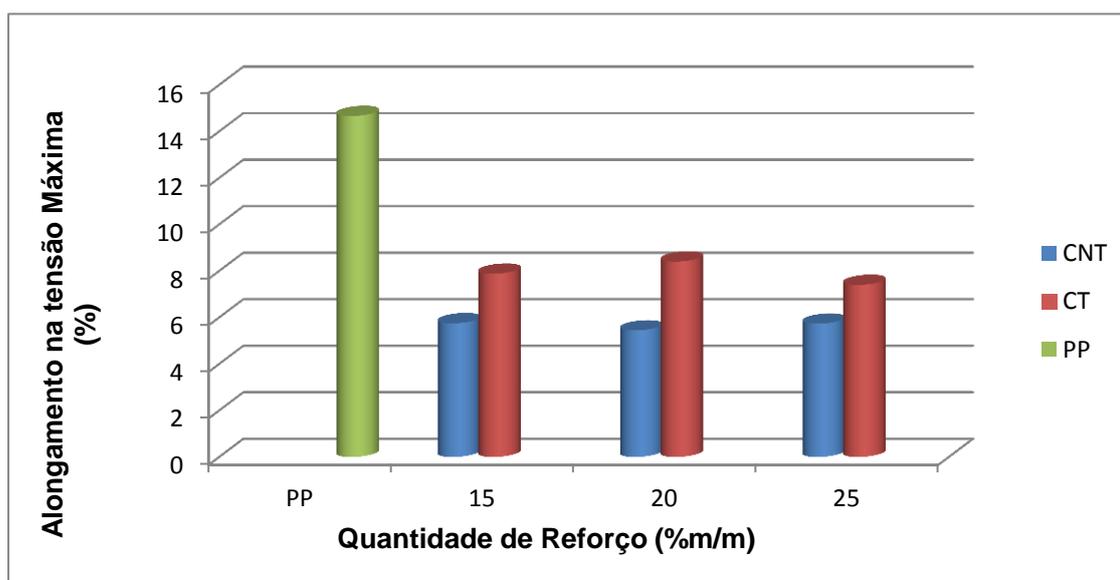


**Figura 32-** Resistência à tração do PP puro e dos compósitos com fibras tratadas.

De acordo com Radovanovic e colaboradores (2009) em compósitos de polietileno com fibras de bagaço de cana não tratadas e acetiladas, ocorre uma variação muito pequena nos valores de resistência a tração. Nos compósitos com fibras tratadas o comportamento é semelhante aos compósitos com fibras não tratadas, comportamento diferente ao encontrado nesse trabalho, provavelmente devido a um tratamento químico não efetivo.

Segundo Yam *et al.* (1990), a resistência à tração de compósitos de poliolefina reforçados com fibras de madeira diminui com a adição de fibras, enquanto alguns estudos exibem o contrário. Esta discrepância pode ser atribuída ao processo de tratamentos e a técnica de produção utilizada

O alongamento na tensão máxima dos compósitos (Figura, 33) diminuiu comparado ao PP puro e com aumento do teor de fibras, devido ao aumento da rigidez e a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas provocando a diminuição da capacidade de deformação plástica da matriz. Comportamento parecido foi evidenciado por Padilha e colaboradores, (2010) onde com o aumento do teor de fibras de bananeira na matriz de polipropileno fez com que o alongamento diminuísse. Os compósitos reforçados com fibras não tratadas os valores variam entre 5,44% e 5,75% dependendo do teor de fibra. Porém, nos compósitos reforçados com fibras tratadas, ao inserir maior teor de fibras os valores diminuíram com exceção do compósito CT20%.



**Figura 33-**Alongamento na tensão máxima do Polipropileno e dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.

#### 4.7.2- Resistência a Flexão dos compósitos PP/Fibras

O estudo da resistência à flexão dos compósitos permitiu avaliar o comportamento do material de resistir à força de dobramento aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal.

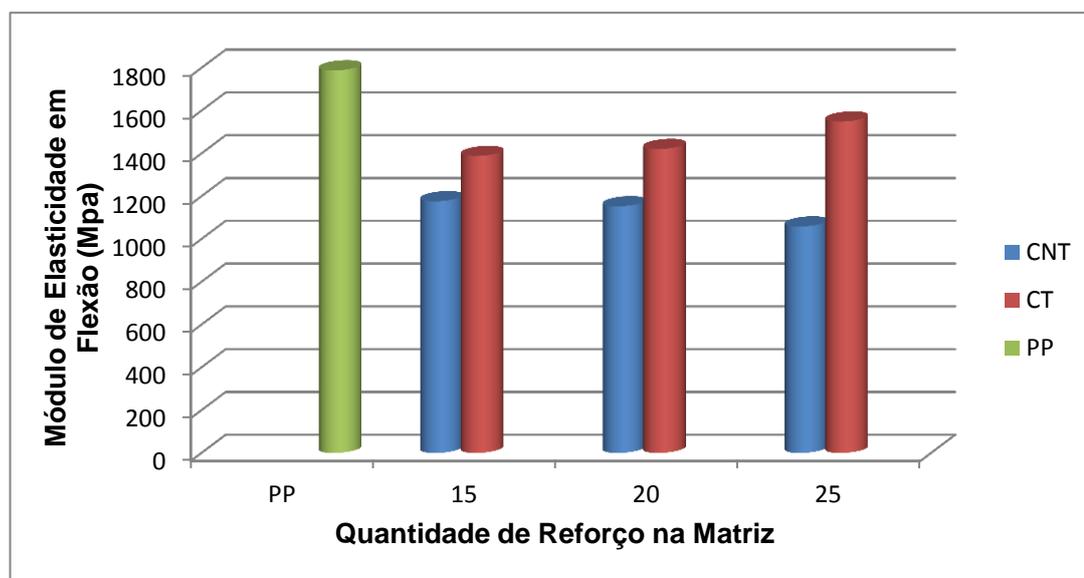
Analisando-se as propriedades mecânicas em flexão (Figura 34 a 35 e Tabela 15) do PP puro e dos compósitos observa-se para os compósitos contendo fibras não tratadas (NT) e tratadas (T) uma menor resistência a flexão com a adição das fibras.

Comparando-se as propriedades mecânicas de flexão dos compósitos com as diferentes fibras de bagaço de cana de açúcar são observados que os compósitos reforçados com as fibras de bagaço de cana de açúcar tratadas apresentam maiores valores e um aumento do módulo com a carga de fibra na matriz.

**Tabela 13-** Valores do limite de resistência à flexão dos compósitos.

<b>Amostras</b>	<b>Propriedades</b>	
	<b>Resistência à Flexão (Mpa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade sob Flexão(Mpa)</b>
<b>PP</b>	58,35± 3,3	1788,10±50,1
<b>CNT15%</b>	38,55±4,7	1176,43±83,3
<b>CNT20%</b>	38,57±2,5	1152,81±86,2
<b>CNT25%</b>	37,09± 1,9	1058,56±49,3
<b>CT15%</b>	34,43±2.7	1387,94±39,4
<b>CT20%</b>	32,65±2,9	1420,73±12,7
<b>CT25%</b>	35,80±3,2	1549,19± 37,9

A inserção de fibras tratadas na matriz mostrou que os compósitos ficaram mais rígidos quando comparados aos compósitos reforçados com fibras não tratadas (Figura 34 e tabela 15), ficando evidente que o tratamento realizado nas fibras de celulose influenciou nas propriedades mecânicas.



**Figura 34**-Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.

Comportamento semelhante foi verificado por Mulinari, 2010 onde compósitos reforçados com fibras tratadas de bagaço de cana de açúcar ficaram mais rígidos em relação aos compósitos com fibras não tratadas.

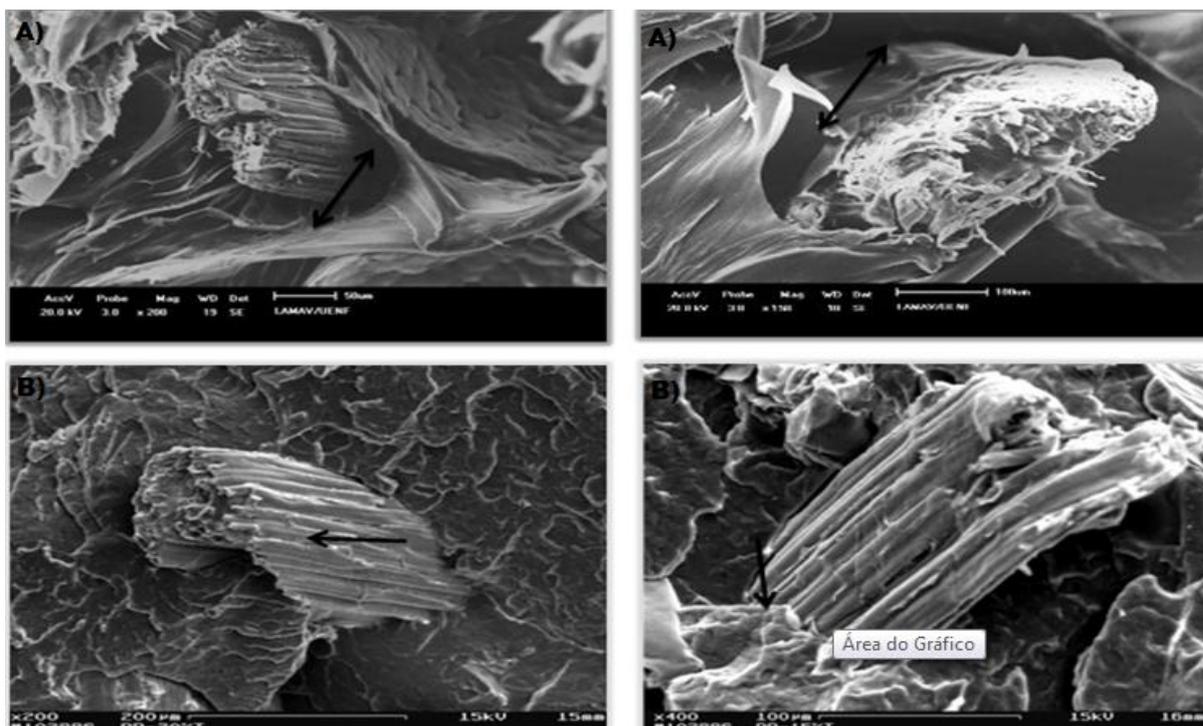
No entanto, foi notada que a inserção de maior quantidade de fibras não tratadas não contribuiu para o aumento do módulo de elasticidade sob flexão o que está de acordo com os resultados encontrado nos testes de tração.

Dessa forma, foi também constatada a efetividade do tratamento dado às fibras curtas de bagaço de cana-de-açúcar.

#### **4.8- Morfologia da Superfície de Fratura dos Compósitos com Fibras (MEV)**

Através da análise dos compósitos por microscopia eletrônica de Varredura (MEV) é possível avaliar a dispersão das fibras no compósito e a influência da modificação das fibras. A análise de MEV também pode ser utilizada para melhor entender o comportamento de deformação dos compósitos durante uma solicitação de esforço, pela visualização das superfícies dos corpos de prova.

O estudo da região de fratura através do MEV (Figura,35) revela áreas nas quais ocorreram algumas falhas.



**Figura 35-** MEV dos Compósitos com Fibras Modificadas (a) Não modificadas (b) Aumento de 200x e 400

Os compósitos preparados com fibras não tratadas apresentaram uma baixa interação com a matriz, evidenciada pela exposição aparente das fibras. Após o tratamento (Mercerização e Acetilação), é possível observar uma redução na exposição dessas fibras e uma distribuição mais efetiva na matriz, reflexo da melhor adesão proporcionada pelo tratamento, que teve o intuito de reduzir o número de grupos hidroxila presentes nas fibras naturais, conferindo aos compósitos uma maior tenacidade devido à diminuição da polaridade da fibra. Uma maior homogeneização das fibras de bagaço de cana de açúcar na matriz é constatada. Este fato pode ser visto através das regiões em que as fibras aparecem impregnadas pela matriz.

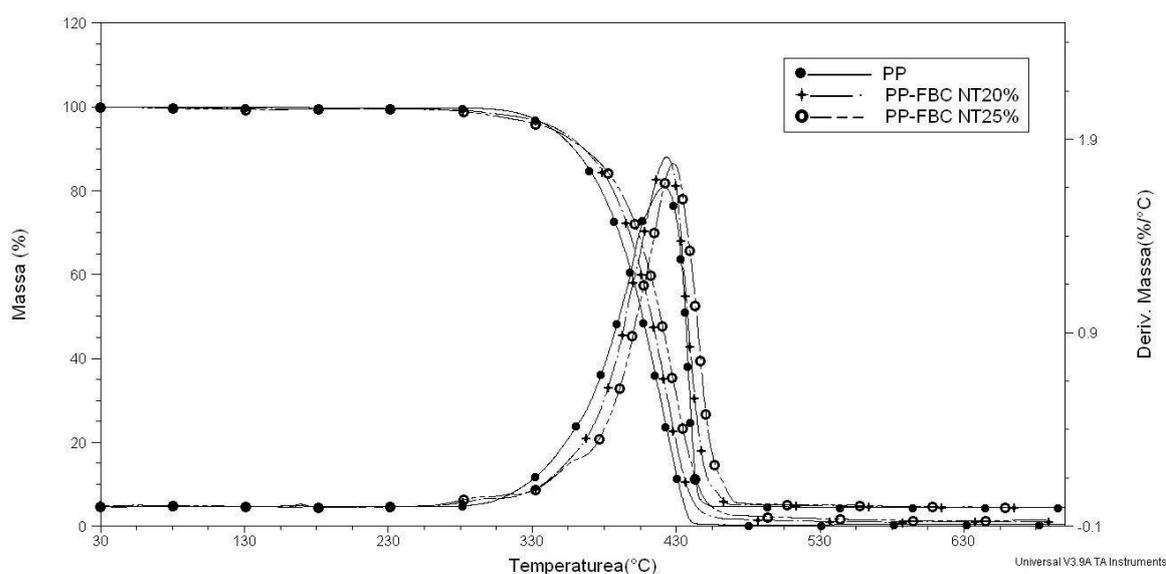
Comportamento semelhante também foi mostrado por Dotan no estudo da interface de compósitos juta/poliéster após tratamento químico com NaOH (2-10%).

Sendo assim, foi constatado que a modificação realizada nas fibras de bagaço de cana-de-açúcar influenciou diretamente na adesão fibra/matriz o que está de acordo com os resultados encontrados no ensaio mecânico.

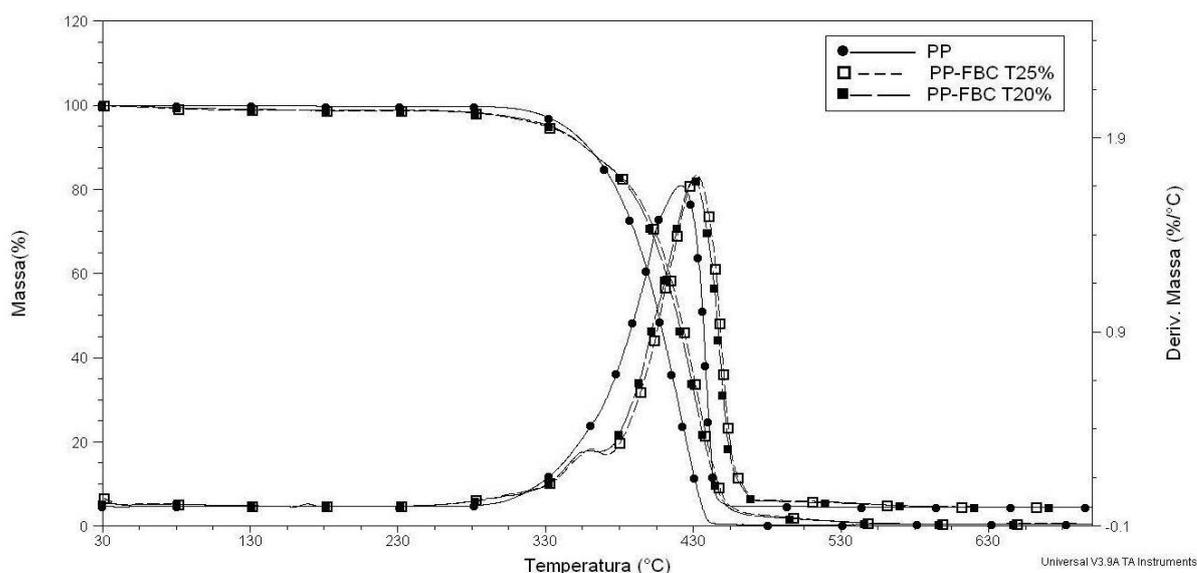
## 4.9-COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPÓSITOS PP/FC

### 4.9.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA e sua primeira derivada em relação à temperatura, para o PP e para os compósitos reforçados com fibras não tratadas e tratadas de bagaço de cana-de-açúcar nas porcentagens de 20 e 25% estão representadas nas figuras 36 e 37 respectivamente.



**Figura 36**-Curvas de TG/DTG dos compósitos reforçados com fibras não tratadas e do PP.



**Figura 37**-Curvas de TG/DTG dos compósitos reforçados com fibras tratadas e do PP.

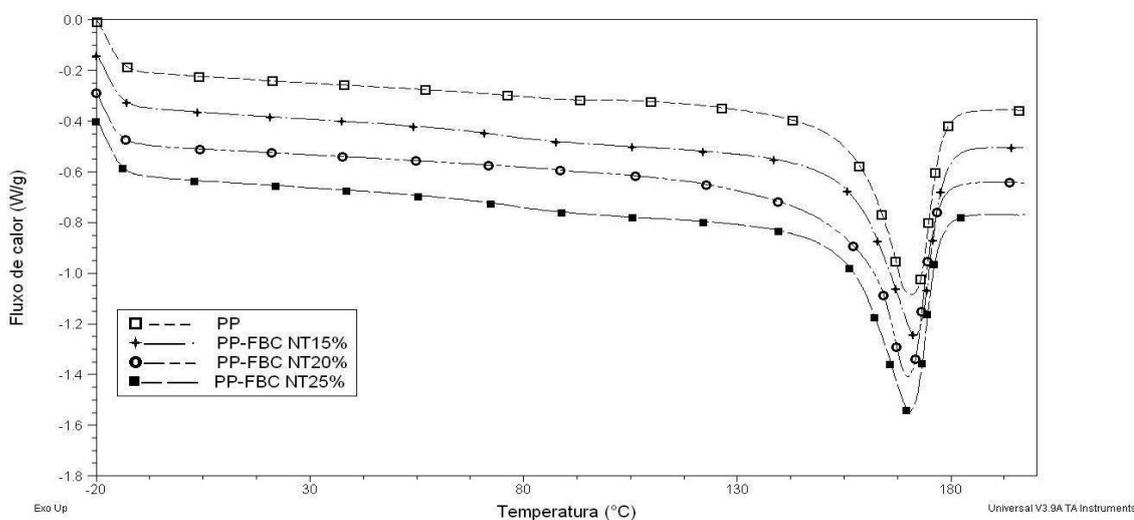
Ao comparar as curvas de DTG nota-se pequena diferença, um pequeno ombro apenas para os compósitos com fibras tratada em torno de 360°C associado provavelmente ao processo de acetilação.

O perfil de degradação térmica dos compósitos (Figuras, 36 e 37) contendo fibras não tratadas (NT) e tratadas (T) apresenta como principal perda a decomposição do polipropileno a temperatura próxima de 428°C. O perfil evidencia uma discreta redução da estabilidade térmica dos compósitos da fibra não tratada em relação à tratada promovida provavelmente pela maior interação da fibras tratada com a matriz.

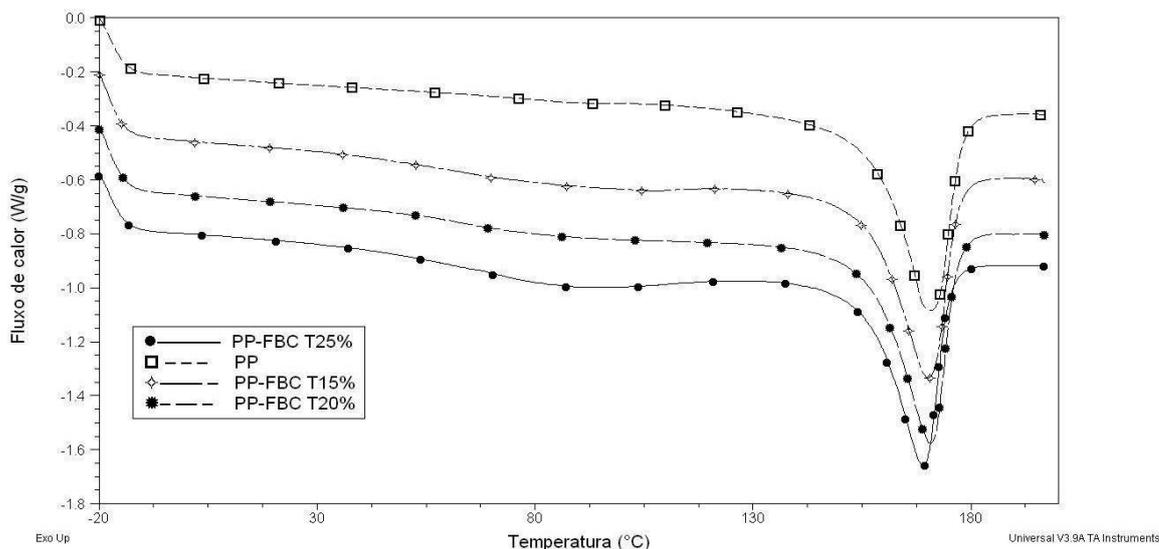
Os picos principais da DTG são muito próximos, tanto para a fibra não tratada (428°C) como para a tratada (432°C) o que caracteriza uma pequena influência da carga na estabilidade da matriz. Ainda assim houve uma ligeira redução na estabilidade térmica dos compósitos com fibras tratadas ocasionado pela interação mais eficiente fibra/matriz o que facilita a quebra de ligações covalentes na matriz. Comportamento semelhante foi evidenciado por Muliinari, 2009 no estudo de polietileno reforçado com fibras de bagaço de cana de açúcar não tratadas e tratadas.

#### 4.9.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas de DSC dos compósitos reforçados com fibras curtas de bagaço de cana-de-açúcar não tratadas e tratadas do PP puro e das fibras tratadas e não tratadas são mostradas respectivamente nas figuras 38 e 39.



**Figura 38-** Curvas DSC dos compósitos com Fibras não Tratadas e do PP.



**Figura 39-** Curvas DSC dos compósitos com fibras tratadas e do PP.

Não há mudança significativa na temperatura de fusão do PP após a adição das fibras, para todos os compósitos analisados, entretanto se observa um alongamento dos picos de fusão da matriz para os compósitos contendo fibras tratadas. As curvas de DSC dos compósitos de fibras curtas de bagaço de cana-de-açúcar não tratadas e tratadas (Figuras, 38 e 39) mostram diferenças nas variações de entalpia da transição endotérmica a em torno de 169<sup>0</sup>C. As diferenças encontradas para a fusão cristalina da matriz de polipropileno pode estar associada a uma diminuição da cristalinidade da matriz a consequência da interação fibra-matriz.

Observa-se que os picos da temperatura de cristalização são deslocados a temperaturas levemente menores do que o polipropileno puro em ambos os casos. Ou seja, a presença das fibras de bagaço de cana de açúcar deslocou suavemente as temperaturas. Esses resultados sugerem um efeito nucleador das fibras sobre a matriz polimérica (Santos 2007).

Segundo Luz (2008), uma explicação para o ocorrido, é que na interface entre a fibra e a matriz pode ter sido formada uma camada com cristalinidade diferente, que é conhecida como a camada transcristalina, e ocorre ao longo da fibra que está em contato com a matriz. Isto origina uma fase cristalina de morfologia mais heterogênea e deve refletir uma banda mais larga.

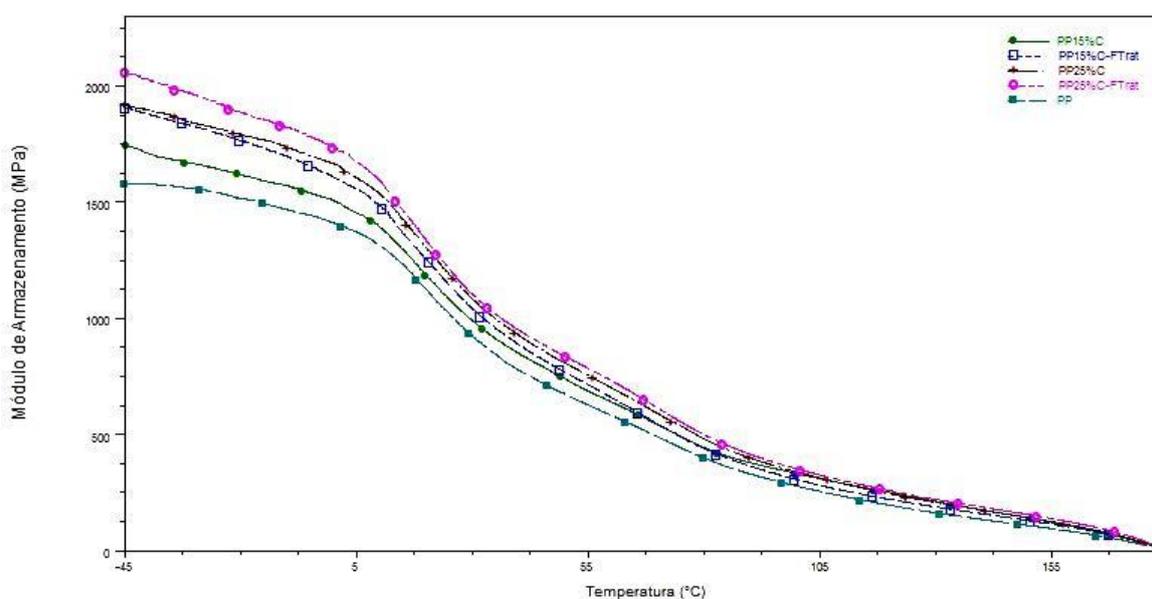
Em relação à fase cristalina da matriz de Polipropileno também se observa uma menor entalpia de cristalização do PP contendo fibra tratada, ou seja, uma discreta diminuição da cristalinidade.

### 4.9.3 Análise Dinâmico-Mecânica – Comportamento Viscoelástico

O comportamento viscoelástico é uma consequência das interações moleculares e flexibilidade das cadeias poliméricas pelo que resulta numa técnica particularmente excelente para analisar o efeito da carga no compósito.

A técnica de avaliação dinâmico- mecânica, com variação de temperatura, vem sendo utilizada para a determinação de propriedades de compósitos reforçados com fibras naturais (Mohanty, 2006). Esta técnica, conhecida pela sigla inglesa DMA (*dynamics mechanical analysis*), permite avaliar o comportamento viscoelástico bem como determinar a região de transição vítrea de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais.

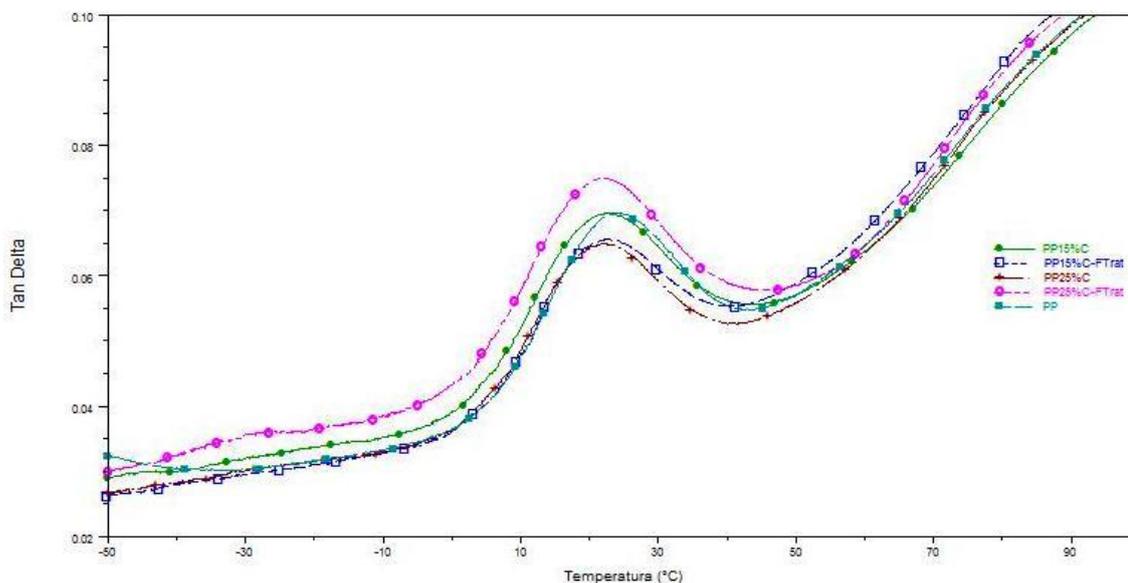
As figuras 40 e 41 apresentam os gráficos do módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  do PP e dos compósitos com fibra não tratadas e tratadas com 15 e 25% em massa de reforço.



**Figura 40-** Análise Dinâmico- Mecânica do módulo de Armazenamento do PP puro e dos compósitos com fibras não tratadas e Tratadas.

O valor de  $E'$  está diretamente relacionado com a capacidade de o material suportar cargas mecânicas com a deformação recuperável sendo análogo ao módulo de flexão (Mohanty, 2006). Como observado na figura 40 ocorre um acréscimo no valor de  $E'$  com a incorporação de fibras de bagaço de cana de açúcar não tratadas e tratadas até cerca de 80°C, quando então todos os compósitos

sofrem considerável amolecimento térmico. A incorporação de fibras naturais tende a aumentar a rigidez da matriz (Mohanty, 2006 e George, 1996).



**Figura 41-** Análise dinâmico-mecânica de Tan  $\delta$  do PP puro e dos compósitos com fibras não tratadas e Tratadas.

Observa-se que os compósitos com fibras tratadas apresentaram um valor maior no módulo de armazenamento em relação aos compósitos reforçados com fibras não tratadas.

A tan  $\delta$  representa o fator de perda mecânica que se traduz na capacidade de amortecimento do material. Este amortecimento está associado ao equilíbrio entre a fase elástica e a fase viscosa em uma estrutura polimérica, no caso a matriz dos compósitos. Observa-se na Figura 41 que os compósitos com fibras de bagaço de cana de açúcar apresentam amplitudes similares dos seus picos tan  $\delta$ , somente o compósito com FT 25% está com máximos acima daquele correspondente ao PP e aos demais compósitos. Isto é devido ao fato de as fibras de bagaço de cana de açúcar suportarem parcialmente a tensão aplicada sobre o compósito e permitirem que somente parte desta tensão possa deformar a interface fibra/matriz. Assim a dissipação de energia fica restrita à matriz e à interface, sendo que, quanto mais resistente for a interface menor a dissipação de energia (Felix, 1991).

A temperatura de transição vítrea aparentemente não se modifica com a adição das fibras, a leve diminuição encontrada em relação ao PP deve estar relacionada com a umidade apresentada pela fibra (~5%), que atua como plastificante do PP. Comportamento similar foi verificado por (Jesus, 2008). A presença de umidade

pode ter contribuído para o “enfraquecimento” da interface conforme visto anteriormente (Luiz, 2011).

## CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES

Com base nos resultados das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas foi possível concluir que:

- Os tratamentos superficiais realizados nas fibras curtas de bagaço de cana de açúcar influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos;

- A inserção das fibras curtas de bagaço de cana de açúcar tratadas na matriz de Polipropileno promoveu o aumento nas resistências à tração, à flexão, quando comparada às amostras com fibras curtas não tratadas.

- O tipo de fibra natural e tratamento influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos;

- A morfologia e a interface avaliadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a interação entre as fibras curtas de bagaço de cana de açúcar e a matriz apresentou melhor adesão, quando comparada às fibras não modificadas;

- A absorção de água realizada nos compósitos mostrou que o compósito reforçado com fibras não modificadas absorveu mais água quando comparada às fibras modificadas após 7 dias de imersão em água;

- A massa específica dos compósitos apresentou uma diferença entre os diferentes tipos de fibras (Não tratadas e tratadas);

- A calorimetria exploratória diferencial revelou que o compósito reforçado com fibras modificadas apresentou maior temperatura de fusão quando comparada às fibras não modificadas. Esse aumento na temperatura de fusão não foi muito significativo, mas o suficiente para aumentar o grau de cristalinidade do compósito e melhorar as propriedades mecânicas;

Dessa forma, a utilização de fibras tratadas com hidróxido de sódio e Ácido Acético proveniente do bagaço de cana de açúcar com reforço em matriz de PP é uma alternativa, resultando em um material de diferentes propriedades dos componentes puros, constituindo uma opção para a redução de custos em aplicações industriais e também ajudando na preservação do meio ambiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA 2006.

ABMACO- Noções Básicas sobre Materiais Compósitos, 2010, vol. Único, 2-3 p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação de umidade por secagem em estufa: NBR 9656. São Paulo, 1986.

Addiego, F.; Dahoun, A.; G'sell, C.; Hiver, J.M. Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene. *Polymer* 47 (2006) 4387–4399.

Agrawal, R.; Saxena, N. S.; Sharma, K. B.; Thomas, S.; Sreekala, M. S. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treat oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Materials Science & Engineering*, v. 277, p. 77-82, 2000.

American Society For Testing And Materials. ASTM D 790: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. United States of America, 2003.

American Society For Testing And Materials. ASTM D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States of America, 2003.

American Society for Testing Materials. 1989. Standard Specification for polyethylene plastics molding and extrusion materials: ASTM 1248.

American Society For Testing Materials. 1995. Test Method for Tensile Properties of Single Man-Made Textile Fibers Taken from Yarns: ASTM 2101.

Araujo, J.R. 2009. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de curauá obtidos por extrusão e injeção. 133 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Estadual de Campinas.

Barra, G. Portal Materiais- Compósitos Poliméricos EMC 5706. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5706/>>. Acesso em março de 2010.

Bengtsson, M.; Oksman, K.. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. *Composites: Part A* 37 (2006) 752–765.

Bledzki A. K., Gassan J. *Prog. Polym. Sci.* 199; 24 (2) : 221-274.

Boynard C.A., d’Almeida J.R.M., (2000) Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrical*) – polyester composite materials. *Polym Plast. Technol.&Eng.*, 39: 489-499.

Boynard C.A., d’Almeida J.R.M., (2000) Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrical*) – polyester composite materials. *Polym Plast. Technol.&Eng.*, 39: 489-499.

Bruyneel, M., A general and effective approach for the optimal design of fiber reinforced composite structures, *Composites Science and Technology* 66, (2006) 1303-1314.

Bullions, T.A.; Hoffman, D.; Gillespie, R.A.; Price-O’Brien J.; Loos, A.C.. Contributions of feather fibers and various cellulose fibers to the mechanical properties of polypropylene matrix composites. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 102–114.

Callister W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, LTC: Rio de Janeiro, 2002.

Canaverollo Jr. S. V. *Ciência dos Polímeros*, Artiber: São Paulo, 2002.

Callister Jr, W. D. *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada*. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006, p.591.

Canevarollo SV. "Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros". Artiliber, São Paulo, 2004.

Canto, L. B.; Pessan, L. A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: Canevarolo Jr., S.V. ed. Técnicas de Caracterização de Polímeros , Artiliber, p.341-360,2004.

Castro, D. O. Biocompósitos a partir de Biopolietileno de alta densidade reforçados por fibras de curauá. 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado em FísicoQuímica) - Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, SãoCarlos,2010.

Carvalho, L. F. M. Fibras da Palha da Carnaúba: Caracterização e Aplicações em Compósitos. 2004, 98f. Tese (Mestrado em Físico Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2004.

Central Building Research Institute (CBRI) <http://www.cbri.org.in/index.html>, Acesso em 12/03/2010.

Chand N, Hashmi S.A.R. (1993) Mechanical properties of sisal fiber at elevated temperatures. J.Mater.Sci.; 28: 6724-6728.

Choudhury, A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. Materials Science and Engineering A, v.91, p.492– 500, 2008.

Cyras, V.P.; Vallo, C.; Kenny, J. M.; Vasquez, A. Effect of chemical treatments on the mechanical properties of starch-based blends reinforced with sisal fiber . J. of Composite Materials. v. 38, p. 1387, 2004.

Das S, Saha A.K., Choudhury P.H., Basak R.K., Mitra B.C., Todd T., Lang S., Rowell R.M. (2000) Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. J.Appl.Polym.Sci.; 76:1652-1661.

Davis, H. E.; Troxell, G. E.;Hauck, G. F. W. The testing of engineering materials, ed. 4, p. 371, McGraw-Hill, USA, 1982.

Demir, H.; Atikler, U.; Balköse, D.; Tihminlioglu, F. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. *Composites: Part A* 37 (2006) 447–456.

Doan T.T.L., Gao S.L., Mäder E. *Comp. Sci. Tech.* 2006; 66:952-963.

Elmajdoubi, M.; Vu-Khanh, T. *Efect of cooling rate on fracture behaviour of polypropylene*, Elsevier Science, Canada, 2003.

Esmeralda, M. A. *Preparação de Novos Compósitos suportados em Matriz de Fibra Vegetal/Natural*. 2006, 113f. Tese (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Ceará. Ceará, 2006.

FAO, 2009. <http://www.naturalfibres2009.org/es/index.html>, Acesso: 12/03/2010.

Fengel, D.; Wegener, G. 2003. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Germany: Walter de Gruyter, 612 p.

Fraga, A.N.; Frulloni, E.; Osa, O.; Kenny, J.M.; Vázquez, A. Relationship between water absorption and dielectric behaviour of natural fibre composite materials. *Polymer Testing* 25 (2006) 181–187.

Franco H. J. P., González A. V. *Compos. Part B: Eng.* 2005; 36:597-608.

Ganzerlli, T. A.; Neto, A. G. V. C. *Preparação e Caracterização de Compósitos de Polietileno Pós-Consumo Reforçados com Fibras do Bagaço de Cana*. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.

Gassan, J.; Bledzki, A. K. Alkali treatment of jute fibres: relationship between structure and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v.71, p.623-629, 1999.

George J., Sreekala M. S., Thomas S. *Polym. Eng. Sci.* 2001; 41(9): 1471-1485.

Goh K. L., Aspden R. M., Hukins D. W. L. *Compos. Sci. Tech.* 2004; 64:1091-1100.

Gomes, A.; Matsuo, T.; Goda, K.; Ohgi, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber Green composites. *Composites:Part A*. v. 38, p. 1811 – 1820, 2007.

Gonçalves, A. R.; Luz, S. M.; Del`Arco Jr., A.P. Mechanical Behavior and Microstructural Analysis of Sugarcane Bagasse Fibers Reinforced Polypropylene Composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*,38, 2007, p. 1455-146.

Hamada, H.; Fujihara, K.; Harada, A. The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites, Elsevier Science, Japan, 2000.

Hornsby P.R., Hinrichsen.E., Tarverdi K..(1997) Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers. *J.Mater.Sci.*; 32: 443-449

Hristov, V.N.; Lach, R.; Grellmann, W.. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites. *Polymer Testing* 23 (2004) 581–589.

Idicula, M.; Boudenne, A.; Umadevil.; IBOS, L.; Candau, Y.; Thomas, S. Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 2719–2725.

Instituto Cubano de Pesquisa dos Derivados da Cana-de-Açúcar. Manual dos derivados da cana-de-açúcar. Brasília: ABIPTI, p. 474, 1999.

lozzi, M. A. et al. 2010. Estudo da Influência de Tratamentos Químicos da Fibra de Sisal nas Propriedades de Compósitos com Borracha Nitrílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.20, nº1, p.25-32.

Joseph, K.; Mattoso, L. H. C.; Toledo, R. D.; Thomas, S.; Carvalho, L. H. de; Pothen, L.; Kala, S.; James, B. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: *Natural*

polymer and agrofibers composites, Frollini, E.; Leão, A. L. and Mattoso, L. H. C., eds. USP/UNESP/EMBRAPA, São Carlos, 2000.

Joseph, P. V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillai, C. K. S.; Prasad, V. S.; Groeninckx, G.; Sarkissova, M. The Thermal and Crystallization Studies of Short Sisal Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Composites: Part A*, v.34, p.253-266, 2003

Joseph PV, Rabello MS, Mattoso LHC, Joseph K, Thomas S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.* **62** (2002)

Joseph, K.; Mattoso, L. H. C.; Toledo, R. D.; Thomas, S.; Carvalho, L. H. de; Pothen, L.; Kala, S.; James, B. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: Natural polymer and agrofibers composites, Frollini, E.; Leão, A. L. and Mattoso, L. H. C., eds. USP/UNESP/EMBRAPA, São Carlos, 2000.

Leão A, Frollini E, Razera IAT, Trindade WG, In "Anais do 4º International Symposium of Polymers and Composites", São Pedro, Brasil, 2002, p.507.

Luz, S. M.; Delto Tio, J.; Rcha, G. J. R.; Gonçalves, A. R.; Del'Arco, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites: Part A*, v.39, p1362–1369, 2008.

Li, X.; Tabil, L. G.; Panigrahi, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J. Polymer Environment*. v. 15, p. 25-33, 2007.

Luz, S. M.; Delto Tio, J.; Rcha, G. J. R.; Gonçalves, A. R.; Del'Arco, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites: Part A*, v.39, p1362–1369, 2008.

Kasliwal, S. G.; Jones, J. W. Misturadores contínuos realizam boa formulação de termoplásticos com fibras naturais. *Revista Plástico Industrial*, São Paulo, n.83, p. 110-121, jul. 2005.

Kapulskis, T.A.; Jesus, R. C.; Mei, L. H. I. 2005. Modificação química de fibras de coco e de sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis. VI Congresso Brasileiro De Engenharia Química de Iniciação Científica.

Karian G. H., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker Inc.: New York, 2003.

Kaveline, K.G.; Ermolaeva, N.S.; Kandachar, P.V. Investigation of stochastic properties of the natural fiber mats. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 160–165.

Koga, M. E. T. *Matérias-primas fibrosas. Celulose e Papel*, 2 ed., São Paulo, IPT-SENAI, p. 36-37, 1988.

Ma, X.; Yu, J.; Kennedy, J. F. Studies on the Properties of Natural Fibers- Reinforced Thermoplastic Starch Composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, p.19-24, 2005.

Manfredi, L.; Rodriguez, E. S.; Wladyka-Przylak, M.; Vasquez, A. Thermal degradation and resistance of unsaturated polyester, modified resins and their composites with natural fibers. *Polymer Degradation and Stability*. V. 91, p. 255-261, 2006.

Mano, E. B. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher, 1988. p. 55.

Mano, E. B. *Polímeros com Materiais de Engenharia*. São Paulo: Editora Edgarg Blucher Ltda, 1991.

Mano, E. B; Mendes, L.C. *Introdução a Polímeros*. 2ª Edição, Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

Manrich S. Processamento de Termoplásticos, Artliber, S. Paulo, 2005, p.109 e p.287.

Marsh G. Reinforced Plastics 2003; 322:33-47.

Martelli F. Twin-screw extruders, Van Norstrand, New York, 1983, p.7.

Miles, D. C.; Briston, J. H. Tecnologia dos Polímeros. São Paulo: Polígono, Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

Mohanty, S.; Nayak, S.K. 2007. Dynamic and steady state viscoelastic behavior and morphology of Mapp treated PP/Sisal composites. Materials Science & Engineering, v.443, p.202-208.

Monteiro, S.N.; Terrones, L.A.H.; Camerini, A.L; Petrucci, L.J.T. D'Almeida, J.R.M. (2006): Compósitos de tecido de juta reforçando matriz de polietileno. In: 61º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Rio de Janeiro, Brasil, 1CD. P. 1-8.

Moore E. P. (Ed), Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, (1996).

Morassi, O. J., “ Fibras Naturais – Aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística”, In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais CBCIMAT, 12, 1994. Anais, p 1259-1262.

Mulinari, D. R.; Voorwald, H. J.C.; Cioffi, M. O. H.; Silva, M. L. C. P. Preparation and Properties of HDPE/Sugarcane Bagasse Cellulose Composites Obtained for Thermokinetic Mixer. Carbohydrate Polymer, 75, 2009, p. 317-321.

Müller, C. M. O.; Laurindo, J. B.; Yamashita, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. Carbohydrate Polymers, v.77, p.293-299, 2009.

Natural Fibers Based Composites – Technical and Social Issues. Leão A, Sartor SM, Caraschi JC: Molecular Crystals and Liquids Crystals; 448,161-177 2006.

Neto F. L., Pardini L. C., *Compósitos estruturais Ciência e tecnologia*, Edgard Blücher: São Paulo, 2006.

Paiva, J. M. F. de. *Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Poliméricas de Resina Fenólica Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar*. 1997. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Instituto de Química de São Carlos (Área Interunidades), Universidade de São Paulo.

Panzer, T. H.; Rubio, J.C.C. *Estudo do Comportamento Mecânico de um Compósito Particulado de Matriz Polimérica*. Disponível em: <[www.demec.ufmg/Grupos/Usinagem/composito.html](http://www.demec.ufmg/Grupos/Usinagem/composito.html)> Acesso em fevereiro de 2010.

Park, J.M.; Quang S. T.; Hwang B.-S.; Devries, K. L.. Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 2686–2699.

Paturau. J. M. *By Products of the Cane Sugar Industry*. 3 ed. Elsevier Publishers B. V. Amsterdam, The Netherlands, v. 11, p. 36-41, 1989.

Pracella, M.; Chionna, D.; Anguillesi, I.; Kulinski, Z.; Piorkowska, E.. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibres. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 2218–2230.

Rabello M., *Aditivação de polímeros*, ArtLiber: São Paulo, 2000.

Radtke, L., Mählmann, C. M., Rodríguez, A. L., Kipper, L. M. *Compósitos de polipropileno reciclado reforçado com fibras de bagaço de cana-de-açúcar*. Universidade de Santa Cruz do Sul, UNISC, 2008.

Ray, D.; Sarkar, B. K.; Rana, A. K.; Bose, N. R. The mechanical properties of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres. *Composites Part A*, v. 32, p. 119-127, 2001.

Rosa, M. F.; Chiou, B.; Medeiros, E. S.; Wood, D. F.; Williams, T. G.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Imam, S. H. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. *Bioresource Technology*, v.100, p.5196–5202, 2009.

Ruch, J.; Fritz, H.; Bürkle, E.; Zimmet, R. Transformação Direta Facilita Moldagem de Plásticos Reforçados com Fibras Naturais. *Plástico Industrial*, v.68, p.44-63, 2004.

Sain M., Panthapulakkal S, In *Green Fibre Thermoplastic Composites*, Baillie C (Edt) Cambridge, 2004.

Sanadi A. R., Caufield D.F., Jacobson R. E., Rowell R. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995;34 (5): 1889-1896.

Sanadi, A. R. Natural Fiber Thermoplastic Composites: a Review. In: Leão, A. L.,

Santiago, B. H.; Selvam, P. V. P. 2007. Tratamento Superficial de Fibra de coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos. *Revista Analytica* nº26.

Santos, A. M. Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno/Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia. 2006. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2006.

Santos Cruz, C. V. M., Tese de Mestrado: “Emprego do delineamento de experimentos para o desenvolvimento de compósitos polipropileno/fibra de sisal”, Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos / UFSCar, 2002.

Santos PA, Spinacé MAS, Femoselli KKG, De Paoli M-A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molded. *Compos. Part. A* **38** (2007) 2404-2411.

Satyanarayana K.G., Guimarães J. L., Wypych W., Comp. Part A: Appl. Sci Manufac.2007; 38(7): 1694-1709.

Shachelford, J. F. Introduction to Material Science for Engineers. Fifth Edition, p.449-541, 2000.

Shah, R. K., Paul, D.R. Organoclay degradation in melt processed polyethylene Nanocomposites. Polymer 47 (2006) 4075–4084. Shi D., Yang J., Yao Z., Wang Y., Huang h., Yin J., Costa G. Polymer 2001; 42: 5549-5557.

Site Braskem – [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br), acessado em Julho de 2008. Spinacé, M. A. S.; Allganer, K.; Bastos, F. A.; Pedroso, A. G., Paoli, M. A. de.

Spinacé, M. A. S.; Lambert, C. S.; Femoselli, K. K. G.; DE Paoli, M-A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p.47-53, 2009.

Efeito do teor e tratamento superficial de fibra curauá sobre as propriedades mecânicas de compósitos com polipropileno reciclado. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 6, 2001, Gramado, RS. Anaisdo 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado, RS: Abpol, 2001. CD-ROM.

Torres, F.G.; Cubillas, M.L. Test Method Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. Polymer Testing 24 (2005)694–698.

Wang W., Sain M., Cooper P. A. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**; 90: 540-545

Wang, W.; Sain, M.; Cooper, P.A. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites.Composites Science and Technology 66 (2006) 379–386.

Winfield, A.G. Jute Reinforced polyester project for UNIDO/Government of India. Plastics and Rubber International, 4,23-28,1979.

Xue Y., Veazie D. R., Glinsey C., Horstemeyer M. F., Rowell R. M. *Compos. Part B: Eng.* 2007; 38: 152-158.

Zattera, A. J. Caracterização de misturas de Resíduos de EVA do setor coureiro-calçadista e de Polietileno Pós-consumo Preparadas com misturados Tipo Drais. 2004.191 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia)- Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre.

Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Lu, X. Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: All-plant fiber composites. *Composites Science and Technology* 65 (2005) 2514–2525.