

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

SANDRA MARIA DA LUZ

**Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia
de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de
bagaço e palha de cana**

Lorena - SP

2008

SANDRA MARIA DA LUZ

**Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia
de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de
bagaço e palha de cana**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena para a
obtenção do título de Doutor em Biotecnologia Industrial

Área de Concentração: Conversão de Biomassa

Orientador: Prof^o Dr Adilson Roberto Gonçalves

Co-Orientador: Prof^o Dr Antonio Pascoal Del'Arco Junior

Lorena - SP

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação

Biblioteca Universitária

Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Luz, Sandra Maria da

Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana / Sandra Maria da Luz ; orientador Adilson Roberto Gonçalves; co-orientador Antonio Pascoal Del'Arco Junior. -- 2008

153 f. : fig.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Conversão de biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

1. Bagaço de cana 2. Palha de cana 3. Compósitos 4. Celulose 5. Propriedades térmicas 6. Propriedades mecânicas 7. Interface I. Título.

676.034.25 - CDU

Aos meus pais, irmãos e Aldi

Agradecimentos

Meus sinceros e mais cordiais agradecimentos...

A Deus, pelos dons a mim atribuídos.

A meus pais, Pedro e Luzia, pelo amor incondicional e dedicação dispensada em todos os dias da minha vida.

Aos meus irmãos Silvana, Juliana, Gerson e Sabrina, pela alegria que causam a minha alma.

Ao meu esposo Aldi pelo carinho, companheirismo, paciência e amor, que me torna uma pessoa melhor a cada dia.

Ao meu orientador e amigo Adilson, que com paciência e dedicação fez com que a realização deste trabalho fosse possível.

Ao meu co-orientador e também amigo Antonio Del'Arco, que ajudou na viabilidade experimental deste trabalho.

Ao Professor Alcides Lopes Leão pela oportunidade de estagiar no exterior e pelas importantes contribuições durante o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao meu supervisor no exterior, Paulo Manuel Cadette Ferrão, pela confiança em mim depositada.

Aos departamentos de Biotecnologia, Química e Materiais da Escola de Engenharia Química de Lorena, Divisão de Materiais do CTA e Departamentos de Mecânica, Materiais e Química do IST em Portugal, por permitirem o uso de suas instalações e equipamentos.

Aos Professores José Luís, Pires, Mirabel, Dalcy do AMR/CTA, Carlos Baptista e Durval do DEMAR/EEL, George e Ferraz do DEBIQ/EEL, Jane e Amilton do DEQUI/EEL e Manuel Freitas, Correia Diogo e Ana Paula Dias do IST, pela contribuição direta ou indireta neste trabalho, como também pela atenção dispensada.

Aos técnicos do DEBIQ, especialmente, Zé Cobrinha, Zé Moreira, Djalma, Cibele, Jussara e Fabrício, pelo apoio técnico e amizade.

A todos os técnicos do AMR, especialmente ao Dario, Vicente, José Carlos, Cleber, Hélio, Vavá, Ricardo, Dimas, Jefferson, Fábio, Roseli e Andreza, pela amizade, dedicação e apoio na realização dos experimentos.

A todos os meus colegas de grupo e também aos colegas de curso do DEBIQ, pela amizade e pelas ótimas horas juntos no laboratório, nas festas e churrascos.

Aos meus sinceros amigos do coração: Priscila, Laércio, Roseli Marins, Tiago, Kátia, Fábio Bocão, Cláudia, Adriana, Roseli Carvalho, Judineide, Karina, Cilmar, Nuno, Alexandre, Valdirene e Cecília pelo companheirismo, respeito e carinho a mim dispensados.

Às empresas que forneceram materiais imprescindíveis para a realização dessa pesquisa: Usina Ester, Braskem, Clariant, Edras Ecossistemas e Gotalube.

À FAPESP e ao convênio Capes-Grices (convênio Brasil-Portugal), pelo apoio financeiro que tornou viável a realização deste trabalho.

Resumo

Luz, S.M. **Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana**. 2008. 153 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

A necessidade de novos materiais que satisfaçam os quesitos de economia e preocupação com o meio ambiente leva à alternativa de se fazer uso dos recursos naturais para várias aplicações tecnológicas, podendo-se citar a utilização de fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos. Este trabalho teve por objetivo obter compósitos de polipropileno reforçados com fibras *in natura* de bagaço e palha de cana-de-açúcar ou fibras tratadas por benzilação, benzoilação, água quente ou polpação alcalina. As fibras foram caracterizadas por um conjunto de técnicas, como despolimerização por hidrólise ácida para a determinação de seus componentes, variação de massa para as fibras benziladas ou benzoiladas, FTIR, análises térmicas e microscópicas (MO, MOLP e MEV). Os compósitos foram obtidos por extrusão ou mistura em homogeneizador termocinético de alta intensidade e, depois de injetados, foram caracterizados extensivamente por ensaios mecânicos, determinação de densidade ou massa específica, análises térmicas (TGA, DTA e DSC), análise dinâmico-mecânica, microscopia (MO, MOLP e MEV), FTIR das fibras puxadas, testes de absorção de água e capacidade de reciclagem. Desta maneira, foi possível definir a melhor forma de processamento, desempenho mecânico estático ou dinâmico, limites de temperatura de aplicação e processamento, estabilidade térmica, cristalinidade, interface entre fibra e matriz, densidade e estabilidade à absorção de água e reciclagem. Os resultados mostraram que os compósitos obtidos em misturador termocinético apresentam distribuição uniforme das fibras dentro da matriz; e maior quebra das fibras em relação ao processo de extrusão. A resistência à tração e cisalhamento interlaminar dos compósitos obtidos por misturador termocinético aumenta com o grau de tratamento das fibras de bagaço, sendo a fibra celulósica a que mais contribui para o melhoramento dessas propriedades. Os compósitos obtidos no misturador termocinético exibem maior resistência à tração do que os obtidos em extrusora. As fibras tratadas por benzoilação exibem propriedades mecânicas de flexão inferiores às fibras não modificadas; no entanto, a resistência à tração é melhorada. Os compósitos reforçados com fibras celulósicas apresentaram os melhores resultados, mostrando boa transferência de tensão entre fibra e matriz. Adicionalmente, o processo de cristalização é favorecido pela inserção das fibras; no entanto como as fibras no compósito obtido por extrusão são maiores, ocorre a formação de falhas na matriz pela atração dos cristalitos em torno das fibras durante o resfriamento. Os compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana são potenciais materiais para fabricação de componentes, pois apresentaram excelentes propriedades mecânicas de flexão. A análise da microestrutura por MEV dos materiais compósitos permitiu avaliar os mecanismos de falha dos compósitos, mostrando a razoável transferência de tensão entre fibra e matriz antes do rompimento do material. As análises térmicas mostraram que os compósitos, as fibras e o PP puro se degradam mais facilmente na presença de ar. Os compósitos exibem estabilidade térmica intermediária entre a fibra e a matriz pura. A adição de fibras ao polipropileno aumentou a habilidade de nucleação acelerando o processo de cristalização. As curvas DMA mostraram aumento do módulo de armazenamento antes e após a T_g (temperatura de transição vítrea).

Palavras-Chave: Bagaço de cana. Palha de cana. Compósitos. Celulose. Propriedades térmicas. Propriedades Mecânicas. Interface.

Abstract

Luz, S.M. **Mechanical properties, interface and morphology studies of polypropylene composites reinforced with sugarcane bagasse and straw fibers**. 2008. 153 f. Thesis (Doctoral in Industrial Biotechnology) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

The necessity of new materials that attend the economical and environmental requirements leads to alternatives for the use of natural resources as reinforcement in polymeric composites. The main objective of this work was to obtain polypropylene composites reinforced with raw sugarcane bagasse and straw fibers or fibers treated by benzoylation, benzoxylation, hot water or alkaline pulping. Fibers were characterized by a set of techniques as depolymerization by acid hydrolyses (components measurements), weight variation for benzoylated and benzoxyated fibers, FTIR and thermal and microscopical analysis (OM, POM and SEM). The composites were obtained by extrusion or high intensity thermokinetic mixer and then after injection, the composites were extensively characterized by mechanical tests, density or specific weight determinations, thermal analysis (TGA, DTA and DSC), dynamic mechanical analysis, microscopy (OM, POM and SEM), FTIR of pull-out fibers, water absorption measurements and recyclability. Therefore, it was possible to define the best processing form, static and dynamic performances, application temperature limits and processing, thermal stability, crystallinity, interface between fibers and matrix, density, stability to water absorption and recycle. The results showed that the composites obtained by thermokinetic mixer presented uniform distribution of fibers inside matrix; and higher fibers rupture compared to extrusion process. The tensile and interfacial shear strength for composites obtained by thermokinetic mixer increased with the degree of treatment of sugarcane bagasse fibers, principally for cellulosic fibers. Composites obtained by thermokinetic mixer exhibited tensile strength higher than extruder process. Fibers treated by benzoxylation showed mechanical properties smaller than unmodified fibers; on the other hand, the tensile strength was improved. Composites reinforced with cellulosic fibers presented the best results, showing good stress transference between fibers and matrix. Moreover, the crystallization process was aided by fibers insertion; nevertheless, due to the fibers in the composites obtained by extrusion presented bigger dimensions, occurring matrix failures by attraction of crystallites around the fibers during the cooling process. The polypropylene composites reinforced with sugarcane bagasse and straw fibers are potential materials for components manufacturing, because they presented excellent flexural properties. Composites materials microstructure evaluated by SEM could verify the failure mechanisms in composites, showing the reasonable stress transference between fibers and matrix before the material rupture. Thermal analysis showed that the composites, fibers and neat PP degraded easily in the air presence. Besides, the composites exhibited intermediary thermal stability between fibers and neat matrix. Then, the fibers added to polypropylene increased the nucleating ability, accelerating the crystallization process. Finally, DMA curves showed the storage modulus increase before and after T_g (glass temperature).

Keywords: Sugarcane bagasse. Sugarcane straw. Composites. Cellulose. Thermal properties. Mechanical properties. Interface.

Lista de Figuras

Figura 2.1. Representação esquemática da família dos compósitos, destacando o tamanho da fibra ou partícula, procedência e tipo de matriz.	24
Figura 2.2. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular.	28
Figura 2.3. Esquema de reações das fibras naturais com cloreto de benzila e cloreto de benzoíla.	33
Figura 2.4. Modelo da estrutura da lignina de folhosas.	34
Figura 2.5. Esquema da possível interação entre fibra natural e matriz polimérica antes e após a inserção dos grupos benzil ou benzoil em sua estrutura.	34
Figura 2.6. Corpo de prova submetido a ensaio de tração.	35
Figura 2.7. Corpo de prova submetido a ensaio de flexão em 4 pontos com carregamento a 1/4 do ponto.	36
Figura 2.8. Esquema do corpo de prova submetido ao ensaio de cisalhamento “short beam”.	38
Figura 2.9. Modos de falha nos ensaios de cisalhamento.	38
Figura 2.10. Respostas fornecidas pelos diferentes métodos de análise térmica.	40
Figura 2.11. Mecanismos de falhas do avanço de fendas.	42
Figura 2.12. Estrutura esquemática do esferulito.	44
Figura 4.1. Diagrama esquemático da metodologia empregada neste trabalho, destacando todas as análises realizadas.	48
Figura 4.2. Detalhamento da extrusora para processamento dos compósitos fibras/PP. (Parte da extrusora Imacom MR 25:30 IF).	52
Figura 4.3. Programa térmico usado para as medidas no DSC.	57
Figura 4.4. Diagrama esquemático das amostras retiradas do corpo de prova de tração para as análises microscópicas.	58
Figura 4.5. Programa térmico usado para a medida de transcristalinidade dos compósitos.	59
Figura 5.1. A e C) fibras <i>in natura</i> de bagaço e palha de cana, respectivamente; B e D) fibras celulósicas resultantes após polpação NaOH/AQ.	61
Figura 5.2. MO das fibras de bagaço e palha de cana <i>in natura</i> (A e B) e as respectivas polpas celulósicas (C e D).	62
Figura 5.3. MOLP das fibras de bagaço e palha de cana <i>in natura</i> (A e B) e das respectivas polpas celulósicas (C e D).	63
Figura 5.4. MEV da fibra <i>in natura</i> de bagaço de cana.	64

Figura 5.5. MEV da fibra de palha <i>in natura</i> .	65
Figura 5.6. MEV das fibras celulósicas.	65
Figura 5.7. Espectros de FTIR das fibras de bagaço modificadas por benzilação e benzoilação e comparação às fibras não modificadas.	67
Figura 5.8. MEV das fibras de bagaço modificadas.	68
Figura 5.9. Extrusora. No detalhe, as roscas de aquecimento, painel de controle e funil de alimentação.	69
Figura 5.10. A) Funil de alimentação; B) motor e rotor do sistema de alimentação forçada.	70
Figura 5.11. Homogeneizador de plásticos de laboratório (misturador termocinético) e no detalhe, cápsula do compartimento de mistura.	71
Figura 5.12. A) Máquina injetora; B e C) corpos de prova provenientes do molde instalado na injetora: 1 - tração, 2 - impacto, 3 - flexão e 4 - cisalhamento.	72
Figura 5.13. Esquema de preparação dos compósitos BNT utilizando o misturador termocinético. A-C) etapas de mistura e D-F) resfriamento.	73
Figura 5.14. A) Moinho da RONE onde os compósitos foram moídos; B) Compósito CBT 15% (m/m) moído.	74
Figura 5.15. Tempo de mistura dos compósitos reforçados com fibras (♦) celulósicas, (●) pré-tratadas e (▲) <i>in natura</i> de bagaço (A) e palha (B) de cana.	74
Figura 5.16. A) compósitos de polipropileno reforçados com bagaço (5, 10, 15, 20 e 25% (m/m) de fibras – esquerda para a direita) obtidos através da extrusora; B) compósitos de polipropileno reforçados com 25% (m/m) de palha de cana obtidos pelos dois diferentes métodos de mistura (extrusora e termocinético, respectivamente).	76
Figura 5.17. Comportamento das curvas de resistência à tração x deformação de alguns compósitos de polipropileno reforçados com diferentes fibras.	77
Figura 5.18. Resistência à tração e alongação até máxima tensão dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana.	79
Figura 5.19. Resistência à tração dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana, obtidos por diferentes métodos de mistura.	80
Figura 5.20. Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos de fibras de palha/PP em função do teor de fibras.	85
Figura 5.21. Comparação entre as fibras de bagaço não modificadas.	86
Figura 5.22. Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço modificadas ou não por benzoilação.	87

Figura 5.23. Resistência à tração de compósitos de polipropileno reforçados com 15% (m/m) de diferentes fibras naturais.	88
Figura 5.24. Massa específica dos compósitos de polipropileno reforçados com diferentes fibras de bagaço de cana (A) e palha de cana (B).	91
Figura 5.25. MO dos compósitos reforçados com celulose de bagaço de cana com composições de 5 a 25% (m/m) de fibras.	93
Figura 5.26. Micrografias de compósitos de polipropileno reforçados com fibras <i>in natura</i> de bagaço(A) e palha de cana (B), obtidos por extrusão.	93
Figura 5.27. Corpo de prova de tração BNT 20% após fratura pelo ensaio mecânico.	94
Figura 5.28. MEV de compósitos reforçados com bagaço <i>in natura</i> (A a C) e celulose de bagaço (D a F), mostrando a interface entre fibra e matriz.	95
Figura 5.29. MEV da superfície fraturada dos compósitos obtidos por extrusão.	96
Figura 5.30. Espectros de FTIR das fibras de bagaço <i>in natura</i> e celulose de bagaço extraídas da superfície fraturada do compósito BNT e CBT, respectivamente, em comparação aos espectros da fibra e polipropileno puros.	97
Figura 5.31. Curvas de absorção de água para o PP puro e compósitos BNE, BNE ad, CBE, MB e PNE imersos em água a 50°C em função do tempo.	98
Figura 5.32. Curvas de absorção de água para determinação da inclinação inicial (k).	100
Figura 5.33. Resistência à tração dos compósitos de PP reforçados com diferentes fibras, ensaios realizados antes e após os testes de absorção de água.	101
Figura 5.34. Módulo de elasticidade em tração dos compósitos de PP reforçados com fibras de bagaço e palha. Ensaio realizado antes e após testes de absorção de água.	102
Figura 5.35. MEV das fraturas dos compósitos de bagaço/PP (BNE) e palha/PP (PNE) antes e após os testes de absorção de água.	103
Figura 5.36. Curvas TG and DTG, obtidas sob atmosfera de He, de fibras <i>in natura</i> e celulósicas de bagaço e palha de cana.	104
Figura 5.37. Curvas TG, obtidas sob atmosfera de He, das fibras <i>in natura</i> e da celulose de bagaço de cana, PP puro e compósitos fibras/PP.	105
Figura 5.38. Curvas TG e DTG do PP e de compósitos de celulose de palha/PP e palha pré-tratada/PP e da matriz pura em diferentes atmosferas.	106
Figura 5.39. Curvas DTA para o PP, fibra de celulose de bagaço e compósitos CBE e CBT.	109
Figura 5.40. Curvas DSC para (I) fusão e (II) cristalização do polipropileno puro (após processamento em misturador termocinético).	111
Figura 5.41. Curvas DSC para (A) fusão e (B) cristalização dos compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço.	112

Figura 5.42. Curvas DSC de fusão (A) e cristalização (B) para compósitos de polipropileno reforçados com 15% (m/m) de diferentes fibras naturais.	115
Figura 5.43. MOLP do polipropileno processado em misturador termocinético.	116
Figura 5.44. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com bagaço de cana (obtidos na extrusora).	118
Figura 5.45. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com bagaço de cana (obtidos em misturador termocinético).	118
Figura 5.46. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço de cana (obtidos em misturador termocinético).	119
Figura 5.47. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com palha de cana (obtidos em extrusora).	120
Figura 5.48. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com palha de cana (obtidos em misturador termocinético).	120
Figura 5.49. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com celulose de palha de cana (obtidos em misturador termocinético).	121
Figura 5.50. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com bagaço de cana benzoilado (obtidos em misturador termocinético).	121
Figura 5.51. Análises de DMA em diferentes módulos sob frequência fixa ou variável.	122
Figura 5.52. Módulo de armazenamento de compósitos reforçados com 10% (m/m) de diferentes tipos de fibras da palha da cana-de-açúcar (1 Hz).	123
Figura 5.53. $\tan\delta$ de compósitos reforçados com 10% (m/m) de diferentes tipos de fibras de bagaço de cana (1 Hz).	125
Figura 5.54. Efeito da frequência sobre o módulo de armazenamento e $\tan\delta$ do compósito de bagaço <i>in natura</i> /PP (BNE).	126
Figura 5.55. Fotos dos compósitos originais (à esquerda) e reciclados (à direita).	129
Figura 5.56. Propriedades mecânicas de flexão para os compósitos de bagaço <i>in natura</i> /PP, reciclados com ou sem aditivo anti-oxidativo.	132
Figura 5.57. Propriedades mecânicas de flexão para os compósitos de palha <i>in natura</i> /PP, reciclados com adição de aditivo anti-oxidativo.	133
Figura 5.58. Perda de massa dos compósitos em função da temperatura.	134

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Comparação entre fibras naturais e de vidro.	26
Tabela 4.1. Composição química (% m/m) do bagaço e da palha de cana-de-açúcar e das fibras celulósicas obtidas a partir desses materiais lignocelulósicos.	49
Tabela 4.2. Descrição dos compósitos de polipropileno reforçados com diferentes fibras naturais.	53
Tabela 4.3. Dados necessários para os cálculos da densidade dos compósitos.	55
Tabela 5.1. Dimensões das fibras naturais antes e após processamento, determinados por MO ou MOLP.	76
Tabela 5.2. Propriedades mecânicas de flexão dos compósitos de bagaço/PP e palha/PP obtidos em extrusora e misturador termocinético.	82
Tabela 5.3. Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos de fibras de bagaço/PP em função do teor de fibras.	84
Tabela 5.4. Propriedades mecânicas de tração, flexão e cisalhamento interlaminar dos compósitos reforçados com fibras de bagaço benzoilado.	86
Tabela 5.5. Propriedades mecânicas de tração e flexão para os compósitos híbridos de bagaço e palha/PP.	89
Tabela 5.6. Densidade relativa dos compósitos de fibras 15%/PP comparados ao PP puro.	90
Tabela 5.7. Dados de absorção de umidade de compósitos de PP reforçados com fibras de bagaço e palha imersos em água a 50°C.	100
Tabela 5.8. Perda de massa das fibras, compósitos de fibras/PP e PP puro em atmosfera de N ₂ .	108
Tabela 5.9. Dados de T _{pico} , T _{onset} e entalpia (ΔH) das curvas DTA para o PP puro, fibras de bagaço e palha e compósitos fibra/PP.	110
Tabela 5.10. Propriedades térmicas do PP e dos compósitos de polipropileno reforçados com proporções variáveis (% m/m) de fibras de bagaço e palha.	113
Tabela 5.11. Propriedades dinâmico-mecânicas máximas e nas temperaturas de -30 e 30°C a 1 Hz para os compósitos reforçados com 10% (m/m) de fibras.	124
Tabela 5.12. Propriedades dinâmico-mecânicas máximas e nas temperaturas de -30 e 30°C em função da frequência aplicada para os compósitos reforçados com 15% (m/m) de fibras.	127
Tabela 5.13. Energia de ativação para a transição vítrea dos compósitos de PP reforçados com as várias fibras naturais.	128
Tabela 5.14. Propriedades mecânicas de tração e RCI para compósitos os reciclados em comparação aos originais.	131

Tabela 5.15. Picos de temperatura de degradação a partir dos máximos das curvas DTG das curvas termogravimétricas.	135
Tabela 5.16. Temperaturas, entalpias de cristalização e fusão e porcentagem de cristalinidade para os compósitos originais e os reciclados, como também para o PP puro.	136
Tabela 5.17. Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos originais e reciclados de bagaço <i>in natura</i> 10%/PP em relação ao PP puro.	138

Lista de Equações

1: Resistência à tração	36
2: Elongação máxima ao máximo carregamento	36
3: Módulo de elasticidade em tração	36
4: Resistência à flexão	37
5: Módulo de elasticidade em flexão	37
6: Resistência ao cisalhamento	37
7: Porcentagem de ganho em massa	50
8: Massa específica	55
9: Variação de massa após testes de absorção de água	98
10: Difusão	99
11: Porcentagem de cristalinidade	114
12: Frequência	127

Lista de Abreviações, Siglas e Símbolos

AHQ: antrahidroquinona

AQ: antraquinona

ASTM: association standards testing materials

ATR: reflexão total atenuada

Bbzi: bagaço benzilado (misturador termocinético)

Bbzo: bagaço benzoilado (misturador termocinético)

BNE: bagaço *in natura* (extrusão)

BNE ad: bagaço *in natura* + 0,5% m. aditivo Clariant (extrusão)

BNT: bagaço *in natura* (misturador termocinético)

BPT: bagaço pré-tratado com água quente (misturador termocinético)

CBbzi: celulose de bagaço benzilada/PP (misturador termocinético)

CBbzo: celulose de bagaço benzoilada/PP (misturador termocinético)

CBE: celulose de bagaço (extrusão)

CBE(dr): celulose de bagaço (extrusão dupla rosca)

CBncT: celulose de bagaço não classificada (misturador termocinético)

CBT: celulose de bagaço/PP (misturador termocinético)

CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência

CP: celulose de palha/PP (misturador termocinético)

DMA: análise dinâmico-mecânica

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DTA: análise térmica diferencial

DTG: derivada termogravimétrica

ΔH : entalpia

ΔH_c : entalpia de cristalização

ΔH_f : entalpia de fusão

E' : módulo de armazenamento

E'' : módulo de perda

E_{At} : energia de ativação

ϵ : alongação

$\epsilon_{m\acute{a}x}$: alongação até máximo carregamento

FTIR: infravermelho com transformada de Fourier

ISO: international standard organization

MB: medula de bagaço/PP (extrusão)
MEV: microscopia eletrônica de varredura
MO: microscopia ótica
MOLP: microscopia ótica com luz polarizada
P.A.: para análise
PE: polietileno
PEAD: polietileno de alta densidade
PEBD: polietileno de baixa densidade
PET: politereftalato de etila
PMG: porcentagem de ganho em massa
PNE: palha *in natura*/PP (extrusão)
PNT: palha *in natura*/PP (misturador termocinético)
PP: polipropileno
PPT: palha pré-tratada com água quente/PP (misturador termocinético)
OS: poliestireno
PVC: cloreto de polivinila
RCI: resistência ao cisalhamento interlaminar
T: misturador termocinético
tan δ : amortecimento mecânico (damping)
T_g: temperatura de transição vítrea
TG: termogravimetria/termogravimétrica
TGA: análise termogravimétrica
T_c: temperatura de cristalização
T_f: temperatura de fusão
T_o: temperatura inicial
T_{onset}: temperatura onset
T_{pico}: temperatura do pico
T₁: temperatura final
 δ : amortecimento
 σ : resistência à tração
 $\sigma_{m\acute{a}x}$: resistência à tração máxima

Sumário

1. Introdução	20
2. Revisão da Literatura	23
2.1. Papel dos Compósitos para o Desenvolvimento Sustentável	23
2.2. Potencial Aplicação de Fibras Naturais como Reforço em Compósitos	24
2.3. Disponibilidade e Potencial de Fibras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar Aplicadas como Reforço em Compósitos	26
2.4. Composição das Fibras Lignocelulósicas e Separação dos Componentes	28
2.5. Utilização de Polipropileno como Matriz	30
2.6. Processamento e Obtenção dos Compósitos	30
2.7. Modificação Química e Tratamento da Superfície das Fibras	32
2.8. Métodos para Determinação das Propriedades Mecânicas dos Compósitos	35
2.9. Caracterização Térmica dos Compósitos por Análise Termogravimétrica, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial	38
2.10. Análise Dinâmico-mecânica Aplicada a Caracterização de Compósitos	41
2.11. Propriedades Morfológicas das Fibras e Compósitos e Estudo da Interface entre Fibra e Matriz	42
2.12. Estudo de Absorção de Água por Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Naturais	44
2.13. Estudo de Reciclagem dos Compósitos	45
3. Objetivos	47
3.1. Objetivos Gerais	47
3.2. Etapas Necessárias para o Cumprimento dos Objetivos	47
4. Parte Experimental	48
4.1. Materiais	48
4.1.1. Fibras in natura.....	48
4.1.2. Fibras Celulósicas de Bagaço e Palha de Cana.....	49
4.1.3. Fibras de Bagaço e Palha Tratadas com Água Quente.....	49
4.1.4. Fibras Celulósicas ou in natura Tratadas Quimicamente por Benzilação ou Benzoilação.....	50
4.1.4.1. Benzilação	50
4.1.4.2. Benzoilação	50
4.1.5. Matriz.....	51

4.2. Caracterização Química das Fibras <i>in natura</i> e Celulósicas de Bagaço e Palha de Cana	51
4.3. Determinação de Umidade	51
4.4. Obtenção dos Compósitos	52
4.4.1. <i>Processamento em Homogeneizador de Plásticos de Laboratório (Misturador Termocinético)</i>	52
4.4.2. <i>Processamento em Extrusora Mono Rosca</i>	52
4.4.3. <i>Processamento em Extrusora Dupla Rosca</i>	53
4.5. Ensaio Mecânico dos Compósitos e do Polipropileno Puro	54
4.5.1. <i>Ensaio de Tração</i>	54
4.5.2. <i>Ensaio de Flexão</i>	54
4.5.3. <i>Ensaio de Cisalhamento</i>	54
4.6. Determinação de Densidade Relativa e Massa Específica dos Materiais Compósitos	55
4.7. Infravermelho com Transformada de Fourier Aplicada à Caracterização das Fibras Modificadas e das Fibras Presentes na Fratura dos Compósitos	55
4.8. Caracterização Térmica dos Compósitos	56
4.8.1. <i>Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TGA/DTA)</i>	56
4.8.2. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	56
4.8.3. <i>Análise Dinâmico-mecânica (DMA)</i>	57
4.9. Estudo da Morfologia e Microestrutura das Fibras e dos Compósitos	57
4.9.1. <i>Microscopia Ótica (MO)</i>	57
4.9.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	58
4.9.3. <i>Microscopia Ótica com Luz Polarizada (MOLP) Acoplado a Acessório Controlador de Temperatura</i>	58
4.10. Testes de Absorção de Água	59
4.11. Reciclagem dos Compósitos	59
5. Resultados e Discussão	60
<hr/>	
5.1. Caracterização Morfológica e Microestrutural das Fibras <i>in natura</i> e Celulósicas de Bagaço e Palha de Cana	60
5.2. Caracterização por FTIR e da Morfologia das Fibras Modificadas Quimicamente .	66
5.3. Descrição dos Processos de Obtenção dos Compósitos	69
5.4. Preparação dos Compósitos Utilizando o Misturador Termocinético	73
5.5. Propriedades Mecânicas dos Compósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras Naturais	75

5.5.1. Resistência à Tração dos Compósitos Obtidos pelos Diferentes Métodos de Mistura.....	77
5.5.2. Propriedades de Flexão dos Compósitos.....	81
5.5.3. Resistência ao Cisalhamento “Short Beam” dos Compósitos.....	83
5.5.4. Propriedades Mecânicas dos Compósitos Reforçados com Fibras de Bagaço Modificadas por Benzoilação.....	85
5.5.5. Influência do Tipo de Fibra nas Propriedades Mecânicas dos Compósitos.....	87
5.6. Determinação da Densidade e Massa Específica dos Compósitos	90
5.7. Morfologia e Interface dos Compósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras de Bagaço e Palha de Cana	92
5.8. FTIR das Fibras Presentes na Fratura dos Compósitos	96
5.9. Efeito da Absorção de Água sobre as Propriedades Mecânicas e Morfológicas dos Compósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras Naturais	97
5.10. Estudo da Estabilidade Térmica das Fibras, PP puro e Compósitos Fibras/PP	103
5.11. Efeito da Adição de Fibras sobre a Cristalinidade de Compósitos	110
5.12. Transcristalinidade dos Compósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras de Bagaço e Palha	115
5.13. Comportamento Dinâmico-Mecânico dos Compósitos	121
5.13.1. Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Compósitos sob Frequência Fixa.....	123
5.13.2. Influência da Frequência sobre as Propriedades Dinâmico-Mecânicas.....	126
5.14. Reciclagem Mecânica dos Compósitos	128
5.14.1. Efeito da Reciclagem nas Propriedades Mecânicas.....	130
5.14.2. Caracterização Térmica dos Compósitos Reciclados.....	133
5.14.3. Cristalinidade dos Compósitos Reciclados.....	136
5.14.4. Análise Dinâmico-Mecânica dos Compósitos Reciclados.....	137
6. Conclusões	139
7. Perspectivas Futuras e Recomendações	141
Referências	142
Apêndices	152

1. Introdução

Atualmente em vista das fortes pressões políticas, econômicas e ambientais em torno do uso de materiais baseados em fontes sustentáveis, a pesquisa e aplicação de compósitos reforçados com fibras naturais têm sido extensamente desenvolvidas nos últimos 20 anos. Especialmente agora com a comprovação das causas antrópicas do aquecimento global devido principalmente ao uso de combustíveis fósseis, a busca por fontes renováveis e que evitem a emissão de CO₂ é favorecida. Diferentes fontes de fibras naturais, matrizes poliméricas e processos de modificação química tanto da fibra, quanto da matriz têm sido investigados. Embora este trabalho apresente alguns estudos em torno de modificações químicas das fibras, o principal interesse foi fazer uso de processos simples de tratamento, como o pré-tratamento com água quente e polpação alcalina. Partindo da premissa de que as “fibras naturais e os polímeros termoplásticos não se gostam, mas se toleram”, isso foi que deu origem à principal motivação deste trabalho. Deste modo, buscaram-se mais do que o uso de processos dispendiosos que envolvem modificação na estrutura dos componentes individuais, mas sim o investimento no processo de mistura e uso de técnicas avançadas de caracterização para estudar a interface entre fibra natural e a matriz apolar.

As fibras de principal interesse desse trabalho se baseiam na biomassa proveniente do cultivo da cana-de-açúcar (palha – folhagem da cana) e do resíduo da produção de álcool e açúcar (bagaço) como reforço do polipropileno. Além das fibras *in natura*, as fibras de bagaço e palha de cana foram submetidas a vários tratamentos antes de serem inseridas como reforço nos compósitos: simples pré-tratamento com água quente, a fim de remover resíduos e alguns extrativos presentes nas fibras, podendo propiciar uma melhor ancoragem entre fibra e matriz; fibras celulósicas de bagaço e palha de cana também foram obtidas através de um processo de polpação (NaOH/AQ) no qual os demais componentes foram quase que totalmente eliminados (lignina e hemicelulose), resultando em fibras de maior módulo do que as fibras *in natura*, podendo contribuir com maior resistência para o material compósito; e modificação química por benzilação ou benzoilação, neste caso os grupos apolares podem proporcionar uma maior compatibilidade entre fibra e matriz.

Recentes pesquisas mostram o potencial biotecnológico dos resíduos agro-industriais como o bagaço de cana. As fibras de bagaço, já estudadas por alguns grupos de pesquisas, e as fibras de palha de cana, cujo potencial está sendo avaliado pioneiramente neste trabalho como reforço de polímeros termoplásticos, foram estudadas. O Brasil é o maior produtor e potencial consumidor de fibras naturais, destacando-se a elevada produção de bagaço e palha na produção do álcool.

Estudos recentes indicam que os compósitos de fibras naturais são superiores ambientalmente em relação a fibras sintéticas, como por exemplo, à fibra de vidro. Os componentes podem ter destinos finais semelhantes, após o uso, como reciclagem e incineração. A incineração de componentes com fibras naturais consome menos energia em relação a componentes com fibras de vidro, resultando em menores emissões de gases na atmosfera. Além disso, é possível a biodegradação, promovendo uma maior facilidade para o ataque de microrganismos e fungos devido à presença de fibras naturais.

Neste trabalho dois processos distintos foram usados para a obtenção dos compósitos: a) homogeneizador de plástico de laboratório, que é um misturador termocinético que desenvolve aquecimento pela alta rotação das palhetas; e b) extrusão, na qual as fibras pré-misturadas com o polímero (polipropileno - PP) são passadas por um conjunto de roscas aquecidas, fazendo com que as fibras se incorporem ao polímero fundido.

A fim de avaliar o potencial de aplicação dos compósitos obtidos, uma série de ensaios já normalmente utilizados para caracterização de materiais, bem como o uso de técnicas avançadas de análises foram aplicadas. As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração, flexão e cisalhamento, fornecendo informações em torno da resistência mecânica, módulos elásticos e alongação até máxima tensão. As propriedades térmicas dos materiais compósitos também foram de extrema importância, pois além de definir a temperatura de aplicabilidade dos materiais, também contribuíram para informações importantíssimas como estabilidade térmica, perda de massa em função da temperatura (TGA) e a energia associada a cada evento térmico que foi medida em conjunto com o TGA, utilizando um acessório de DTA; propriedades de fusão e cristalização dos compósitos poliméricos, como temperaturas e entalpias envolvidas nos processos de aquecimento e resfriamento do material foram avaliadas por DSC (calorimetria exploratória diferencial); os módulos dinâmicos de armazenamento e perda e amortecimento ($\tan\delta$), gerados pela aplicação de ensaios dinâmico mecânicos em função da temperatura (DMA), foram determinados, como também a energia e ativação necessária para as moléculas começarem a se movimentar (T_g).

A morfologia e microestrutura dos compósitos e também das fibras foi avaliada pela microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e microscopia ótica de luz polarizada, que além da distribuição e forma das fibras, pôde também determinar o comportamento da fratura do compósito. Os compósitos foram avaliados por ensaio mecânico de tração, estudando a absorção de água após longo tempo de imersão. A resistência e o módulo de

elasticidade em tração foram determinados com o objetivo de avaliar a estabilidade dimensional dos compósitos.

A adição de diferentes fibras naturais ao PP pode resultar em densidade diferente do PP original. A fim de avaliar essa característica, os métodos de determinação de densidade relativa e massa específica foram usados. Em favor do meio ambiente também se testou a reciclabilidade dos compósitos, pois aí o estudo sobre esses materiais se apresentaria mais atrativo. As propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas foram avaliadas após a reciclagem mecânica dos compósitos com ou sem a adição de aditivo anti-termoxidativo.

Correlações entre as diversas análises puderam proporcionar uma seleção de materiais, isto é, tipo de fibra, e também o melhor processo para se obter compósitos resistentes e com propriedades interessantes para aplicação em diversos campos da indústria, principalmente o automobilístico.

2. Revisão da Literatura

2.1. Papel dos Compósitos para o Desenvolvimento Sustentável

A necessidade de desenvolvimento sustentável, conceito que surgiu pela primeira vez com o nome de ecodesenvolvimento, no início da década de 70 (ROMEIRO, 2003), deixou de ser um debate em círculos fechados e ganhou dimensão de um problema global, provocando a necessidade de mudanças no estilo de vida da população (CAVALCANTI, 2003). A degradação do meio ambiente via consumo excessivo de objetos e, conseqüentemente, dos recursos naturais, tornou necessária a busca por fontes renováveis de recursos. Além disso, movimentos ambientalistas ao lado da natural competitividade do mercado, bem como fortes pressões políticas seguem a pressionar as empresas a adotarem novos padrões de produção, buscando novas alternativas para o desenvolvimento de produtos, processos e componentes. Deste modo, as empresas se vêem pressionadas a produzir mais produtos com muito menos custo, sendo assim, a partir dos anos 80, passaram a investir na busca de novas técnicas e/ou tecnologias para suas atividades e a considerar também a variável ambiental em suas estratégias de produção (LEMOS; NASCIMENTO, 1999).

Dentro do conceito de novos materiais, pesquisadores de todo o mundo estudando compósitos estão considerando fibras naturais para esses materiais, sugerindo que eles são uma alternativa viável à fibras convencionais como fibras de vidro, carbono, aramida e talco (LEE et al., 2007). As indústrias aeroespacial e automotiva têm demonstrado um interesse no uso de maior quantidade de fibras naturais reforçando os compósitos, por exemplo em função da diminuição do peso do veículo e substituição do alumínio presente em seus componentes. Isto tem levado a previsões que no futuro próximo, compósitos poliméricos irão ocupar aproximadamente 15% em massa do total dos automóveis (ZAMPALONI et al., 2007).

A definição tradicional de um compósito é um material com pelo menos duas fases, uma fase contínua e uma fase dispersa. A fase contínua é responsável pelo recheio e volume e tem função de transferir carregamento à fase dispersa. A fase dispersa é usualmente responsável pelo aumento de uma ou mais propriedades do compósito. Muitos dos compósitos atingem um melhoramento das propriedades mecânicas assim como dureza e resistência, embora outras propriedades de interesse também podem ser atingidas, como estabilidade térmica, elétrica e baixa densidade (MANO, J.F. et al., 2004).

Conforme citado anteriormente, os reforços mais utilizados nas indústrias são a aramida, fibras de carbono e de vidro. Essas fibras são aplicadas como reforço em matrizes termofixas e termoplásticas, dando origem a compósitos que, como exemplo, podem ser aplicados em componentes internos e externos de veículos (SCHWARTZ, 1997). O

fluxograma na Figura 2.1 mostra a família de compósitos, relacionando o tamanho da fibra ou partícula e procedência e tipo de matriz que pode ser aplicada.

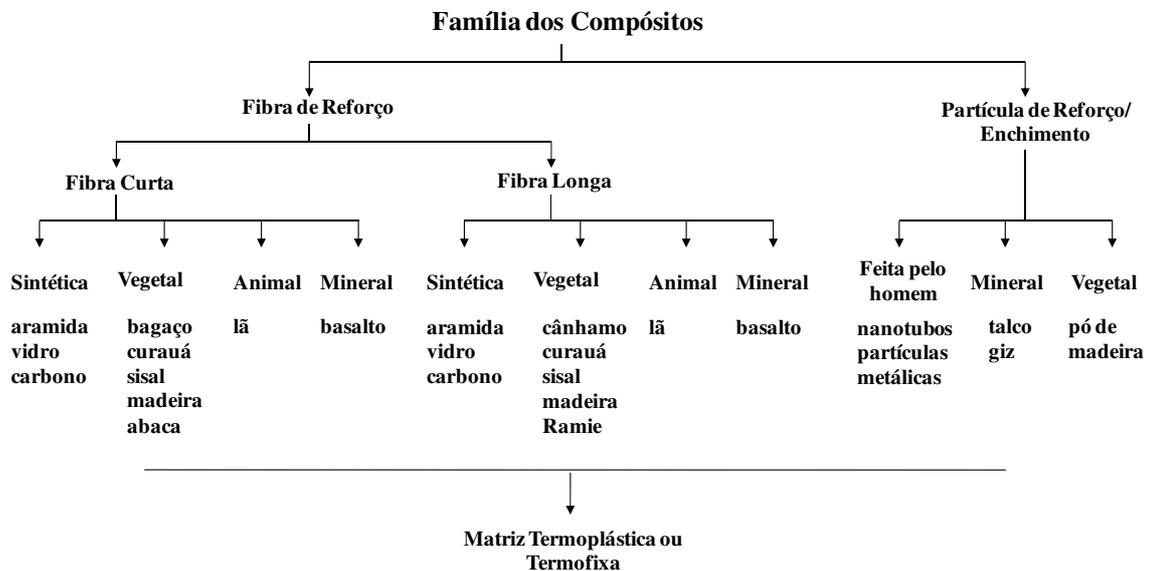


Figura 2.1. Representação esquemática da família dos compósitos, destacando o tamanho da fibra ou partícula, procedência e tipo de matriz.

Durante as duas últimas décadas tem sido observado um renovado interesse na aplicação de fibras naturais como reforço em compósitos. Esse interesse é associado com as políticas ambientais e econômicas descritas anteriormente, como também com os problemas de disposição de produtos sintéticos baseados no petróleo e menores emissões de dióxido de carbono (JOLY; KOFMAN; GAUTHIER, 1996; LEE et al., 2007). A utilização de fibras naturais apresenta grande potencial de aplicação em muitos componentes na indústria automobilística e de construção civil que utilizam materiais baseados nessas fibras, como o sisal, curauá, fique, farinha de madeira e juta (BROSIUS, 2006).

2.2. Potencial Aplicação de Fibras Naturais como Reforço em Compósitos

A seleção de um enchimento ou reforço não é somente uma arte mas sim uma ciência, e vários fatores têm que ser considerados na escolha, como: custo e disponibilidade; molhabilidade e compatibilidade com o polímero; efeito sobre as características de fluidez do polímero; propriedades físicas; estabilidade térmica; resistência química; abrasividade ou desgaste; toxicidade e reciclabilidade (SHENOY, 1999). Sendo assim, as fibras naturais estão sendo inseridas no mercado por atender diversos desses fatores, principalmente no que se refere ao processamento e aos aspectos ambientais.

O setor de compósitos tem a expectativa de ser o mais importante segmento da indústria de plásticos. As perspectivas são imensas para atender mercados em grandes

quantidades, com baixo preço e que ofereçam um balanço favorável de produto, qualidade, desempenho e custo. As fibras naturais são de particular interesse, pois são abundantes, renováveis, apresentam baixa densidade, e ainda são extremamente favoráveis sob o aspecto do módulo específico, comparado a outros materiais poliméricos (ACHA et al., 2002; MATTOSO, 1999; LUNDQUIST et al., 2003). Há compósitos que são orientados pelo custo e ocupam mercados apenas pelo baixo preço; já outro grupo é orientado pelo desempenho, cujas propriedades ditam o mercado (ROWELL et al., 1997). Deste modo, são nesse último grupo que se inserem os compósitos estudados no presente trabalho, e para os quais se prevêem enorme crescimento para as próximas décadas.

Dentre a série de vantagens que as fibras naturais oferecem, a mais importante é sem dúvida a sua fonte de obtenção, que além de ser renovável está presente em grandes quantidades (IDICULA et al., 2005; KOZLOWSKI, 1997). Além disso, o uso de fibras naturais abrange também aspectos sócio-econômicos, já que a inserção das fibras em um mercado mais sofisticado permitirá melhores remunerações ao setor agrícola (JOLY; KOFMAN; GAUTHIER, 1996).

Uma das ênfases do presente estudo é atender à indústria automotiva, onde novas exigências em economicidade e redução de impacto ambiental favorecem a utilização de compósitos na fabricação de seus componentes. Essas peças precisam ser leves, baratas, facilmente recicláveis ou degradáveis, e ainda que não provoquem emissões tóxicas durante um eventual processo de combustão, como incineração ou acidente (JOLY; KOFMAN; GAUTHIER, 1996; LEÃO, 1997). Esses compósitos reforçados com fibras naturais têm sido largamente usados no revestimento interno de veículos, laterais de portas, porta-pacotes, painéis, tetos, caixa de rodas, consoles, protetor de carter, entre outros (BROSIUS, 2006).

Outro fator muito importante atualmente é a análise do ciclo de vida dos produtos à base de fibras naturais que mostram um balanço extremamente favorável, contemplado pela série de normas ISO 14.000, que irá aumentar mais ainda a competitividade das fibras naturais no mercado (JOLY; KOFMAN; GAUTHIER, 1996; LEÃO; TAVARES, 1995).

Os concorrentes diretos das fibras naturais são as fibras artificiais como fibra de vidro, carbono, poliéster, poliamidas, poliaramidas e mesmo o aço e concreto. Algumas são facilmente substituíveis pelas fibras naturais, outras impossíveis. Porém, de acordo com seu desempenho, tem-se seu preço. Tentativas tem sido feitas para o uso de compósitos reforçados com fibras naturais em lugar da fibra de vidro em aplicações não estruturais. Então, um grande número de componentes automotivos feitos com compósitos de fibra de vidro pode ser agora manufaturado usando compósitos ambientalmente amigáveis (WAMBUA; IVENS;

VERPOEST, 2003). A Tabela 2.1 mostra uma comparação de vários parâmetros entre fibras naturais e de vidro, evidenciando a vantagem de se usar fibras naturais.

Tabela 2.1. Comparação entre fibras naturais e de vidro.

	Fibras Naturais	Fibras de vidro
Densidade	Baixo	Dobro das fibras naturais
Custo	Baixo	Baixo, mas maior que as fibras naturais
Renovabilidade	Sim	Não
Reciclabilidade	Sim	Não
Consumo de energia	Baixo	Alto
Distribuição	Amplo	Amplo
Neutralização de CO ₂	Sim	Não
Abrasão em máquinas	Não	Sim
Risco de saúde quando inalado	Não	Sim
Disposição	Biodegradável	Não biodegradável

Estudos recentes indicam que os compósitos de fibras naturais são superiores ambientalmente em relação a fibras sintéticas, especialmente à fibra de vidro. Os componentes podem ter destinos finais semelhantes, após o uso, como reciclagem e incineração, no entanto, a incineração de componentes com fibras naturais consome menos energia (45%) em relação a componentes com fibras de vidro, resultando em menores emissões de gases na atmosfera (JOSHI et al., 2004). Além disso, é possível a biodegradação, pois o ataque de microrganismos e fungos é mais favorável devido à presença das fibras naturais dentro dos polímeros (SILVA, J.L.G.; AL-QURESHI, 1999).

2.3. Disponibilidade e Potencial de Fibras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar Aplicadas como Reforço em Compósitos

O uso de fibras de bagaço de cana tem sido objeto de vários estudos. Essas fibras têm sido usadas como substrato para processos fermentativos para a obtenção de produtos de alto valor agregado (ácidos orgânicos, aminoácidos, compostos farmacêuticos, etc.) (PANDEY et al., 2000) ou para a obtenção de recheio de papel cartão (COSTA, 2005) apresentando excelentes propriedades mecânicas comparados ao recheio normalmente utilizado. Além disso, as investigações com base nos subprodutos da indústria sucroalcooleira têm sido desenvolvidas a fim de aumentar a lucratividade das indústrias da cana-de-açúcar pela possibilidade de aplicação em produtos com maior valor agregado. No processo de produção do álcool e açúcar, a cana é triturada em uma série de moinhos, deixando a cana em pequenos fragmentos. Os talos de cana triturados e espremidos são compostos de uma casca exterior e

um cilindro constituído por células paraquimentosas no interior. O cilindro interior contém pequenas fibras e sacarose, enquanto a casca contém longas e finas fibras, arrançadas aleatoriamente por todo o talo e limitadas por lignina e hemicelulose. O resíduo de bagaço é considerado um tipo de fibra não convencional por causa de sua limitada aplicabilidade na indústria têxtil. Isso se deve principalmente a irregularidade da forma da secção transversal da fibra (CHIPARUS; CHEN, 2003).

Resíduos agrícolas também têm crescido em quantidade, conforme o aumento da atividade agrícola, gerando preocupação sobre o seu destino. O Brasil, devido à sua intensa atividade agrícola, é um grande produtor desses resíduos, tais como o bagaço e a palha de cana, uma vez que as condições climáticas favoráveis permitem que cerca de 6 milhões de hectares sejam ocupados por canaviais (GLOBO, 2007). Tamanha extensão, com áreas separadas por regimes de chuvas diferentes proporcionam lavouras em períodos alternados, possibilitando produção o ano inteiro, fazendo do país o maior produtor mundial. A safra prevista para 2007/2008 é de cerca de 468 milhões de toneladas (GLOBO, 2007). Cerca de 240 a 280 kg de bagaço com 50% de umidade são produzidos por tonelada de cana e a maior parte é queimada nas caldeiras das usinas, que são auto-suficientes em relação à energia, sendo o excedente vendido para utilização em outros setores, tais como alimentação animal, papéis, fármacos e projetos de pesquisa (UNICA, 2005).

Além do bagaço, recentemente a palha de cana também tem sido considerada um dos principais resíduos gerados, pois, devido à mecanização na colheita, a queima não se faz mais necessária, deixando de ser manual (CARVALHO, V., 1999). Aproximadamente 25% da massa vegetal da cana-de-açúcar são compostos por topos, folhas e palha, sendo que a produção calculada de palha pode chegar a 66,7 milhões de toneladas anuais (RIPOLI; MOLINA JUNIOR; RIPOLI, 2000). Além da indústria açucareira (produção de açúcar de 7,2 x 10⁶ t por ano), a produção de álcool no Brasil é grande (cerca de 20 bilhões de litros por ano) (GLOBO, 2007) e ainda está em crescimento (BELIK; SILVA, J.G., 1999).

Em termos energéticos, as indústrias de açúcar e álcool são sustentáveis, onde cerca de 90% do bagaço (poder calorífico de 18,322 kJ.kg⁻¹) é utilizado; no entanto, o consumo pode ser reduzido para cerca de 70%, se o sistema de geração de vapor for otimizado. Já a palha também pode ser misturada ao bagaço para ser queimada para geração de energia devido ao poder calorífico um pouco maior que o bagaço, que é de 18,870 kJ.kg⁻¹ (RIPOLI; MOLINA JUNIOR; RIPOLI, 2000). O excedente desses resíduos pode ser utilizado em várias aplicações mais nobres, podendo citar como exemplo a utilização das fibras desses materiais lignocelulósicos como reforço em compósitos poliméricos.

2.4. Composição das Fibras Lignocelulósicas e Separação dos Componentes

Os resíduos provenientes do bagaço de cana-de-açúcar e também de outros resíduos agro-industriais são basicamente compostos por três componentes macromoleculares: celulose, lignina e hemicelulose (polioses) (FENGEL; WEGENER, 1989; KLEMM et al., 1998). Cada um desses componentes possui certo interesse devido às suas características intrínsecas. Pode-se citar como exemplo a lignina, aplicada na substituição de parte do fenol que é utilizado na síntese de matrizes termofixas fenólicas em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002; BENAR et al., 1999). A hemicelulose foi amplamente estudada quanto às suas propriedades poliméricas com a utilização de xilanas (SILVA, S.S. et al., 1998) e também em trabalho recente de caracterização por infravermelho próximo feito por Milagres, Brienzo e Silva, E.M. (2007).

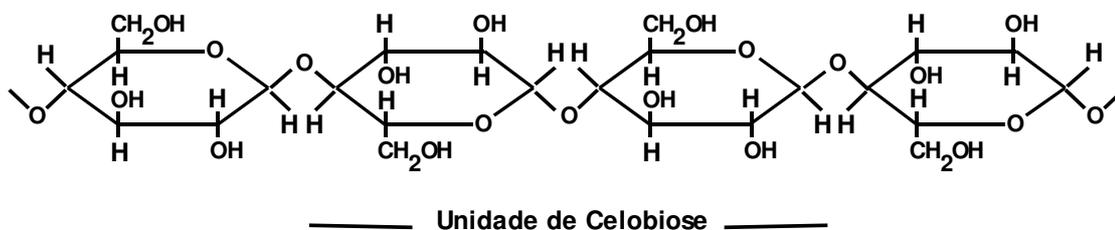


Figura 2.2. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER, 1989).

A celulose, a macromolécula mais abundante de todas as plantas, constitui de um terço a metade dos tecidos da planta e é constantemente repostada pela fotossíntese, com estimativa de biossíntese anual mundial de 10^{11} ton (SUN, J.X. et al., 2004). Em particular, a celulose é o principal componente da maior parte das plantas, incluindo a madeira, algodão, flax, cânhamo, juta, bagaço de cana, ramie, palha de cereais, etc. Isto representa um vasto potencial de estoque para um número de indústrias e tem criado um grande número de interesse em pesquisas. Quimicamente, a celulose é um polímero linear de unidades de anidroglicose ligadas aos átomos de carbono 1 e 4 por ligações glicosídicas (Figura 2.2). Isto é confirmado pela presença de 3 grupos hidroxilas com diferentes acidez/reactividade, OH secundário ligado ao C-2, OH secundário ligado ao C-3, e OH primário ligado ao C-6 (SUN, J.X. et al., 2004).

A celulose possui uma estrutura fibrilar onde há a associação das moléculas de celulose e apresenta módulo de Young relativamente alto (CHAWLA, 1998). As fibrilas apresentam a associação de unidades menores, chamadas microfibrilas com diâmetro de 10 a 25 nm e ainda a presença de unidades ainda menores chamadas fibrilas elementares, com cerca de 3,5 nm de diâmetro (FENGEL; WEGENER, 1989; MCGINNIS; SHAFIZADEH,

1991). É amplamente utilizada na fabricação de papel e a sua maior fonte é a madeira (FERRAZ, 2007). Estudos são também dirigidos à obtenção de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de papel; no entanto, apresenta propriedades indesejadas com valores muito baixos de viscosidade (COSTA, 1999).

Para a obtenção da celulose a partir dos resíduos agro-industriais, a separação dos componentes macromoleculares pode ser feita através de processos químicos, físicos ou enzimáticos (ROCHA, 2000). Para este trabalho foi proposta a separação pela polpação NaOH/antraquinona, conhecida como soda/antraquinona. Na polpação alcalina com NaOH ocorrem reações com a lignina que se baseiam em dois principais mecanismos: a condensação e a hidrólise (VILLAQUIRÁN S., 1987; FENGEL; WEGENER, 1989). A primeira é indesejável porque diminui o poder de remoção da lignina, pois forma uma estrutura rígida difícil de ser solubilizada pelo licor de polpação. Já através da hidrólise, o NaOH ataca a lignina rompendo as macromoléculas de lignina em unidades de baixa massa molar que são solúveis no licor. Isto porque a polpação é feita a altas temperaturas. Essa remoção da lignina permite que as fibras celulósicas se separem. Uma das reações também importantes é a hidrólise dos carboidratos (celulose e hemicelulose) que também são susceptíveis ao efeito do álcali e à temperatura (VILLAQUIRÁN S., 1987). No entanto, devido às condições agressivas das reações de polpação alcalina, a celulose é muito degradada, diminuindo o rendimento. Assim, a partir de 1977 a antraquinona (AQ) começou a ser utilizada na polpação de madeira dura para diminuir a degradação dos carboidratos (BLAIN, 1993). Polpações utilizando a AQ foram amplamente estudadas em muitos trabalhos verificando-se o efeito da variação de concentração de AQ em polpações alcalinas com NaOH (VILLAQUIRÁN S., 1987), e em sistemas com álcool em água e NaOH, utilizando a AQ como catalisador (LÖNNBERG; LAXÉN; SJÖHOLM, 1987). A polpação soda/AQ oferece muitas vantagens como a estabilização dos carboidratos, preservando o rendimento (VILLAQUIRÁN S., 1987). Antes do início da reação, a AQ é insolúvel no meio. No entanto, devido às condições severas de polpação, a sua solubilização ocorre por redução eletroquímica, tornando-se um composto extremamente solúvel, a antrahidroquinona (AHQ) (BLAIN, 1993).

Segundo Bledzki e Gassan (1999), o módulo elástico de fibras naturais assim como a madeira é em torno de 10 GPa. A fibra celulósica com módulo acima de 40 GPa pode ser separada por processo de polpação química. Assim como a madeira, os resíduos ou subprodutos da indústria sucroalcooleira, como o bagaço e a palha de cana, podem apresentar alto módulo elástico e para aumentar essa propriedade a separação dos demais componentes (lignina e hemicelulose) da celulose também pode ser empregada. As fibras celulósicas

podem ser ainda mais separadas por processo de hidrólise precedida por desagregação mecânica em microfibrilas que possuem um módulo de 70 GPa. Cálculos teóricos do módulo elástico da cadeia celulósica apresenta valores acima de 250 GPa; no entanto, não há tecnologia acessível para separá-las a partir das microfibrilas (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

2.5. Utilização de Polipropileno como Matriz

Estudos recentes sobre compósitos reforçados com fibras naturais têm sido foco sobre compósitos com matrizes termofixas. Para a fabricação de compósitos com matrizes termofixas, a impregnação das fibras pela matriz é facilitada devido à baixa viscosidade da resina não curada. Os polímeros termoplásticos são materiais que são amplamente usados em muitas tecnologias emergentes importantes do século XXI, sendo candidatos que possuem um número de óbvias vantagens sobre as matrizes termofixas, que incluem validade, posterior moldagem, dureza e possibilidade de reciclagem (LÓPEZ-MANCHADO; ARROYO, 2000).

A utilização de celulose como reforço de polímeros termoplásticos restringe o uso a materiais que possuem temperatura de processamento inferior à temperatura de degradação das fibras naturais (cerca de 220°C). Sendo assim, o material escolhido como matriz para este trabalho é o polipropileno, um importante termoplástico de engenharia, largamente utilizado em aplicações industriais, principalmente na indústria automobilística (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999).

O polipropileno é um polímero semicristalino obtido por poliadição (MANO E.B., 1988) e é um dos mais populares e versáteis polímeros termoplásticos (QIU; ENDO; HIROTSU, 2006). Deste modo, tem sido usado em larga quantidade em numerosos campos de aplicação há muitos anos, como por exemplo, nas indústrias automotiva, imobiliária, elétrica, eletrônica, de fabricação de fibras, entre outras aplicações (PUKÁNSZKY, 1995). O polipropileno tem sido muito utilizado como matriz para a obtenção de compósitos utilizando diversas fibras naturais: juta/polipropileno (GASSAN; BLEDZKI, 1997), cânhamo/polipropileno (VIGNON; DUPEYRE; GARCIA-JALDON, 1996) e sisal/polipropileno (JOSEPH, P.V. et al., 2003).

2.6. Processamento e Obtenção dos Compósitos

A temperatura de decomposição da fibra natural define o limite superior da temperatura de processamento dos compósitos baseados em fibras naturais, permitindo que as quatro principais “commodities” plásticas (PE, PP, PVC e PS), sejam usadas sem problemas. O processamento via fusão consiste em uma profunda incorporação das fibras dispersas na

matriz termoplástica, como resultado de um processo de mistura acima da temperatura de fusão do polímero. A mistura resultante pode ser processada subsequentemente para a fabricação de diversos produtos, utilizando-se de técnicas bem conhecidas como extrusão, injeção, protrusão e termo-formagem (BALATINECZ; WOODHAMS, 1993).

Em relação à limitação de temperatura, a mistura de materiais lignocelulósicos com termoplásticos necessita de um desenvolvimento da técnica de processamento. O aumento de temperatura leva a uma diminuição na viscosidade, facilitando a mistura. No entanto, a alta temperatura não pode ser utilizada, exceto para curtos períodos (BURAKOWSKI, 2001). Fung et al. (2003) investigou o processamento de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de sisal e nesse estudo uma técnica de pré-impregnação das fibras foi usada, diminuindo bastante a degradação térmica do material.

Alguns equipamentos têm sido utilizados para misturar as fibras e os termoplásticos em sistemas batelada ou contínuo. A extrusora dupla-rosca é o equipamento mais comumente utilizado, cuja configuração e o tipo da rosca são importantes para minimizar o atrito e proporcionar uma boa dispersão da fibra na matriz (CURVELO; CARVALHO, A.J.F.; AGNELLI, 2001; CHIellini et al., 2001). Outra técnica é o uso de um misturador termocinético de alta rotação (sistema batelada). Aqui a fonte de aquecimento é gerada pela energia cinética da alta rotação das palhetas. Para a realização deste trabalho foi utilizado para a obtenção dos compósitos, um misturador termocinético de alta intensidade. Esse método de mistura permitiu uma distribuição homogênea das fibras dentro da matriz como constatado por Luz (2004). Esse processo também foi utilizado em trabalho recente por Rana, Mandal e Bandyopadhyay (2003) misturando fibras de juta e polipropileno, no qual a ação cisalhante do mecanismo de mistura promoveu a obtenção de compósitos com fibras curtas, resultando em compósitos com excelentes propriedades.

Outro processo de mistura também utilizado foi a extrusão, processo pelo qual as fibras foram misturadas ao polímero fundido durante a passagem por roscas aquecidas. A extrusão é o processo de aplicar calor e pressão para derreter uma resina e forçá-la através de um orifício para continuamente produzir formas como filmes, lâminas, canos e outros formatos (KILLOUGH, 1996). Neste método, as dimensões e forma das fibras podem ser mais preservadas do que no misturador termocinético. Embora a extrusora dupla rosca não tenha sido usada para obter todos os compósitos, esse método foi aplicado para incorporação de fibras de celulose de bagaço de cana ao polipropileno para efeitos de comparação dos processos.

No processo de injeção, os compostos são aquecidos, derretidos e homogeneizados formando um líquido viscoso. O líquido viscoso é então forçado para um molde relativamente frio, resfriado e ejetado do molde como uma peça pronta. O peso da peça injetada varia de poucos gramas a até quilogramas, dependendo do molde e da máquina injetora. Um dos parâmetros-chaves no processo de injeção é a viscosidade do líquido fundido sendo forçado através dos orifícios de entrada para o molde (TOBIN, 1996). Medidas reológicas são feitas nos compósitos à base de lignocelulósicos, mostrando que a presença de quantidades significativas de fibras naturais tende a aumentar a viscosidade do plástico derretido (KILLOUGH, 1996).

2.7. Modificação Química e Tratamento da Superfície das Fibras

A principal desvantagem encontrada durante a incorporação de material lignocelulósico dentro de polímeros é a falta de boa adesão interfacial entre os dois componentes, a qual pode resultar em pobres propriedades mecânicas do material final. Os grupos hidroxila polares sobre a superfície dos materiais lignocelulósicos apresentam dificuldade em estabelecer boa ligação interfacial com a matriz apolar, como as ligações de hidrogênio tendem a prevenir a molhabilidade sobre a superfície do enchimento. Deste modo, a incorporação de materiais lignocelulósicos em um polímero sintético é frequentemente associada com aglomeração como resultado de uma dispersão insuficiente, causado pela tendência do enchimento em formar ligações de hidrogênio entre eles (TSERKI; MATZINOS; PANAYIOTOU, 2006). Deste modo, o uso de compatibilizantes e processos de modificação química tanto da fibra quanto da matriz tem sido aplicado.

Visando melhorar o desempenho dos compósitos (adesão entre fibra e matriz) como também estudar novas aplicações para a celulose, nos últimos 20 anos têm sido desenvolvidos muitos trabalhos visando à modificação química da celulose e de fibras naturais, envolvendo reações de eterificação, esterificação, copolimerização, entre outras reações (HON, 1996; JOSEPH, K. et al., 2000; LAI, 1996; MOHANTY; KHAN; HINRICHSEN, 2000; KHALIL et al., 2001). Como exemplo pode-se citar um trabalho no qual foi estudado o efeito da modificação química por esterificação da serragem de madeira, mostrando que as propriedades mecânicas como resistência e módulo de compressão foram significativamente melhoradas (MARCOVICH; ARANGUREN; REBOREDO, 2001).

A eterificação e a esterificação das fibras de bagaço e palha de cana para uso como reforço dos compósitos de polipropileno foi proposta nesse trabalho. A reação de eterificação com cloreto de benzila em meio alcalino foi aplicada segundo método proposto por Pereira et

al. (1997). E a esterificação com cloreto de benzoíla também foi processada em meio alcalino (JOSEPH, K. et al., 2000). Nesses processos, o hidróxido de sódio tem um papel muito importante: ativar as hidroxilas da celulose, transformando-as em alcóxidos (ALLINGER et al., 1978), facilitando a reação com cloreto de benzila ou benzoíla (MORRISON; BOYD, 1983) e ainda aumentando a acessibilidade do reagente ao interior das fibras (KLEMM et al., 1998; MCGINNIS; SHAFIZADEH, 1991). Um esquema das possíveis reações de benzilação e benzoilação está descrito na Figura 2.3.

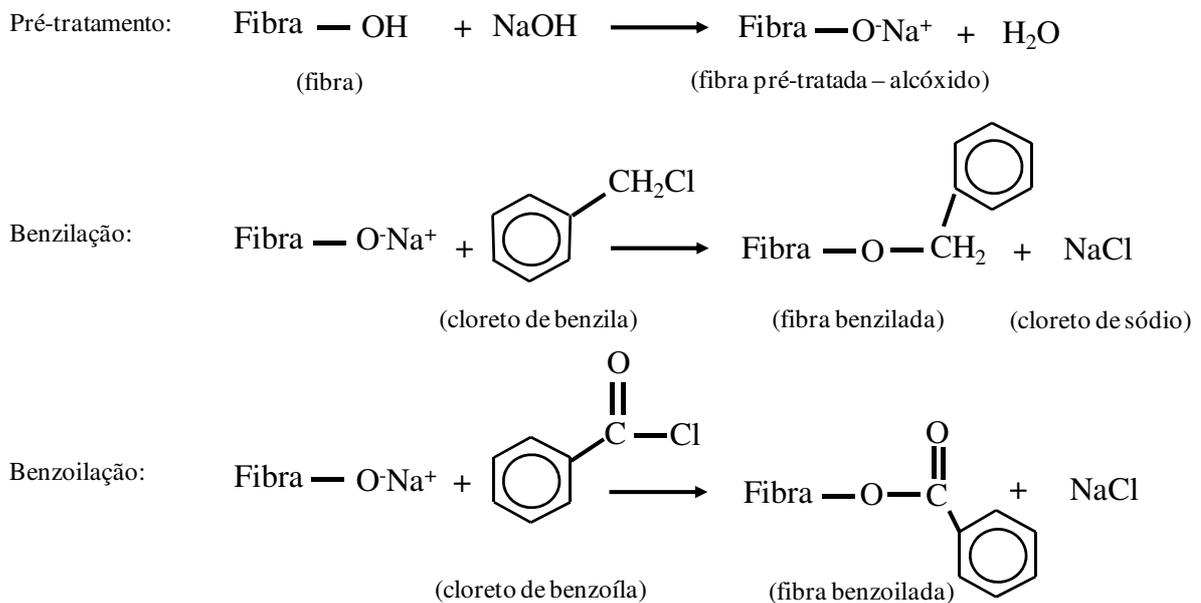


Figura 2.3. Esquema de reações das fibras naturais com cloreto de benzila e cloreto de benzoíla.

A estrutura dos grupos inseridos (benzil ou benzoil) na estrutura das fibras ou da celulose apresenta semelhança com a estrutura de lignina, que é encontrada nesses materiais lignocelulósicos (nas polpas celulósicas a lignina é encontrada em poucas quantidades).

Os materiais lignocelulósicos apresentam em sua constituição a celulose, hemicelulose e lignina como principais componentes. A lignina é a maior porção de não carboidrato encontrada na parede celular das plantas. Quimicamente, ela é diferente da celulose e hemicelulose, é mais complexa, possui ligações cruzadas, e estrutura macromolecular tridimensional formada a partir de unidades fenólicas. A natureza aromática das unidades fenólicas fornece à lignina características hidrofóbicas e apolares (Figura 2.4).

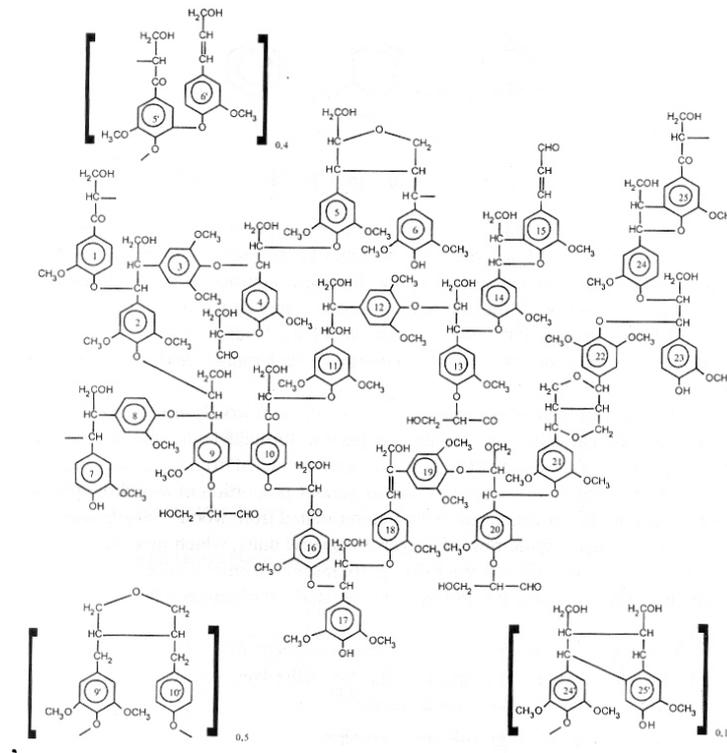


Figura 2.4. Modelo da estrutura da lignina de folhosas (FENGEL; WEGENER, 1989).

A inserção de grupos aromáticos nas fibras *in natura*, como também na celulose podem fornecer características apolares às fibras, assemelhando-se à estrutura da lignina, podendo assim haver uma maior interação entre fibra e matriz (Figura 2.5).

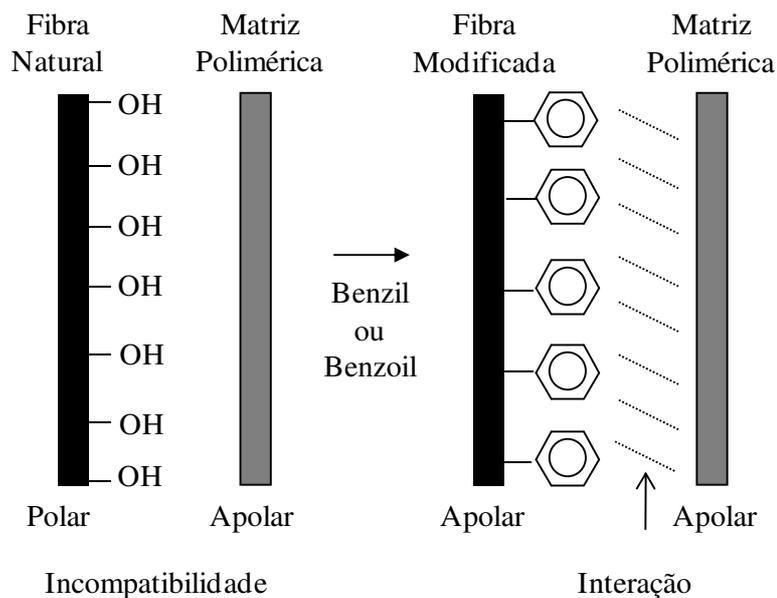


Figura 2.5. Esquema da possível interação entre fibra natural e matriz polimérica antes e após a inserção dos grupos benzil ou benzoil em sua estrutura.

Atualmente certas análises dos materiais modificados podem fornecer informações sobre a eficiência da modificação química: a) variação de massa (diferença de massa entre o material modificado e o material *in natura*) devido à incorporação de grupos com uma maior massa molar na estrutura; b) análise espectrométrica na região do infravermelho, através da qual as fibras modificadas poderão apresentar ligações específicas do material modificado (LUZ; GONÇALVES, 2002; KHALIL et al., 2001); e microscopia eletrônica de varredura, método pelo qual pode-se avaliar o aspecto morfológico da fibra após o processo de modificação. Desta maneira, esse conjunto de técnicas pode proporcionar uma caracterização efetiva das fibras modificadas e depois explicar prováveis alterações no desempenho dos compósitos.

2.8. Métodos para Determinação das Propriedades Mecânicas dos Compósitos

A inserção de fibras naturais com alto módulo em matrizes poliméricas termoplásticas (baixo módulo) pode contribuir para a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas. Os módulos de elasticidade em tração e flexão são diretamente influenciados pelo alto módulo de elasticidade das fibras (KLEMM et al., 1998). Gassan e Bledzki (1997) observaram que a resistência à flexão dos compósitos de juta/polipropileno aumenta com o aumento da quantidade de fibras.

O ensaio de tração (Figura 2.6) é um método utilizado para o controle e especificação de um material. Os dados daí obtidos são muito utilizados na pesquisa e desenvolvimento dos materiais por caracterização quantitativa (ASTM, 2003).

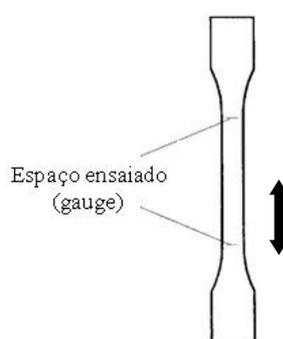


Figura 2.6. Corpo de prova submetido a ensaio de tração. A seta expressa o sentido de aplicação da força.

A força é notável no ponto onde a quebra ocasiona a separação entre as marcas do espaço ensaiado. A resistência à tração é a máxima tensão sustentada por um corpo de prova durante o teste de tração e pode ser calculada a partir da equação 1 (HILLIER, 1999).

$$\text{Resistência à tração} = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Onde F é a força medida em Newton durante a quebra do material e A é a área da seção transversal entre as marcas do espaço ensaiado “gauge” (Figura 2.6). Através dos ensaios de tração também pode ser calculado a elongação até máxima tensão da amostra (HILLIER, 1999), e esse dado é expresso como a porcentagem do comprimento do espaço ensaiado inicial e é calculado a partir da equação 2, onde L se refere ao comprimento do espaço ensaiado após rompimento e L_o se refere ao comprimento original do espaço ensaiado.

$$\text{Elongação até máxima tensão: } \frac{L - L_o}{L_o} \quad (2)$$

O módulo de Young no ensaio de tração é a inclinação da reta (tangente) traçada sobre a porção linear (deformação elástica) da curva tensão-deslocamento, conforme equação 3.

$$\text{Módulo de Young} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{F/A}{(L - L_o)/L_o} \quad (3)$$

Onde F/A é a força dividida pela área da seção transversal do corpo de prova, L é o comprimento do corpo de prova quando a força é aplicada, e L_o é o comprimento do corpo de prova após o ensaio.

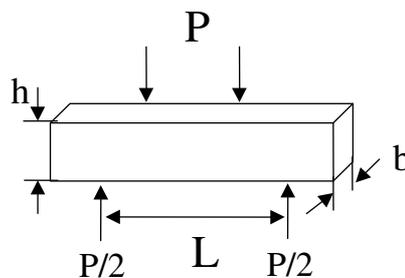


FIGURA 2.7. Corpo de prova submetido a ensaio de flexão em 4 pontos com carregamento a 1/4 do ponto.

Os ensaios de flexão foram feitos de acordo com o método ASTM D 790 (2003), pelo método II, onde é aplicada uma força distribuída em quatro pontos (Figura 2.7). O carregamento em três pontos é o mais popular, mas o carregamento em quatro pontos tem a vantagem de que a tensão aplicada é constante sobre o conjunto do vão entre os dois suportes internos. Os valores dos resultados dos testes de resistência à flexão em quatro pontos são menores do que os de três pontos, mas são mais confiáveis e a probabilidade de se

encontrarem falhas de tamanho crítico é maior, pois é analisado um maior volume de material (GUHA, 1985).

A resistência à flexão em quatro pontos de um corpo de prova retangular é dada pela equação 4 (HAWLEY, 1999; GUHA, 1985), onde P se refere à força aplicada sobre o material ensaiado, L é à distância do vão inferior, b é dado pela largura e h , a espessura do corpo de prova.

$$\text{Resistência a flexão} = \frac{3PL}{4bh^2} \quad (4)$$

O módulo de Flexão é calculado utilizando-se a equação 5 descrita pela ASTM D 790 (2003), equação específica para o ensaio de flexão de quatro pontos com carregamento a $\frac{1}{4}$ do ponto, onde L é a distância do vão inferior, m é a inclinação da tangente da porção linear da curva carregamento x deformação e b é a largura e h , a espessura do corpo de prova.

$$\text{Módulo de flexão} = \frac{0,17L^3m}{bh^3} \quad (5)$$

Ao contrário dos metais, que são isotrópicos e apresenta uma variação pequena de propriedades, uma quantidade numerosa de testes deve ser conduzida para os compósitos, que são anisotrópicos e têm variação inerente de propriedades mecânicas, principalmente, devido às condições de processamento e às matérias-primas (BURAKOWSKI, 2001). A determinação das propriedades de cisalhamento é uma tarefa difícil, devido a sua natureza anisotrópica e de sua resposta não linear sob esforços cisalhantes (ASTM, 2000).

O ensaio de cisalhamento em três pontos (short beam) é um dos mais utilizados (TASCIOGLU et al., 2003). Esse método utiliza pouco material e um dispositivo de ensaio simples e ainda permite a avaliação quantitativa das diferenças entre materiais. O dispositivo de ensaio utiliza o sistema de fixação do ensaio de flexão de três pontos, sendo aplicada por um cilindro superior, com uma razão vão/espessura recomendada de 4:1 (Figura 2.8). A resistência ao cisalhamento interlaminar pode ser calculada pela equação 6, onde P é a força necessária para o material cisalhar em N; b , a largura e h , a espessura do corpo de prova.

$$\text{Resistência ao cisalhamento: } 0,75 \times \frac{P}{b \times h} \quad (6)$$

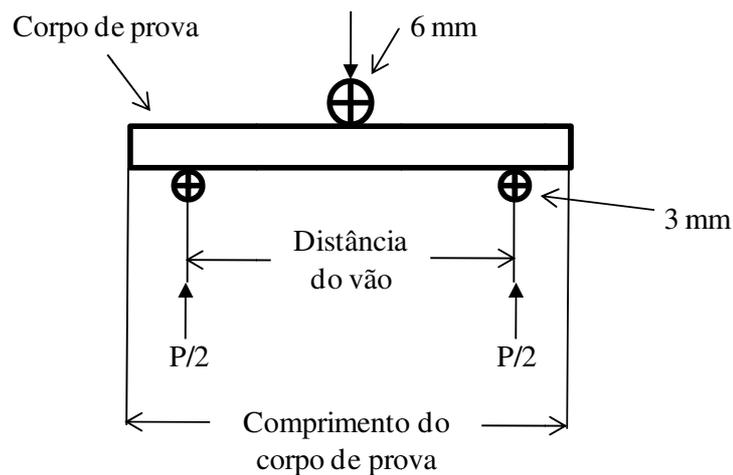


FIGURA 2.8. Esquema do corpo de prova submetido ao ensaio de cisalhamento “short beam”.

Para o resultado ser significativo, o modo de falha deve ser cisalhante, ou uma deformação plástica com evidência de falha por delaminação. A Figura 2.9 mostra os modos de falha que podem ocorrer nos ensaios de cisalhamento (ASTM, 2000).

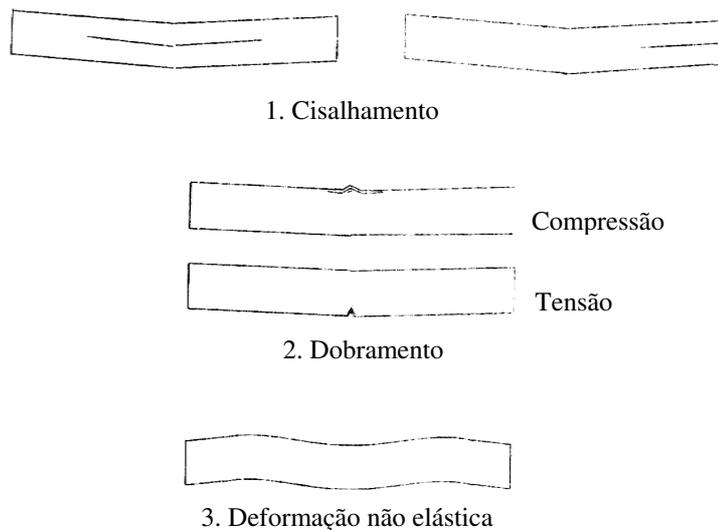


FIGURA 2.9. Modos de falha nos ensaios de cisalhamento.

2.9. Caracterização Térmica dos Compósitos por Análise Termogravimétrica, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

Fibras lignocelulósicas são submetidas a intensos aquecimentos durante a fabricação de compósitos. Deste modo, o emprego de análises térmicas é necessário para determinar a

influência da adição de fibras sobre a estabilidade térmica dos compósitos e também avaliar processos de degradação durante a produção do compósito (ARBELAIZ et al., 2006). Um dos métodos aceitos para estudar as propriedades térmicas de materiais poliméricos é a análise termogravimétrica (TGA).

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980). A termogravimetria será realizada para conhecer a temperatura em que fibras e matriz (PP) isoladas e os compósitos fibras/PP começam a degradar. Os dados termogravimétricos indicam o número de estágios de colapsos térmicos, perda de massa do material em cada estágio, limiar de temperatura, etc. (JOSEPH, P.V. et al., 2003). A TG e a sua derivada (DTG) fornecem informações sobre a natureza e a extensão de degradação do material (BROWN, 1988).

Existem vários tipos de curvas TG, e as mais encontradas são a de decomposição da amostra em um único estágio ou multi-estágios. Essas curvas podem ser utilizadas para definir limites de estabilidade da amostra, determinar a estequiometria da reação, e investigar a cinética da reação (BROWN, 1988). A análise termogravimétrica foi uma técnica empregada no estudo do efeito da adição de aditivos sobre a degradação térmica do acetato de celulose utilizado em filtros de cigarro (LUCEMA et al., 2003). Xiao, Sun, X.F. e Sun, R.C. (2001) utilizava a análise termogravimétrica para caracterizar termicamente ligninas e hemiceluloses solúveis em álcalis, e celulose obtidas a partir de sabugo de milho, palha de centeio e palha de arroz. Outra análise também a ser empregada conjuntamente com o TGA, é o DTA (análise térmica diferencial). Nessa análise a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte (sílica) é medida em função da temperatura ou do tempo. Por essa técnica, as temperaturas das transformações, bem como a cinética e a termodinâmica envolvidas nos processos podem ser determinadas (SPEYER, 1994).

A análise térmica pode ser usada para determinar o teor de umidade e componentes voláteis presentes no compósito. A umidade e os componentes voláteis têm efeitos deteriorantes sobre as propriedades dos compósitos, sendo um estudo de grande importância (NAIR; THOMAS; GROENINCKX, 2001). Neste trabalho, a estabilidade térmica, degradação (TGA) e eventos térmicos de cada degradação (DTA) das várias fibras naturais foram estudados.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980). As análises de DSC foram realizadas para

conhecer os picos de temperaturas de fusão e cristalização, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão e cristalização (para os compósitos). Esses processos estão associados às transformações físicas ou químicas causadas pelo aquecimento ou resfriamento controlado do material estudado (BURAKOWSKI, 2001; BROWN, 1988), resultando em uma curva de fluxo de calor com a temperatura ou tempo, na qual cada ponto é proporcional ao calor específico da amostra. A Figura 2.10 mostra os tipos de respostas fornecidas pelas análises de TGA e DSC.

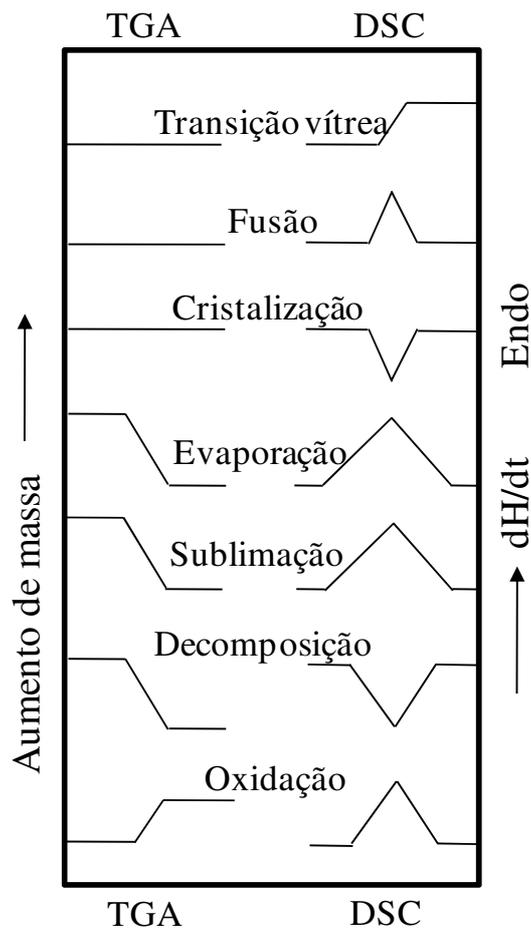


Figura 2.10. Respostas fornecidas pelos diferentes métodos de análise térmica.

As transformações são indicadas por picos cujas áreas correspondem à entalpia do processo, e a posição à temperatura do processo. Processos endotérmicos, ou seja, quando a amostra absorve calor, são indicados por picos acima da linha base, enquanto que os processos exotérmicos, no qual a amostra libera calor, são indicados por picos abaixo da linha base (HATAKEYAMA; QUINN, 1999). Dependendo do equipamento utilizado, a disposição dos picos endotérmicos ou exotérmicos pode ser contrária ao mencionado.

2.10. Análise Dinâmico-Mecânica Aplicada a Caracterização de Compósitos

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica na qual o módulo dinâmico e ou de amortecimento de uma substância é medido sob condição de carga oscilatória em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

As propriedades mecânicas refletem o comportamento do material frente à deformação e tensão. A razão entre a tensão e a deformação é definida como módulo. Quando a tensão aplicada é oscilatória tem-se o comportamento dinâmico refletido pelas propriedades dinâmico-mecânicas. Quando o material volta ao estado original após a retirada da força que atuava sobre ele, observa-se o comportamento elástico representado pelo módulo de elasticidade, ou armazenamento (E'). Quando a deformação é permanente tem-se o comportamento viscoso, com dissipação de energia representada pelo módulo de perda E'' . A dissipação de energia provoca uma defasagem entre a tensão aplicada e a deformação observada. A tangente do ângulo de defasagem δ representa o amortecimento (SEPE, 1998; MURAYAMA, 1978).

A análise dinâmico-mecânica como uma ferramenta para o estudo do comportamento dos compósitos é importante. Tem-se mostrado um método eficaz para estudar as relaxações nos polímeros e desse modo o comportamento dos materiais sob várias condições de tensão, temperatura e de composição das fibras nos compósitos, cumprindo deste modo o seu papel em determinar as propriedades mecânicas (IDICULA et al., 2005). Nesse trabalho recente a análise térmica de DMA de compósitos híbridos de fibras de banana:sisal/poliéster mostrou valores de T_g mais altos do que os da resina pura, como também alto módulo de armazenamento e conseqüentemente baixo amortecimento.

Vários métodos, incluindo “single fiber pull-out”, “push-out” e testes de fragmentação têm sido usados para caracterizar a interface fibra/matriz. Embora os resultados desses testes sejam mais compreensíveis, a geometria dos testes e outras limitações estão longe dos compósitos reais. Entre outros métodos de testes baseados em medições, por exemplo, cromatografia e DSC, o DMA tem atraído crescente atenção, porque fornecem uma sensível e não destrutiva detecção da região interfacial (AFAGHI-KHATIBI; MAI, 2002). Essa técnica foi aplicada aos compósitos de polipropileno reforçados com as fibras naturais, propostas neste trabalho, podendo avaliar a interface entre fibra e matriz e a influência das fibras nas propriedades dinâmico-mecânicas.

2.11. Propriedades Morfológicas das Fibras e Compósitos e Estudo da Interface entre Fibra e Matriz

Alguns dos possíveis danos nos compósitos são associados à ruptura da matriz, falha da ligação entre fibra e matriz, quebra da fibra e delaminação (FOLKES, 1995). Desde 1967, a superfície dos compósitos fraturados tem sido estudada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) devido à grande profundidade de foco desta técnica (SAWYER; GRUBB, 1996; ROWELL et al., 1997). A natureza da adesão entre a matriz e o reforço e informações estruturais relacionadas às propriedades mecânicas podem ser obtidas por MEV da superfície fraturada dos compósitos (SAWYER; GRUBB, 1996; PAIVA; FROLLINI, 2000). Alguns trabalhos publicados nos últimos anos têm utilizado esta técnica para a caracterização morfológica de fibras e compósitos (LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2007; VIGNON; DUPEYRE; GARCIA-JALDON, 1996).

Hearle, Lomas e Cooke (1998) descreveram os possíveis mecanismos de falhas do avanço de fendas em compósitos reforçados com fibras. A Figura 2.11 ilustra os vários mecanismos.

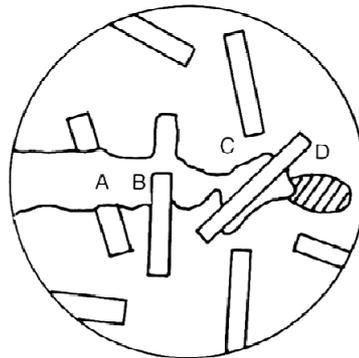


Figura 2.11. Mecanismos de falhas do avanço de fendas: A) fratura da fibra por sobrecarga; B) fibras puxadas para fora (pull-out); C) delaminação; D) fluxo da matriz.

Em A, a sobrecarga mecânica causa uma fratura frágil da matriz e da fibra, em B, a fibra é puxada para fora da matriz sem haver a ruptura, em C há a delaminação entre a fibra e matriz e em D, há a deformação plástica e ruptura da matriz (HEARLE; LOMAS; COOKE, 1998).

A microscopia de luz refletida é uma técnica que fornece informações sobre a microestrutura dos compósitos. As amostras são polidas e examinadas na luz refletida, geralmente a ampliações de 30 a 500 vezes (SAWYER; GRUBB, 1996). Essa técnica pode também ser usada com grande eficácia para visualizar as estruturas morfológicas das fibras.

Por causa da aplicação intensiva das análises térmicas para a caracterização de sólidos, tem se tornado altamente interessante a combinação de técnicas de termoanálises com

microscopia ótica de luz polarizada. De fato, a adição de estágios de calor e/ou resfriamento ao microscópio ótico abre novos caminhos para o estudo das propriedades dos materiais como uma função da temperatura, formando praticamente um novo campo na microscopia conhecida como análise termo-óptica. A microscopia de luz polarizada é usada para investigar processos de cristalização, processo de mudanças estruturais, estrutura sobre a superfície de cristais, bem como o comportamento térmico dos compósitos, em especial interface entre fibra e matriz (CASTELLANOS-GUZMÁN, 2002).

Os polímeros semicristalinos exibem temperatura de fusão (T_f), temperatura de transição vítrea (T_g) e ordem cristalina evidenciados por raios-X e espalhamento de elétrons. As unidades principais do polímero semicristalino são os cristalitos ou lamelas. O aspecto característico das amostras fundidas cristalizadas é o esferulito (SAWYER; GRUBB, 1996). Joseph P.V. et al. (2003) estudou recentemente a cristalinidade de compósitos reforçados com fibras curtas de sisal, e avaliou as propriedades térmicas desses compósitos e a transcristalinidade entre fibra/matriz. Zafeiropoulos, Baillie e Matthews (2001) também estudou a transcristalinidade e seu efeito sobre a interface de materiais compósitos reforçados com linho. Em ambos os trabalhos foi evidenciado que a presença de fibras acelera a nucleação do polipropileno, formando esferulitos em torno das fibras. A cristalinidade em polímeros cristalizáveis, no estado fundido, desenvolve-se por meio desses esferulitos. Os esferulitos são arranjos radialmente simétricos de cristalitos (pequenos cristais) com aparência fibrosa, que crescem em torno de um núcleo. A nucleação pode ser a partir de uma partícula sólida ("impureza") ou espontânea, produzida por flutuações de densidades (BURAKOWSKI, 2001).

A estrutura esquemática de um esferulito é mostrada na Figura 2.12. A estrutura consiste de fibrilas radiais com material amorfo, aditivo e impurezas entre as fibrilas e os esferulitos individuais. Embora a forma do crescimento do esferulito seja circular, eles geralmente colidem uns sobre os outros, resultando em forma poliédrica.

Quando o polímero é fundido e novamente resfriado ele pode recristalizar, com as variáveis de processo como temperatura, taxa de resfriamento, pressão e aditivos que afetam a natureza da estrutura formada. Em compósitos, considerando-se que os esferulitos de matrizes termoplásticas que crescem na superfície de uma fibra (reforço em compósitos) podem apresentar cristalitos com características anisotrópicas (esferulitos ordenados), o contato interfacial entre fibra/matriz pode ser avaliado por essa técnica. Quando a luz polarizada incide sobre a amostra podem ocorrer diferentes tipos de interação entre as regiões

anisotrópicas e a luz, gerando cores de interferência que podem ser púrpura, azul e amarela (SAWYER; GRUBB, 1996).

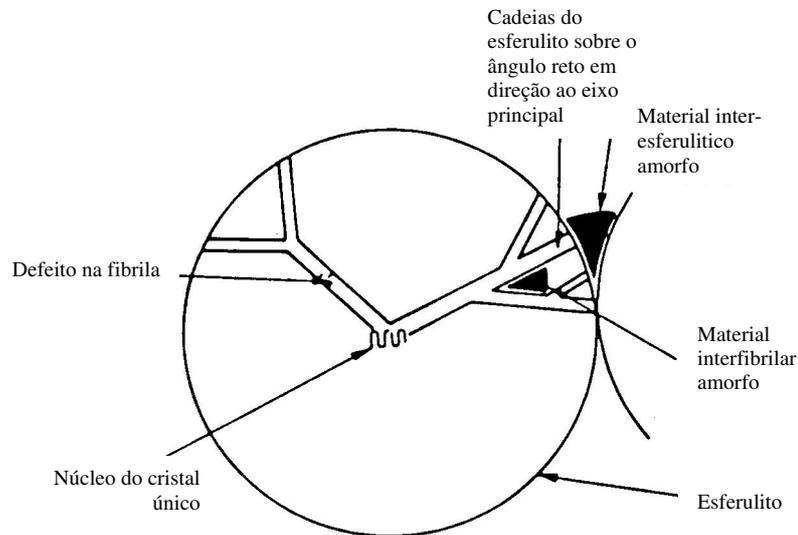


Figura 2.12. Estrutura esquemática do esferulito (SAWYER; GRUBB, 1996).

A resistência mecânica dos compósitos depende do comprimento e orientação da fibra, da fração em volume das fibras, da matriz e das propriedades mecânicas, cristalinidade dos compósitos e da ligação interfacial entre fibra e matriz. Essas características morfológicas podem ser avaliadas pelas três análises microscópicas acima citadas, podendo-se estudar a adesão relacionando às propriedades mecânicas (VIGNON; DUPEYRE; GARCIA-JALDON, 1996; BURAKOWSKI, 2001; TRINDADE, 2000).

II.12. Estudo de Absorção de Água por Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Naturais

Com os recentes desenvolvimentos na ciência e na tecnologia de fibras naturais e compósitos plásticos e o paralelo aumento do interesse industrial em compósitos com fibras, assim como em componentes de construção, estrutura e automotiva, os estudos relacionados aos efeitos da viscoelasticidade e ambientais sobre esses materiais tem despertado interesse no campo de engenharia e aplicações. Os termoplásticos e os compósitos correspondentes estão sensíveis a mudanças nas suas propriedades mecânicas e podem variar consideravelmente com as condições ambientais. Variações na temperatura e umidade sempre são encontradas por esses materiais quando em serviço. Muitos polímeros sintéticos absorvem umidade da atmosfera e quando são imersos em água (BLEDZKI; FARUK, 2004).

A pobre resistência das fibras e a absorção de água podem ter efeitos pouco interessantes sobre as propriedades e a estabilidade dimensional dos compósitos (YANG et al., 2006). Alguns mecanismos são ativos na exposição de umidade dos materiais compósitos: O mecanismo de capilaridade envolve o fluxo das moléculas de água dentro da interface fibra/matriz. Isto é particularmente importante quando a adesão interfacial é fraca e quando o desligamento da fibra e matriz tem início. Por outro lado, o transporte por microfissuras inclui o fluxo e a estocagem de água nas fissuras, poros ou pequenos canais na estrutura do compósito. Essas imperfeições podem ser originadas durante o processamento do material ou devido a efeitos ambientais ou solicitações de tensão durante a aplicação (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004).

Embora o compósito contendo material lignocelulósico seja usado em muitas áreas, podendo absorver água, acredita-se que mudanças significativas ocorrem na microestrutura do compósito quando o agente reforçante é encapsulado dentro de uma matriz polimérica hidrofóbica (YANG et al., 2006). Pretende-se neste trabalho, estudar a influência da absorção de água pelos compósitos sobre as propriedades mecânicas e microestruturais.

2.13. Estudo de Reciclagem dos Compósitos

Materiais plásticos são muito utilizados para inúmeras aplicações. Assim, a geração de resíduos vem aumentando, ocasionando problemas ambientais. Com o intuito de diminuir a quantidade de resíduos, há a preocupação com a reciclagem de materiais e substituição dos compósitos tradicionais por outros que sejam menos danosos ao meio ambiente. Tal preocupação pode ser observada nas novas políticas ambientais, notadamente mais rígidas. Com isso, pesquisas na área de novos materiais têm sido intensificadas e a competição na indústria por materiais economicamente viáveis, com preservação do meio ambiente, leva ao uso de fibras naturais como reforço de plásticos (ABU-SHARKH; HAMID, 2004; ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004). A maior parte dos materiais poliméricos utilizados é termoplástica, classificação que engloba aqueles materiais plásticos que, sob efeito de temperatura e pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nessas condições. Quando a solicitação é retirada, se solidificam adquirindo a forma da cavidade do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo, o que os torna recicláveis (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Rowell et al. (1997) estudou a reciclabilidade de compósitos de polipropileno reforçados com juta e observou que durante nove reprocessamentos as propriedades de tração e flexão não foram muito afetadas. Pretende-se neste trabalho avaliar e estudar a extensão de

degradação do material compósito perante um novo processo de moagem e injeção, avaliando as propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas, térmicas e morfológicas desses materiais.

Conforme demonstrado por estudos mercadológicos nos Estados Unidos e Europa, tem havido um crescimento vertiginoso no uso de fibras naturais como reforço de materiais poliméricos nos últimos anos, o que tende a tornar cada vez mais necessário o estudo da reciclagem desses materiais (CORREA et al., 2003).

3. Objetivos

3.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem por objetivo propor um uso mais racional e nobre às fibras provenientes da biomassa da cana-de-açúcar, especialmente o bagaço e a palha. Serão obtidos através de dois métodos de mistura (misturador termocinético ou extrusão) compósitos reforçados com fibras de bagaço e palha de cana, tratados ou não. Métodos de caracterização avançados serão aplicados a esses materiais, avaliando o efeito da interação entre fibra e matriz por meio de ensaios mecânicos, análises térmicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas. Deste modo pretende-se definir limites de aplicação e processamento desses materiais. Outros importantes objetivos deste trabalho são mostrar os resultados sobre a reciclabilidade mecânica de alguns compósitos, como também testar a absorção de água.

3.2. Etapas Necessárias para o Cumprimento dos Objetivos

- Preparação das fibras: tratamento por benzilação ou benzoilação, tratamento com água quente e polpação NaOH/AQ;
- Caracterização das fibras *in natura* e modificadas: caracterização química, espectroscópica, morfológica (MO, MOLP e MEV) e térmica (TGA, DTA e DSC);
- Preparação dos compósitos: misturador termocinético, extrusora mono ou dupla rosca;
- Caracterização dos compósitos: Ensaios mecânicos (tração, flexão e cisalhamento), densidade, massa específica, análises térmicas (TGA, DTA e DSC), interface (DMA, FTIR) e morfologia (MO, MOLP com acessório térmico e MEV).
- Efeito da absorção de água e reciclagem sobre o desempenho mecânico e outras propriedades dos compósitos.

4. Parte Experimental

A metodologia desenvolvida para o cumprimento dos objetivos deste trabalho foi otimizada e realizada para obter as informações necessárias a fim de se definir as propriedades dos compósitos e com isso delinear possíveis aplicações destes. O fluxograma na Figura 4.1 descreve um esquema geral simplificado das análises e dos processos envolvidos, para melhor entendimento de todas as etapas a serem discutidas posteriormente. Logo a seguir, será descrito detalhadamente cada procedimento experimental empregado.

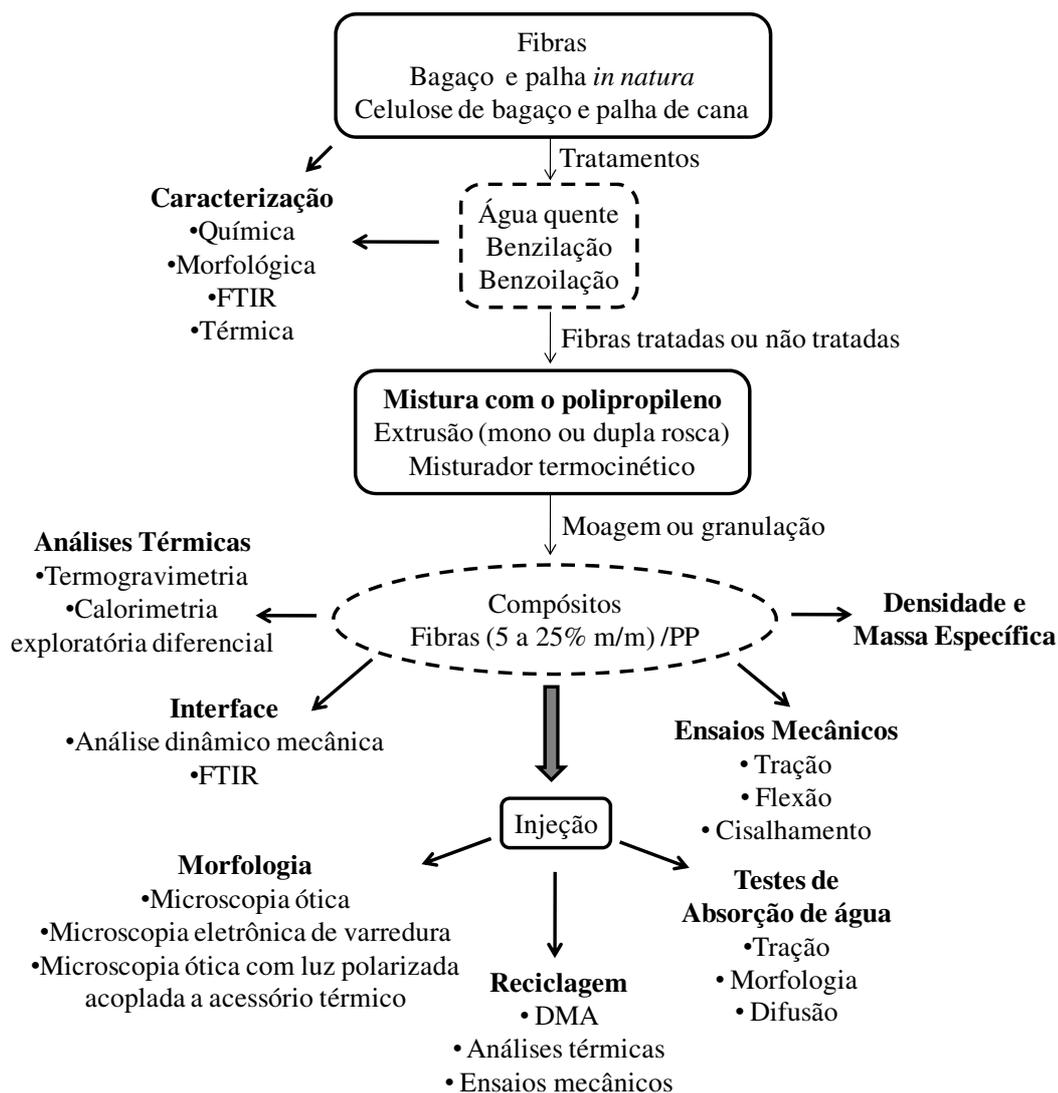


Figura 4.1. Diagrama esquemático da metodologia empregada neste trabalho, destacando todas as análises realizadas.

4.1. Materiais

4.1.1. Fibras *in natura*

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado no trabalho foi gentilmente fornecido pela Edras Ecosystemas (classificadas em tipo B3 e medula), e a palha de cana-de-açúcar, pela Usina

Ester, localizada em Cosmópolis - SP. Parte desses materiais foi moída a 20 mesh para a caracterização química, cujos resultados estão descritos na Tabela 4.1.

4.1.2. Fibras Celulósicas de Bagaço e Palha de Cana

Ao material lignocelulósico (Bagaço tipo B3 e palha de cana) foi adicionada solução de NaOH 20,64% m/v (16% de Na₂O ativo) obedecendo à relação licor:bagaço de 6:1 e licor: palha de 7,5:1 (v/m), e 0,15% (m/v) de AQ em relação ao volume total do licor. Essas condições estão dentro das faixas relatadas na literatura (LUZ, 2004; LUZ; GONÇALVES; DELARCO JUNIOR, 2006). A polpação foi feita em um reator de aço inoxidável MILLIPORE CORPORATION com capacidade de 10 L a 170°C por 2 h. O tempo de aquecimento até a temperatura de 170°C previamente determinado foi de 1,5 h, resultando em um tempo total de processo de 3,5 h. As polpas obtidas foram exaustivamente lavadas até cerca de pH 7 (medido com papel indicador universal) e secas ao ar. Após lavagem, as fibras celulósicas foram desagregadas em um desagregador a 1500 rpm (15 g de fibra e 2 L de água por 5 min à temperatura ambiente). As fibras desagregadas foram então classificadas em um classificador até passar por peneiras de 0,15 mm. As fibras de celulose de bagaço classificadas foram caracterizadas quimicamente e parte da celulose de bagaço não classificada foi também testada como reforço do polipropileno.

Tabela 4.1. Composição química (% m/m) do bagaço e da palha de cana-de-açúcar e das fibras celulósicas obtidas a partir desses materiais lignocelulósicos.

Componentes	Bagaço <i>in natura</i> (B3)	Bagaço <i>in natura</i> (medula)	Polpa de bagaço	Palha <i>in natura</i>	Polpa da palha
Celulose	43,4	42,5	83,1	33,3	80,9
Polioses	27,9	27,0	4,9	27,4	4,8
Lignina insolúvel	18,2	18,0	2,7	21,3	3,3
Lignina solúvel	8,6	8,2	5,7	4,8	5,4
Cinzas	1,2	3,1	1,1	2,6	0,9
Outros*	0,7	1,2	2,5	10,6	4,7

* Presença de extrativos e de outros componentes não detectados pelas análises realizadas.

4.1.3. Fibras de Bagaço e Palha Tratadas com Água Quente

Cerca de 200 g de bagaço ou 150 g de palha foram colocados em um reator de aço inoxidável da MILLIPORE juntamente com 2 L de água destilada. A mistura foi aquecida até 110°C e a partir dessa temperatura a reação se processou por mais 1 h. Após resfriamento do reator, o bagaço ou a palha foram retirados da água e lavados com água corrente e por último, água destilada. As fibras foram então secas ao ar, seguidas de estufa a 80°C por 3 h.

4.1.4. Fibras Celulósicas ou *in natura* Tratadas Quimicamente por Benzilação ou Benzoilação

Para a obtenção de fibras modificadas em grande quantidade para inserir como reforço em compósitos, um sistema em batelada foi montado ampliando-se a escala do método descrito por Luz (2004). Os produtos obtidos após a modificação química podem ter um aumento de massa devido à incorporação de grupos com maior massa molar em sua estrutura, sendo assim, a porcentagem de ganho em massa (PGM) pôde ser calculada pela equação 7:

$$\text{PGM (\%)} = \frac{\text{massa do produto da modificação química}}{\text{massa original}} \times 100 \quad (7)$$

Os produtos da modificação química foram ainda caracterizados por análises térmicas, FTIR e MEV, a fim de se avaliar a eficiência do processo de benzilação e benzoilação das fibras.

4.1.4.1. Benzilação

O sistema para a benzilação consistiu em um reator de vidro de 1 L com um condensador de bolas acoplado. O reator munido com agitação mecânica foi mantido em banho de silicone e a temperatura controlada e medida com um termopar. Vinte gramas de massa seca do material lignocelulósico foram colocados dentro do reator, juntamente com 350 mL de solução de NaOH a 40% (m/v). A temperatura do banho foi elevada a 110°C. A partir desta temperatura foram adicionados 150 mL de cloreto de benzila P.A. e o tempo de reação foi de 3 h. Após o término da reação, 100 mL de etanol foram adicionados à mistura. O material foi exaustivamente lavado com água e etanol e secado à temperatura ambiente durante 24 h e depois em estufa a 100°C até massa constante.

4.1.4.2. Benzoilação

Cerca de 20 g do material lignocelulósico foram pesados diretamente em béquer de 250 mL. O material foi previamente intumescido com 200 mL da solução de NaOH a 18% (m/v) por 2 h e em seguida, após transferência da mistura para um reator de vidro de 1 L (banho termostatizado e agitação mecânica), foram adicionados 200 mL de solução de NaOH a 10% (m/v). Foram adicionados ainda à mistura, 100 mL de cloreto de benzoíla e a reação se processou à temperatura de 55°C durante 2 h. A fibra modificada foi rigorosamente lavada com água e etanol para a remoção completa dos resíduos.

4.1.5. Matriz

O polipropileno utilizado como matriz neste trabalho foi gentilmente fornecido pela Braskem. O polipropileno em “pellets” utilizado foi o homopolímero H 503, indicado para peças de paredes grossas com as seguintes propriedades físicas (dados fornecidos pela empresa): massa específica $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$; módulo de flexão 1,16 GPa; resistência à tração 33 MPa; alongação até ruptura 11%; índice de fluidez 3,5 g/10 min.

4.2. Caracterização Química das Fibras *in natura* e Celulósicas de Bagaço e Palha de Cana

A metodologia de caracterização química realizada é um método muito utilizado e consolidado em nosso laboratório (ROCHA et al., 1997; ROCHA, 2000). Essa caracterização foi feita para as fibras *in natura* e também para as polpas obtidas. Os materiais lignocelulósicos moídos ou desfibrados (polpa) foram submetidos à hidrólise ácida em banho termostaticado a 45°C . Dois gramas de fibras foram colocados em béquer de 150 mL juntamente com 10 mL de H_2SO_4 a 72% (m/v). A mistura foi agitada com um bastão de vidro por 7 min. Foram adicionados à mistura, após reação, 275 mL de água destilada e então transferida quantitativamente para um Erlenmeyer de 500 mL com mais 225 mL de água destilada. A mistura foi colocada em autoclave a 1,05 atm por 30 min. O hidrolisado foi filtrado e o material insolúvel quantificado. O filtrado foi diluído com água destilada a uma razão de 1:20. Uma fração foi neutralizada com NaOH e analisada em um Espectrômetro Cintra 20 a 280 nm para determinar a concentração de lignina solúvel. Os açúcares foram quantificados por CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) em um equipamento Shimadzu CR 7A utilizando uma coluna de troca catiônica Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm, BIO-RAD) a 45°C usando como eluente uma solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$. As concentrações de celobiose, glicose, xilose, arabinose e grupos acetil foram medidas e comparadas com uma curva de calibração utilizando soluções padrão.

4.3. Determinação de Umidade

Para determinação da umidade das fibras foi utilizada uma balança termogravimétrica aquecida com infravermelho, modelo MB200 da OHAUS. A medida foi feita com 1,00 g de amostra, durante 20 min a 105°C . A determinação do teor de umidade foi necessária para as fibras *in natura*, as polpas obtidas e os produtos das modificações químicas por benzilação e benzoilação.

4.4. Obtenção dos Compósitos

4.4.1. Processamento em Homogeneizador de Plásticos de Laboratório (Misturador Termocinético)

Para a obtenção dos compósitos, as fibras foram secas em estufa a 80°C por 3 h. O polipropileno também foi seco à mesma temperatura, no entanto, somente por 1 h. Os materiais foram pesados obedecendo a proporções de 5 a 25% (m/m) de fibras. Foram preparados cerca de 500 g de cada material compósito (diversas composições e várias fibras) em bateladas de 50 g (capacidade da cápsula bi-partida do misturador termocinético) no misturador termocinético (modelo MH-50H) a 5250 rpm. O tempo de mistura de cada material compósito (fibra e matriz) foi cronometrado. Após mistura, o material fundido passou entre rolos de aço inox (calandras), seguido de resfriamento com imersão em água. Depois de secos, os compósitos foram moídos em moinho granulador (RONE) até passar por peneira de 13 mm.

4.4.2. Processamento em Extrusora Mono Rosca

As fibras de bagaço, medula de bagaço, celulose de bagaço e palha foram secos em estufa por 3 h a 80°C. Antes de o material passar pela extrusora, foi feita uma prévia mistura das fibras com o polipropileno (seco por 1 h em estufa). O processamento dos compósitos em extrusora (Imacom) e o detalhamento do equipamento estão descritos na Figura 4.2.

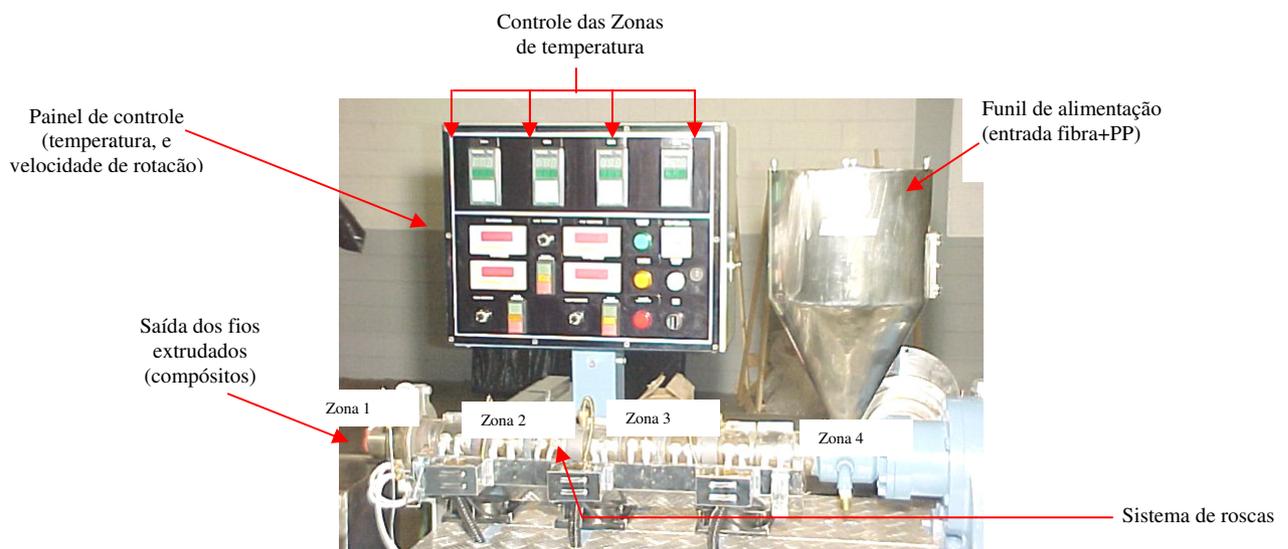


Figura 4.2. Detalhamento da extrusora para processamento dos compósitos fibras/PP (parte da Extrusora Imacom MR 25:30 IF).

A pré-mistura foi adicionada lentamente ao funil da extrusora, por meio do sistema de alimentação forçada, fazendo com que o material passasse inteiramente pelo conjunto de roscas por 4 zonas de temperatura (195, 190, 190 e 190°C) com uma rotação de 35 rpm.

Foram obtidos 500 g de cada compósito extrudado. Como a mistura foi feita em extrusora mono rosca, a olho nu, o compósito inicialmente pode não ser homogêneo. A fim de garantir a homogeneidade foi feito um controle da massa adicionada de fibras e polímero, cuidando-se para que o material passasse inteiramente pela extrusora. Os fios extrudados (macarrões) foram granulados e misturados de forma a se obter depois da injeção, compósitos homogêneos e com a composição de fibras de 5 a 25% (m/m).

Tabela 4.2. Descrição dos compósitos de polipropileno reforçados com diferentes fibras naturais.

Código da Amostra*	Fibra de Reforço	Processo de Mistura
BNE ad	Bagaço <i>in natura</i> + 0,5% m. aditivo Clariant	Extrusão
BNE	Bagaço <i>in natura</i>	Extrusão
BNT	Bagaço <i>in natura</i>	Misturador termocinético
Bbzi	Bagaço benzilado	Misturador termocinético
Bbzo	Bagaço benzoilado	Misturador termocinético
BPT	Bagaço pré-tratado com água quente	Misturador termocinético
CBE	Celulose de bagaço	Extrusão
CBE(dr)	Celulose de bagaço	Extrusão (Dupla Rosca)
CBncT	Celulose de bagaço não classificada	Misturador termocinético
CBT	Celulose de bagaço	Misturador termocinético
CBbzi	Celulose de bagaço benzilada	Misturador termocinético
CBbzo	Celulose de bagaço benzoilada	Misturador termocinético
CP	Celulose de palha	Misturador termocinético
MB	Medula de bagaço	Extrusão
PNE	Palha <i>in natura</i>	Extrusão
PNT	Palha <i>in natura</i>	Misturador termocinético
PPT	Palha pré-tratada com água quente	Misturador termocinético

* O código da amostra é constituído pelo tipo de fibra, tratamento da fibra e processo de mistura. Todos os compósitos obtidos foram feitos com polipropileno, desta forma, não houve a necessidade de incluí-lo no código. Quando o compósito for descrito no corpo do texto ele terá o código acompanhado da porcentagem em massa (m/m) de reforço.

4.4.3. Processamento em Extrusora Dupla Rosca

As fibras de celulose de bagaço foram previamente secas em estufa a 80°C por 3 h e o polipropileno por 1 h. Fibras e matriz foram pré-misturadas antes de adicioná-las lentamente

ao funil de entrada da extrusora dupla rosca co-rotante da Haake (disponível no Instituto Superior Técnico de Lisboa). Misturas de polipropileno com 15 e 25% (m/m) de fibras passaram inteiramente pelo conjunto de roscas por 4 zonas de temperatura (195, 190, 190 e 190°C) a 60 rpm. Os fios extrudados foram granulados.

Os grânulos (extrusora) e materiais moídos (misturador termocinético) provenientes dos processamentos descritos acima, após secagem em estufa a 80°C por 3 h, foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânicos, utilizando a Injetora Jasot 300/130 com a programação descrita no Apêndice A (Nota: dependendo da fluidez do material devido à variação de quantidade de fibras, a % de pressão (máxima 1581 bar) e vazão (máxima 90 cm³/s), na injeção 1 (1ª injeção) e 7 (recalque) podem ter sido um pouco modificadas a fim de se obter corpos de prova homogêneos, com superfície plana e livre de bolhas). Os compósitos obtidos através dos diferentes métodos de mistura estão relacionados na Tabela 4.2.

4.5. Ensaios Mecânicos dos Compósitos e do Polipropileno Puro

4.5.1. Ensaios de Tração

Os materiais foram analisados em equipamento Instron modelo 4301, equipado com garras pneumáticas, sob velocidade de 2 mm.min⁻¹. Foi analisado para cada compósito o mínimo de 5 corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 (2003), com 13 mm de largura, 160 mm de comprimento e 2,7 mm de espessura. As propriedades mecânicas de resistência à tração, alongação até máxima tensão e módulo de elasticidade em tração foram determinadas.

4.5.2. Ensaios de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados sob a velocidade de 2,8 mm.min⁻¹. Foram analisados no mínimo 5 corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 790 (2003), com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6,0 mm de espessura. O método de análise de flexão adotado é o de 4 pontos com carregamento a ¼ do ponto. As propriedades mecânicas de resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão foram determinadas.

4.5.3. Ensaios de Cisalhamento

Foi utilizada para esse ensaio a norma ASTM D 2344 (2000), com o método denominado "short-beam". O equipamento utilizado foi a Instron 4301 com velocidade de

1,3 mm.min⁻¹. As dimensões do corpo de prova foram espessura de 3,2 mm, comprimento de 19,2 mm e largura de 6,5 mm. A resistência ao cisalhamento interlaminar e os modos de falhas dos compósitos de acordo com a Figura 2.9 foram determinados.

4.6. Determinação de Densidade Relativa e Massa Específica dos Materiais Compósitos

Amostras de compósitos de 10 x 10 mm (triplicata) foram cortadas e pesadas em balança de precisão ($\pm 0,1$ mg). Foi utilizado para as medidas, um picnômetro de 50 mL e o líquido de referência foi a acetona de densidade igual a 0,82 g.cm⁻³ (LIDE, 2005). As medidas foram feitas de acordo com os cálculos descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Dados necessários para os cálculos da densidade dos compósitos.

Grandeza	Representação
Massa do picnômetro vazio	m_{PV}
Massa (picnômetro + amostra)	m_{PA}
Massa da amostra	$m_{Am} = (m_{PA}) - (m_{PV})$
Volume do picnômetro	v_p
Massa (picnômetro + amostra + acetona)	m_{Total}
Massa de acetona	$m_{Ac} = (m_{Total}) - (m_{PA})$
Densidade da acetona	d_{Ac}
Volume de acetona	$v_{Ac} = (m_{Ac})/(d_{Ac})$
Volume de amostra	$v_{Am} = (v_p) - (v_{Ac})$
Densidade da amostra	$d_{Am} = (m_{Am})/(v_{Am})$

Os corpos de prova de cisalhamento (retângulos de 3,1 x 6,5 x 19,1 mm) foram utilizados para a determinação da massa específica. Cerca de 4 amostras de cada compósito foram pesadas com precisão de $\pm 0,1$ mg em balança analítica após secagem em estufa a 80°C por 3 h e resfriamento em dessecador. As medidas de espessura, largura e comprimento (e , l e c , respectivamente) de cada compósito foram determinadas usando um paquímetro com precisão de 0,05 mm. A massa específica foi determinada para cada replicada de cada compósito dividindo-se a massa m (g) pelo volume do corpo de prova (cm³), conforme equação 8. A média e o desvio padrão foram calculados para cada compósito.

$$\text{Massa específica} = \frac{m}{e.l.c} \quad (8)$$

4.7. Infravermelho com Transformada de Fourier Aplicada à Caracterização das Fibras Modificadas e das Fibras Presentes na Fratura dos Compósitos

As fibras modificadas quimicamente foram analisadas na região do infravermelho em espectrofotômetro Spectrum One da Perkin Elmer. As amostras foram secas previamente em

dessecador com P_2O_5 sob vácuo durante 3 a 4 dias. Uma mistura de KBr (250 mg) e cerca de 1,5 a 2,0 mg de amostra foi macerada em gral com pistilo de ágata. As pastilhas de 10 mm de diâmetro foram obtidas no pastilhador utilizando uma pressão de 10 kgf.cm^{-2} sob vácuo durante 5 min. Os espectros foram obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} com intervalos de 4 cm^{-1} e 16 scans.

Fibras da superfície de fratura dos compósitos ensaiados por tração foram retiradas com auxílio de uma pinça e lupa. As fibras de cada amostra foram analisadas na região do infravermelho em espectrofotômetro Spectrum One da Perkin Elmer com o suporte de ATR (reflexão total atenuada) sobre janela de diamante com força de compressão da amostra de 100 N. Essa técnica permitiu a análise da superfície da amostra e com ela foi possível avaliar a presença ou ausência de resíduos de polipropileno sobre as fibras puxadas para fora da matriz. Os espectros também foram obtidos na região de 600 a 4000 cm^{-1} com intervalos de 4 cm^{-1} e 20 scans.

4.8. Caracterização Térmica dos Compósitos

4.8.1. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TGA/DTA)

Amostras foram analisadas em um analisador termogravimétrico Perkin Elmer (modelo TGA 7), com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, no intervalo de 30 a 650°C , utilizando 10-20 mg de cada amostra e atmosfera de N_2 (20 mL.min^{-1}). Algumas amostras foram também analisadas em um analisador termogravimétrico-diferencial da Setaram (modelo Labsys). As amostras de 15-25 mg foram analisadas no intervalo de 30 a 650°C com taxa de aquecimento 5°C.min^{-1} sob atmosfera de He ou ar sintético (20 mL.min^{-1}). A partir das curvas TGA, DTG e DTA obtidas, a estabilidade térmica, degradação e eventos térmicos associados à decomposição das amostras foram determinados para as fibras, compósitos e matriz pura.

4.8.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras (5 mg) foram colocadas em cápsulas de alumínio e o ensaio foi realizado em atmosfera de N_2 . As amostras foram aquecidas de 30 a 200°C (patamar de 3 min) com uma taxa de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. As análises foram feitas utilizando um analisador térmico da Perkin Elmer, modelo Pyris 1. As amostras de compósitos, polipropileno puro e as fibras foram analisadas seguindo o programa térmico da Figura 4.3. Através das curvas DSC podem-se determinar os picos de temperaturas de evaporação, fusão, cristalização e entalpias do processo, conforme descrito na Figura 2.10.

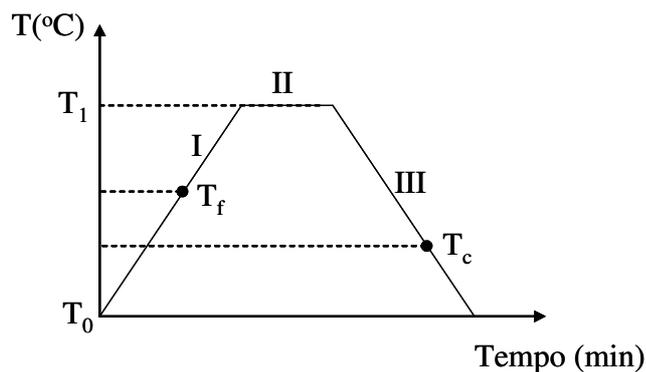


Figura 4.3. Programa térmico usado para as medidas no DSC. $T_0 = 30^{\circ}\text{C}$; $T_1 = 200^{\circ}\text{C}$; T_f = temperatura de fusão; T_c = temperatura de cristalização; Estágio I: Aquecimento 30 a 200°C com taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Estágio II: 200°C com isoterma de 3 min; Estágio III: Resfriamento de 200 a 30°C com taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.8.3. Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

Amostras retangulares de 60 x 10 x 3 mm foram usadas para as análises dinâmico-mecânicas. Módulos dinâmicos (E' e E'') e amortecimento mecânico ($\tan\delta$) foram determinados em modo de frequência variável (0,1, 1 e 10 Hz) com o analisador térmico da TA Instruments DMA Q800; ou fixo (1 Hz) com analisador também da TA Instruments (TA 2100) com módulo DMA - 9833. Amplitude de oscilação de 0,5 mm e constante de Poisson 0,44 foram usadas. As amostras foram presas entre garras (distância de 20 mm) a um dispositivo “dual cantilever”, e receberam torque de 70 N.cm. As amostras foram analisadas entre -50 e 150°C com uma taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.9. Estudo da Morfologia e Microestrutura das Fibras e dos Compósitos

A morfologia e a microestrutura dos compósitos e das fibras foram avaliadas por MO, MOLP e MEV. A Figura 4.4 mostra um esquema da retirada das amostras a partir do corpo de prova de tração. A partir da MO foi possível a avaliação da distribuição das fibras dentro da matriz, como também a forma dessas fibras. A partir do MEV a distribuição e a forma das fibras foram estudadas, bem como o comportamento da fratura nos compósitos, interface entre fibra e matriz. A análise por MOLP permitiu avaliar o efeito das fibras sobre a cristalinidade do polipropileno. Para essas análises foram retiradas pequenas porções de amostras (amostras finas) diretamente do corpo de prova de tração usando um estilete.

4.9.1. Microscopia Ótica (MO)

Uma região do corpo de prova não ensaiada (extremidade) foi cortada utilizando uma serra de fita dual (Mecânica Europa com lâmina de $\frac{1}{4}$ polegada). As amostras cortadas foram embutidas em resina de poliéster e catalisador (metil-etil-cetona) para a realização do

lixamento e polimento. O lixamento foi feito em uma Politriz de marca Knuth Rthor da Struers com rotação de 400 rpm utilizando lixas d'água de nº 120 (só para desbaste da resina), 320, 400, 600, 800 e 1000 (girando o embutimento 90° antes da mudança de lixa). Já o polimento foi feito em uma politriz modelo “DP” da Struers com rotação de 300 rpm com pano de polimento do tipo DP MOL, pasta de diamante com granulometria de 3 µm da Arotec e água destilada, seguida de polimento com suspensão de alumina. Após o polimento, os compósitos foram analisados em um microscópio ótico LEICA, modelo DMR XP.

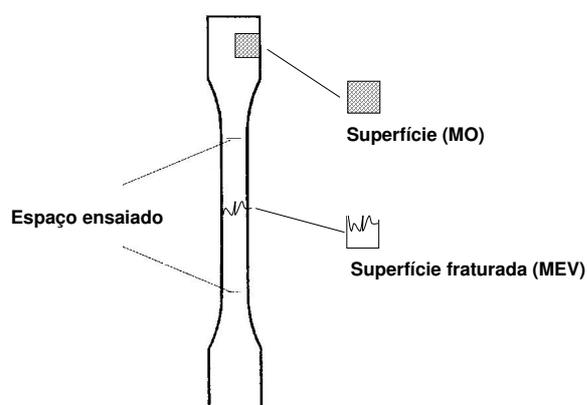


Figura 4.4. Diagrama esquemático das amostras retiradas do corpo de prova de tração para as análises microscópicas.

4.9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras analisadas, fibras e a superfície dos compósitos fraturados, foram presas em um suporte com auxílio de fita de carbono e submetidas ao recobrimento metálico com ouro, espessura de 8 nm sob atmosfera de argônio, utilizando equipamento de recobrimento metálico marca Bal-Tec MED 020. As amostras metalizadas foram submetidas à análise em diferentes microscópios, usados de acordo com a disponibilidade: 1450 V (Departamento de Materiais – EEL/USP – fibras modificadas), LEO 435 (Divisão de Materiais – CTA – fibras e compósitos) e S-2400 da Hitachi (Instituto Superior Técnico de Lisboa – compósitos), operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários.

4.9.3. Microscopia Ótica com Luz Polarizada (MOLP) Acoplado a Acessório Controlador de Temperatura

Uma pequena quantidade de amostra de compósitos (raspas dos corpos de prova de tração) foi colocada entre duas lamínulas de vidro sob o MOLP (Leica DMLS) munido de acessório controlador de temperatura da Linkam TM 594. As amostras foram submetidas ao programa térmico da Figura 4.5. Esse processo envolveu o aquecimento da amostra até fusão

ficando com a superfície plana entre as lamínulas. O resfriamento controlado até temperatura de cristalização (127 a 130°C) foi feito com taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando N_2 líquido.

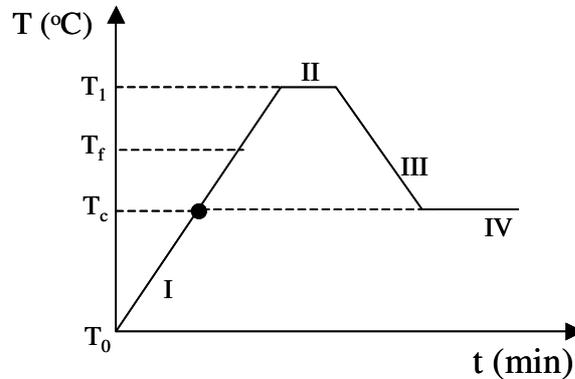


Figura 4.5. Programa térmico usado para a medida de transcristalinidade dos compósitos. $T_0 = 30^{\circ}\text{C}$, $T_1 = 200^{\circ}\text{C}$, $T_f =$ Temperatura de fusão, $T_c =$ temperatura de cristalização. Estágio I: Aquecimento da amostra a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30 a 200°C . Estágio II: Isoterma a temperatura de 200°C por 2 min. Estágio III: Resfriamento da amostra até T_c a uma taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Estágio IV: Isoterma de cristalização a uma temperatura de 127 a 130°C .

4.10. Testes de Absorção de Água

Os ensaios de absorção de água foram feitos seguindo a norma padrão ASTM D 570 (1998). Quatro amostras de compósitos de polipropileno reforçados com diferentes fibras foram imersas em água destilada a 50°C . As amostras foram removidas da água em determinados períodos e pesadas em balança de precisão ($\pm 0,1$ mg); e depois novamente imersas em água. A quantidade de água absorvida pelo corpo de prova foi calculada pela diferença de massa. Após 490 h de imersão em água, as amostras foram retiradas da água e submetidas a ensaios de tração.

4.11. Reciclagem Mecânica dos Compósitos

Os compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha foram obtidos a partir da mistura por fusão utilizando o misturador termocinético de alta intensidade. Foram preparados compósitos com 10 e 20% (m/m) de fibras. Esses materiais foram moídos e depois de secos submetidos à moldagem por injeção. O reprocessamento desses compósitos consistiu em nova moagem e injeção dos materiais inicialmente obtidos, isto é, reciclagem mecânica. Cerca de 0,5% (m/m) de aditivos anti-termoxidativo da Gotalube[®] e da Clariant[®] foram também adicionados a alguns compósitos reciclados para avaliar o seu efeito sobre as propriedades. As propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos reciclados foram determinadas.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização Morfológica e Microestrutural das Fibras *in natura* e Celulósicas de Bagaço e Palha de Cana

A estrutura morfológica da madeira já foi bem estudada e atualmente os dados estão consolidados na literatura (THOMAS, 1991; HARADA; CÔTÉ JUNIOR, 1985). Esses ricos trabalhos existentes analisaram estruturas das células radiais e longitudinais da madeira através de cortes finos submetidos a técnicas avançadas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Deste modo, foram identificados diferentes tipos de células comumente presentes em várias espécies de madeira, como as células fusiformes, raios, elementos de vaso, traqueídeos, células epiteliais, células de parênquima e fibras. Já para outros tipos de plantas, esse estudo ainda é inicial. Então, a fim de contribuir para o enriquecimento da literatura, e para entender e correlacionar os resultados obtidos para os compósitos foi feito um trabalho de caracterização das fibras *in natura* e celulósicas do bagaço e de palha de cana, procurando assim mostrar algumas estruturas celulares típicas dessas fibras.

Antes da caracterização morfológica, resultados a partir da polpação do bagaço e palha de cana serão mostrados. Para a obtenção dos compósitos reforçados com fibras ricas em celulose, foi aplicado o processo de polpação NaOH/AQ para as fibras de bagaço e palha de cana. A fim de se obter grande quantidade dessas fibras, foram necessárias várias bateladas de reações resultando em polpas com alto teor de celulose e baixo teor de lignina (Tabela 4.1). Pretendeu-se com esse tratamento obter fibras de alto módulo e que assim contribuísse para melhores propriedades mecânicas dos compósitos. Um trabalho recente na literatura descreveu a aplicação de celulose altamente pura e cristalina reforçando o polipropileno mostrando ganhos significativos nas propriedades mecânicas do compósito final (QIU; ENDO; HIROTSU, 2006). Neste trabalho, no entanto a celulose utilizada não é altamente pura, pois é resultado somente de uma polpação NaOH/AQ, sem branqueamento ou sucessivos processos de hidrólise com ácidos, como foi realizado por Sun, J.X. et al. (2004).

O rendimento das polpações foi de 39% para o bagaço e de 30% para a palha, mostrando que houve uma degradação intensa de todos os componentes devido à alta concentração de álcali e alta temperatura. Ao contrário do que foi observado por Sun, J.X. et al., (2004) que usou baixa concentração de álcali (cerca de 5 mol.L⁻¹) e sucessivos processos de extração por solvente (etanol e tolueno), hidrólise ácida (HNO₃) e branqueamento (H₂O₂), resultando em rendimentos de 44,7 a 45,2%, dependendo das condições de concentração dos

reagentes. A Figura 5.1 mostra as fotos das fibras *in natura* (A e C) e celulósicas de bagaço (Figura 5.1B) e palha (Figura 5.1D) obtidas.



Figura 5.1. A e C) fibras *in natura* de bagaço e palha de cana, respectivamente; B e D) fibras celulósicas resultantes após polpação NaOH/AQ.

As Figuras 5.1B e 5.1D mostram que as polpas apresentaram coloração distinta. A polpa de bagaço é mais clara (marrom claro) e a polpa de palha apresentou coloração acinzentada. A palha *in natura* provavelmente é rica em extrativos que podem resultar na coloração mais escura da polpa.

A composição química dos materiais lignocelulósicos *in natura* usados neste trabalho está mostrada na Tabela 4.1. Na Tabela 4.1 também são mostrados os resultados da caracterização química das polpas. Observa-se que o componente mais abundante das fibras celulósicas, obtidas a partir do bagaço e da palha de cana através do processo de polpação NaOH/AQ, é a celulose com cerca de 83% (m/m) para a polpa de bagaço e 80% (m/m) para a polpa de palha. O processo de polpação NaOH/AQ degradou preferencialmente a lignina e as polioses, preservando a celulose. É importante notar que a quantidade de lignina solúvel em ácido sulfúrico é maior que a lignina insolúvel, demonstrando que o processo de polpação é drástico degradando a macroestrutura da lignina, resultando em compostos de baixa massa

molar. A quantidade de cinzas também diminuiu principalmente para a polpa de palha, resultado este de uma possível solubilização durante o processo de hidrólise.

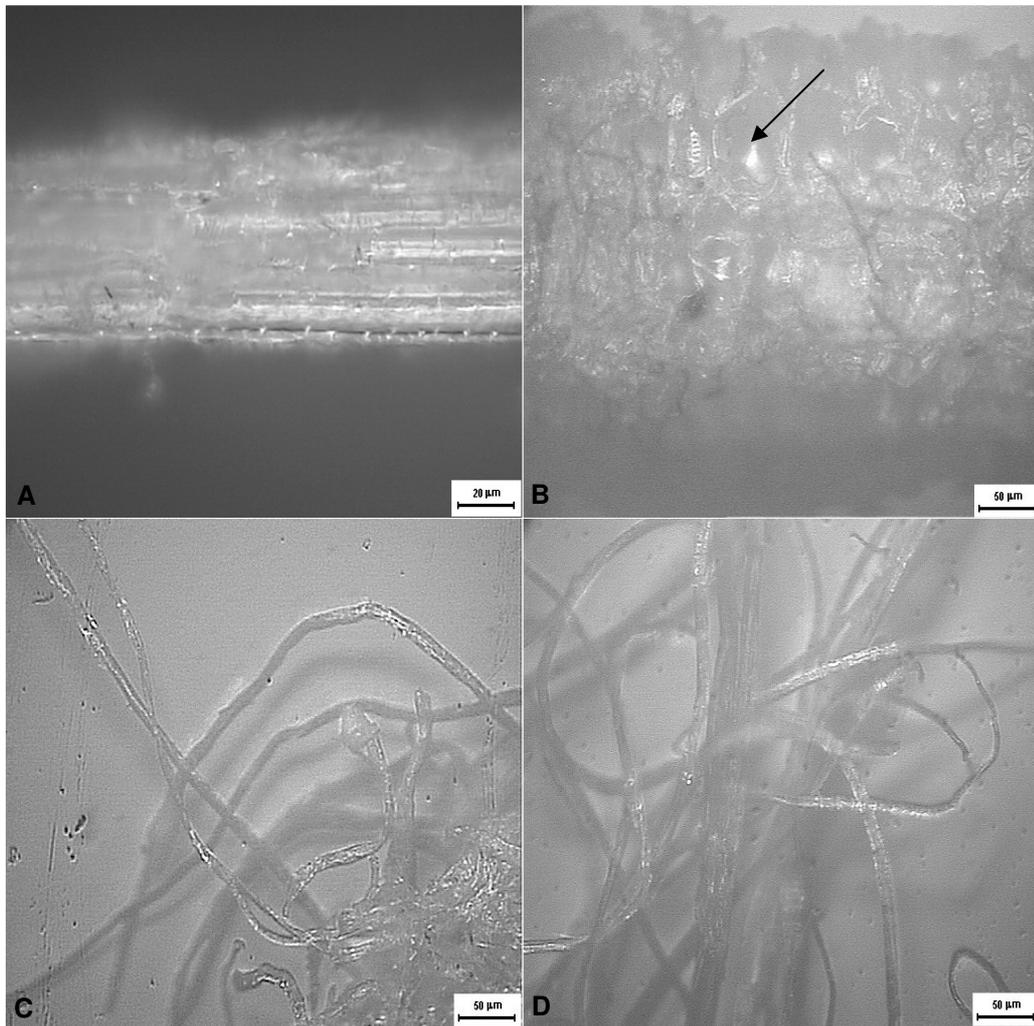


Figura 5.2. MO das fibras de bagaço e palha de cana *in natura* (A e B) e as respectivas fibras celulósicas (C e D).

As fibras de bagaço e palha de cana *in natura* e da celulose provenientes desses dois materiais foram analisadas por MO, MOLP e MEV para se ter uma idéia das dimensões, aspecto da superfície e estrutura morfológica das fibras. As Figuras 5.2A e 5.2B mostram micrografias de uma única fibra de bagaço e palha de cana, respectivamente. Pode-se observar que a fibra de bagaço possui um diâmetro superior a 60 μm e visualiza-se a presença de “pits” (orifícios). A presença dos “pits” ficou mais evidente quando as fibras foram analisadas sob o MEV, como pode ser observado na Figura 5.4.

A fibra de palha aparentemente possui diâmetro bem maior que no bagaço, no entanto pela microscopia ótica não se tem certeza que seja uma única fibra ou um agregado de fibras

(Figura 5.2B). Pode-se observar que há a presença de células individuais na fibra de palha (conforme indicado pela seta).

As micrografias das fibras celulósicas de bagaço e palha de cana nas Figuras 5.2C e 5.2D mostram que as fibras são cilíndricas e achatadas e em geral apresentam comprimento maior que 500 μm e diâmetros menores que 25 μm . As fibras celulósicas obtidas através da polpação do bagaço ou da palha são semelhantes e sob a luz polarizada do microscópio ótico (Figuras 5.3C e 5.3D) desviam luz confirmando a presença de regiões cristalinas.

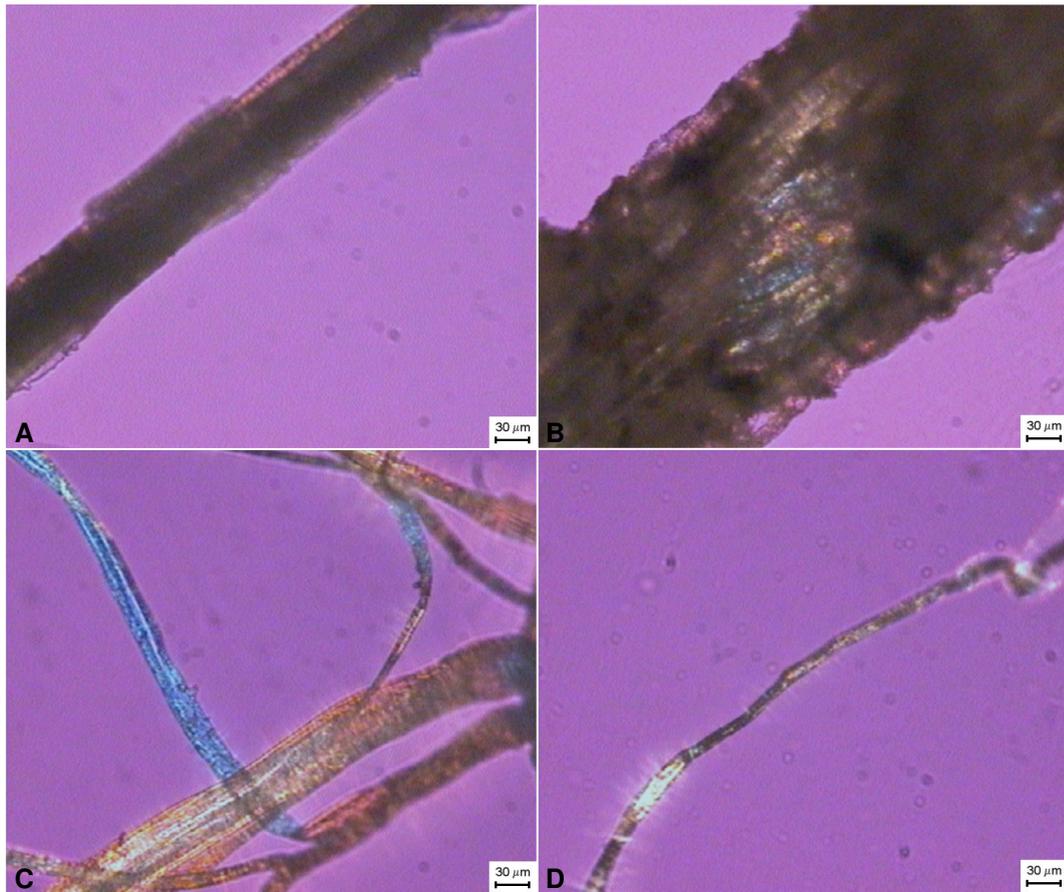


Figura 5.3. MOLP das fibras de bagaço e palha de cana *in natura* (A e B) e das respectivas polpas celulósicas (C e D).

As Figuras 5.3A e 5.3B, mostram também que o diâmetro das fibras é diferenciado. As fibras de palha têm cerca de 180 μm , enquanto que as de bagaço, cerca de 70 μm . Os diferentes tamanhos e diâmetros das fibras *in natura* podem resultar em compósitos com diferentes propriedades mecânicas.

As análises sob o microscópio eletrônico de varredura permitiram avaliar, além das dimensões, também alguns aspectos morfológicos das fibras. A Figura 5.4A mostra uma visão geral das fibras e principalmente, que o tecido da parede celular está danificado em alguns pontos, devido possivelmente ao processo de moagem da cana-de-açúcar. No detalhe de uma

região intacta (Figura 5.4B) pode ser observado o limite entre duas células do bagaço e também a presença de “pits” dispostos longitudinalmente ao longo de toda a parede celular.

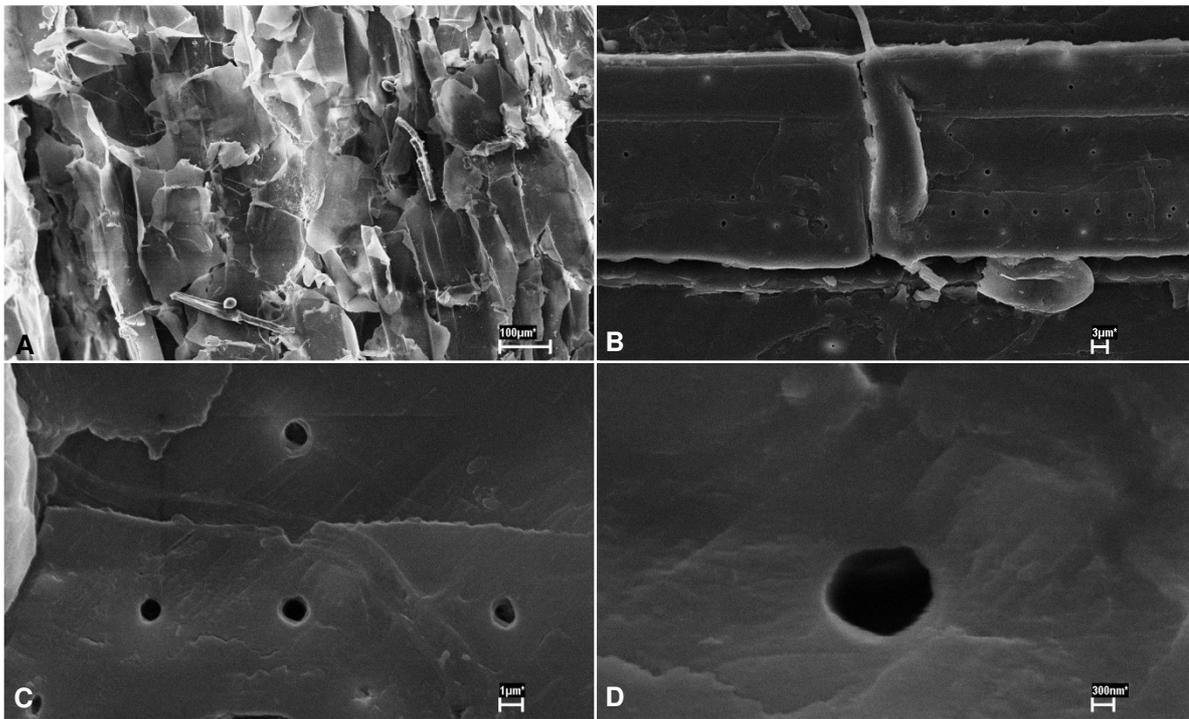


Figura 5.4. MEV da fibra *in natura* de bagaço de cana, mostrando em A) vista geral da morfologia mostrando a destruição das células (100 x); B) limite entre as células vegetais (1000 x); C) presença de “pits” ao longo da parede celular (4450 x); D) ampliação do “pit”, mostrando a sua borda (14000 x).

Uma maior ampliação na região dos “pits” (Figura 5.4C) permitiu avaliar que eles são circulares, com cerca de 1 μm de diâmetro (Figura 5.4D). Os “pits” podem estar presentes nas células de parênquima e traqueídeos e apresentam uma função fundamental para o crescimento e manutenção da planta que é transportar água e nutrientes ao longo das várias células até as raízes e folhas (THOMAS, 1991).

A presença de “pits” não foi observada sobre a superfície da fibra de palha analisada, isso pode ser devido à função de proteção da superfície da palha, que não deve apresentar orifícios para que não haja a absorção excessiva de água e proliferação de microrganismos. A Figura 5.5 mostra as micrografias da superfície da palha, parte interna e externa. Foi chamada parte externa, o lado liso da fibra de palha, que fica em contato com o ambiente, e o mais rugoso, parte interna.

Numa vista geral da superfície da parte externa (Figuras 5.5A e 5.5B) pode-se observar a presença de elevações cilíndricas alinhadas ao longo da parede celular externa, pode-se dizer que esses são invólucros da parte interna que contém as células, isto é, uma forma de proteção. Micrografias da parte interna mostraram características semelhantes às

células do bagaço (Figura 5.5C). A Figura 5.5D, mostrou aglomerados de células achatadas de celulose.

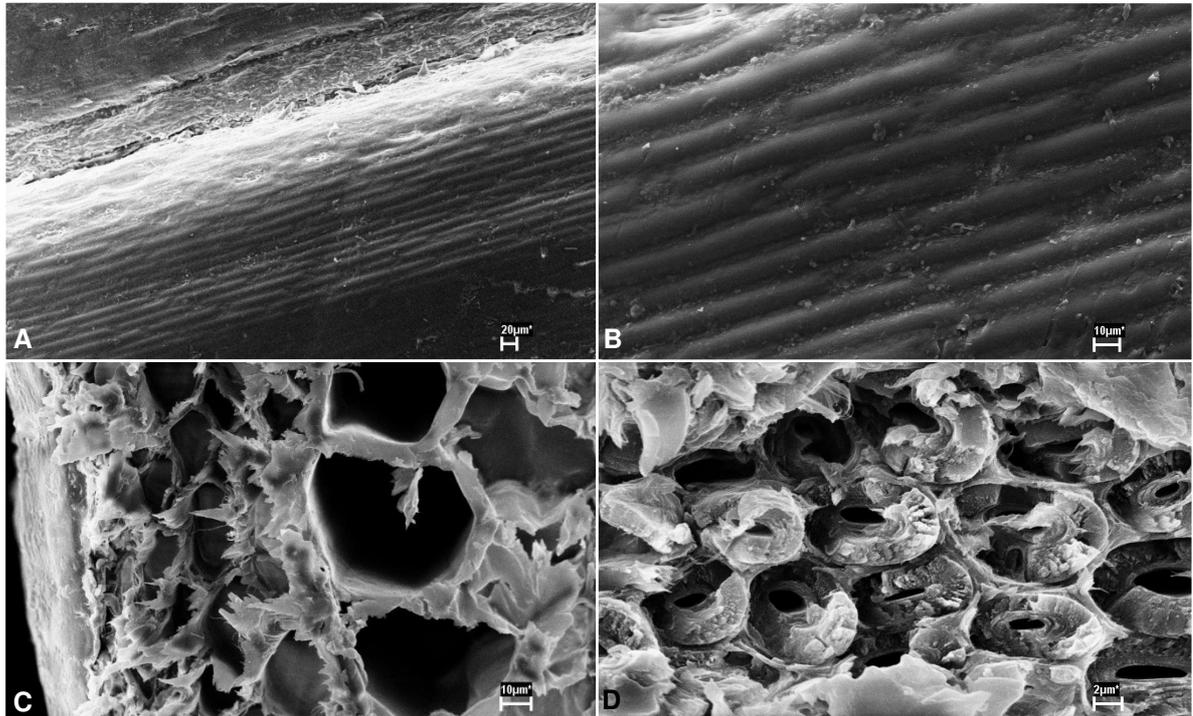


Figura 5.5. MEV da fibra de palha *in natura*: A) parte externa da palha mostrando uma visão de canais (150 x); B) Detalhe da parede celular (invólucro) e proteção das células internas (500 x); C) Parte interna, mostrando os anéis danificados de extremidade de células de parênquima ou traqueídeos (600 x); D) parte interna mostrando as células vegetais (2750 x).

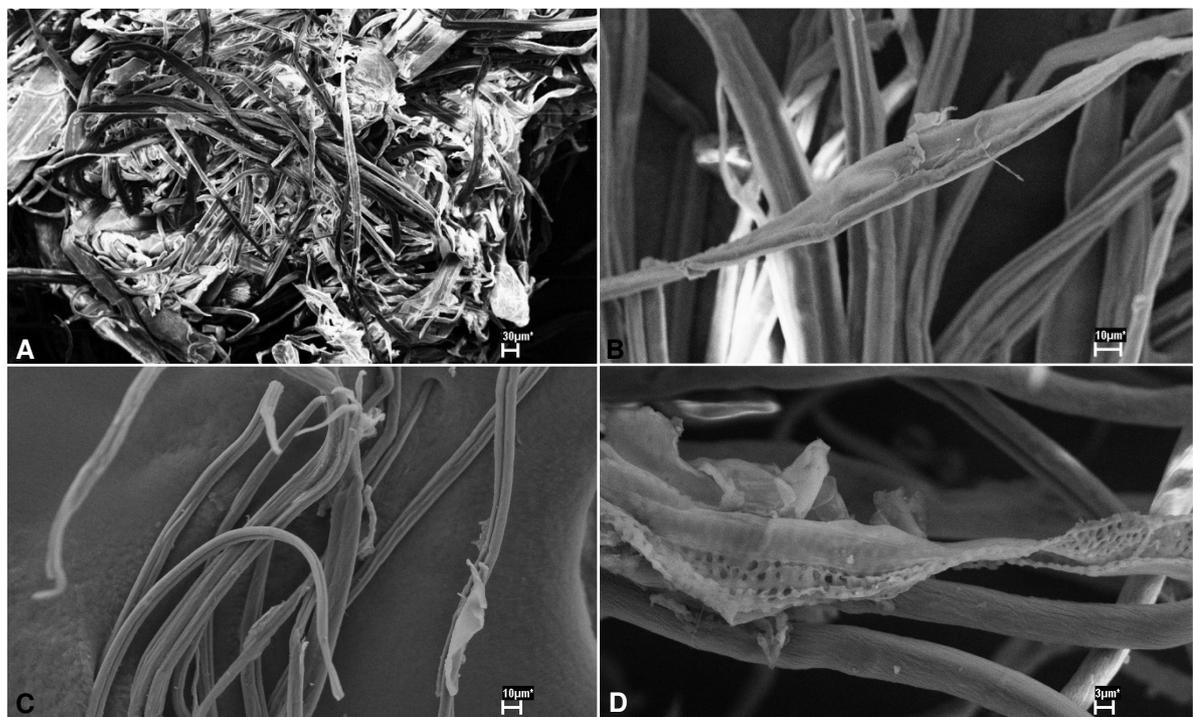


Figura 5.6. MEV das fibras celulósicas: A) celulose de bagaço, mostrando visão geral do aglomerado de fibras (100 x); B) morfologia da fibra de bagaço (500 x); C) celulose de palha, mostrando a morfologia das fibras (350 x); D) estrutura celular típica de fibras da cana, o traqueídeo (1200 x).

Como observado por MO e MOLP, as fibras celulósicas são cilíndricas e achatadas também sob o MEV. A Figura 5.6 mostra as micrografias das fibras celulósicas de bagaço e palha. Uma estrutura celular muito interessante foi encontrada na celulose de palha, um traqueídeo.

Com essas três técnicas puderam-se determinar então as dimensões das células, cristalinidade das fibras, devido ao desvio de luz polarizada, e morfologia da parede celular das fibras, como a presença de “pits”, células de celulose, invólucro da parede celular da palha, entre outros. Essas observações além de serem importantes para esse trabalho, pois as propriedades dos compósitos estão relacionadas diretamente às fibras, também forneceram importantes dados para a literatura, principalmente sobre a palha, para a qual os dados ainda são escassos.

5.2. Caracterização por FTIR e da Morfologia das Fibras Modificadas Quimicamente

Em trabalhos anteriores (PEREIRA et al.,1997; LUZ, 2004) foram estudadas as reações de benzilação e benzoilação e os resultados de ganho em massa em função do tempo de reação, como também a confirmação e os efeitos da modificação química foram determinados. Nesses trabalhos foi constatado que a modificação química ocorreu em ambos os casos e que a benzilação apresentou ganho de massa em função do tempo; já para a benzoilação o ganho de massa foi constante (a partir de 1 h de reação) em todos os tempos de reação. Sendo assim, como mencionado na metodologia, o mesmo método foi aplicado para este trabalho, mas com tempo de 3 h para a reação de benzilação (tempo ótimo) e 2 h para a benzoilação.

A título de controle de qualidade, as fibras modificadas obtidas neste trabalho foram analisadas por FTIR e por determinação da porcentagem de ganho em massa (PGM). Deste modo, pôde-se evidenciar a eficiência e a extensão da modificação química para as fibras benziladas e benzoiladas. A celulose de bagaço benzilada apresentou um ganho de massa de 31,8%, enquanto que o bagaço, 26,5%. O maior ganho de massa para a celulose em relação ao bagaço foi atribuído à concorrência da reação de benzilação entre os outros componentes do bagaço, polioses e lignina, fazendo com que a reação fosse menos eficiente. O mesmo fato pôde ser observado para a fibra de celulose de bagaço benzoilada que apresentou PGM de 38,7%, enquanto que no bagaço, apenas 4,7%.

As fibras modificadas foram caracterizadas por FTIR e os espectros mostrando as diferenças entre as fibras de bagaço *in natura* e benziladas ou benzoilada são mostrados na Figura 5.7.

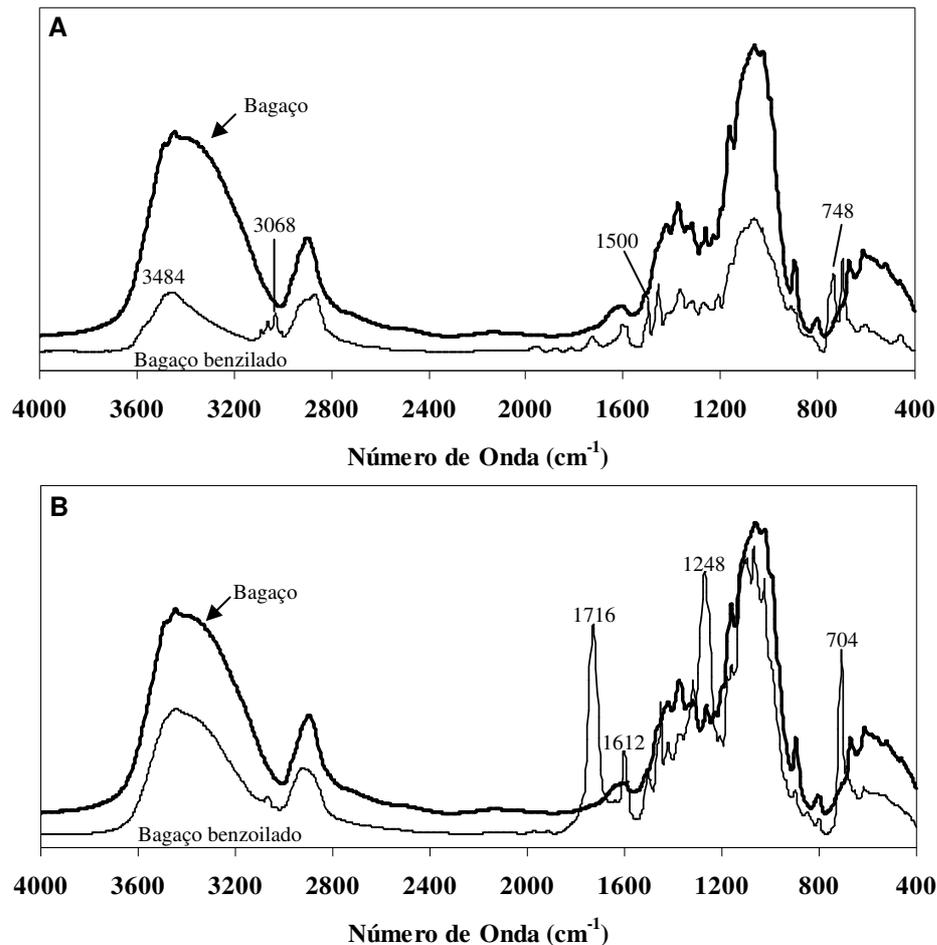


Figura 5.7. Espectros de FTIR das fibras de bagaço modificadas por benzilação (A) e benzoilação (B) e comparação às fibras não modificadas.

Para a benzilação, Figura 5.7A, as principais evidências de modificação química estão mostradas diretamente no espectro através dos números de onda destacando as bandas. Essas evidências são provenientes da reação de eterificação, com a substituição do hidrogênio do grupo OH da celulose (ou dos outros componentes) pelo grupo benzil. Em 748 cm^{-1} surge uma banda característica de ligação em aromáticos e diminuição da banda OH em 3484 cm^{-1} , evidenciado a substituição por grupo apolar. Outras evidências da benzilação podem ser confirmadas pela presença de anéis aromáticos absorvendo em $3007\text{-}3090\text{ cm}^{-1}$ (característico de banda C-H de aromáticos), e ligação carbono-carbono (C-C), característica da deformação axial em anéis aromáticos em 1500 cm^{-1} .

Além disso, a modificação química por benzilação é também confirmada por MEV, como pode ser observado na micrografia da Figura 5.8A e 5.8B. A modificação química mudou completamente a morfologia inicial das fibras. A Figura 5.8B permite mostrar uma superfície “plastificada”, perdendo a característica fibrosa. É interessante notar que o bagaço benzilado apresenta uma série de orifícios.

A benzilação de fibras de sisal foi estudada por Lua et al. (2003) em condições suaves de processo. A superfície das células de sisal foi transformada em um material termoplástico, enquanto a estrutura original do centro foi mantida. Os resultados demonstraram que o grau de modificação química do sisal é uma função da concentração da solução de NaOH, dosagem de cloreto de benzila, tempo e temperatura de reação, como também foi observado neste trabalho.

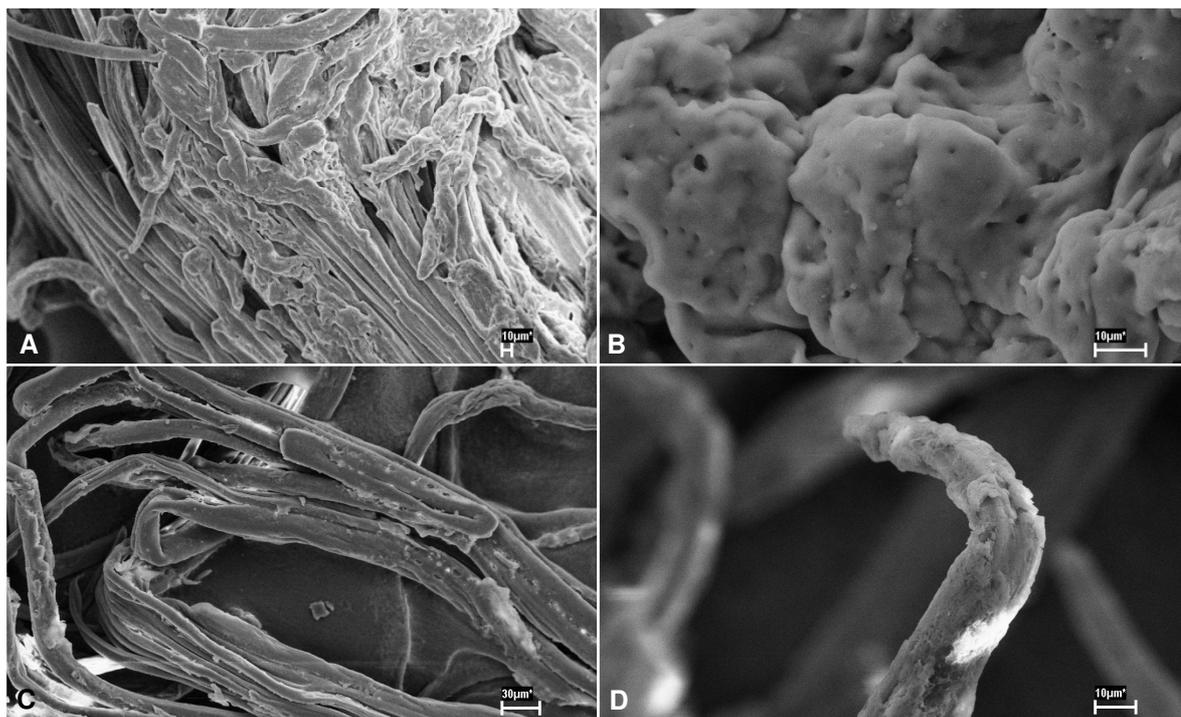


Figura 5.8. MEV das fibras de bagaço modificadas: A) Aglomerado de fibras benziladas (200x); B) Detalhe da morfologia das fibras modificadas (1000 x); C) Aglomerado de fibras benzoiladas (250 x); D) Detalhe da extremidade da fibra benzoilada.

A benzoilação das fibras foi confirmada também por FTIR, os espectros na Figura 5.7B mostram as principais diferenças entre o bagaço benzoilado e o bagaço não modificado (branco da reação). As evidências no espectro são características da esterificação das fibras, com a inserção do grupo benzoil na estrutura dos componentes do bagaço. A banda em 704 cm^{-1} (singleto intenso) é uma característica existente em anéis benzênicos mono-substituído de grupos benzoil e em 1716 cm^{-1} , a banda característica de C=O em éster. Em 3500 cm^{-1} também é observada a diminuição da banda de OH, decorrente da benzoilação. Outras evidências de benzoilação destacadas nos espectros da Figura 5.7B são: banda a 1248 cm^{-1} , característica de C-O em éster aromático e C=C em aromático em 1600 cm^{-1} . As micrografias da Figura 5.8C e 5.8D mostraram que a superfície das fibras modificadas por benzoilação aparentemente estão mais preservadas do que as fibras benziladas.

5.3. Descrição dos Processos de Obtenção dos Compósitos

A seguir, está uma descrição detalhada dos equipamentos e dos processos utilizados para a mistura e obtenção dos compósitos. O tipo de processo pode influenciar as propriedades finais dos compósitos, alterando a resistência mecânica, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas. Os diferentes processos podem ocasionar degradação no comprimento das fibras, bem como ocasionar degradação térmica do material e determinar a distribuição uniforme das fibras dentro dos compósitos. Deste modo, a descrição detalhada para a obtenção dos compósitos poderá contribuir para um melhor entendimento das propriedades obtidas.

A extrusora mono-roscas da IMACOM (modelo MR 25:30 IF) é uma extrusora de laboratório (Figura 5.9). A seção de extrusão (roscas) possui 4 zonas de aquecimento (entrada, duas no centro e uma no bocal). A extrusora de laboratório é completa contendo calha de refrigeração e granulador. No detalhe da Figura 5.9 estão mostrados o painel de controle, o funil de alimentação e a região de extrusão.

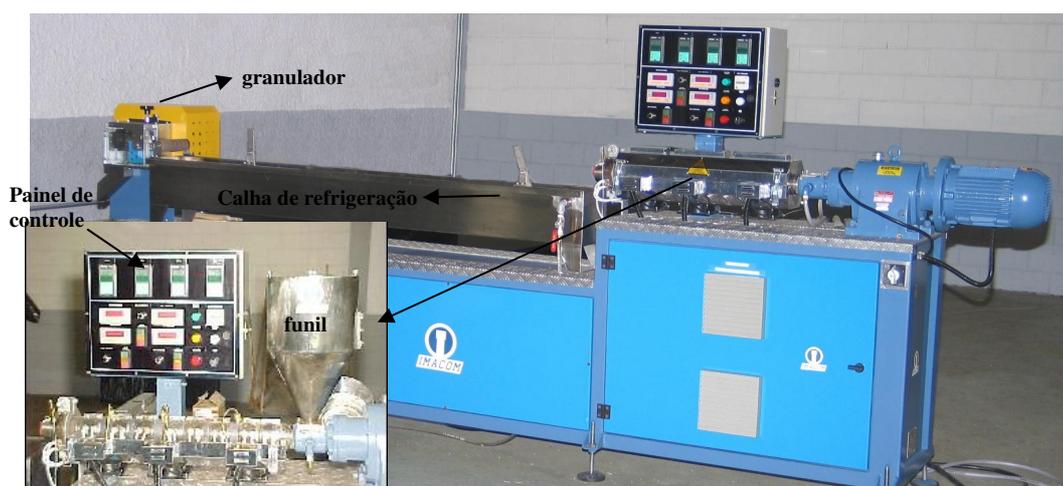


Figura 5.9. Extrusora. No detalhe, as roscas de aquecimento, painel de controle e funil de alimentação.

A Figura 5.10 mostra em detalhe o funil de alimentação da extrusora. O funil de alimentação comporta outro acessório muito importante para a pré-mistura entre fibra e termoplástico, o sistema de alimentação forçada, que se baseia em empurrar o material (fibra + matriz) para dentro da rosca. Esse acessório foi necessário, pois quando a pré-mistura foi adicionada ao funil, o polipropileno tendeu a entrar primeiro na extrusora, devido a sua maior densidade, resultando em problemas de mistura. Entretanto, com o uso do acessório esse problema foi resolvido, pois a pré-mistura foi forçada em conjunto pelo sistema. Compósitos reforçados com 5 a 25% (m/m) de fibras de bagaço e palha de cana tratadas com água quente, *in natura* ou celulose de bagaço foram obtidos conforme descrito na metodologia (item

4.4.2). Para os compósitos ficarem homogêneos foi necessário: a) pesar o material a ser adicionado na composição estipulada; b) adicionar a pré-mistura através do funil com o sistema de alimentação forçada; c) assegurar que todo o material adicionado passasse inteiramente pela extrusora; e d) adicionar a mistura na injetora, a fim de melhorar a homogeneidade do compósito.

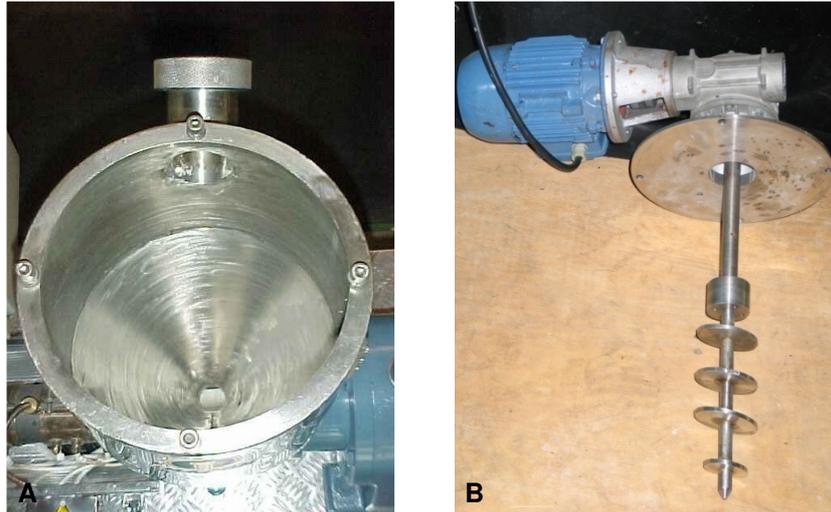


Figura 5.10. A) funil de alimentação; B) motor e rotor do sistema de alimentação forçada.

Depois da saída da extrusora, os grânulos mostraram que a mistura não foi aparentemente muito homogênea, mas com o auxílio da injetora foi possível obter corpos de prova com distribuição homogênea das fibras dentro da matriz. Portanto, durante a extrusão há somente uma impregnação das fibras pelo polímero, fazendo-se o ajuste da composição e da homogeneidade durante a etapa de injeção. Um trabalho recentemente publicado também defende a etapa de impregnação, pois desta maneira o compósito com as fibras naturais sofre menor degradação térmica e ainda resulta em maior homogeneidade, embora tenha desenvolvido um sistema deferente para a impregnação (FUNG et al., 2003).

Os compósitos CBE 15 e 25% (m/m) foram obtidos através de mistura em dupla rosca conforme item 4.4.3. Nesse processo, a pré-mistura foi adicionada manualmente e também se cuidou para que os passos anteriormente citados fossem seguidos, embora o sistema de alimentação forçada não existisse para a extrusora usada. Esse método de extrusão foi somente utilizado para efeito de comparação entre os materiais obtidos pela extrusora mono-rosca.

Outro processo utilizado para mistura entre fibra e matriz foi o misturador termocinético (T). A Figura 5.11 mostra o homogeneizador de plásticos de laboratório da MH Equipamentos (modelo MH-50 H). Esse equipamento se trata de um misturador termocinético

de alta intensidade. Dentro dele, a mistura ocorre dentro da cápsula bi-partida (detalhe da Figura 5.11), com arrefecimento a água. As palhetas de homogeneização giram com aproximadamente 2600 rpm na primeira velocidade e 5250 rpm na segunda. Essas velocidades tornam o processo de homogeneização extremamente rápido. A primeira velocidade destina-se apenas a tirar o motor e o eixo do ponto de inércia e na segunda a mistura ocorre. É nesse momento que o equipamento é desligado para que não ocorra degradação (queima) do material.

Quando o plástico se funde, ele segura as palhetas, fazendo com que a corrente elétrica aumente. Embora não se tenha informação sobre a temperatura que a cápsula chega, tem-se a informação que os polímeros politereftalato de etila (PET), polietileno de baixa e alta densidade (PEBD e PEAD) e polipropileno (PP) com diversos índices de fluidez se fundem dentro do equipamento (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999; RANA; MANDAL; BANDYOPADHYAY, 2003; MULINARI; SILVA, M.L.C.P., 2007). Então esses polímeros com diferentes pontos de fusão ou amolecimento são fundidos por causa do atrito e chegam à temperatura necessária para isso. Retirando o material prontamente após fusão, evita-se que a temperatura se eleve muito e ocasione degradação térmica ao material.

Compósitos de polipropileno reforçados com 5 a 25% (m/m) de bagaço e palha *in natura*, bagaço e palha pré-tratados com água quente, fibras celulósicas de bagaço e palha ou modificadas quimicamente por benzilação ou benzoilação foram obtidos por esse processo de mistura.

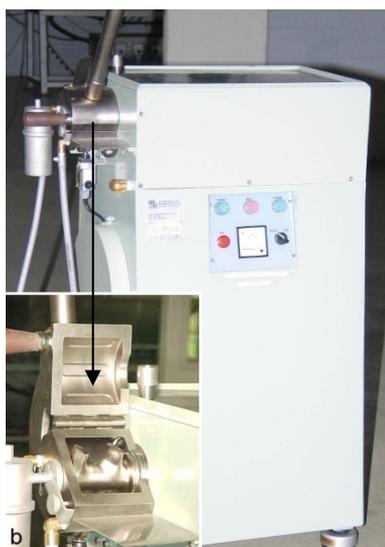


Figura 5.11. Homogeneizador de plásticos de laboratório (misturador termocinético) e no detalhe, cápsula do compartimento de mistura.

A injetora JASOT, modelo IJ -300/130 ton (Figura 5.12A), é um equipamento de porte médio com capacidade de fechamento de 130 ton. A rosca possui 3 zonas de aquecimento e pode injetar peças de até 300 g. A injetora é munida com um software da empresa (SOLARES-JST 15102) podendo ser operada nos modos manual, semi-automático e automático. A operação do equipamento é simples; no entanto a regulagem inicial conforme o molde e o material é bastante complexa, tendo que se levar em consideração muitos parâmetros. Para facilitar essa manipulação foi elaborada uma ficha de processo (Apêndice B) relacionando todos os parâmetros disponíveis no equipamento (software). A injetora possui um molde contendo 4 cavidades com dimensões específicas (normas ASTM) de corpos de prova para ensaios de tração, flexão, cisalhamento e impacto (Figuras 5.12B e 5.12C).



Figura 5.12. A) Máquina injetora; B e C) corpos de prova provenientes do molde instalado na injetora: 1 - tração, 2 - impacto, 3 - flexão e 4 - cisalhamento.

5.4. Preparação dos Compósitos Utilizando o Misturador Termocinético

Para a obtenção da maioria dos compósitos foi utilizado esse processo. A Figura 5.13 mostra como exemplo uma seqüência ilustrativa da preparação do compósito BNT 5% (m/m).



Figura 5.13. Esquema de preparação dos compósitos BNT utilizando o misturador termocinético. A-C) etapas de mistura e D-F) resfriamento.

As Figuras 5.13A e 5.13B mostram a fibra e matriz previamente pesadas colocadas dentro da cápsula bi-partida do misturador. Já na Figura 5.13C é mostrado o material já misturado e fundido (etapas após velocidades 1 e 2). O material ainda "amolecido" é passado por um sistema de rolos (calandras) e imerso diretamente em água para resfriar o material compósito (Figuras 5.13C a 5.13E). As próximas etapas foram moagem (Figura 5.14) e moldagem por injeção.

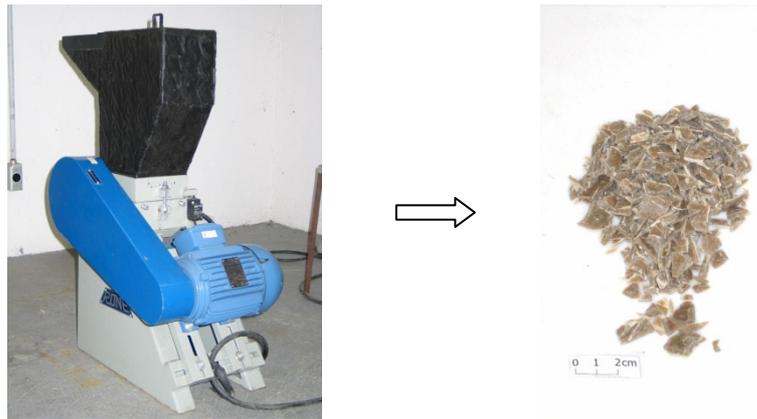


Figura 5.14. A) Moinho da RONE onde os compósitos foram moídos; B) Compósito CBT 15% (m/m) moído.

O tempo de mistura dos compósitos foi cronometrado e variou com a composição e/ou tipo de fibra. A Figura 5.15 mostra as curvas de tempo de preparação dos compósitos (em segundos) em função da composição de fibras em % (m/m).

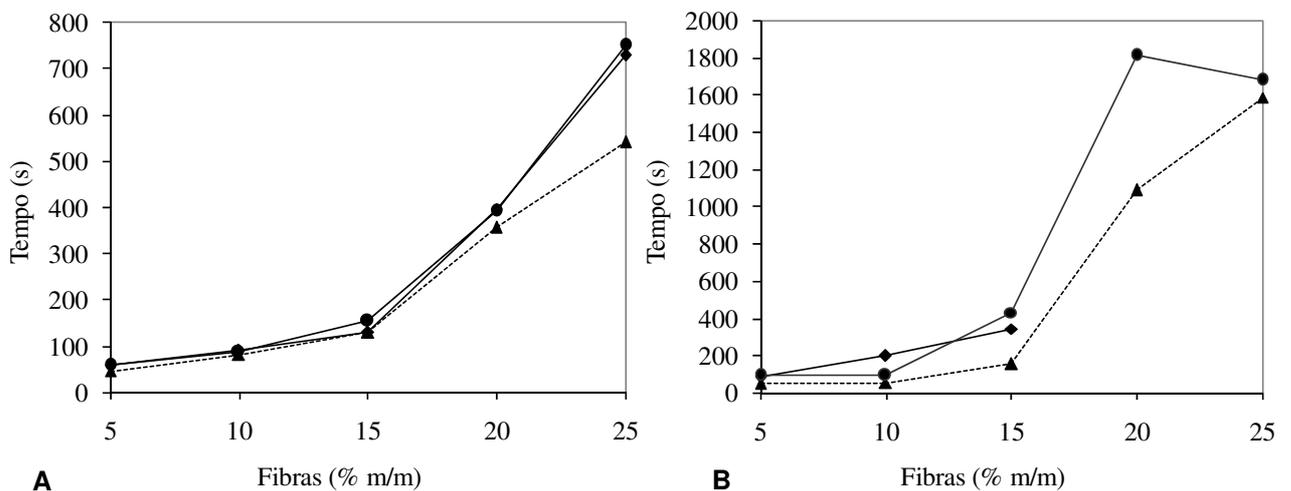


Figura 5.15. Tempo de mistura dos compósitos reforçados com fibras (♦) celulósicas, (●) pré-tratadas e (▲) *in natura* de bagaço (A) e palha (B) de cana.

Em geral, para composições mais baixas, 5 e 10% (m/m), o tempo de mistura para os compósitos de bagaço e palha não ultrapassou 100 s e 200 s, respectivamente. Aumentando a composição de fibras, o tempo de mistura é mais elevado. Enquanto nos compósitos de bagaço, o tempo de mistura não ultrapassou 750 s, os reforçados com fibras de palha mostraram tempo de mistura superior chegando a 1800 s. O elevado tempo de mistura para os compósitos reforçados com fibras de palha de cana pode ter sido ocasionado pela adição de fibras com 10 cm de comprimento, diferentemente das fibras de bagaço que já vêm moídas da indústria sucroalcooleira. Desta forma, o tempo de mistura está diretamente relacionado com o tamanho das fibras adicionadas.

Embora, nos compósitos reforçados com o bagaço submetidos aos diferentes tratamentos, o tempo de mistura praticamente não varia até 20% (m/m) de fibras, para a composição de 25% (m/m) os compósitos BPT e BNT mostram tempo superior de mistura em relação à CBT. O aumento do tempo de mistura para uma maior quantidade de fibras se deve ao maior contato fibra/fibra, fazendo com que a matriz não entrasse facilmente em contato diretamente com as palhetas da cápsula bi-partida, propiciando assim a fusão da matriz e conseqüente incorporação da fibra. Os tempos de mistura elevados podem causar quebra excessiva e degradação térmica das fibras, afetando negativamente as propriedades intrínsecas dos compósitos.

5.5. Propriedades Mecânicas dos Compósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras Naturais

O desempenho e propriedades dos compósitos dependem das propriedades individuais dos componentes e da compatibilidade interfacial. A interface é uma propriedade microscópica que pode influenciar nas propriedades macroscópicas, como as mecânicas.

Foram obtidos diversos sistemas compósitos conforme descrito na Tabela 4.2, utilizando como matriz o polipropileno e como reforço, fibras de bagaço e palha de cana *in natura*, bagaço e palha de cana pré-tratadas com água quente, celulose de bagaço e palha de cana classificadas em peneiras de 0,15 mm e fibras *in natura* e celulósicas modificadas quimicamente por benzilação e benzoilação. Os sistemas compósitos foram obtidos a partir de dois processos distintos de mistura, descritos na metodologia (misturador termocinético e extrusão), com composições variáveis de fibras de 5 a 25% (m/m). Propriedades mecânicas de tração, flexão e cisalhamento foram observadas para os diversos sistemas compósitos e os resultados serão discutidos logo a seguir.

Neste trabalho serão comparados os resultados entre os compósitos obtidos após mistura em misturador termocinético e extrusora. Na Figura 5.16A estão mostrados os compósitos obtidos através da mistura em extrusora com a composição de fibras de bagaço *in natura* variando de 5 a 25% (m/m). Na Figura 5.16B observam-se os compósitos de palha *in natura* 25% (m/m) /PP obtidos pelos dois métodos de mistura.

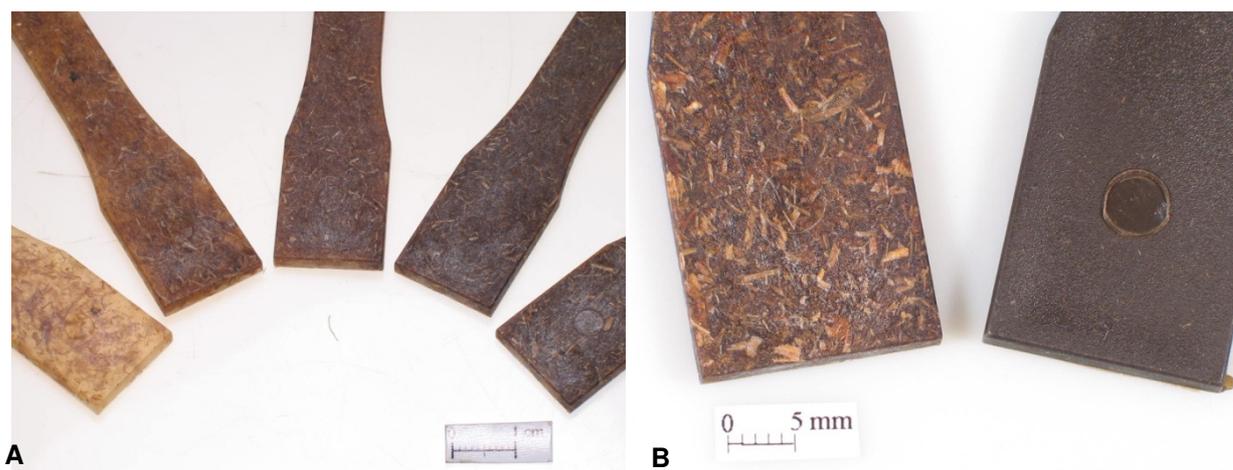


Figura 5.16. A) compósitos de polipropileno reforçados com bagaço (5, 10, 15, 20 e 25% (m/m) de fibras – esquerda para a direita) obtidos através da extrusora; B) compósitos de polipropileno reforçados com 25% (m/m) de palha de cana obtidos pelos dois diferentes métodos de mistura (extrusora e termocinético, respectivamente).

Os diferentes métodos de mistura geraram corpos de prova com aspecto diferente, visualizados pelas técnicas de MO e MOLP principalmente em relação ao tamanho das fibras. Na mistura em extrusora, as fibras aparentemente estão mais preservadas e não tão degradadas em relação ao compósito obtido em misturador termocinético (coloração escura acentuada).

Tabela 5.1. Dimensões das fibras naturais antes e após processamento, determinados por MO ou MOLP.

Fibras	Antes da mistura		Após extrusão		Após misturador termocinético	
	C (μm)	D (μm)	C (μm)	D (μm)	C (μm)	D (μm)
Bagaço <i>in natura</i>	500 - 2 x 10 ⁴	> 60	40 a 500	40 a 60	60 a 100	15 a 30
Palha <i>in natura</i>	10 ⁴ – 10 ⁵	150 a 10 ³	100 a 500	40 a 60	30 a 100	15 a 30
Celulose de Bagaço	100 – 500	10 a 20	--	--	60 a 100	10 a 20
Celulose de Palha	100 a 500	10 a 20	--	--	30 a 100	10 a 20

C: comprimento; D: diâmetro

A Tabela 5.1 mostra o tamanho das fibras antes e após os processos de mistura para os compósitos obtidos por extrusão e misturador termocinético. Pode-se observar que os comprimentos iniciais das fibras são bem elevados e depois da mistura em extrusora o comprimento diminui consideravelmente mantendo o diâmetro. Por outro lado, os compósitos obtidos em misturador termocinético apresentaram diminuição excessiva do tamanho das

fibras, e no caso das fibras *in natura* de bagaço e palha de cana, a razão aspecto/raio é bastante afetada, transformando as fibras em partículas.

O bagaço, resíduo triturado da cana-de-açúcar após a extração do suco, é constituído basicamente por miolo, fibra e casca, conforme descrito por Rasul, Rudolph e Carsky (1999). Esses três componentes são misturados em formas e comprimento diferentes, resultando na grande variação das dimensões das fibras *in natura* relacionadas na Tabela 5.1. Já a palha, constituída somente por fibras, apresenta uma menor variação em seu comprimento.

5.5.1. Resistência à Tração dos Compósitos Obtidos pelos Diferentes Métodos de Mistura

As propriedades mecânicas foram discutidas separadamente de acordo com o processo de mistura e depois foi feita uma comparação entre os dois processos. Antes da discussão sobre a resistência mecânica dos compósitos é mostrado na Figura 5.17 o comportamento típico das curvas de tensão *versus* deformação.

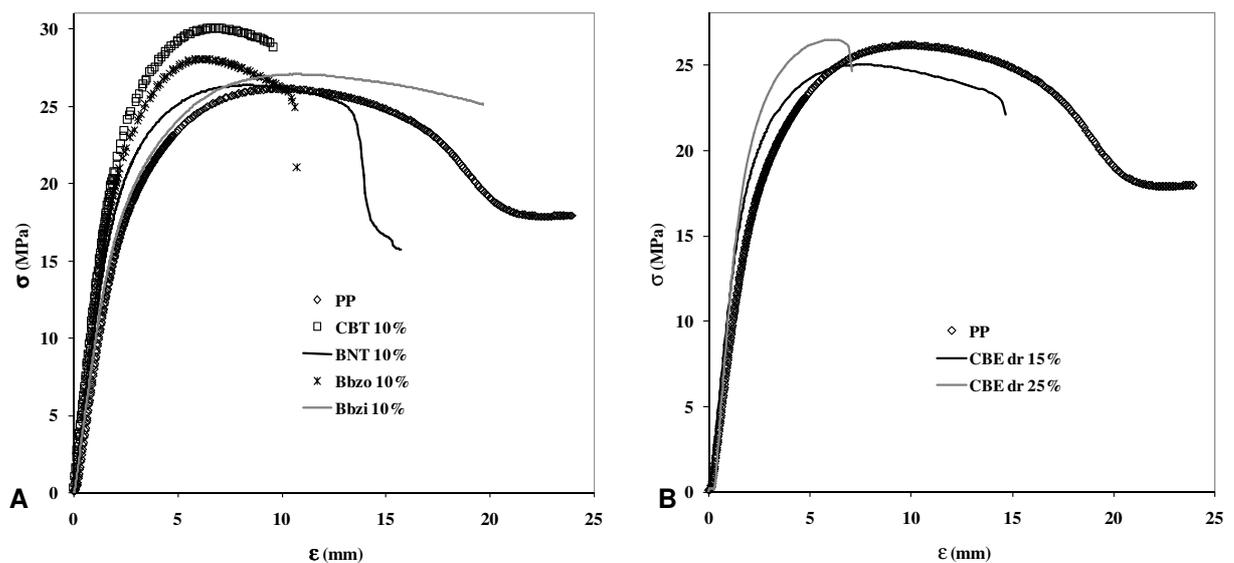


Figura 5.17. Comportamento das curvas de resistência à tração x deformação de alguns compósitos de polipropileno reforçados com diferentes fibras.

Pode-se observar na Figura 5.17A o comportamento das curvas σ *versus* ϵ para os diversos compósitos obtidos em misturador termocinético, reforçados com 10% m/m de fibras de celulose de bagaço, bagaço *in natura* e bagaço benzilado e benzoylado. Embora o comportamento da curva σ *versus* ϵ do polipropileno puro seja essencialmente dúctil e resistente, com a adição de fibras, a resistência à tensão aumenta, sendo CBT o compósito mais rígido e resistente, seguido do compósito Bbzo. Embora os compósitos BNT e Bbzi apresentem também maior resistência que o PP puro, esses compósitos apresentam ainda uma

maior flexibilidade do que os dois primeiros compostos citados. Na Figura 5.17B está mostrado o comportamento das curvas σ versus ϵ para os compósitos CBT(dr), isto é, material obtido após mistura em extrusora dupla rosca. Da mesma forma, os compósitos apresentam maior rigidez que o PP puro, e adicionalmente mostram que através deste processo de mistura a resistência aumenta com o aumento da adição de fibras.

Os resultados de resistência à tração e alongação até máxima tensão dos compósitos baseados em vários tipos de fibras de bagaço e palha de cana obtidos após mistura em misturador termocinético estão descritos na Figura 5.18.

A Figura 5.18A mostra os resultados de resistência à tração dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço. Os compósitos reforçados com celulose de bagaço apresentam valores de resistência mais elevados que os compósitos de bagaço pré-tratado/PP e este por sua vez mais elevado que os sistemas compósitos bagaço *in natura*/PP. É interessante notar que um tratamento simples das fibras com água quente proporcionou uma maior compatibilidade com a matriz dos compósitos de bagaço pré-tratado/PP, fazendo com que a resistência à tração aumentasse sensivelmente em relação aos compósitos bagaço *in natura*/PP. Já um tratamento mais refinado com as fibras de bagaço, como a polpação, melhora mais ainda as propriedades, pois as fibras celulósicas livres de boa parte da lignina e com tamanhos mais uniformes podem ter aderido de forma mais eficiente ao polipropileno.

A resistência à tração dos compósitos variou dependendo da quantidade de fibras. Para os compósitos BNT, os valores variam entre 23,5 e 26,5 MPa, ficando abaixo da resistência do polipropileno puro. Por outro lado, os compósitos reforçados com as fibras de bagaço pré-tratadas mostraram resistência à tração de 25 MPa para composição de 25% (m/m) de fibras, atingindo até 28 MPa para o compósito reforçado com 5% (m/m), embora também fosse constatada uma diminuição dos valores de resistência com o aumento do teor de fibras. O sistema compósito CBT atingiu até 30 MPa para 10% (m/m) de fibras, caindo também com o aumento do teor de fibras. Com exceção do teor de 10% (m/m) de celulose de bagaço, todas as outras composições apresentaram valores inferiores ou comparáveis ao polipropileno puro (matriz).

O gráfico da Figura 5.18A também mostra a alongação até máxima tensão dos compósitos em função do teor de fibras. Em geral, pode ser observado no gráfico que a ϵ (%) cai com o aumento do teor de fibras. Uma exceção pode ser observada para os compósitos CBT 20 e 25% (m/m) que voltam a apresentar menor rigidez com o aumento de fibras. Esse fato observado é muito interessante, pois mostra que mesmo ao incorporar uma grande quantidade dessas fibras o material compósito tem sua flexibilidade mantida. Isto também

pode demonstrar que uma interação efetiva entre fibra e matriz pode ser atingida com fibras de celulose de bagaço. Diferentemente para as fibras de palha (gráfico da Figura 5.18B) há um aumento da elongação nos compósitos BNT e BPT até 10% (m/m) de fibras, caindo a partir de 15% (m/m) de fibras.

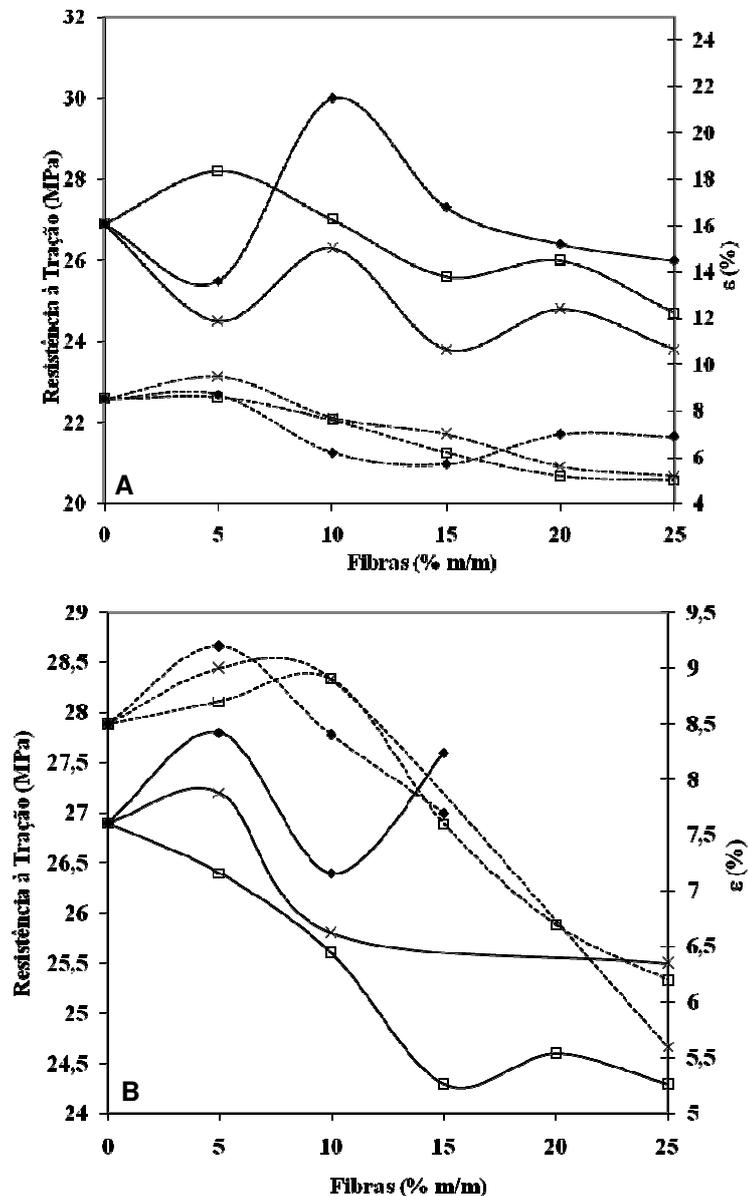


Figura 5.18. Resistência à tração e elongação até máxima tensão dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana. (◆ celulose; × *in natura*; □ pré-tratada).

A Figura 5.18B mostra que ao contrário do bagaço, o pré-tratamento da palha afetou negativamente a resistência à tração, apresentando valores menores em relação aos compósitos de palha *in natura*/PP. As fibras de celulose de palha deram origem a sistemas compósitos com maior resistência que os demais reforços derivados da palha, como também observado para a celulose de bagaço; no entanto os valores de resistência não superam as

fibras celulósicas de bagaço, variando entre 26,5 e 27,7 MPa. A resistência à tração, como no comportamento anterior também decresce com o aumento do teor de fibras com exceção do compósito CP 15%.

A Figura 5.19 mostra o comportamento mecânico de resistência à tração para os compósitos de bagaço/PP e palha/PP obtidos pelos diferentes métodos de mistura (extrusão e misturador termocinético) em função do teor (% m/m) de fibras.

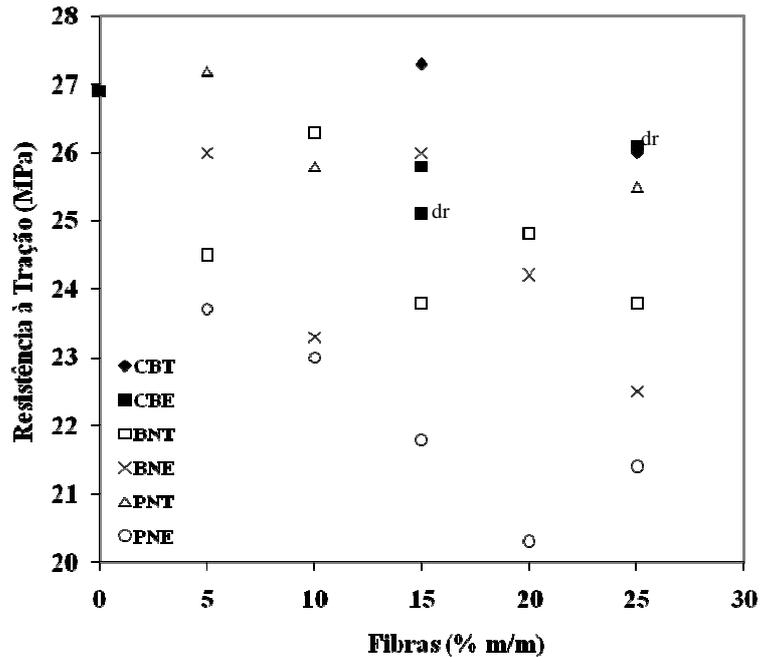


Figura 5.19. Resistência à tração dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana, obtidos por diferentes métodos de mistura. dr - compósito CBE(dr).

Os compósitos de palha/PP obtidos pelos diferentes métodos apresentam valores de resistência bem diferentes. A resistência à tração dos compósitos obtidos em misturador termocinético foi cerca de 12 a 21% maior do que os compósitos processados na extrusora e, em geral, a resistência cai com o aumento de fibras. Os compósitos de bagaço apresentam valores de resistência similares entre os dois métodos de mistura, oscilando entre 23 e 26,5 MPa, dependendo da quantidade de fibras.

As diferenças da resistência à tração dos compósitos obtidos pelos dois métodos se devem provavelmente ao tamanho das fibras e à homogeneidade do sistema, conforme discutido anteriormente através dos dados da Tabela 5.1. Os compósitos obtidos em misturador termocinético apresentam comprimentos de fibras menores, podendo ser envolvidos pela matriz de forma mais eficiente, ao contrário do que pode ocorrer durante a extrusão, na qual a mistura não garante uma uniformidade no tamanho das fibras, assim como também uma distribuição homogênea das fibras dentro da matriz. A diminuição da razão

aspecto/raio das fibras de bagaço e palha, transformando em partículas deve ter contribuído também para a diminuição da resistência do material, especialmente em misturador termocinético.

No gráfico da Figura 5.19 também foram relacionados o comportamento dos compósitos CBE obtidos por mistura em mono ou dupla rosca (dr). Embora o resultado de resistência à tração de CBT seja melhor do que para CBE (obtidos pelos dois tipos de extrusão), o compósito de CBE(dr) 25% apresentou valor de resistência comparável ao compósito obtido em misturador termocinético. Outro ponto importante a ser destacado é a efetiva distribuição das fibras dentro da matriz através da extrusora dupla rosca e a resposta a essa boa mistura foi observada no desempenho mecânico que foi comparável a CBT.

5.5.2. Propriedades de Flexão dos Compósitos

A Tabela 5.2 mostra as propriedades mecânicas de flexão (resistência e módulo de elasticidade) dos vários compósitos de polipropileno reforçados com diferentes tipos de fibras de bagaço e palha de cana em função do teor de fibras e dos diferentes métodos de mistura. Comparados à resistência e módulo de elasticidade em flexão do polipropileno puro, 25,4 MPa e 1172 MPa, respectivamente, todos os compósitos apresentaram resistência e módulos superiores à matriz pura. A inserção das fibras dentro da matriz fez com que os compósitos resultantes apresentassem valores superiores de resistência e elevados módulos de elasticidade em flexão, atingindo até 46,8% e 139,5% de aumento (BNT 25% m/m), respectivamente, em relação à matriz pura.

Em geral, a resistência e o módulo de elasticidade em flexão aumentam com o aumento do teor de fibras. A Tabela 5.2 ainda mostra o coeficiente de correlação linear ao quadrado (R^2) para todos os compósitos reforçados com bagaço e palha (resistência ou módulo de flexão em função do teor de fibras), e na maioria dos compósitos, o comportamento linear é evidenciado com o aumento do teor de fibras. No entanto, exceções para esse comportamento foram encontradas para os compósitos PNT e BNE, onde mesmo com a adição de fibras, os valores de resistência ou módulo foram praticamente constantes. Os compósitos reforçados com os diversos tipos de fibras de bagaço apresentam valores de resistência e módulo superiores aos compósitos reforçados com as fibras de palha.

Dentro dos compósitos reforçados com bagaço, os sistemas CBT são os materiais mais resistentes e rígidos até 15% (m/m) de fibras, seguido de BNT que apresenta melhores propriedades a partir de 20% (m/m). Já os compósitos BNE são os mais frágeis (para os compósitos reforçados com 20 e 25% (m/m) de fibras) e com menor rigidez. Esses resultados

podem indicar que os diferentes métodos de mistura e o comprimento final das fibras dentro da matriz contribuem para a resistência e a rigidez do material compósito. Os compósitos reforçados com as fibras celulósicas de bagaço são resistentes e rígidos comparativamente aos compósitos BNT, pelo menos até 20% (m/m) de fibras. Os compósitos reforçados com as fibras pré-tratadas apresentam módulos de elasticidade em flexão mais elevados que nos sistemas BNT até 20% (m/m) de fibras, e a resistência comparável a esse sistema.

Tabela 5.2. Propriedades mecânicas de flexão dos compósitos de bagaço/PP e palha/PP obtidos em extrusora e misturador termocinético.

Compósitos Bagaço/PP			Compósitos Palha/PP		
	Resistência (MPa)	Módulo (MPa)		Resistência (MPa)	Módulo (MPa)
Misturador Termocinético					
CBT 5%	31,0 ± 0,6	1777 ± 125	CP 5%	28,7 ± 0,7	1708 ± 48
CBT 10%	32,7 ± 1,2	1815 ± 54	CP 10%	30,0 ± 1,4	1809 ± 156
CBT 15%	33,0 ± 1,0	2100 ± 21	CP 15%	30,3 ± 0,3	1953 ± 113
CBT 20%	34,2 ± 1,2	2381 ± 85			
CBT 25%	34,2 ± 0,3	2612 ± 3			
R ²	0,895	0,961	R ²	0,884	0,984
BNT 5%	28,2 ± 0,3	1520 ± 38	PNT 5%	28,4 ± 0,4	1632 ± 47
BNT 10%	30,9 ± 0,1	1802 ± 30	PNT 10%	30,0 ± 0,2	1973 ± 40
BNT 15%	31,3 ± 0,4	1997 ± 34	PNT 15%	29,2 ± 0,3	2012 ± 33
BNT 20%	35,1 ± 1,2	2370 ± 19	PNT 20%	29,8 ± 0,1	1980 ± 22
BNT 25%	37,3 ± 0,6	2808 ± 13	PNT 25%	30,1 ± 0,6	1915 ± 44
R ²	0,959	0,978	R ²	0,512	0,341
BPT 5%	29,7 ± 0,8	1608 ± 11	PPT 5%	26,9 ± 0,4	1511 ± 43
BPT 10%	29,4 ± 1,8	1806 ± 139	PPT 10%	27,4 ± 0,3	1536 ± 28
BPT 15%	32,3 ± 0,6	2218 ± 15	PPT 15%	29,8 ± 0,2	1849 ± 12
BPT 20%	34,5 ± 0,2	2463 ± 41	PPT 20%	31,2 ± 0,5	1969 ± 43
BPT 25%	34,5 ± 0,3	2576 ± 42	PPT 25%	32,6 ± 0,7	2184 ± 144
R ²	0,878	0,967	R ²	0,973	0,955
Extrusora					
BNE 5%	31,8 ± 0,5	1801 ± 31	PNE 5%	28,1 ± 0,3	1498 ± 24
BNE 10%	32,8 ± 0,4	1998 ± 34	PNE 10%	30,1 ± 0,7	1677 ± 12
BNE 15%	31,1 ± 0,3	1863 ± 34	PNE 15%	30,9 ± 0,4	1832 ± 72
BNE 20%	31,6 ± 0,5	2023 ± 41	PNE 20%	31,9 ± 0,2	2057 ± 41
BNE 25%	33,0 ± 0,6	2345 ± 90	PNE 25%	32,8 ± 0,3	2302 ± 14
R ²	0,054	0,696	R ²	0,965	0,991

R² – coeficiente de correlação linear ao quadrado

Os compósitos reforçados com palha apresentam resistência e rigidez elevada também para o material obtido através da extrusora, apresentando resultados superiores aos

compósitos reforçados com as outras fibras obtidos em misturador termocinético. Isto pode ter ocorrido devido à diminuição excessiva da razão aspecto/raio dentro do misturador para as fibras de palha. As diferentes fibras apresentam valores de resistência muito similares para os sistemas compósitos (5 a 25% m/m). Isto indica que para a palha, os processos feitos com as fibras não influenciam diretamente essa propriedade. Já os módulos de elasticidade apresentam diferentes comportamentos. Para os sistemas compósitos reforçados com 5% (m/m) de fibras, o compósito CP é o que apresenta maior rigidez, seguido do PNT. Como se pode observar, as fibras de palha resultaram em compósitos com propriedades mecânicas de tração e flexão comparativamente inferior ao do bagaço. Desta forma, pode-se sugerir que o desempenho está diretamente relacionado com o tipo de fibra, isto é, morfologia e microestrutura, apesar das variações não serem muito grandes. Conforme investigado e mostrado anteriormente, a morfologia da palha é diferente, apresentando uma menor quantidade de “pits” e também os invólucros que protegem a parte interna da palha. A ausência de interstícios pode ter afetado a ancoragem do polímero sobre a palha.

5.5.3. Resistência ao Cisalhamento “Short Beam” dos Compósitos

Segundo os modos de falha descritos na Figura 2.9, pode-se constatar o cisalhamento interlaminar (1) (esquema da direita) e a deformação não elástica (3) nos compósitos ensaiados. Os resultados de cisalhamento interlaminar são mostrados na Tabela 5.3 para os compósitos de polipropileno reforçado com várias fibras de bagaço de cana em função do teor de fibras.

O polímero puro (polipropileno) também teve essa propriedade medida a fim de se comparar com os valores obtidos para os compósitos. Pode-se observar que o PP puro apresenta uma menor resistência ao cisalhamento, cerca de 8,7% menor que o PP processado em misturador termocinético antes da injeção (Tabela 5.3). Durante o processamento do polímero, uma modificação no PP original pode ter ocorrido, isto é, diferente cristalização, fazendo com que a propriedade de resistência ao cisalhamento melhorasse (ver a seguir discussão item 5.12). O processo em misturador termocinético também contribuiu para a obtenção de compósitos de bagaço/PP com maior resistência interlaminar.

Em geral, os resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar (RCI) variou entre 7,1 e 8,4 MPa para os compósitos reforçados com fibras de bagaço. Essa é uma variação pequena em função do número de fibras testadas, como o bagaço *in natura*, pré-tratado com água quente e celulose de bagaço. No entanto, é importante destacar algumas pequenas variações. O pré-tratamento das fibras com água quente favoreceu a RCI a partir da adição de

10% (m/m) de fibras ao PP (valores comparados aos compósitos BNT). É importante destacar que com exceção do compósito BNT 5% (m/m), os compósitos BNT e BNE apresentaram RCI muito semelhantes, não variando assim com o processo de obtenção (extrusora ou misturador termocinético).

Tabela 5.3. Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos de fibras de bagaço/PP em função do teor de fibras.

Fibras (% m/m)	BNT	BNE	BPT	CBT
0 (PP)	7,6 ± 1,1	6,9 ± 0,6	7,6 ± 1,1	7,6 ± 1,1
5	8,2 ± 0,1	7,5 ± 0,2	7,4 ± 0,1	8,1 ± 0,1
10	7,7 ± 0,1	8,1 ± 0,2	8,0 ± 0,1	7,9 ± 0,1
15	8,0 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,9 ± 1,0	8,4 ± 0,2
20	7,5 ± 0,3	7,5 ± 0,1	8,0 ± 0,1	8,1 ± 0,1
25	7,2 ± 0,4	7,1 ± 0,1	7,8 ± 0,0	7,4 ± 0,1

A Tabela 5.3 também mostra os valores de resistência ao cisalhamento para compósitos reforçados com fibras de celulose de bagaço. Com a adição de 10 a 20% (m/m) de fibras, os valores de resistência aumentam bastante em relação aos outros compósitos, chegando até 8,4 MPa para CBT 15% (m/m). O tratamento das fibras então melhora sensivelmente a resistência ao cisalhamento interlaminar, pois o contato entre fibra e matriz pode ter sido intensificado.

As fibras celulósicas a partir da palha também apresentam melhores propriedades de resistência ao cisalhamento interlaminar como mostrado na Figura 5.20. Embora os resultados de RCI dos compósitos reforçados com as fibras de bagaço tenham apresentado somente sensíveis variações, para a palha o comportamento é diferente. Nesse caso, como pode ser observado na Figura 5.20, as variações são mais evidentes dependendo do processo e do tratamento no qual a fibra foi submetida.

Os resultados expressos no gráfico mostram que, ao contrário do que ocorre nos compósitos de bagaço/PP, os compósitos de palha/PP obtidos em extrusora apresentam uma menor resistência ao cisalhamento. A palha pré-tratada com água contribui para maior resistência ao cisalhamento a partir da adição de 10% (m/m) de fibras ao compósito.

A resistência ao cisalhamento interlaminar tem relação direta com o contato interfacial entre fibra e matriz. Em geral com o aumento de fibras, a resistência cai, pois pode ser intensificado o contato entre fibra/fibra, fazendo com que não haja uma transferência de tensão entre fibra e matriz. As fibras tratadas com água podem favorecer o contato interfacial,

pela formação de poros e desfibramento ocasionados pelo tratamento com água quente. A celulose proveniente dos dois materiais lignocelulósicos fornece uma melhor interação entre fibra e matriz, pois com o tratamento com NaOH/AQ, os demais componentes das fibras são quase que totalmente eliminados (Tabela 4.1). A celulose, como já mencionado, se trata de um polímero cristalino com alto módulo de Young. Essa propriedade aliada ao menor diâmetro das fibras pode estar favorecendo um contato mais efetivo entre fibra e matriz, facilitando a transferência de tensão.

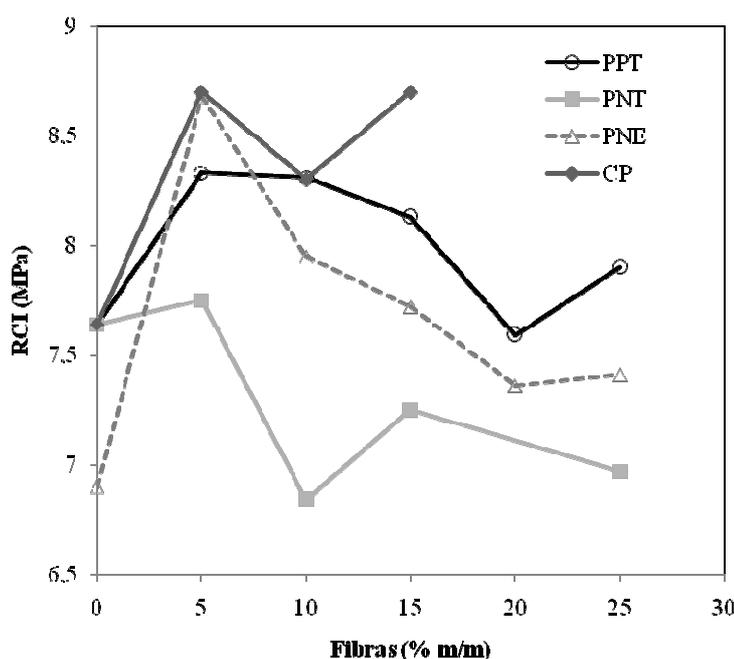


Figura 5.20. Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos de fibras de palha/PP em função do teor de fibras.

5.5.4. Propriedades Mecânicas dos Compósitos Reforçados com Fibras de Bagaço Modificadas por Benzoilação

As fibras de bagaço de cana benzoiladas apresentam uma maior desagregação entre elas (Figura 5.21B) do que as fibras de bagaço submetidas ao mesmo processo sem a adição do agente de modificação química, o cloreto de benzoíla (Figura 5.21A). A coloração das fibras é semelhante. Essa maior desagregação pode ter sido ocasionada pela modificação química que tornou as fibras menos polares, diminuindo assim a tendência de aglomeração.

A Tabela 5.4 mostra os resultados de resistência à tração, flexão e cisalhamento dos compósitos reforçados com bagaço benzoilado em função do teor de fibras, em comparação aos dados já descritos anteriormente dos compósitos reforçados com bagaço *in natura*. O objetivo dessa comparação é determinar a influência da modificação química sobre as propriedades mecânicas do compósito.



Figura 5.21. Comparação entre as fibras de bagaço não modificadas (branco) (A); e modificada por benzoilação (B).

Tabela 5.4. Propriedades de resistência à tração, flexão e cisalhamento interlaminar dos compósitos reforçados com fibras de bagaço benzoilado.

Fibras (% m/m)	Resistência à Tração (MPa)		Resistência à Flexão (MPa)		Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (MPa)	
	BNT	Bbzo	BNT	Bbzo	BNT	Bbzo
	0	26,9 ± 1,3	26,9 ± 1,3	25,4 ± 0,1	25,4 ± 0,1	7,6 ± 1,1
10	26,3 ± 0,2	28,6 ± 0,3	30,9 ± 0,1	29,8 ± 0,0	7,7 ± 0,1	8,0 ± 0,0
15	23,8 ± 0,5	26,9 ± 0,3	31,3 ± 0,4	30,7 ± 0,2	8,0 ± 0,1	7,8 ± 0,1
20	24,8 ± 0,2	27,1 ± 1,1	35,1 ± 1,2	31,3 ± 0,2	7,5 ± 0,3	7,8 ± 0,2

A Tabela 5.4 mostra que os compósitos contendo fibras benzoiladas podem estar aderindo mais ao polímero devido à presença dos grupos apolares (benzoil), aumentando assim os valores de resistência à tração. Deste modo, os valores de resistência à tração aumentaram em 8,7% para 10% (m/m), 13% para 15% (m/m) e 9,3% para 20% (m/m) de fibras benzoiladas, em relação às fibras não modificadas. Em relação à resistência a flexão, os compósitos reforçados com as fibras benzoiladas têm essa propriedade prejudicada, embora a rigidez do material leve à quebra de todos os compósitos Bbzo independente da composição, o que não ocorreu para nenhum compósito reforçado com bagaço *in natura*. A resistência ao cisalhamento interlaminar não foi afetada pela modificação química das fibras, mantendo-se similar aos compósitos BNT.

A Figura 5.22 mostra o comportamento do módulo de elasticidade em flexão dos compósitos de bagaço benzoilado/PP comparando ao módulo dos compósitos reforçados com as fibras não modificadas. Em relação ao polipropileno puro (Tabela 5.4 e Figura 5.22), os valores de resistência e módulo de elasticidade aumentam respectivamente em até 20,9 e

23,2% para compósitos com 15% (m/m) de fibras modificadas (resistência) e 48,0 e 55,4% para compósitos reforçados com 20% (m/m). No entanto, os compósitos com fibras modificadas apresentaram propriedades mecânicas de flexão inferiores às fibras não modificadas, como se pode observar na Figura 5.22.

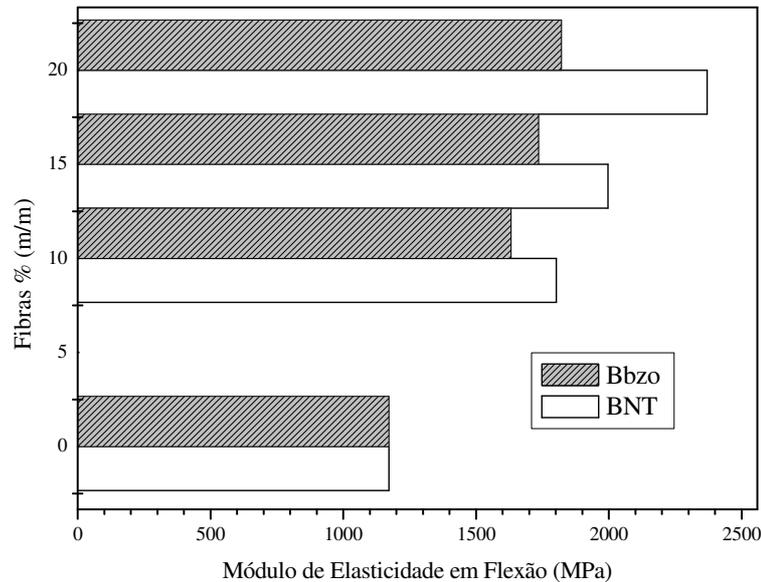


Figura 5.22. Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço modificadas ou não por benzoilação.

5.5.5. Influência do Tipo de Fibra nas Propriedades Mecânicas dos Compósitos

Muitos trabalhos na literatura investigam o comportamento mecânico de compósitos reforçados com diferentes fibras naturais e dentre elas o curauá, sisal e juta são as mais estudadas (ZAH et al., 2006; CHOW; XING; LI, 2007; RAY et al., 2007; ACHA; REBOREDO; MARCOVICH, 2007). Embora existam muitos dados na literatura, eles apresentam grandes variações no processo de obtenção, tipo de polipropileno utilizado e uso de aditivos. Deste modo, resolveu-se obter compósitos com diferentes fibras naturais a fim de comparar algumas propriedades mecânicas às dos compósitos estudados neste trabalho. Assim, os compósitos foram preparados usando as mesmas metodologias de secagem, mistura, moagem e injeção a fim de obter respostas comparativas reais.

Então, fibras de abaca, curauá, fique e sisal foram fornecidas gentilmente pelo Prof^o Dr. Alcides Lopes Leão da Unesp de Botucatu com o objetivo de se testar essas fibras como reforço em compósitos, trabalho esse desenvolvido no Instituto Superior Técnico de Lisboa, durante estágio de doutorado em Portugal. Compósitos reforçados com 15% m/m dessas diferentes fibras foram obtidos em misturador termocinético e injetados sob a forma de

corpos-de-prova de tração. Os resultados obtidos foram comparados aos resultados dos compósitos reforçados com as fibras *in natura* e celulósicas de bagaço e palha de cana. A Figura 5.23 mostra as propriedades mecânicas de resistência à tração dos compósitos de polipropileno reforçados com 15% m/m das várias fibras naturais.

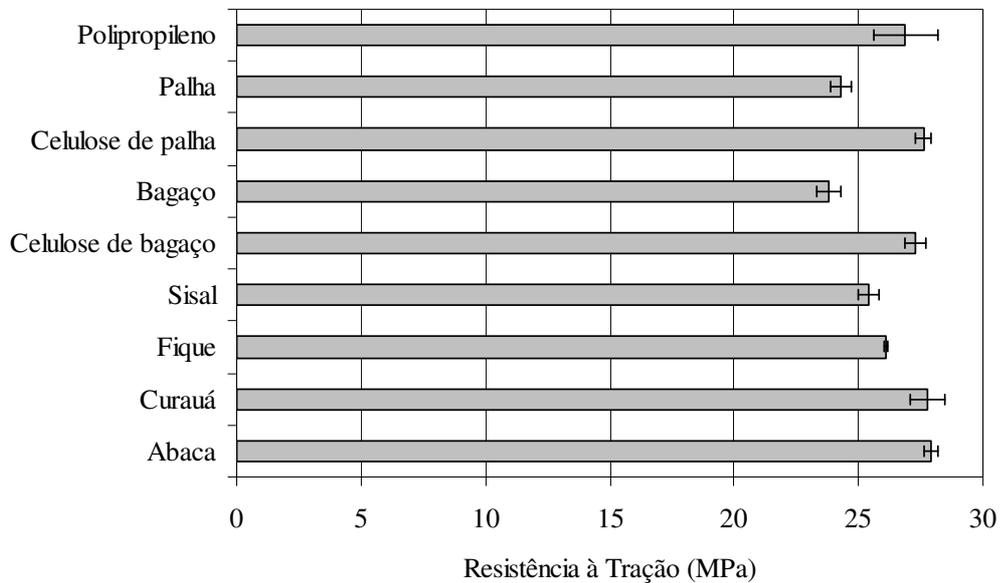


Figura 5.23. Resistência à tração de compósitos de polipropileno reforçados com 15% (m/m) de diferentes fibras naturais.

Dentro dos compósitos ensaiados (Figura 5.23), observaram-se melhores propriedades de resistência à tração para os compósitos reforçados com fibras de abaca, curauá e celulose de bagaço e palha. Os valores de resistência ficaram na faixa de 24 a 30 MPa. Os compósitos reforçados com fibras de palha, bagaço, fique e sisal apresentaram resistência à tração inferior ao polipropileno puro. É interessante notar que as fibras ricas em celulose, como a abaca, 63,7%, curauá 70,7%, celulose de bagaço 83,1% e celulose de palha 80,9% apresentaram melhores propriedades mecânicas de tração, embora também deva ser considerada a morfologia de cada fibra. Relacionadas à morfologia estão a ancoragem do polímero e o comprimento final das fibras após mistura.

Apesar das diferentes propriedades mecânicas de tração, a variação entre um valor e outro é pequena e com o objetivo de avaliar o efeito e a contribuição de cada fibra para o desempenho mecânico, investigou-se também a mistura de fibras de bagaço e palha (compósito híbrido) em diferentes proporções reforçando o polipropileno com 15 e 25% m/m de fibras. A Tabela 5.5 relaciona as propriedades de tração e flexão para os compósitos reforçados com mistura de fibras.

Tabela 5.5. Propriedades mecânicas de tração e flexão para os compósitos híbridos de bagaço e palha/PP.

Materiais	Elongação até $\sigma_{\text{máx}}$ (%)	Resistência à tração (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de flexão (MPa)
PP	11,0 ± 0,3	26,9 ± 1,3	25,4 ± 0,1	1150,0 ± 8,0
Bagaço 15%/PP	8,1 ± 0,9	23,8 ± 0,5	31,3 ± 0,4	1996,7 ± 34,1
Bagaço 25 %/PP	6,0 ± 0,5	23,8 ± 0,2	37,3 ± 0,6	2808,3 ± 12,9
Palha 15%/PP	9,0 ± 0,8	26,0 ± 0,2	29,2 ± 0,3	2012,3 ± 32,7
Palha 25%/PP	6,4 ± 0,4	25,5 ± 0,3	30,1 ± 0,6	1915,0 ± 43,7
Bagaço:Palha (1:1) 15%/PP	6,0 ± 0,2	27,9 ± 0,7	35,2 ± 0,4	2137,3 ± 48,3
Bagaço:Palha (1:1) 25%/PP	4,5 ± 0,1	25,1 ± 0,4	33,7 ± 0,3	2165,1 ± 56,1
Bagaço:Palha (1:2) 15%/PP	6,3 ± 0,1	26,1 ± 0,8	35,0 ± 0,3	2213,6 ± 32,7
Bagaço:Palha (2:1) 15%/PP	6,1 ± 0,1	26,1 ± 0,3	35,7 ± 0,5	2154,6 ± 73,4
Bagaço:Palha (2:1) 25%/PP	4,3 ± 0,1	25,7 ± 0,4	35,9 ± 0,2	2461,1 ± 25,8

Dentro dos compósitos não híbridos, os compósitos de palha/PP apresentaram maior resistência à tração do que os compósitos reforçados com bagaço, no entanto com resistência inferior ao polipropileno puro. No caso da resistência à flexão, os valores aumentam em relação ao polipropileno, entretanto ao contrário da resistência à tração, a resistência à flexão é maior para os compósitos reforçados com bagaço de cana.

Com a junção das duas fibras (bagaço e palha) obtiveram-se compósitos híbridos. As fibras foram misturadas em diferentes proporções a fim de se verificar a influência do tipo de fibra dentro da matriz. A resposta da resistência à tração e flexão para os compósitos reforçados com 15% (m/m) de fibras em diferentes proporções não afetou praticamente essas propriedades. Embora não se observem diferenças das propriedades de tração e flexão entre os compósitos híbridos, eles apresentam desempenho mais elevado do que nos compósitos não híbridos, principalmente para os compósitos reforçados com 15% (m/m) de fibras. Outra observação importante é que a elongação até máxima tensão cai dentro dos compósitos híbridos. Então a junção das fibras resultou em uma combinação de desempenho aliando as características das duas fibras em torno de melhores propriedades sinérgicas para os compósitos. Em vista disso, o tipo de fibra interfere mesmo no desempenho do material, mesmo que seja uma sensível diferença. O fato positivo é que independentemente do tipo de fibra que produz uma determinada região, ela pode ser utilizada a contento, obtendo-se bons

compósitos. Mesmo que sejam fibras tão particulares como as fibras de bagaço e palha de cana.

5.6. Determinação da Densidade e Massa Específica dos Compósitos

A adição de fibras naturais ao polipropileno pode resultar em diminuição da densidade dos compósitos finais. Essa é uma afirmação que sempre é citada nos artigos científicos envolvendo o uso de fibras naturais em compósitos. Deste modo, neste trabalho foram determinadas as densidades relativas e massa específica dos compósitos. Na Tabela 5.6, somente alguns compósitos apresentam densidade igual ou inferior ao PP puro que é de $0,91 \text{ g.cm}^{-3}$. Os compósitos BNE, BNE ad e PNE resultaram em materiais com densidade similar ao PP puro, enquanto que MB e CBE apresentaram maior densidade do que o PP puro, 7,7 e 29,7%, respectivamente.

Tabela 5.6. Densidade relativa dos compósitos de fibras 15%/PP comparados ao PP puro.

Compósito	Densidade (g.cm^{-3})
PP	$0,91 \pm 0,02$
BNE	$0,88 \pm 0,02$
BNE ad	$1,03 \pm 0,01$
CBE	$1,18 \pm 0,09$
MB	$0,98 \pm 0,03$
PNE	$0,92 \pm 0,03$

Na literatura é difícil encontrar a densidade dessas fibras, pois ainda são poucos os trabalhos nesta área. No entanto, essas fibras naturais dão origem a materiais bem mais leves, comparado aos compósitos reforçados com fibras de vidro, por exemplo, que apresenta densidade de $2,54 \text{ g.cm}^{-3}$ (BODROS et al., 2007).

Conforme descrito na metodologia, a determinação da massa específica dos compósitos e do polipropileno puro (processados em misturador termocinético ou em extrusora) foi obtida dividindo-se a massa pelo volume do corpo de prova de cisalhamento (equação 7). É um valor de massa específica aparente e pode ser comparado somente entre eles.

A Figura 5.24 mostra dois gráficos de massa específica em função da porcentagem de reforço. O primeiro (Figura 5.24A) se refere a compósitos reforçados com vários tipos de fibras de bagaço e o segundo com fibras derivadas da palha.

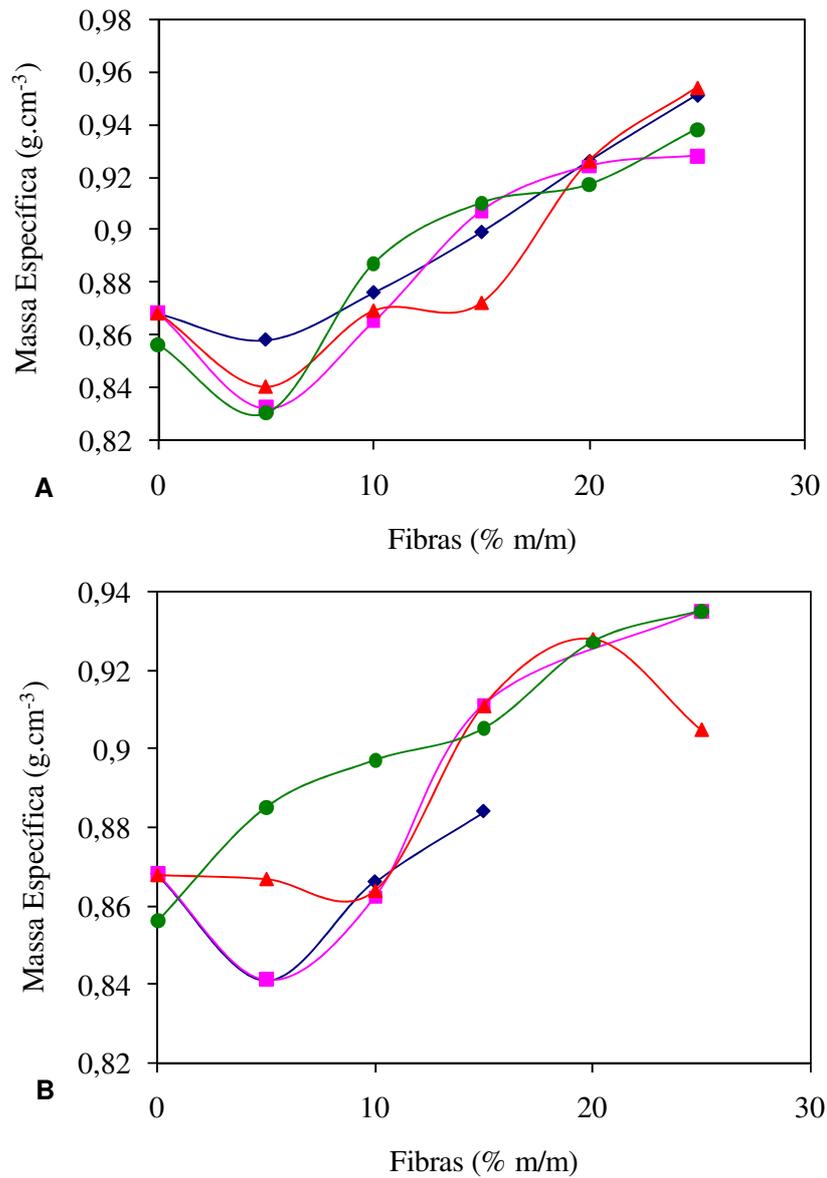


Figura 5.24. Massa específica dos compósitos de polipropileno reforçados com diferentes fibras de bagaço de cana (A) e palha de cana (B). Onde: ● *in natura* (extrusora) ■ *in natura* (termocinético) ◆ celulose ▲ pré-tratado com água quente.

O comportamento das curvas de massa específica em função do teor de fibras é semelhante. Em geral, para todos os materiais, a partir de 5% (m/m) de fibras, a massa específica cai, aumentando a seguir com o aumento da composição (%) atingindo até $0,95 \text{ g/cm}^3$ para os sistemas bagaço/PP e $0,93 \text{ g/cm}^3$ para os compósitos de palha/PP. O mesmo comportamento só não foi observado para os compósitos reforçados com palha pré-tratada e palha *in natura*/PP processada em extrusora.

O polipropileno puro apresentou massa específica de 0,86 a 0,87 g/cm³. É interessante notar que os compósitos reforçados com quantidade superiores a 10% em massa de fibra tendem a aumentar a massa específica do material.

Para as fibras derivadas do bagaço, até 15% (m/m) de reforço, o compósito que atinge maiores valor de massa específica é o bagaço *in natura*/PP (extrusora), cerca de 4,6% maior que o PP puro. Ambos compósitos palha *in natura*/PP obtidos pelos diferentes métodos de mistura atingem massa específica superior aos outros compósitos até 25% (m/m) em fibras, cerca de 6,9% maior que o PP puro.

A maior massa específica dos compósitos reforçados com fibras naturais se deve provavelmente à maior compressibilidade das fibras e penetração da matriz dentro da fibra através dos “pits” e vacúolos presentes na morfologia das fibras. Em vista disso, as fibras de bagaço parecem ter maior capacidade de absorver o polímero que a palha.

5.7. Morfologia e Interface dos Compósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras de Bagaço e Palha de Cana

Antes de avaliar a adesão entre fibra e matriz dos compósitos por MEV, eles foram avaliados por MO a fim de se ter uma idéia da distribuição e forma das fibras dentro da matriz de polipropileno. A Figura 5.25 se refere a micrografias da superfície das extremidades dos corpos de prova de tração dos compósitos reforçados com 5 a 25% (m/m) de fibras devidamente lixadas e polidas. Em geral observa-se um aumento gradativo da quantidade de fibras dentro da matriz com o aumento do teor de fibras. Nas Figuras 5.25A e 5.25B observam-se defeitos no material podendo ser decorrente do puxamento de fibras durante o lixamento da superfície. As ampliações foram de 50 x, exceto para o compósito CBT 25% que foi de 100 x.

Os compósitos reforçados com celulose de bagaço ou palha de cana apresentam fibras com tamanhos menores que 100 µm apresentando ainda uma distribuição homogênea da fibra dentro matriz, no entanto com orientação aleatória das fibras. Pode-se observar que os defeitos de lixamento e/ou polimento desses compósitos são acentuados. As fibras de bagaço em atrito com as lixas ou mantas de polimento podem ser puxadas para fora da matriz deixando “buracos” no material. Esses compósitos analisados foram preparados através de misturador termocinético. Por meio das micrografias pode-se observar a grande homogeneidade de distribuição das fibras dentro da matriz por esse método de mistura.

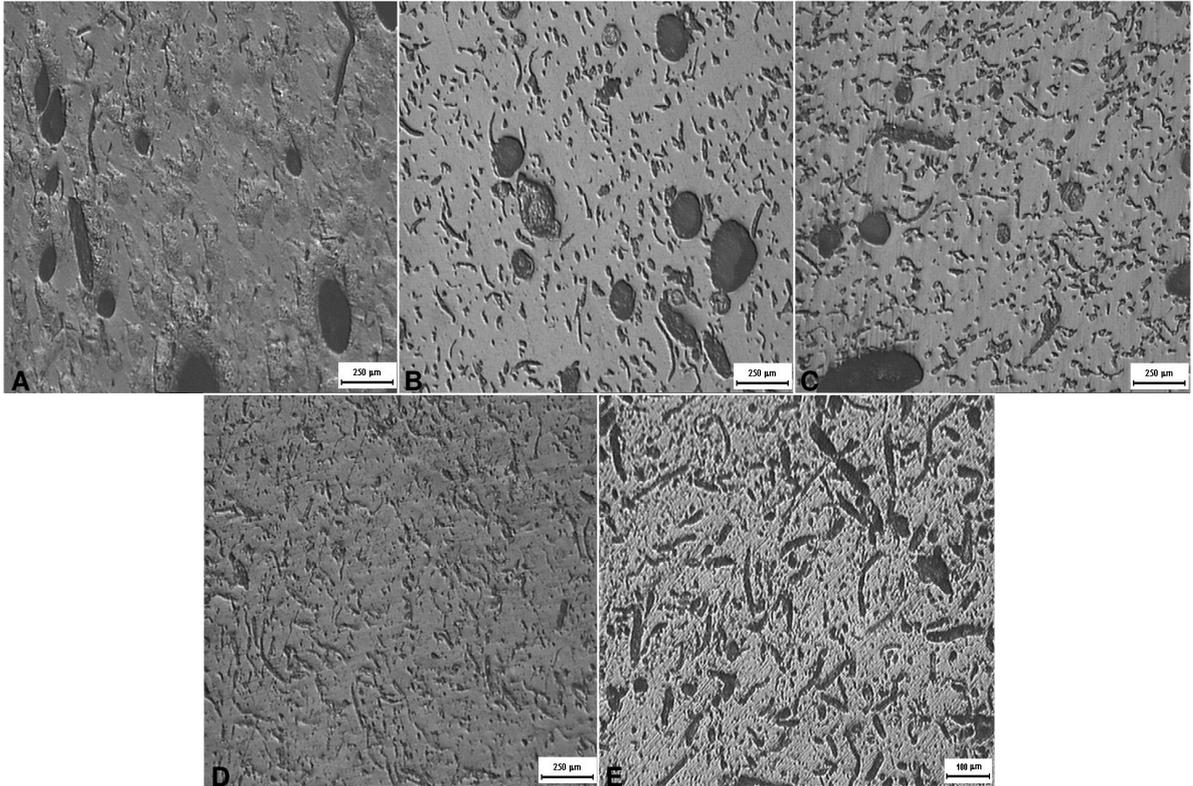


Figura 5.25. MO dos compósitos reforçados com celulose de bagaço de cana com composições de 5 a 25% (m/m) de fibras.

Os compósitos obtidos por extrusão ou reforçados com as fibras *in natura* ou pré-tratadas com água quente apresentaram muitos defeitos com buracos e arranhões não sendo mostrados nesse trabalho. Como alternativa, para se avaliar a distribuição das fibras nos compósitos prepararam-se chapas mais finas dos compósitos extrudados por compressão e como eles apresentaram alguma transparência, foram então analisados sob um microscópio ótico, resultando nas micrografias da Figura 5.26. Fica claro que as fibras dentro dos compósitos extrudados são maiores que nos compósitos obtidos em misturador termocinético.

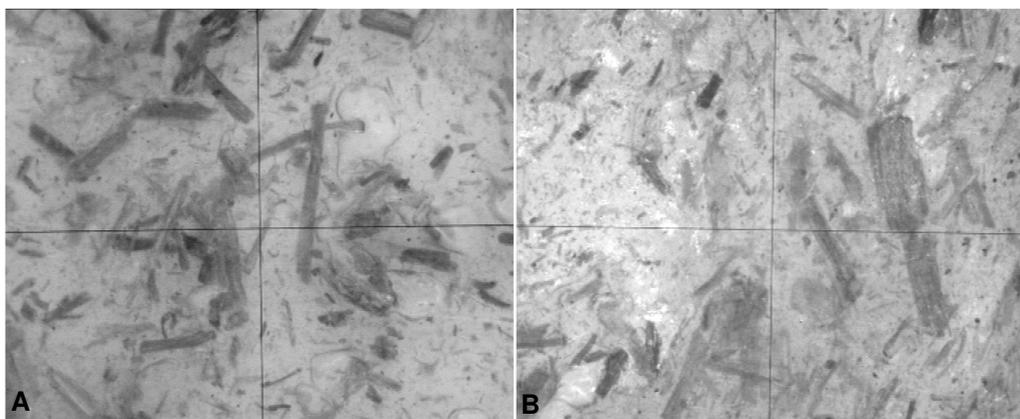


Figura 5.26. Micrografias de compósitos de polipropileno reforçados com fibras *in natura* de bagaço (A) e palha de cana (B), obtidos por extrusão.

Além da microscopia ótica, outra importante técnica foi aplicada para a avaliação da morfologia dos compósitos, como também da interface entre fibra e matriz. Para isso, a superfície da fratura de alguns compósitos foi analisada por MEV. A Figura 5.27 exemplifica a superfície da fratura de um corpo de prova de tração que foi analisada.



Figura 5.27. Corpo de prova de tração BNT 20% após fratura pelo ensaio mecânico.

Conforme a Figura 2.11, os mecanismos de falhas e formação de fendas em compósitos fraturados podem ser decorrentes de sobrecarga mecânica causada por uma fratura frágil da matriz e da fibra; a fibra pode ser puxada para fora da matriz sem haver a ruptura; pode haver a delaminação entre a fibra e matriz; e deformação plástica e ruptura da matriz (HEARLE; LOMAS; COOKE, 1998). As Figuras 5.28 e 5.29 mostram as micrografias de MEV das fraturas dos compósitos de PP reforçados com as diferentes fibras de bagaço *in natura* e celulose de bagaço obtidos por diferentes processos de mistura. As fibras dentro da matriz após processamento em misturador termocinético e moldagem por injeção apresentaram diâmetro de 10 a 20 μm .

Através das micrografias da Figura 5.28 pode-se observar que os compósitos obtidos em misturador termocinético apresentam fluxo da matriz, isto é, deformação plástica do polipropileno. Observa-se ainda que as fibras *in natura* são maiores que as fibras de celulose de bagaço. E que essas fibras são muitas vezes puxadas da matriz deixando orifícios vazios e também presença de fibras puxadas para fora da matriz. Uma excelente adesão entre fibra e matriz é normalmente evidenciada pelo corte conjunto da fibra e da matriz sem haver o fenômeno denominado “pull out”. Embora essa evidência não fosse constatada para a maioria dos compósitos analisados, uma adesão intermediária é evidenciada, confirmada pela quebra das fibras e também o contato da fibra entre matriz após o ensaio mecânico, como pode ser observado na micrografia da Figura 5.28F.

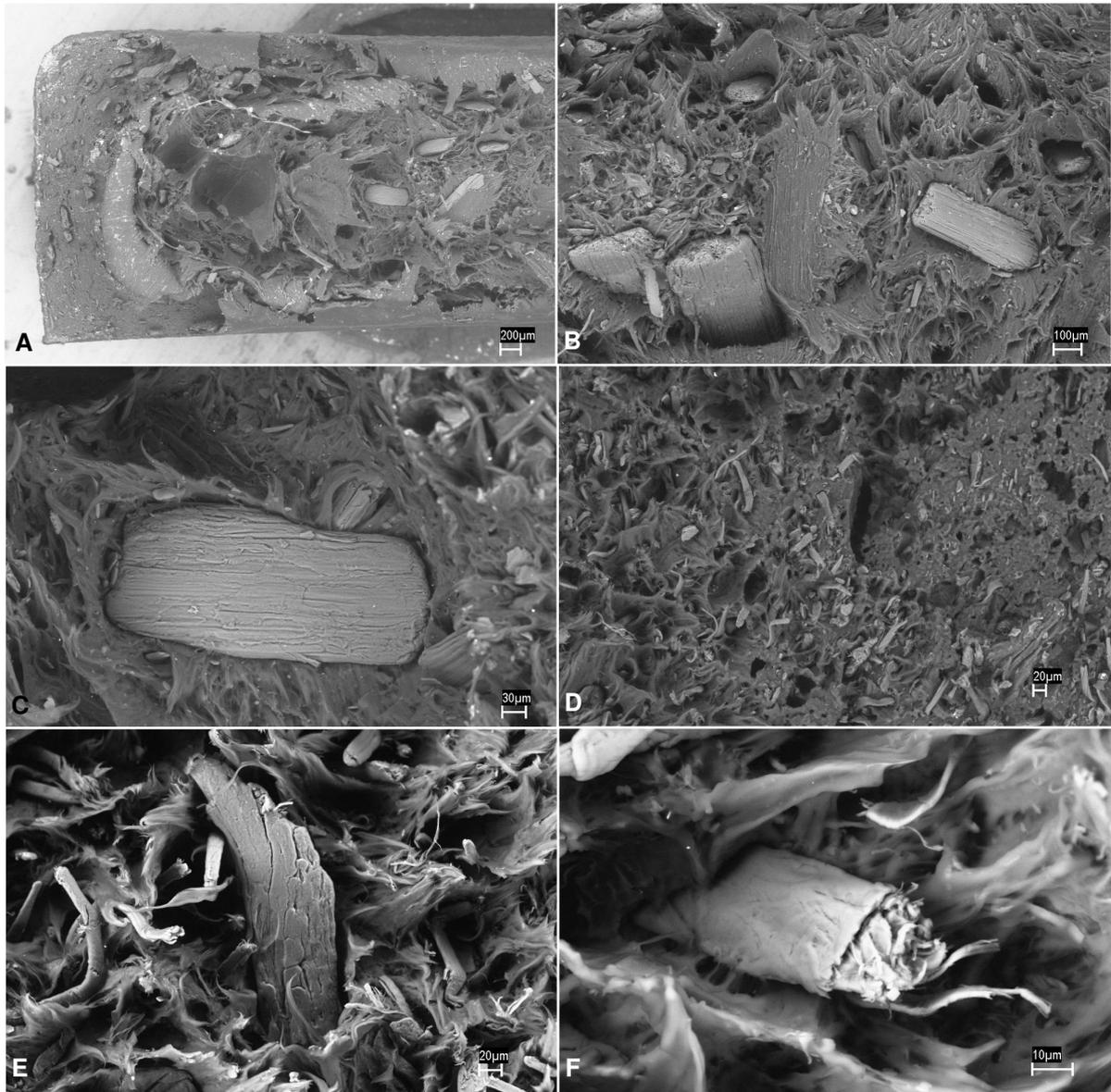


Figura 5.28. MEV de compósitos reforçados com bagaço *in natura* (A a C) e celulose de bagaço (D a F), mostrando a interface entre fibra e matriz.

Mecanismos de falha e morfologia foram também observados para os compósitos extrudados reforçados com fibras *in natura* e celulósicas de bagaço de cana. As Figuras 5.29A e 5.29C mostram mecanismo de fratura dúctil, regiões com fluxo da matriz e puxamento das fibras para fora da matriz (“pull-out”).

A Figura 5.29B mostra comportamento de fratura granular da fibra de bagaço *in natura*, com algum desfibramento e também que as fibras possuem forma achatada. Já no compósito com celulose de bagaço/PP, as fibras são cilíndricas e a Figura 5.29D mostra a evidente quebra da fibra. É claro que as fibras sofrem um esforço muito grande por causa do ensaio mecânico como pode ser visto pela desfibrilação, fratura granular, quebra da fibra e adicionalmente é observado fluxo da matriz. Deste modo, esses resultados mostram que

houve uma boa transferência de tensão entre fibra e matriz antes de ocorrer a fratura e que as fibras foram rompidas por sobrecarga.

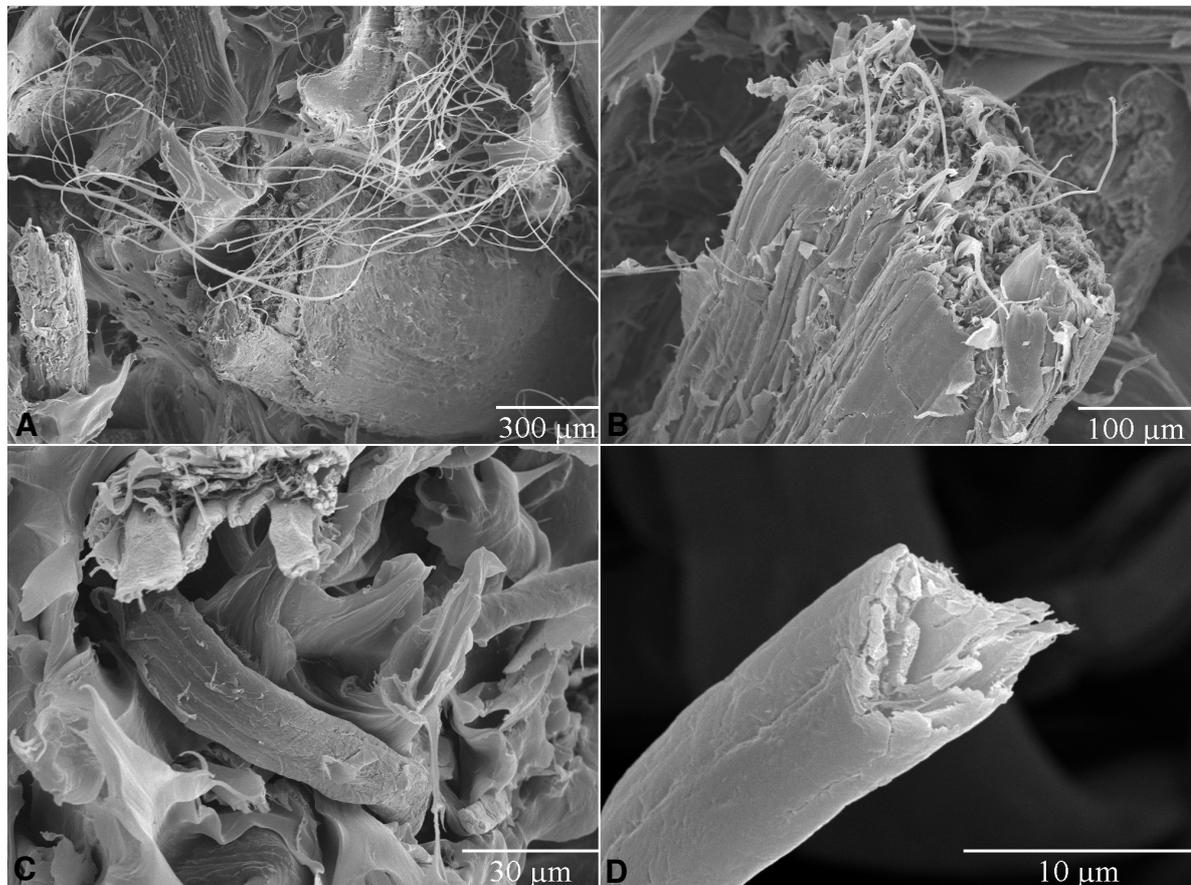


Figura 5.29. MEV da superfície fraturada dos compósitos obtidos por extrusão: A e B) BNE; C e D) CBE. Ampliações de a) 60 x; b) 200 x; c) 800 x; d) 4000 x.

5.8. FTIR das Fibras Presentes na Fratura dos Compósitos

A fim de avaliar a adesão entre fibra e matriz foi desenvolvido um método para verificar a presença de polímero sobre as fibras extraídas diretamente das superfícies fraturadas pelos ensaios de tração. As fibras foram extraídas cuidadosamente com auxílio de uma lupa, uma pinça fina e também lâminas finas de aço. Desta forma, somente as fibras extraídas foram analisadas por FTIR. Amostras das fibras extraídas foram analisadas e seus espectros depois comparados aos espectros de fibra e matriz pura. O uso da técnica é interessante para esse fim, pois possibilitou a caracterização de indícios do polímero devido à alta sensibilidade da técnica (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994).

A Figura 5.30 mostra os espectros da fibra de bagaço e polipropileno puros e também das fibras extraídas dos compósitos. O objetivo foi avaliar se o polímero fica impregnado sobre a fibra mesmo após o ensaio mecânico. Deste modo, pretendeu-se estudar indiretamente se o polímero adere de certa forma à fibra, mesmo sendo a priori incompatíveis.

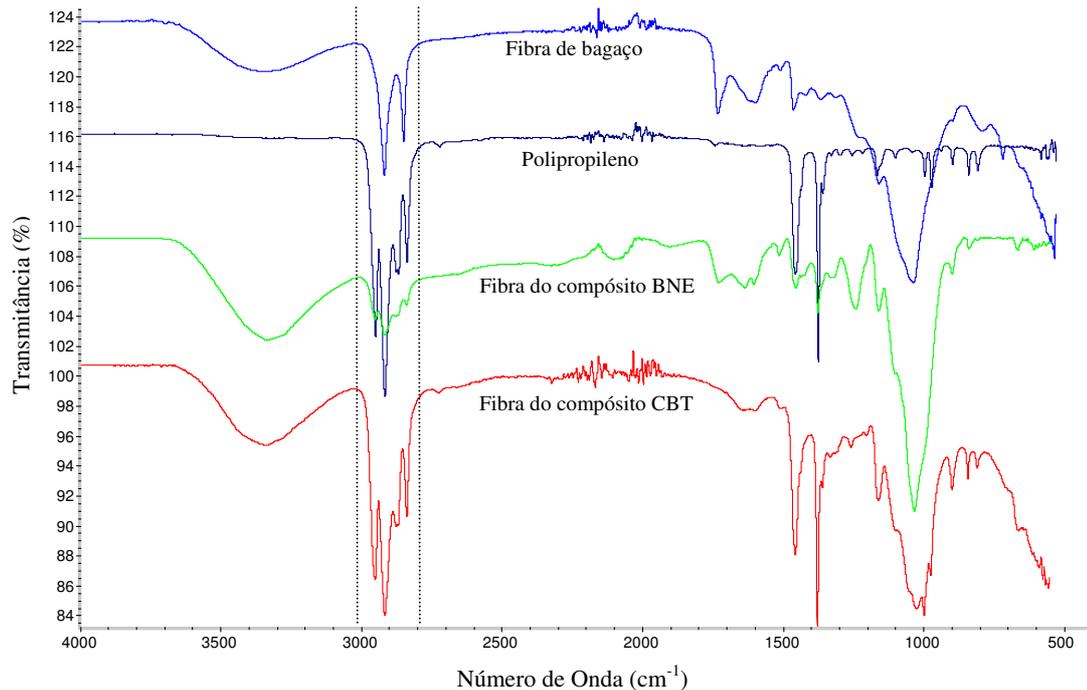


Figura 5.30. Espectros de FTIR das fibras de bagaço *in natura* e celulose de bagaço extraídas da superfície fraturada do compósito BNE e CBT, respectivamente, em comparação aos espectros da fibra e polipropileno puros.

Os espectros das fibras e do polipropileno puros são bem distintos como se pode observar na Figura 5.30. E é na região entre 2785 e 3030 cm^{-1} (região delimitada pelas linhas tracejadas na Figura 5.30) é que pode ser evidenciada a presença do polímero sobre a fibra. Nessa região, o polímero apresenta um quarteto de bandas, enquanto que a fibra apresenta somente duas. Os espectros das fibras extraídas dos compósitos CBT e BNE apresentaram bandas típicas do polipropileno, sendo assim, ele ainda está presente na superfície da fibra. Embora essa técnica apresente nesse caso somente aspecto qualitativo, esses resultados já são um indício que o polímero chega a envolver a fibra de forma efetiva, no entanto com uma estreita região interfacial, resultando nos valores de resistências mecânicas similares ou um pouco superiores em relação ao polipropileno puro.

5.9. Efeito da Absorção de Água sobre as Propriedades Mecânicas e Morfológicas dos Compósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras Naturais

As fibras naturais são materiais hidrofílicos e têm muita afinidade por água. Quando o material contendo a fibra lignocelulósica é usado em áreas variadas, o compósito pode absorver água, podendo provocar mudanças significativas em sua microestrutura. Pretendeu-se neste trabalho analisar esse fenômeno, imergindo os compósitos de PP reforçados com as diferentes fibras em água quente.

A porcentagem de absorção de água pelos compósitos foi calculada pela diferença de massa entre as amostras imersas em água e amostras secas usando a equação 9:

$$\Delta M(t) = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100 \quad (9)$$

Onde $\Delta M(t)$ é a absorção de umidade, m_o e m_t são as massas das amostras antes e durante a ação, respectivamente. A Figura 5.31 mostra curvas de absorção de água para os compósitos de polipropileno reforçados com 15% (m/m) de medula de bagaço (MB), celulose de bagaço (CBE), bagaço (BNE), bagaço com aditivo anti-termoxidativo (BNE ad) e palha (PNE). Essas fibras são todas provenientes da cana-de-açúcar. O que muda é somente a fonte, bagaço ou palha, processo químico de polpação (celulose) ou adição de aditivo.

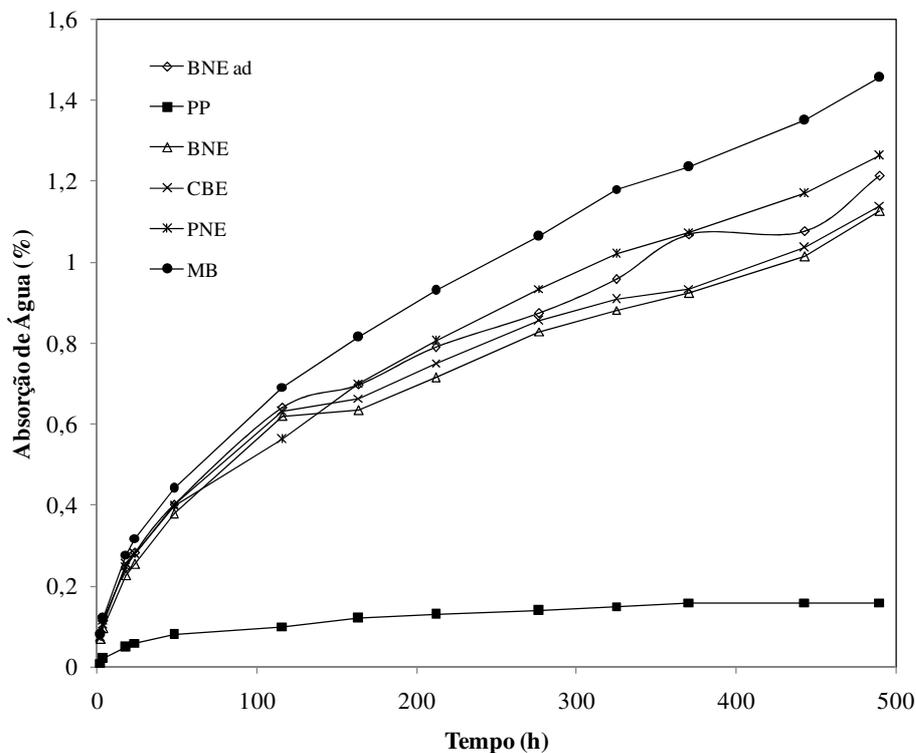


Figura 5.31. Curvas de absorção de água para o PP puro e compósitos BNE, BNE ad, CBE, MB e PNE imersos em água a 50°C em função do tempo.

As curvas mostram que os compósitos absorvem água em função do tempo de imersão e também pelo tipo de fibra utilizada. Após 490 h de imersão, os compósitos absorveram de 1,13 a 1,46% de umidade, sendo que o compósito de medula de bagaço/PP absorveu maior quantidade água, e o de celulose de bagaço/PP e bagaço *in natura*/PP os que menos umidade absorveram. A penetração de umidade dentro dos materiais compósitos podem ser conduzidas

por três diferentes mecanismos descritos por Espert, Vilaplana e Karlsson (2004): 1-difusão das moléculas de água dentro de microlacunas entre as cadeias poliméricas; 2-transporte por capilaridade dentro das lacunas e defeitos na interface entre fibra e polímero; 3-transporte por microfissuras na matriz, formada durante o processo de mistura. Os resultados indicam, portanto que o processo de mistura empregado foi eficiente para não deixar que a água entrasse dentro dos materiais. A matriz polimérica tornou as fibras de certa forma, impermeáveis.

Em um recente trabalho da literatura, Espert, Vilaplana e Karlsson (2004) observaram que compósitos de celulose de madeira/PP absorveram entre 2 e 4% de umidade. Os compósitos foram obtidos por meio de um misturador “Brabender” a 190°C e 70 rpm . Yang et al. (2006) obteve compósitos de farinha de casca de arroz/PP, farinha de madeira/PP e pó de casca de arroz/PP através de uma extrusora dupla rosca. Os compósitos absorveram até 3% de umidade, sendo que com a adição do aditivo polipropileno maleato, a absorção de água diminuiu em cerca de 0,5%.

Difusão é o mecanismo no qual pequenas moléculas (água em nosso caso) são transportadas a partir de um sistema ao outro como resultado de movimentações moleculares randômicas (GOUANVÉ et al., 2007). As propriedades de difusão nos compósitos descritas pela Lei de Fick foram avaliadas pelas medidas de ganho de massa de amostras pré-secas imersas em água considerando a inclinação da curva de ganho de massa versus $t^{1/2}$. Um exemplo para a determinação da inclinação é dada na Figura 5.32, onde a inclinação inicial é mostrada para os compósitos BNE e PNE.

Na Figura 5.32, curvas de absorção de água $M(t)$ versus $t^{1/2}$ foram obtidas para os compósitos BNE e PNE. Curvas para todos os compósitos (inclinação inicial do gráfico k), M_m e coeficiente de difusão (calculado pela equação 10) foram dados na Tabela 5.7. O coeficiente de difusão (D) definido por Dhakal, Zhang e Richardson (2007) tem a forma:

$$D = \pi \left(\frac{kh}{4M_m} \right)^2 \quad (10)$$

Onde k é a inclinação inicial da curva $M(t)$ versus $t^{1/2}$, M_m é o máximo ganho de massa (após 490 h de imersão) e h é a espessura do compósito.

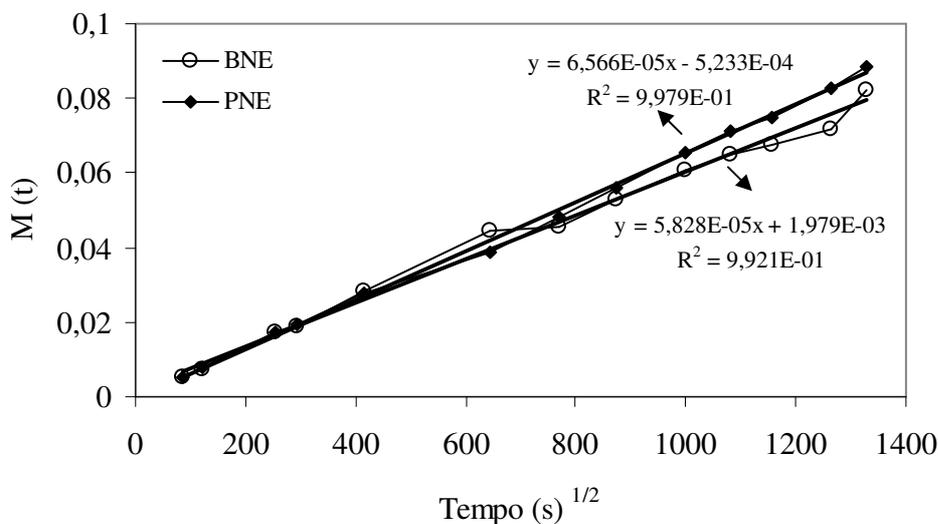


Figura 5.32. Curvas de absorção de água para determinação da inclinação inicial (k).

Os resultados da Tabela 5.7 mostraram que o coeficiente de difusão para os diferentes compósitos variou entre $0,94 \times 10^{-12}$ a $1,08 \times 10^{-12}$ m^2/s , dependendo da fibra utilizada como reforço. Os compósitos BNE, BNE ad e CBE apresentaram M_m menor do que PNE e MB, e os resultados do coeficiente de difusão confirmam a maior capacidade de absorção de água por parte desses dois últimos materiais citados. Embora essa diferença seja pequena, pode-se dizer que as fibras de palha e medula de bagaço favorecem mais a absorção de água.

Tabela 5.7. Dados de absorção de umidade de compósitos de PP reforçados com fibras de bagaço e palha imersos em água a 50°C .

Compósito	M_m (%)	Inclinação inicial (k) versus $t^{1/2} \times 10^5$	Coefficiente de Difusão, D , (m^2/s) $\times 10^{12}$
BNE	1,13	5,83	0,98
BNE ad	1,21	6,24	0,94
CBE	1,14	5,68	0,94
PNE	1,26	6,57	1,08
MB	1,46	7,82	1,07

É conhecido que as fibras fazem parte de um importante papel, determinando as propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos reforçados com as fibras lignocelulósicas. Um dos principais fatores que afetam as propriedades mecânicas desses materiais é a adesão interfacial entre fibra e matriz; uma região interfacial fraca reduz a eficiência da transferência de tensão a partir da matriz para o agente reforçante e a baixa resistência pode ser antecipada. Deste modo, a incorporação de fibras dentro de matrizes pode não necessariamente melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos. A qualidade da

ligação interfacial é determinada por alguns fatores, assim como a natureza da fibra e da matriz, processamento e tratamento da fibra ou da matriz.

Os trabalhos da literatura que visam à obtenção de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais sempre abordam o fato da natureza hidrofílica da fibra e da incompatibilidade dessas com matrizes hidrofóbicas. No entanto, em aplicações não estruturais, o que interessa é que esses materiais não sofram com a ação do tempo ou exposição à umidade. Espert, Vilaplana e Karlsson (2004) constataram em seus compósitos que as propriedades mecânicas são drasticamente afetadas pela absorção de água. As amostras saturadas com água apresentam pobres propriedades mecânicas, assim como baixos valores de módulo de Young e tensão ao máximo carregamento.

Neste trabalho, um dos objetivos era obter compósitos sem a utilização de agentes compatibilizantes. A Figura 5.33 mostra os resultados de resistência à tração, antes e após os testes de absorção de água, dos compósitos de PP reforçados com as fibras de bagaço e palha.



Figura 5.33. Resistência à tração dos compósitos de PP reforçados com diferentes fibras, ensaios realizados antes e após os testes de absorção de água.

Embora não tenha sido utilizado aditivo compatibilizante, a baixa absorção de água já discutida anteriormente não afetou significativamente as propriedades de resistência à tração dos compósitos. Fazendo-se uma análise dos materiais compósitos reforçados antes dos testes de absorção de água, pode-se notar que todos os compósitos apresentaram resistência à tração similar ou sensivelmente inferior ao polipropileno puro. MB foi o compósito com menor resistência, cerca de 17% menor do que o PP puro. A adição de aditivo anti-termoxidativo não influenciou na absorção de água e nem nas propriedades mecânicas antes ou após a absorção de água do compósito reforçado com bagaço.

Ao contrário do observado nos ensaios de tração, o módulo de elasticidade em tração (Figura 5.34) aumentou após a inserção de fibra à matriz, chegando a módulos superiores ao

polipropileno puro entre 43 a 52%, dependendo do compósito. O módulo de elasticidade em tração é diretamente influenciado pelo alto módulo de elasticidade das fibras (KLEMM et al., 1998). Quanto maior for o módulo de tração, maior é a rigidez do material. O compósito mais rígido obtido foi o de celulose de bagaço/PP (CBE), com 52% de aumento no valor do módulo.

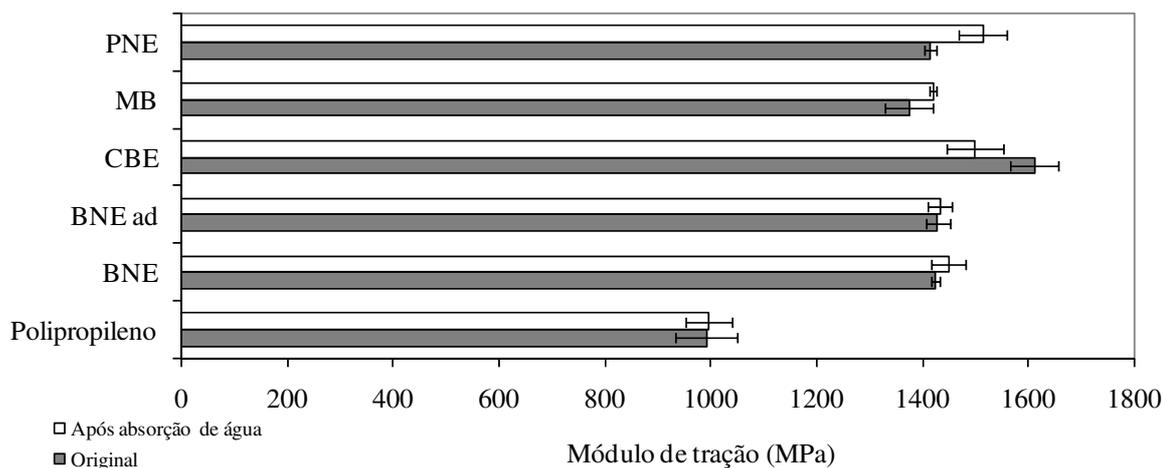


Figura 5.34. Módulo de elasticidade em tração dos compósitos de PP reforçados com fibras de bagaço e palha. Ensaios realizados antes e após testes de absorção de água.

Na Figura 5.34 também são mostrados os módulos de elasticidade em tração dos compósitos, após testes de absorção de água. Pode-se notar que o módulo de elasticidade em tração não foi afetado após os testes de absorção de água. As poucas diferenças nos valores (antes e após absorção de água) estão dentro do erro experimental. Sendo assim, a baixa absorção de água não afeta significativamente as propriedades de resistência e módulos de elasticidade em tração. Este comportamento é confirmado analisando-se a microestrutura dos compósitos. Compósitos fraturados nos ensaios de tração (antes e após absorção de água) tiveram sua superfície analisada sob o microscópio eletrônico de varredura. A Figura 5.35 mostra as micrografias de MEV das fraturas dos compósitos de bagaço/PP e palha/PP antes e após os testes de absorção de água.

Fica claro que não houve evidente alteração da microestrutura dos materiais quando se observam as micrografias das fraturas dos compósitos antes e após os ensaios de absorção de água. Pode-se visualizar nas micrografias que as fibras foram puxadas para fora (PNE) (efeito de “pull-out”). Pode-se também observar fratura granular das fibras, deformação plástica da matriz e regular adesão entre fibra e matriz. A partir dessa análise fica claro que com a ação da força de tração, inicialmente fibra e matriz atuam conjuntamente, dando origem à quebra

das fibras e deformação plástica da matriz. No entanto, a força é demasiado grande para a ligação interfacial fraca, fazendo com que houvesse o “pull-out”.

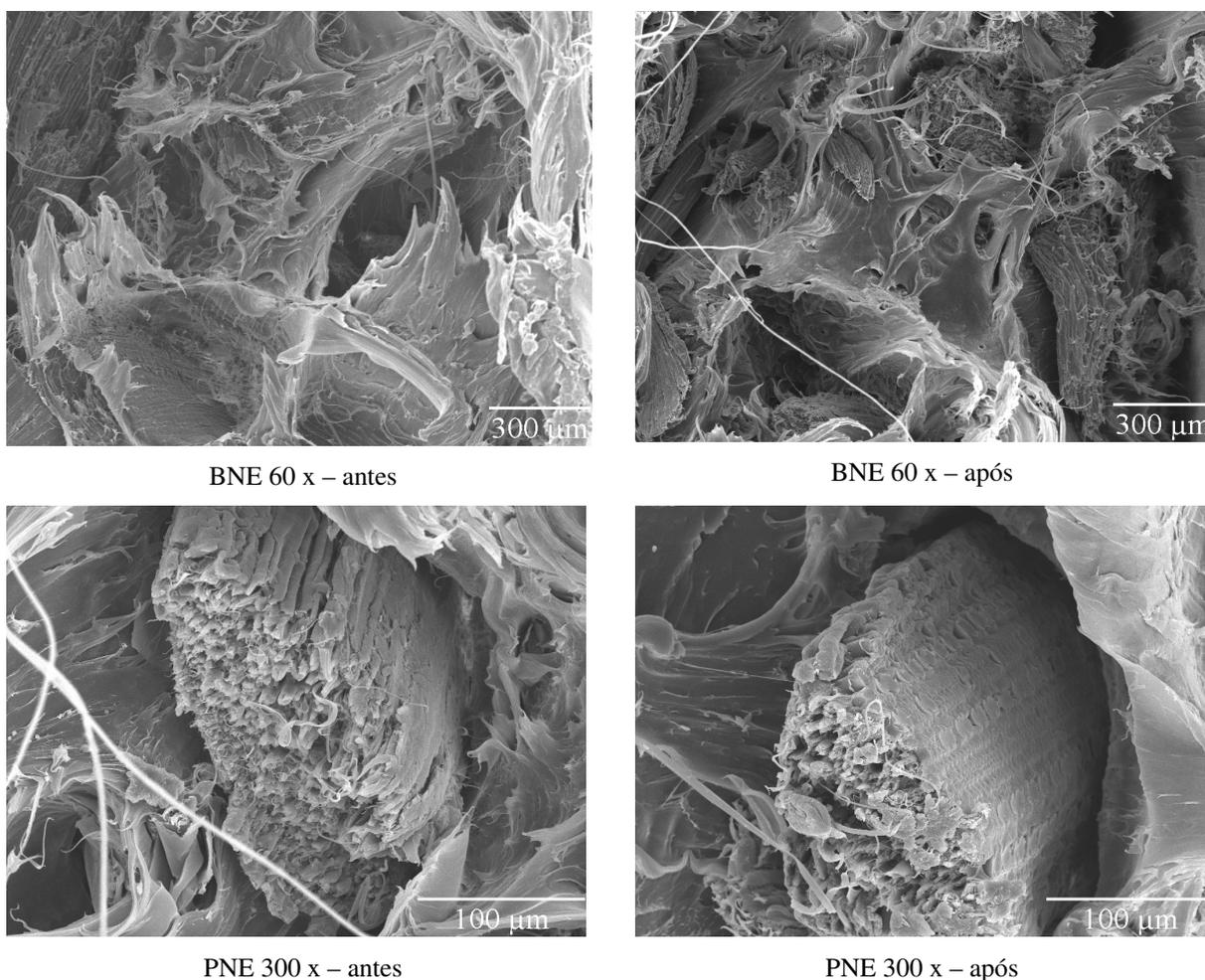


Figura 5.35. MEV das fraturas dos compósitos de bagaço/PP (BNE) e palha/PP (PNE) antes e após os testes de absorção de água.

5.10. Estudo da Estabilidade Térmica das Fibras, PP puro e Compósitos Fibras/PP

Curvas termogravimétricas das fibras celulósicas e de bagaço e palha *in natura* são mostradas na Figura 5.36. A decomposição térmica de cada amostra ocorreu sob um programa controlado de temperatura de 30 a 600°C descrito no item 4.8.1.

O comportamento das curvas TG e DTG foi diferente entre as fibras celulósicas e *in natura*. Nas curvas TG para a celulose são observados somente dois estágios de degradação, enquanto que as fibras *in natura* exibem três. A primeira perda de massa ocorre entre 30 e 100°C para ambos os tipos de fibras. Em muitos trabalhos descritos na literatura, essa perda é atribuída à vaporização de água da amostra (JOSEPH, P.V. et al., 2003; ARBELAIZ et al., 2006). É evidente que as fibras (*in natura* ou celulose) contêm um significativo nível de água, que é liberado quando os compósitos fibras/PP são produzidos, confirmando a necessidade de

pré-secagem das fibras, ou aplicar processos de devolatização durante o processamento (ARBELAIZ et al., 2006).

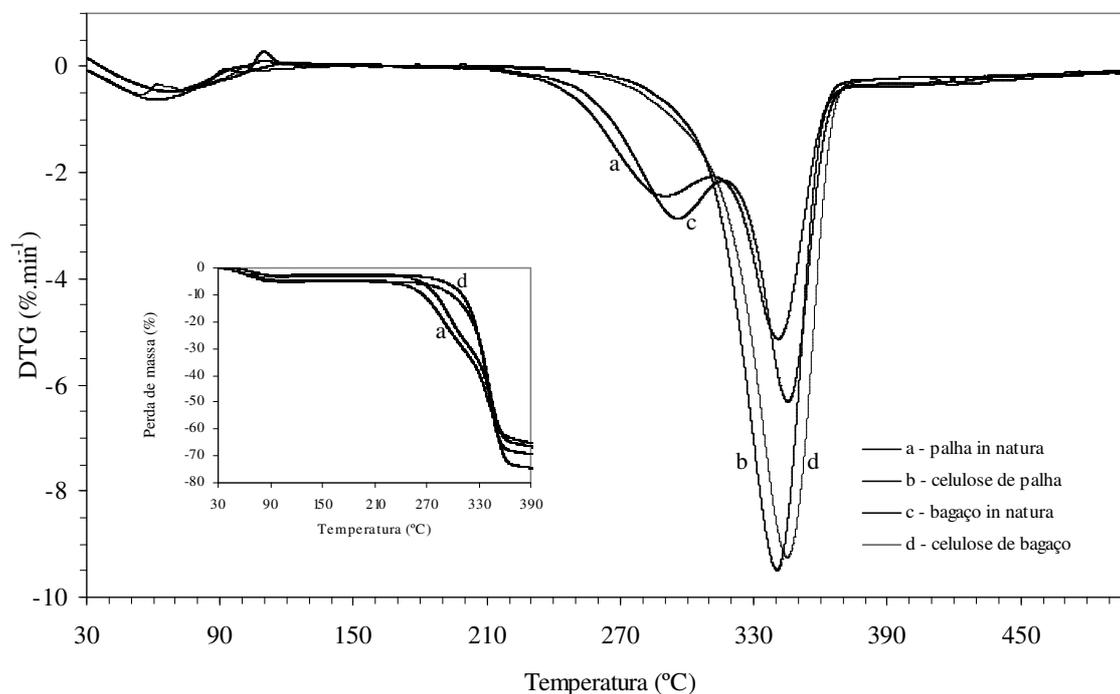


Figura 5.36. Curvas TG and DTG, obtidas sob atmosfera de He, de fibras *in natura* e celulósicas de bagaço e palha de cana.

A primeira perda de massa ocorre tanto para a celulose quanto para as fibras *in natura*, contrariamente ao segundo estágio de perda de massa, que ocorre somente para as fibras *in natura*. Para as fibras *in natura*, o segundo estágio ocorreu entre 240 e 320°C. Alguns autores atribuem essa perda à degradação de lignina (NAIR; THOMAS; GROENINCKX, 2001; JOSEPH, P.V. et al., 2003) que está relacionada com a quebra das ligações éter e carbono-carbono (LEÃO, 1997). A ausência desse estágio de degradação térmica para a celulose, na mesma faixa de temperatura, foi devido à remoção de lignina e hemicelulose após o processo de polpação do bagaço e da palha (Tabela 4.1). Apesar das fibras celulósicas apresentarem somente dois estágios de perda de massa, isso contribui para o fato positivo de que elas são mais estáveis do que as fibras *in natura*.

A terceira perda de massa para as fibras *in natura* e o segundo estágio para a celulose de bagaço ou palha ocorrem à temperatura em torno de 340°C. Essa perda de massa foi atribuída à despolimerização térmica de hemiceluloses e clivagem das ligações glicosídicas da celulose (JOSEPH, P.V. et al., 2003). O pico de degradação térmica promoveu quebra dos produtos de decomposição das fibras levando à formação de carvão através da levoglucosana (NAIR; THOMAS; GROENINCKX, 2001).

A Figura 5.37 mostra as curvas TG das fibras (bagaço *in natura* e celulose de bagaço),

PP puro e compósitos fibras/PP obtidos por diferentes métodos de mistura: misturador termocinético e extrusão. Para as fibras puras, a perda de massa ocorre antes dos compósitos e PP puro. Esses resultados mostram que a incorporação de fibras dentro da matriz de PP melhora sua estabilidade térmica, aumentando a temperatura de degradação.

A 320°C, as curvas TG mostram também que os compósitos reforçados com celulose são mais estáveis do que os reforçados com bagaço *in natura*. Embora a estabilidade térmica dos compósitos seja maior que a fibra, decompõe-se mais facilmente que o PP puro. Isto difere das observações feitas por Joseph P.V. et al. (2003) que os compósitos de sisal/PP são mais termicamente estáveis que o PP puro.

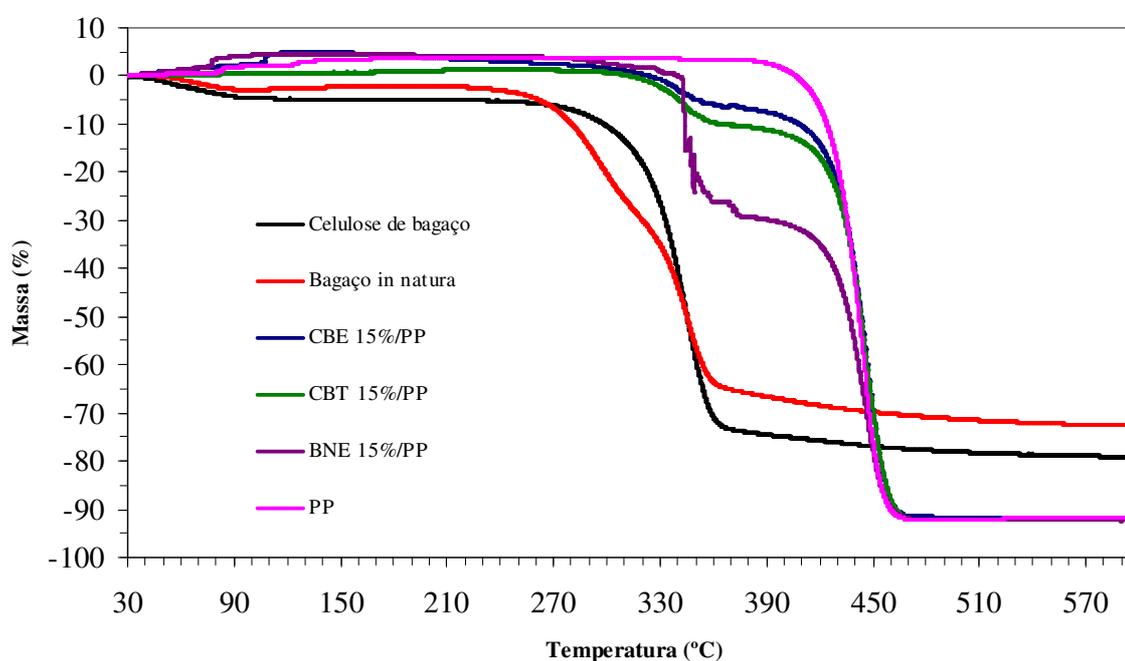


Figura 5.37. Curvas TG, obtidas sob atmosfera de He, das fibras *in natura* e da celulose de bagaço de cana, PP puro e compósitos fibras/PP.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos próximos às condições reais de aplicação, os compósitos foram submetidos a análises termogravimétricas em atmosfera oxidativa. A Figura 5.38 mostra o comportamento das curvas TG e DTG para os compósitos de PP reforçados com fibras de palha e PP puro submetidos à análise termogravimétrica sob atmosfera inerte (He) e oxidativa (Ar).

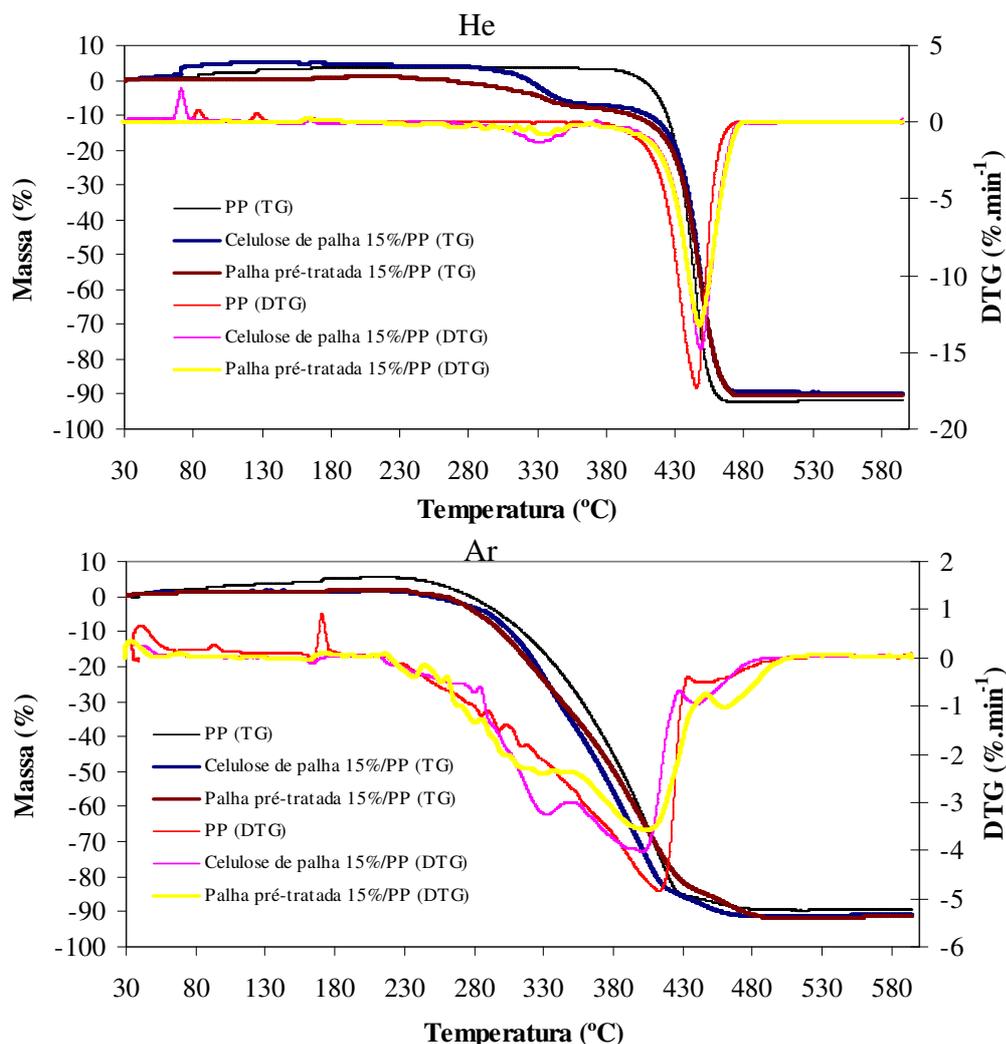


Figura 5.38. Curvas TG e DTG do PP e de compósitos de celulose de palha/PP e palha pré-tratada/PP e da matriz pura em diferentes atmosferas.

A Figura 5.38 mostra claramente que o PP puro e os compósitos fibras/PP submetidos à análise sob ar se decompõem antes das amostras submetidas ao hélio. Esses resultados mostram que quando os compósitos forem processados na indústria, eles poderão sofrer degradação em menores temperaturas. Foi claro que sob atmosfera de ar, o comportamento das curvas DTG mudou drasticamente, como observado para as amostras de compósitos e PP da Figura 5.38. Deste modo, os picos de degradação térmica para os compósitos submetidos à atmosfera de ar apresentam uma larga faixa de temperatura ou vários picos de degradação térmica. É interessante observar que alguns compósitos começam a se decompor a partir de 220°C, deste modo é importante controlar a temperatura de processamento para os compósitos na indústria. A temperatura segura de trabalho é em torno de 200°C. Acredita-se que o processo de degradação dos materiais sob ar é acelerado devido à presença de oxigênio (FUNG et al., 2003).

As Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 mostraram que a estabilidade térmica das fibras e polipropileno puros e compósitos varia dependendo da atmosfera utilizada. Outros compósitos também foram analisados termicamente em atmosfera de N₂ variando a quantidade de fibras adicionadas à matriz. Deste modo, resultados a partir das curvas TG em diferentes temperaturas e picos de degradação térmica, temperatura na qual o material se decompõe mais rapidamente, para os compósitos de fibras/PP obtidos por misturador termocinético foram medidas sob atmosfera de N₂ e os dados estão relacionados na Tabela 5.8.

A Tabela 5.8 mostra que as fibras naturais apresentam perda de massa já em 100°C de até 8,5%, enquanto que nos compósitos, a massa praticamente não variou. Em 200°C os compósitos apresentaram perda de massa que variou de 0,0 a 9,3%, dependendo do teor e do tipo de fibras no compósito.

Com exceção dos compósitos de PP reforçados com fibras benziladas ou benzoiladas (Bbzo e Bbzi) que se apresentaram termicamente estáveis até a temperatura de degradação térmica que foi entre 335 a 343°C, todos os outros compósitos apresentaram perda de massa a partir de 200°C. É interessante notar como a modificação química das fibras por benzilação e benzoilação favoreceram uma maior estabilidade térmica dos compósitos até 300°C. E em 400°C, apenas 8,6% da massa do compósito foram perdidas para o compósito Bbzo 20%. Por outro lado, o simples processo de pré-tratamento das fibras de bagaço com água quente também contribuiu para a obtenção de compósitos termicamente mais estáveis em comparação aos compósitos CBT e BNT.

A partir da Tabela 5.8 pode ser observado que a 500°C o polipropileno praticamente se extingue, no entanto, os compósitos apresentam uma maior quantidade de resíduos devido à presença da fibra. A partir de 300°C, o aumento do teor de fibras acelera a degradação térmica do compósito. A 350°C inicia-se a formação de compostos aromáticos, e entre 400 e 500°C, constituem 88% do resíduo. Resíduos produzidos pela celulose consistem principalmente de compósitos policíclicos aromáticos. Todas as fibras têm um residual de massa entre 12,3 e 24,4% a 500°C. Devallencourt, Saiter e Capitaine (1996) observaram um resíduo em torno de 17% para a celulose de papel de filtro livre de cinzas após aquecimento de 20 até 900°C. Em uma atmosfera inerte, os produtos finais da degradação térmica da celulose são resíduos carbonáceos mais fibras não degradadas, quando existem. Durante o crescimento da planta, ela necessita de compostos inorgânicos e nutrientes, esses compostos inorgânicos também dão origem aos resíduos (cinzas).

Tabela 5.8. Perda de massa das fibras, compósitos de fibras/PP e PP puro em atmosfera de N₂.

Amostra	Perda de Massa (%)					Picos de Degradação Térmica (°C)
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	
Polipropileno	0,0	0,0	0,4	6,5	99,7	450,5
Celulose de bagaço	3,3	3,7	11,7	85,6	87,7	354,6
CBT 10%	0,2	0,9	2,4	15,4	99,3	333,7/444,0
CBT 20%	0,5	1,6	6,9	90,1	99,8	346,7/390,6
Bagaço <i>in natura</i>	8,5	9,3	35,9	78,2	81,8	279,4/338,8
BNT 10%	0,9	0,9	4,3	14,2	97,6	336,1/445,2
BNT 20%	0,5	1,5	7,3	18,9	96,1	336,14/447,7
Bagaço pré-tratado	3,2	3,2	27,5	79,6	82,7	292,0/344,5
BPT 5%	0,0	0,1	1,4	6,9	99,1	464,7
BPT 10%	0,3	0,5	3,7	22,5	98,8	433,6
BPT 15%	0,1	0,7	4,3	14,5	98,5	449,9
BPT 20%	0,5	0,9	7,0	19,5	96,7	338,9/451,9
BPT 25%	0,5	1,2	8,4	92,4	99,0	296,0/362,8
Bagaço benzoilado	3,3	3,8	16,4	72,3	75,6	340,6
Bbzo 20%	0,0	0,0	0,0	8,6	89,8	335,5/444,9
Bbzi 10%	0,0	0,0	0,0	5,6	91,0	342,9/445,7

A maioria dos compósitos apresentou dois picos de temperatura de degradação térmica (Tabela 5.8). O primeiro entre 296 e 346°C e o segundo entre 362 e 447°C, dependendo do teor e do tipo de fibra reforçante. A primeira perda de massa foi associada à degradação da fibra presente no compósito e a segunda ao polipropileno. Quando a fibra é adicionada ao polímero durante a análise térmica não é constatada a perda de massa (DTG) na temperatura atribuída à perda de lignina, deste modo, há um retardo na perda desse componente devido à interação entre fibra e matriz.

Para cada amostra medida por TGA, a perda de massa foi monitorada também por DTA, e cada evento térmico e energia necessária para este fenômeno foi medida sob atmosfera de hélio. A Figura 5.39 mostra as curvas DTA para o PP puro, fibra de celulose de bagaço e compósitos CBE e CBT 15% (m/m).

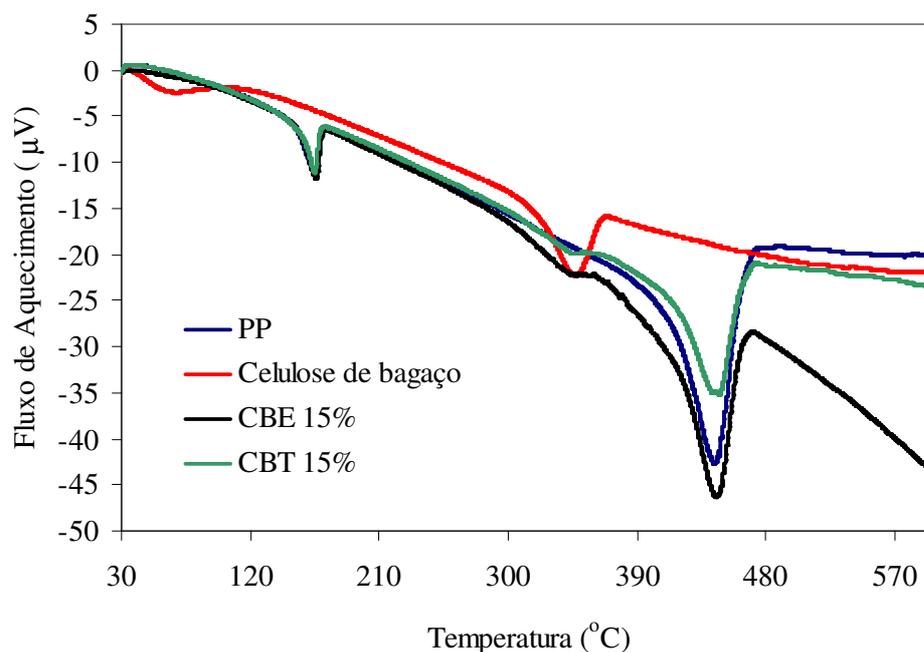


Figura 5.39. Curvas DTA para o PP, fibra de celulose de bagaço e compósitos CBE e CBT.

Nas curvas DTA da Figura 5.39 foram observados dois picos de transição endotérmica para PP e para os compósitos fibra/PP, o primeiro (164-165°C), refere-se a fusão do PP; o segundo, em torno de 445°C, é proveniente da degradação dos átomos de carbono saturados e insaturados de PP.

Na Tabela 5.9 estão relacionados os resultados obtidos através da análise de DTA. Em geral, foram observados dois picos para todas as amostras analisadas onde T_{pico} e T_{onset} são relativos aos dois picos e ΔH é a entalpia, isto é, energia necessária para a ocorrência do evento térmico. Para as fibras também são observados dois picos endotérmicos, o primeiro entre 62 e 71°C, referentes à desidratação e o segundo, em torno de 340°C referente à decomposição da celulose. Quando a fibra e a matriz foram unidas, os picos endotérmicos das fibras não foram observados. A energia necessária para a evaporação de água das fibras variou entre 30 e 40 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$, maior que a energia necessária para fusão do PP (24-29 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$).

Segundo a Tabela 5.9, a temperatura na qual as fibras começam a perder água (T_{onset} no 1º pico) é em torno 40°C, atingindo picos em temperaturas entre 58,9°C (bagaço benzoilado) e 71,4°C (bagaço *in natura*). Já a temperatura na qual as fibras começam degradar termicamente ficou entre 310 e 323°C. Adicionalmente, a entalpia (2º pico) necessária para a degradação térmica das fibras foi maior para as fibras celulósicas do que para as fibras *in natura*. Desta forma, quanto maior o tratamento das fibras, maior é o consumo de energia para

a degradação. Embora T_{onset} para os compósitos sejam bem diferentes entre si variando de 368 a 419°C, dependendo do tipo e do teor de fibras, a temperatura T_{pico} do 2º pico das curvas DTA é em cerca de 445°C. Em geral, a entalpia envolvida no processo de degradação é maior para os compósitos do que para o PP puro.

Tabela 5.9. Dados de T_{pico} , T_{onset} e entalpia (ΔH) das curvas DTA para o PP puro, fibras de bagaço e palha e compósitos fibra/PP.

Amostras	1º Pico			2º Pico		
	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	$\Delta H_{1^\circ \text{ pico}}$ ($\mu\text{V.s.mg}^{-1}$)	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	$\Delta H_{2^\circ \text{ pico}}$ ($\mu\text{V.s.mg}^{-1}$)
Bagaço <i>in natura</i>	71,4	40,0	32,4	346,6	323,5	71,0
BNE 15%	163,8	152,9	26,3	444,9	368,0	345,4
Bagaço benzoilado	58,9	37,7	14,8	344,4	306,5	71,7
Bbzo 20%	164,2	153,8	28,7	444,5	418,9	398,7
Celulose de bagaço	64,8	37,7	32,3	346,2	316,6	135,1
CBE 15%	165,3	153,5	27,9	445,0	413,0	382,6
CBT 15%	164,5	155,0	36,0	444,8	408,9	410,1
CBbzi 10%	164,5	153,6	25,0	445,7	413,3	333,9
Celulose de palha	70,1	39,7	31,6	341,4	309,8	138,9
CP 15%	163,9	151,1	26,9	448,1	417,2	329,3
MB 15%	165,2	153,3	25,8	444,9	412,7	391,6
Palha <i>in natura</i>	67,0	38,6	39,8	344,5	319,2	40,3
PNE	163,9	154,4	28,3	443,4	382,5	714,2
PP puro	164,6	151,9	26,9	443,1	411,4	495,5

5.11. Efeito da Adição de Fibras sobre a Cristalinidade dos Compósitos

Os materiais compósitos reforçados com fibras de bagaço e palha de cana, as fibras e o polipropileno puros, ambos após processamento em misturador termocinético ou extrusora foram submetidos à análise por calorimetria exploratória diferencial. O programa térmico foi realizado de acordo com o gráfico da Figura 4.3. Curvas de fluxo de calor *versus* temperatura foram obtidas para todos os compósitos, obtendo-se curvas DSC de fusão e cristalização desses materiais. Como exemplo, podem ser observadas na Figura 5.40 as curvas DSC para fusão e cristalização do polipropileno puro. No comportamento da curva de fusão

(aquecimento de 30 a 200°C) pode-se observar um pico de fusão em 170,4°C e durante o resfriamento de 200 a 30°C, há o surgimento de um pico de cristalização em cerca de 110,4°C.

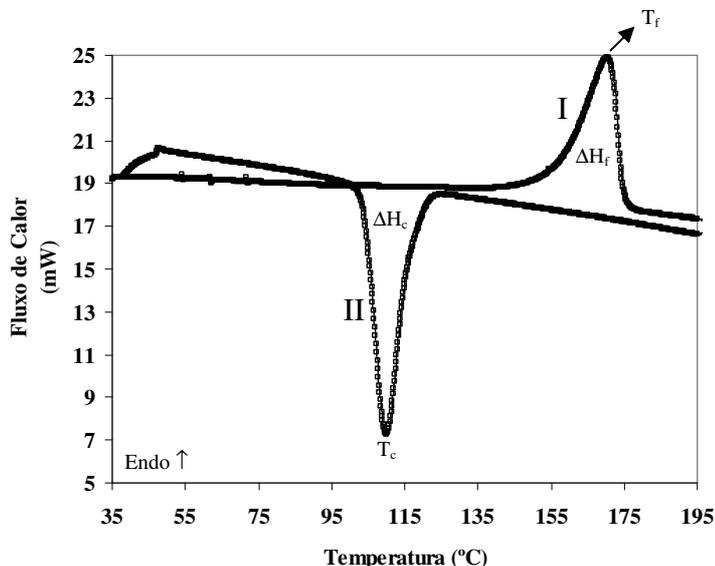


Figura 5.40. Curvas DSC para (I) fusão e (II) cristalização do polipropileno puro (após processamento em misturador termocinético). Nas curvas I e II estão indicados T_f (temperatura de fusão), T_c (temperatura de cristalização), ΔH_f (entalpia de fusão) e ΔH_c (entalpia de cristalização).

O comportamento das curvas dos compósitos apresenta perfil e picos de temperatura e entalpia de fusão ou cristalização diferentes do polipropileno puro. A Figura 5.41 mostra as curvas de fusão e cristalização do compósito de polipropileno reforçado com 5 a 25% (m/m) de celulose de bagaço, compósito obtido em misturador termocinético.

Os picos de temperatura de fusão dos compósitos com até 15% m/m de fibras sofrem uma sensível diminuição em relação ao pico de temperatura de fusão do polipropileno. No entanto, a partir da adição de 20% m/m de fibras, há uma modificação significativa no perfil de temperatura de fusão, como pode ser observado na Figura 5.41. Neste novo perfil de curva há o surgimento de um segundo pico de fusão, em torno de 188°C. Na Figura 5.41, observa-se que os picos de temperatura de cristalização são deslocados a temperaturas mais elevadas do que o polipropileno puro, aumentando também com o teor de fibras.

Uma hipótese para o ocorrido, é que na interface entre fibra e matriz pode ter sido formada uma camada com cristalinidade diferente, que é chamada de camada transcristalina, e ocorre ao longo da fibra que está em contato com a matriz. Estudos têm sido apresentados em trabalhos recentes sobre a transcristalinidade e seu efeito na interface entre fibras naturais (sisal e fibra de linho) e matrizes termoplásticas (JOSEPH, P.V. et al., 2003; ZAFEIROPOULOS; BAILLIE; MATTHEWS, 2001). Sendo assim, a diferente camada

transcristalina formada proporcionou diferentes pontos de fusão, o que foi favorecido pela adição de fibras.

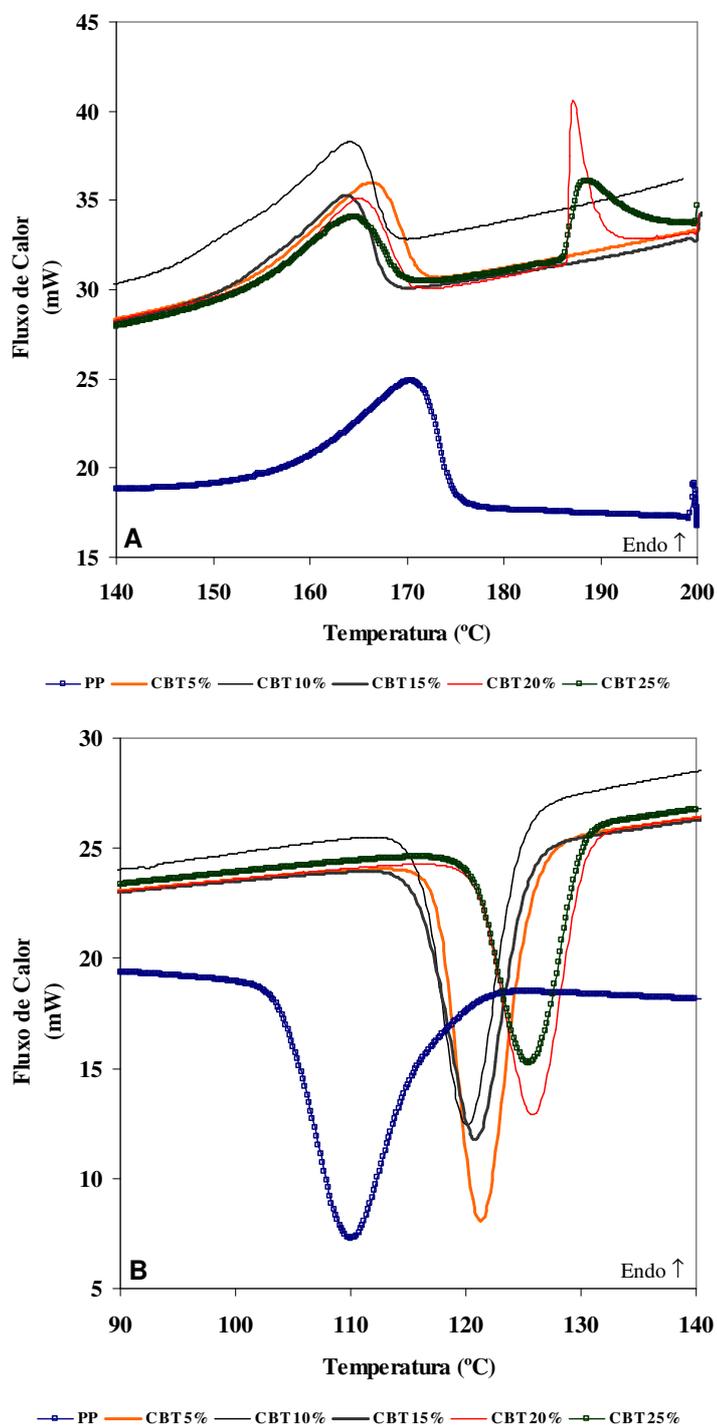


Figura 5.41. Curvas DSC para (A) fusão e (B) cristalização dos compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço.

Além dos compósitos CBT, outros também foram analisados por DSC. As propriedades térmicas como pico de temperatura de cristalização (T_c), pico de temperatura de

fusão (T_f), calor de cristalização (ΔH_c), calor de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (X_c) foram obtidas através das curvas DSC e os resultados estão descritos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Propriedades térmicas do PP e dos compósitos de polipropileno reforçados com proporções variáveis (% m/m) de fibras de bagaço e palha.

Amostra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	X_c (%)
Polipropileno	110,3	-88,1	170,4	64,6	46,8
BNE ad 15%	114,3	-82,5	166,2	65,1	55,5
BNE 15%	123,7	-63,9	168,7	43,4	50,0
BNT 10%	124,8	-79,8	164,8	71,6	57,6
BNT 20%	127,3	-76,1	165,2	65,4	59,2
BPT 10%	125,3	-78,6	163,8	62,6	50,4
BPT 20%	127,3	-75,9	165,7	61,0	55,2
CBncT 5%	121,9	-98,1	167,5	75,9	57,9
CBncT 10%	121,6	-94,8	166,1	66,9	53,9
CBE 15 %	121,9	-100,0	170,1	84,8	72,3
CBT 5 %	121,3	-96,0	166,2	72,5	55,3
CBT 10 %	120,1	-92,0	164,0	86,8	69,9
CBT 15 %	120,9	-89,4	163,8	69,6	59,3
CBT 20 %*	125,8	-83,6	164,9/187,2	81,6/24,9	73,9/22,6
CBT 25 %*	125,5	-72,9	164,4/188,4	52,6/25,7	50,8/24,8
CBbzi 10%	117,7	-92,3	167,5	77,6	62,5
CP 5%	121,0	-91,7	169,4	75,0	57,2
CP 10%	123,4	-89,5	166,2	69,2	55,7
CP 15%	124,1	-88,1	165,4	70,6	60,2
MB 15%	118,0	-61,0	168,3	43,1	50,0
PPT 5%	123,3	-112,4	169,0	102,9	78,5
PPT 10%	121,7	-89,2	166,3	71,2	57,3
PPT 15%*	119,9	-83,1	165,7/179,7	77,6/15,0	66,1/12,8
PPT 20%	125,0	-95,4	165,8	78,5	71,1
PPT 25%	125,4	-82,2	166,9	63,2	61,0

*Devido os dois picos de fusão encontrados, X_c foi calculado para cada pico.

O polipropileno é um termoplástico cristalino e a partir da curva DSC, pode-se determinar a faixa na qual a fusão do material ocorre, como também a entalpia de fusão. A porcentagem de cristalinidade (X_c) foi calculada por comparação dos valores medidos com o valor para 100% do material cristalino para o PP que é de 138 J.g^{-1} (JOSEPH, P.V. et al., 2003). A cristalinidade de cada material analisado, PP e compósitos (fibras/PP) foi determinada pela equação 11, onde $\Delta H_f^o = 138 \text{ J.g}^{-1}$, ΔH_f se refere a entalpia de fusão para cada amostra e w é a fração em massa de polipropileno no compósito.

$$X_c = \frac{\Delta H_f \cdot 100}{\Delta H_f^o \cdot w} \quad (11)$$

Na Tabela 5.10 observa-se que os compósitos reforçados com as várias fibras naturais apresentam maiores T_c do que o polipropileno puro e a entalpia de cristalização (ΔH_c) aumenta com a adição de fibras, como pode ser observado para todos os compósitos analisados, indicando que a adição de fibra acelera o processo de cristalização. Isto pode ser explicado considerando a habilidade de nucleação das fibras para a cristalização do polipropileno. Dentre os compósitos reforçados com 10% (m/m) de fibras, os que apresentaram maior ΔH_c foram BNT e BPT e depois vieram os compósitos reforçados com celulose de bagaço ou palha e celulose de bagaço benzilada.

A Tabela 5.10 ainda mostra que a temperatura de fusão do polipropileno dentro dos compósitos apresenta uma diminuição em relação ao PP puro. X_c que está diretamente relacionado com a cristalinidade do compósito se mostra mais elevada que no PP original. Uma comparação entre os compósitos reforçados com 10 e 20% em massa das diferentes fibras permite avaliar que em geral X_c aumenta com o aumento com o teor de fibras (CBT, BNT e CP) e para BPT, X_c não variou. Os compósitos reforçados com as fibras *in natura* ou pré-tratadas de bagaço apresentam maiores T_c do que em CBT.

A Figura 5.42 mostra o comportamento das curvas DSC de fusão e cristalização para os compósitos reforçados com 15% (m/m) de fibras. Dentro das curvas de fusão, as fibras que apresentaram maior influência sobre a cristalinidade do compósito, foram a celulose de bagaço, medula de bagaço e palha pré-tratada. Nessas curvas, as temperaturas de fusão foram deslocadas a temperaturas mais elevadas, ou até mesmo dando origem a dois picos de fusão no caso de PPT 15% (m/m).

Segundo a Figura 5.42B, os picos de temperatura de cristalização variam muito de acordo com o tipo de fibra adicionada, sendo CP, CBE e BNE, os compósitos que apresentaram T_c mais elevado.

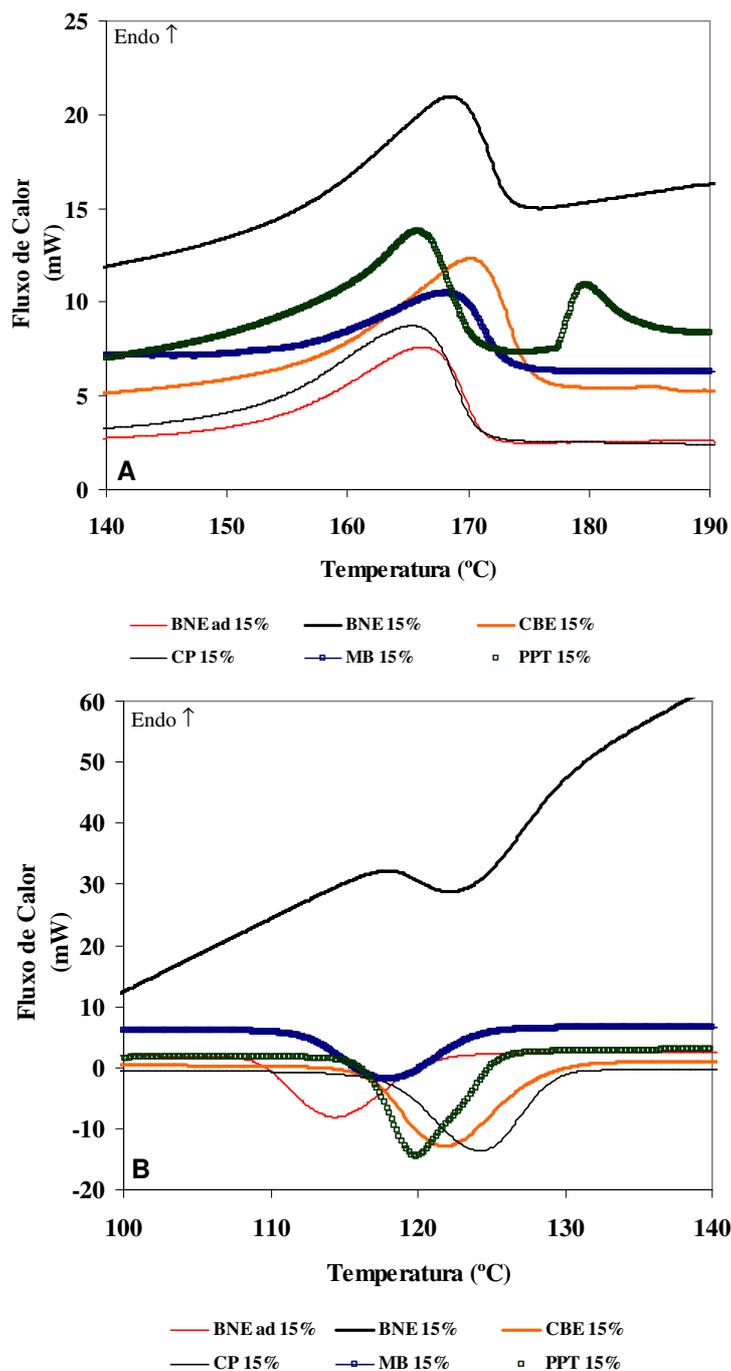


Figura 5.42. Curvas DSC de fusão (A) e cristalização (B) para compósitos de polipropileno reforçados com 15% (m/m) de diferentes fibras naturais.

5.12. Transcristalinidade dos Compósitos de Polipropileno Reforçados com Fibras de Bagaço e Palha

Como mencionado anteriormente, muito pode se explicar em termos de comportamento mecânico, dinâmico-mecânico e interação entre fibra e matriz em compósitos termoplásticos a partir da cristalinidade desenvolvida após a adição de fibras. Conforme discutido anteriormente, vimos por meio do DSC que a adição de fibras favorece a

crystalinidade dos compósitos. Deste modo, a fim de visualizar a formação dos cristais, os compósitos e o PP puro foram colocados sobre um sistema controlador de temperatura seguindo o programa de aquecimento e resfriamento da Figura 4.5, sob o microscópio ótico de luz polarizada.

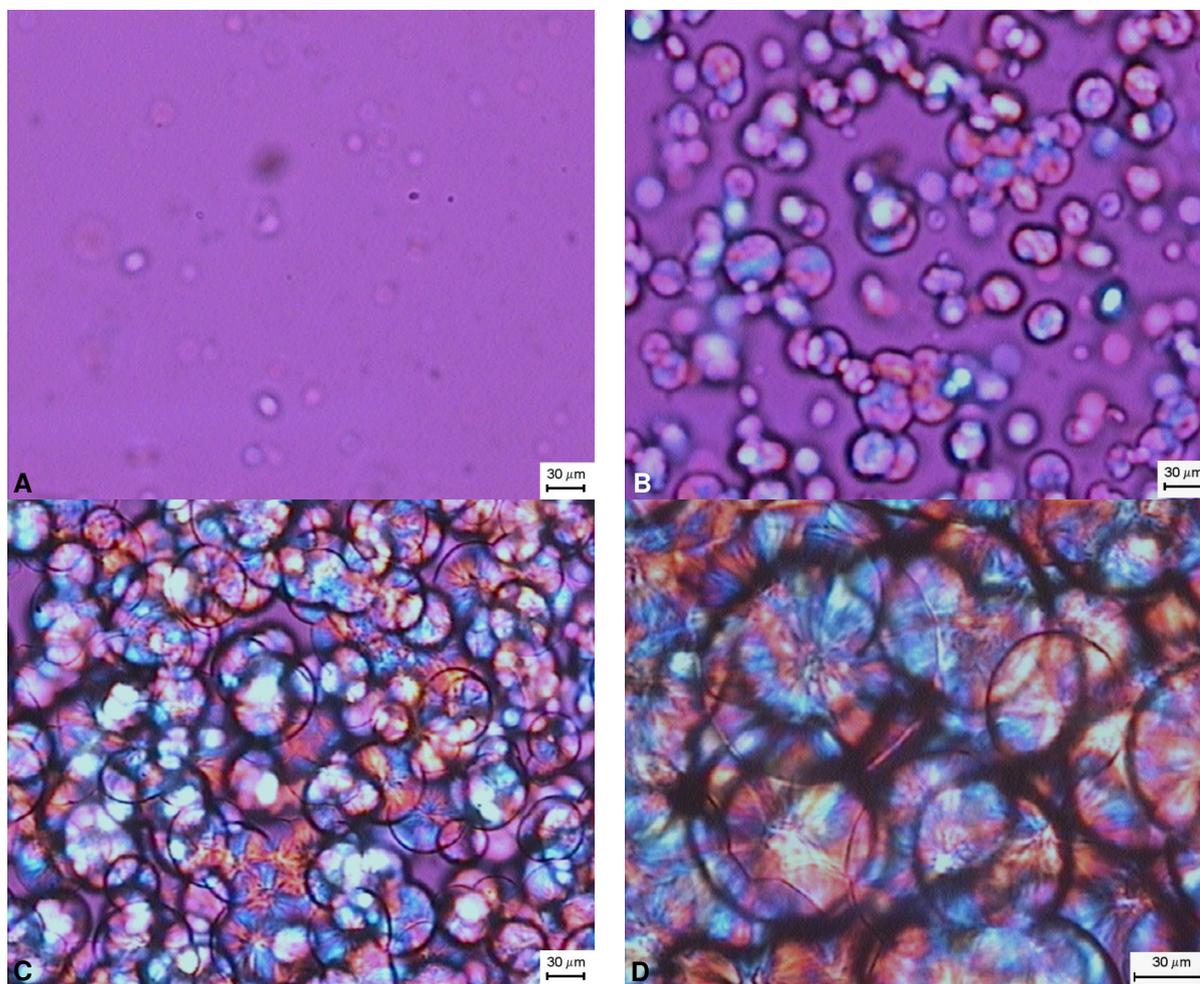


Figura 5.43. MOLP do polipropileno processado em misturador termocinético: A) 130°C; B) 127°C; C) 127°C (4 min); D) 127°C (5 min) 400 x.

Primeiramente o PP foi analisado e observou-se inicialmente após a fusão, a eliminação de todos os cristais, fazendo com que o PP apresentasse coloração púrpura (Figura 5.43). Após início do resfriamento, começam a surgir cristais, devido à recristalização do polipropileno. A 130°C (Figura 5.43A) pode-se já observar o surgimento de pequenos núcleos. Os esferulitos começam a crescer a partir da temperatura de cristalização (127°C) e aumentam em quantidade e tamanho com o tempo de cristalização (Figuras 5.43B e 5.43C). Uma ampliação de 400 x permitiu avaliar a sobreposição dos esferulitos que cresceram radialmente em torno de um núcleo (Figura 5.43D). Ao contrário do que se encontra na literatura (JOSEPH, P.V. et al., 2003; ZAFEIROPOULOS; BAILLIE; MATTHEWS, 2001),

pode-se observar nas figuras a seguir o comportamento de cristalização para os compósitos obtidos. Nesses trabalhos, a fibra é colocada entre dois filmes de polipropileno e é observado então o processo de recristalização. Para este trabalho o compósito foi diretamente analisado. Inicialmente, amostras dos compósitos foram colocadas entre duas lamínulas, e se iniciou o programa descrito na Figura 4.5. Durante o aquecimento, a superfície analisada sob o MOLP não é totalmente plana, dificultando a visualização da amostra. No entanto, após a fusão do material, ele se torna plano e através das micrografias pode-se observar o tamanho das fibras, como também o comportamento da matriz sob o aquecimento e sucessivo resfriamento.

A Figura 5.44 mostra micrografias de compósitos de bagaço/PP obtido por extrusão. Nas Figuras 5.44A e 5.44B, pode-se observar que a matriz está ainda fundida, ficando púrpura; e ainda a presença de fibras com diâmetros maiores que 100 μm . Após início do resfriamento surge, após a temperatura de cristalização, o crescimento de esferulitos. O aparecimento desses cristais é muito rápido, crescendo radialmente em torno das fibras, diminuindo de tamanho e sobrepondo uns sobre os outros. A presença das fibras permite que os esferulitos sejam atraídos para ela, e então fazendo com que houvesse falhas na matriz.

Micrografias de MOLP são mostradas na Figura 5.45, para compósitos de bagaço/PP obtidos em misturador termocinético. Ao contrário, do processo feito em extrusora, as fibras apresentam menores comprimentos (cerca de 40 μm) do que as fibras dentro dos compósitos obtidos por extrusão. Após a fusão do material (Figura 5.45A), pode-se observar que as fibras desviam luz polarizada, evidenciando sua estrutura cristalina. Após resfriamento, e durante a temperatura de cristalização, os esferulitos crescem imediatamente, fazendo com que haja o parcial desaparecimento das fibras (Figura 5.45B).

Os compósitos reforçados com celulose de bagaço/PP também obtidos em misturador termocinético apresentaram também fibras curtas e após a fusão também desviam luz polarizada, evidenciando sua estrutura cristalina. Após o resfriamento, os esferulitos foram formados e a Figura 5.46 mostra que a presença de fibras favoreceu o processo de cristalização, como visto do lado esquerdo da micrografia.

A Figura 5.47 mostra a mesma região observada em diferentes temperaturas sob o MOLP do compósito de palha/PP obtido por extrusão. Inicialmente, após a fusão da matriz, na temperatura de resfriamento a 130°C, pode-se observar que ainda não há formação de cristaltos, os núcleos estão começando a serem formados. Com a proximidade da temperatura de cristalização (Figura 5.47B) pode-se observar o crescimento rápido dos esferulitos. E na Figura 5.47C, observa-se o crescimento radial destes, fazendo com que houvesse sobreposição entre eles. Com o aumento do tempo na temperatura de cristalização (Figura

5.47D) pode-se observar que as fibras atraem para si os esferulitos, e a concorrência entre uma fibra e outra, promove a formação de falhas na matriz.

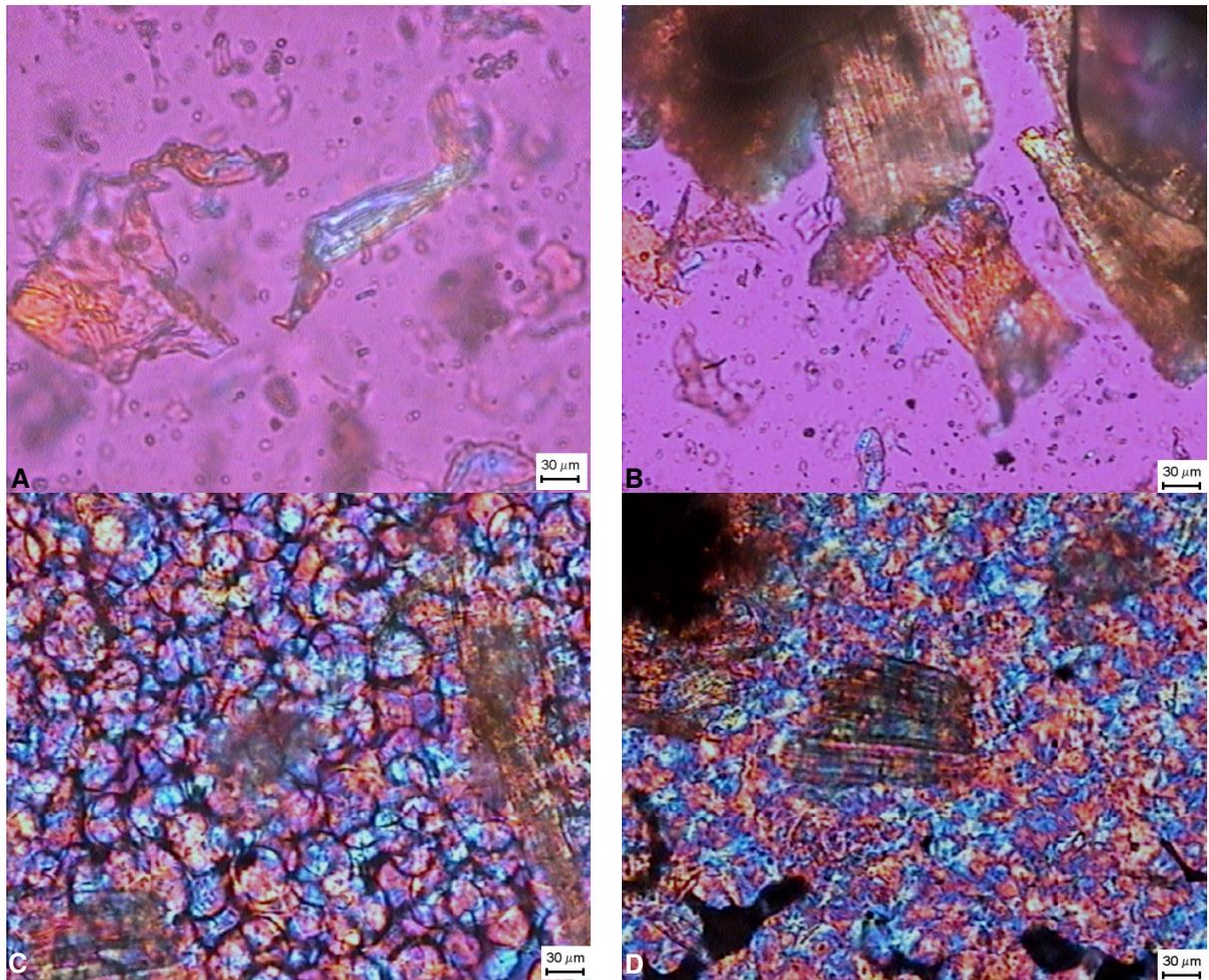


Figura 5.44. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com bagaço de cana (obtidos na extrusora): A) 200°C; B) 175°C; C) 127°C; D) 127°C (5 min).

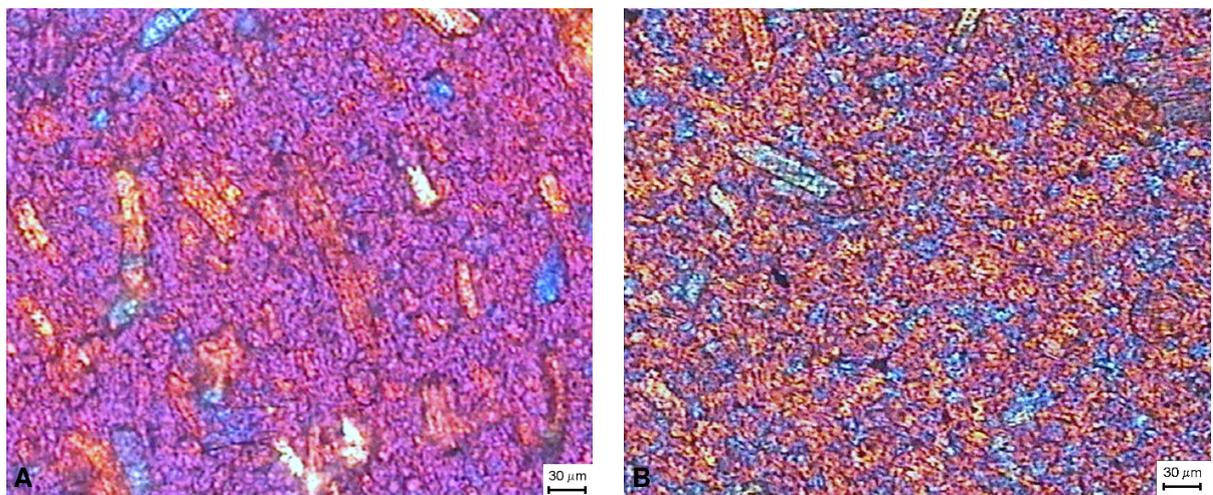


Figura 5.45. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com bagaço de cana (obtidos em misturador termocinético): A) 137°C; B) 127°C (9 min).

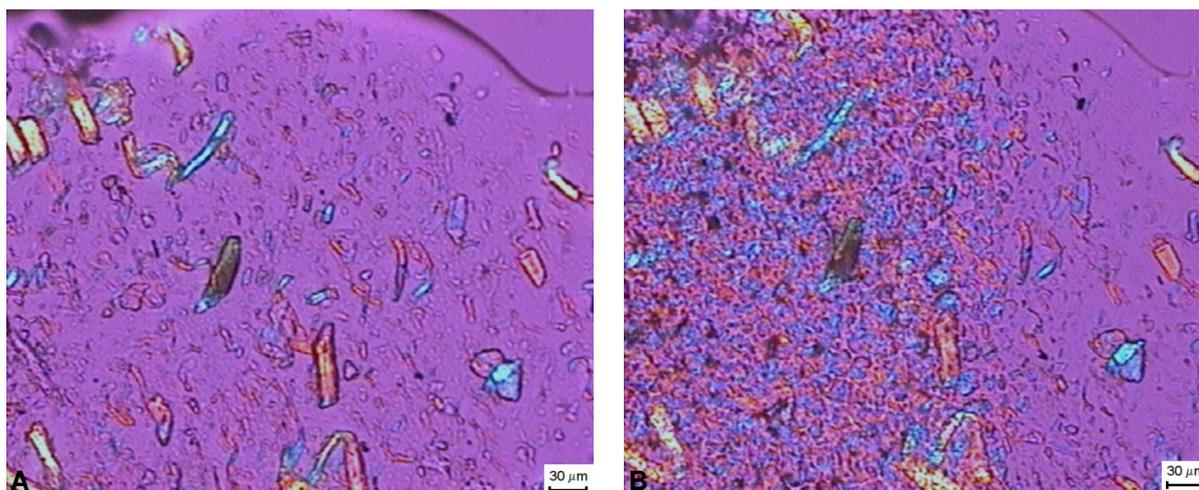


Figura 5.46. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço de cana (obtidos em misturador termocinético): A) 160; B) 130°C.

É possível que após a mistura entre fibra e matriz, haja através dos “pits” existentes nas células do material lignocelulósico, a penetração do polímero fundido, fazendo com que se observem também cristais de PP dentro das fibras.

Para compósitos baseados em matrizes poliméricas semicristalinas, a cristalinidade é um fator importante que determina a dureza e o comportamento de fratura da matriz (JOSEPH, P.V. et al., 2003). Pode-se observar principalmente a partir da Figura 5.47 que os cristais são atraídos pelas fibras, e que os esferulitos diminuem em tamanho com o aumento do tempo na temperatura de cristalização, ou crescem tanto que se sobrepõem uns sobre os outros, dando a impressão de diminuição dos esferulitos.

As falhas ocorridas na matriz, observadas pelo MOLP, do compósito de palha/PP obtido a partir da mistura em extrusora podem ter provocado a baixa resistência à tração desses compósitos, como mostrado na Figura 5.47D.

Para os compósitos de palha/PP obtidos em misturador termocinético, observa-se uma menor quantidade de fissuras (Figura 5.48B) após a recristalização; no entanto, o tamanho das fibras não é muito diminuído pelo processo de mistura, como observado para os compósitos de bagaço/PP obtidos pelo mesmo processo de mistura (Figura 5.45).

Já os compósitos de celulose de palha/PP (Figura 5.49) apresentam comprimento de fibras em torno de 100 μm , e também desviam luz polarizada. Ao se comparar o tamanho das fibras dentro da matriz entre celulose de bagaço e celulose de palha, pode-se observar que a primeira apresenta menor comprimento. Os resultados referentes às propriedades mecânicas mostram melhores resultados para os compósitos de celulose de bagaço/PP podendo ser atribuídos ao menor comprimento da fibra. Um trabalho recente descrito por Idicula et al. (2005) mostrou que um menor comprimento e diâmetro de fibras favorece as propriedades

mecânicas do compósito devido ao maior contato entre fibra e matriz, havendo transferência de tensão. Esse estudo foi feito para compósitos híbridos de fibras de banana:sisal/poliéster.

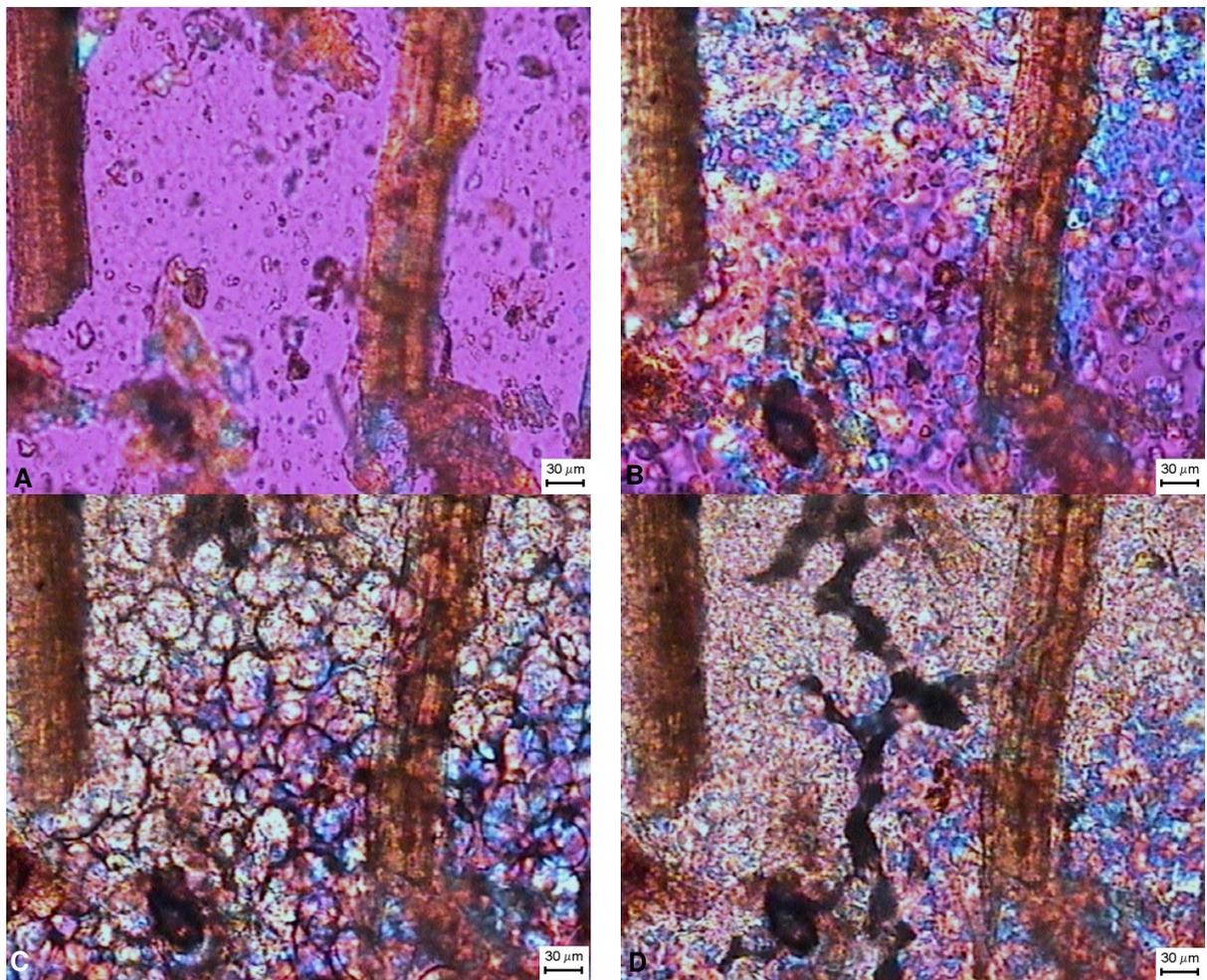


Figura 5.47. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com palha de cana (obtidos em extrusora): A) 137°C; B) 127°C; C) 127°C (1 min); D) 127°C (4 min).

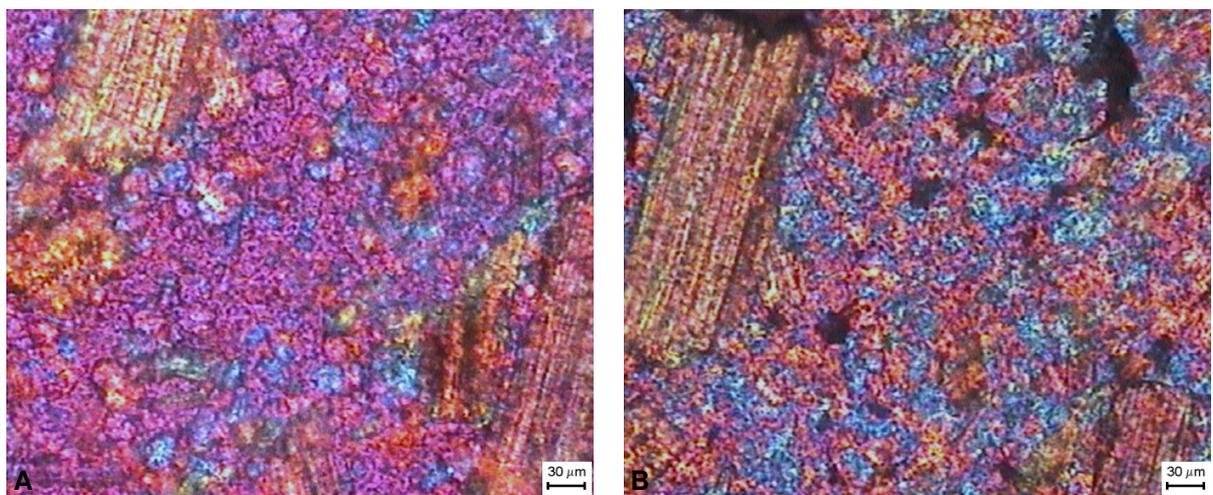


Figura 5.48. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com palha de cana (obtidos em misturador termocinético): A) 127°C; B) 127°C (5 min).

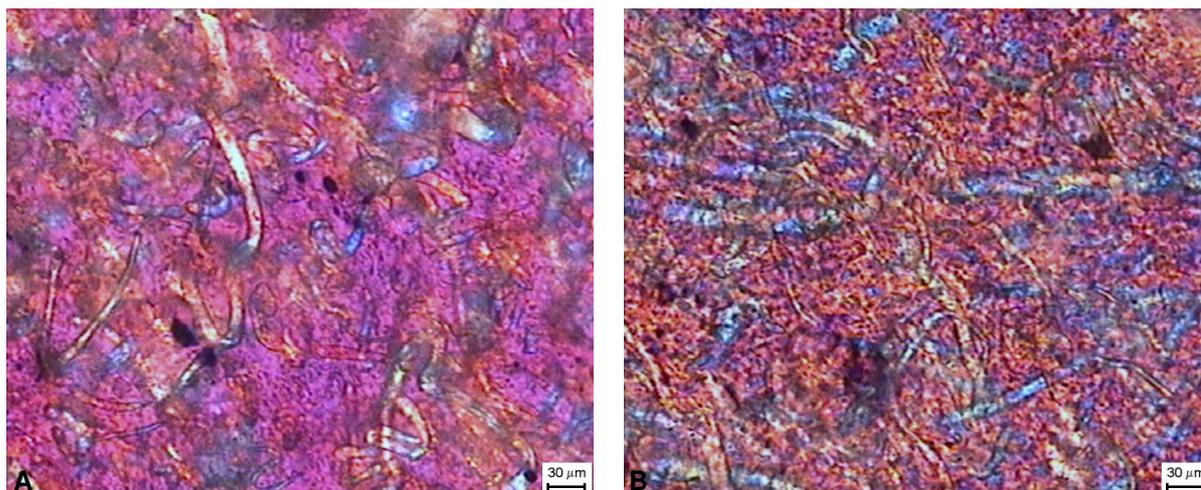


Figura 5.49. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com celulose de palha de cana (obtidos em misturador termocinético): A) 127°C; B) 127°C (2 min).

As micrografias da Figura 5.50 mostram o compósito de bagaço benzoilado/PP no início da cristalização (Figura 5.50A) e após 1 min na temperatura de cristalização (Figura 5.50B). Pode-se observar que o processo de cristalização foi rápido, fazendo com que os esferulitos se sobrepusessem uns sobre os outros. Não são observadas falhas na matriz. Os compósitos reforçados com essas fibras modificadas apresentaram melhores propriedades mecânicas de tração em comparação ao compósito de bagaço *in natura*/PP.

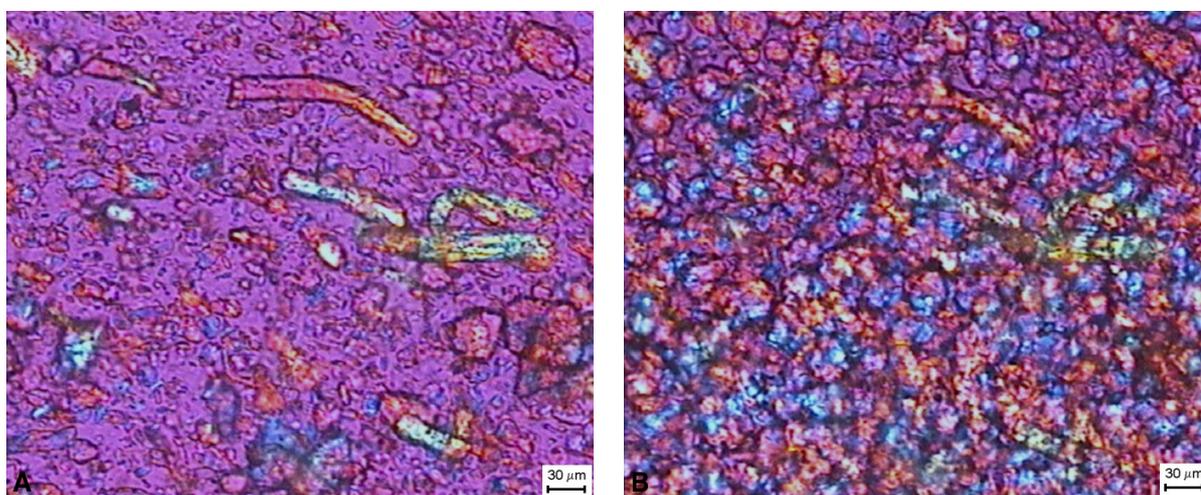


Figura 5.50. MOLP dos compósitos de polipropileno reforçados com bagaço de cana benzoilado (obtidos em misturador termocinético): A) 127°C; B) 127°C (1 min).

5.13. Comportamento Dinâmico-Mecânico dos Compósitos

Na técnica de DMA, ambos termos rigidez (E' - módulo de armazenamento) e “damping” (amortecimento) podem ser medidos como uma resposta da amostra a uma deformação periódica de baixa tensão. As propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos

reforçados com fibras dependem da distribuição e orientação das fibras reforçantes, natureza da interface entre fibra e matriz e da região da interfase.

Em algumas recentes investigações, a técnica de DMA foi usada para avaliar a interação interfacial entre fibra e matriz. Adicionalmente, o pico de transição vítrea abaixo ou acima da T_g (temperatura de transição vítrea) da matriz devido à formação de uma interfase (região de contato interfacial entre fibra e matriz) é reportada. Gerard, Perret e Chabert (1990) concluíram que por causa do aumento da mobilidade das cadeias poliméricas nos compósitos com pobre adesão, a T_g e o módulo de armazenamento desses materiais foram menores que os materiais com forte ligação interfacial. Além do mais, Ko, Forsman e Dziemianowicz (1982) observaram uma diminuição no $\tan\delta$ associado com o melhoramento da interface entre fibra de carbono em sistemas epóxi. Chua (1987) encontrou que o amortecimento na T_g diminui na proporção do cisalhamento interfacial e resistência à flexão transversal dos compósitos de fibra de vidro/poliéster.

As amostras de compósitos foram submetidas a dois tipos de equipamentos contendo módulos em que a posição da amostra, como também a frequência e o tipo de deformação foram bem distintos. O primeiro ensaio foi realizado para os compósitos reforçados com diferentes fibras de bagaço e palha (BNT, BNE, Bbzi, Bbzo, CBT, CBbzo, PNT, PNE, PPT e CP) com 10% (m/m) de reforço. Nesse ensaio o modo de frequência foi fixo e realizado de acordo com a Figura 5.51A.

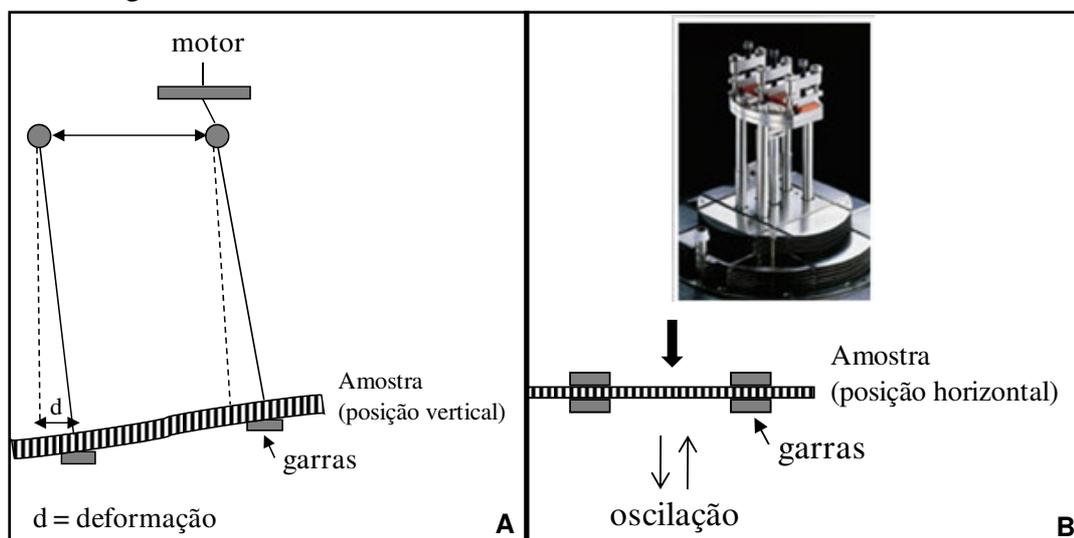


Figura 5.51. Análises de DMA em módulos de frequência: A) fixa (1 Hz) ou B) variável (0,1, 1 e 10 Hz).

É importante destacar que em função dos diferentes métodos realizados, assim como os equipamentos, os dados obtidos não podem ser comparados entre os diferentes equipamentos, pois as forças envolvidas foram completamente diferentes. Entretanto, os dois

tipos de ensaios foram importantes para determinar além dos módulos, também a influência da frequência nos compósitos. Para isso o ensaio em DMA com frequência variável foi realizado de acordo com a Figura 5.51B, onde o corpo de prova foi preso entre duas garras, e somente o centro do material sofreu a aplicação de uma tensão oscilatória e em frequência variável.

5.13.1. Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Compósitos sob Frequência Fixa

A Figura 5.52 mostra o comportamento das curvas DMA para o polipropileno puro e para compósitos reforçados com diferentes fibras palha de cana. A presença das fibras dificultou a mobilidade das moléculas do polipropileno, provavelmente devido às interações entre fibra e matriz, como também aumento da cristalinidade do polímero, como observado nas amostras submetidas a análises de DSC. Essa dificuldade na movimentação das moléculas da matriz fez com que houvesse um aumento significativo do módulo de armazenamento para os compósitos em relação ao polipropileno puro. Também pode ser observado nas curvas DMA para as fibras de palha que o compósito obtido por extrusão (PNE) apresenta menor E' , devido provavelmente à menor interação entre fibra e matriz para esse compósito.

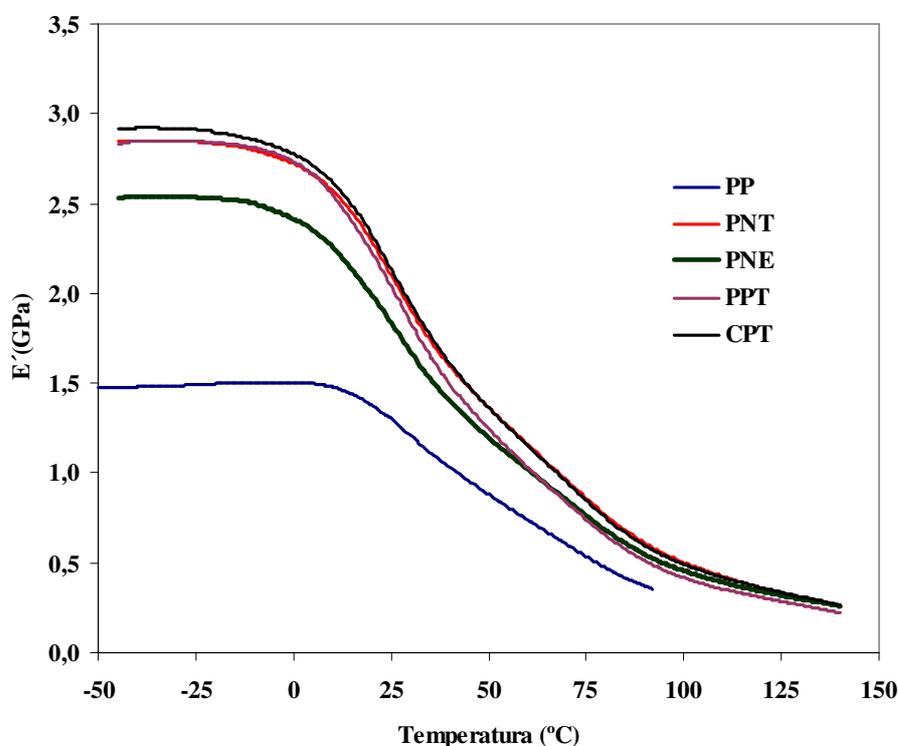


Figura 5.52. Módulo de armazenamento de compósitos reforçados com 10% (m/m) de diferentes tipos de fibras da palha da cana-de-açúcar (1 Hz).

Na Tabela 5.11 estão relacionados os valores dos módulos de armazenamento a -30 e 30°C, como também a temperatura na qual ocorre o módulo máximo para os compósitos de polipropileno reforçados com vários tipos de fibras de bagaço e palha.

Primeiramente a -30°C, os compósitos estão ainda abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), isto é, $\tan\delta$ máximo. Comparando os valores dos módulos de armazenamento, pode-se observar que outro compósito obtido por extrusão, BNE, também apresenta E' inferior ao compósito obtido em misturador termocinético. Dentro dos compósitos reforçados com fibras de bagaço, CBT, CBbzo e Bbzo apresentam os maiores valores de E' , com aumento de até 72% (Bbzo) em relação ao PP puro na mesma temperatura. Isso pode ser devido à melhor interação entre fibra/matriz para essas fibras tratadas e também a um melhor processo de mistura (misturador termocinético). O mesmo comportamento pode ser também observado para a palha, no entanto o aumento de E' chega até 96% (CP). Baseado nos dados de E' da Tabela 5.11, os compósitos reforçados com as fibras de palha apresentam melhores módulos de armazenamento do que os reforçados com fibras de bagaço.

Tabela 5.11. Propriedades dinâmico-mecânicas máximas e nas temperaturas de -30 e 30°C a 1 Hz para os compósitos reforçados com 10% (m/m) de fibras.

Material	E' (MPa)	$\tan\delta$	E' (MPa)	$\tan\delta$	E'_{\max}	$\tan\delta_{\max}$
	-30°C	(-30°C)	30°C	(30°C)	(MPa)/T°C	/T°C
Polipropileno	1486	0,03	1191	0,09	1499/4,5	0,09/39,5
BNT	2119	0,04	1573	0,10	2104/-2,0	0,10/39,0
BNE	2088	0,04	1483	0,10	2082/-14,0	0,10/33,5
Bbzi	2061	0,04	1411	0,10	2062/-35,5	0,10/34,0
Bbzo	2558	0,03	1696	0,08	2554/-27,5	0,10/31,0
CBT	2445	0,05	1766	0,09	2444/-27,5	0,09/33,5
CBbzo	2484	0,04	1708	0,09	2466/-34,5	0,09/33,0
PNT	2849	0,04	1914	0,09	2848/-27,5	0,08/32,5
PNE	2541	0,04	1677	0,08	2543/-35,5	0,07/33,0
PPT	2851	0,04	1840	0,08	2852/-32,0	0,08/33,5
CP	2919	0,04	1946	0,08	2920/-33,0	0,08/33,5

O aumento da rigidez do material (E') refletiu diretamente no comportamento do amortecimento ($\tan\delta$) dos compósitos, fazendo com que houvesse um alargamento da faixa de transição vítrea e sensível diminuição da temperatura máxima de $\tan\delta$. Desde que o termo

amortecimento ($\tan\delta$) é um genuíno indicador de todas as movimentações moleculares em um dado material, essa estimativa quantifica a ligação entre fibra/matriz. O valor de $\tan\delta$ indica a capacidade de relaxação de um material, ou seja, da resistência ao impacto ou capacidade de fluir. A Figura 5.53 mostra o comportamento das curvas $\tan\delta$ para o PP e os vários compósitos reforçados com fibras de bagaço.

É interessante notar que os compósitos apresentaram modificação do comportamento de $\tan\delta$, isto é, maior alargamento da T_g . Observou-se também uma segunda relaxação em cerca de 100°C. McGrum, Read e Williams (1967) demonstraram que a curva de $\tan\delta$ do PP exibe três relaxações localizadas próximas a -80°C (γ), 100°C (α) e 10 – 30°C (β). A última corresponde à T_g do polímero. A primeira (γ) não foi observada, pois a análise foi iniciada a -50°C e para o polipropileno observou-se também a grande relaxação em 100°C. No entanto, os compósitos apresentaram uma diferente relaxação entre 75 e 125°C. Isso pode ser devido a presença das fibras. A interação entre a fibra e matriz pode ter proporcionado uma cristalinidade diferenciada ao polímero, principalmente na região de interface fibra/matriz, fazendo com que houvesse um alargamento da relaxação α e γ . A partir das curvas de $\tan\delta$ também é claro que os compósitos fluem em uma temperatura maior que o PP puro.

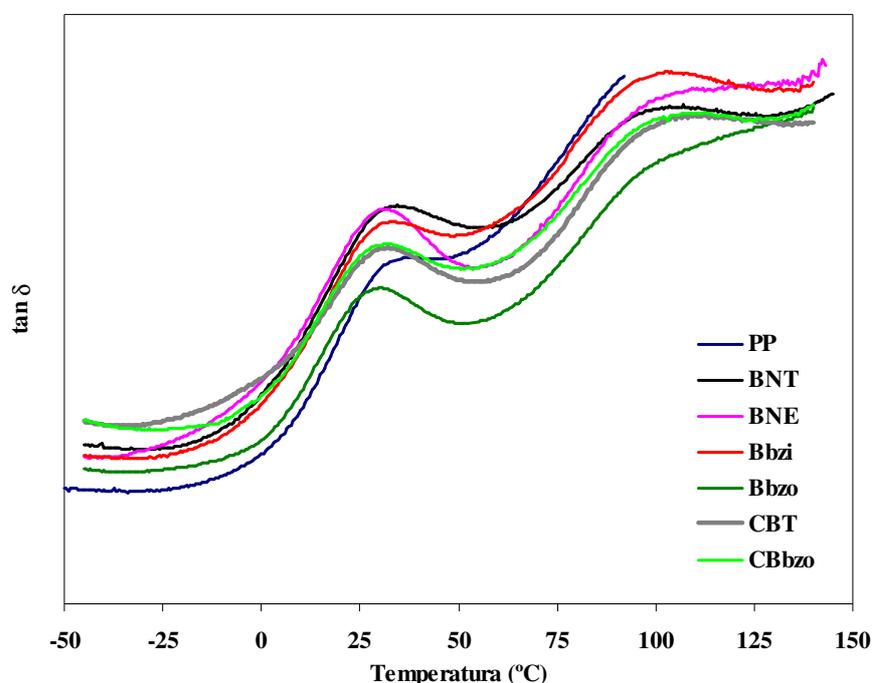


FIGURA 5.53. Valores de $\tan\delta$ de compósitos reforçados com 10% (m/m) de diferentes tipos de fibras de bagaço de cana (1 Hz).

5.13.2. Influência da Frequência sobre as Propriedades Dinâmico-Mecânicas

Com o objetivo de analisar o efeito da frequência sobre as propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais investigados, análises de DMA foram feitas entre as temperaturas de -50 e 150°C sob três diferentes frequências (0,1, 1 e 10 Hz). O efeito da frequência sobre a magnitude do módulo de perda (E'') e de $\tan\delta$ mostra uma clara tendência, onde o pico de relaxação é deslocado a temperaturas mais altas.

A Figura 5.54 mostra o comportamento do módulo de armazenamento e de $\tan\delta$ em função da frequência para o compósito de bagaço *in natura* 15%/PP. Pode-se notar que para o módulo de armazenamento, quanto maior é a frequência, maior é a necessidade das macromoléculas do polímero em responder ao esforço, aumentando assim o módulo. A medida de $\tan\delta$ apresenta um estreitamento do pico da T_g e um deslocamento a temperaturas mais altas. Todos os compósitos apresentaram comportamento similar com relação à frequência.

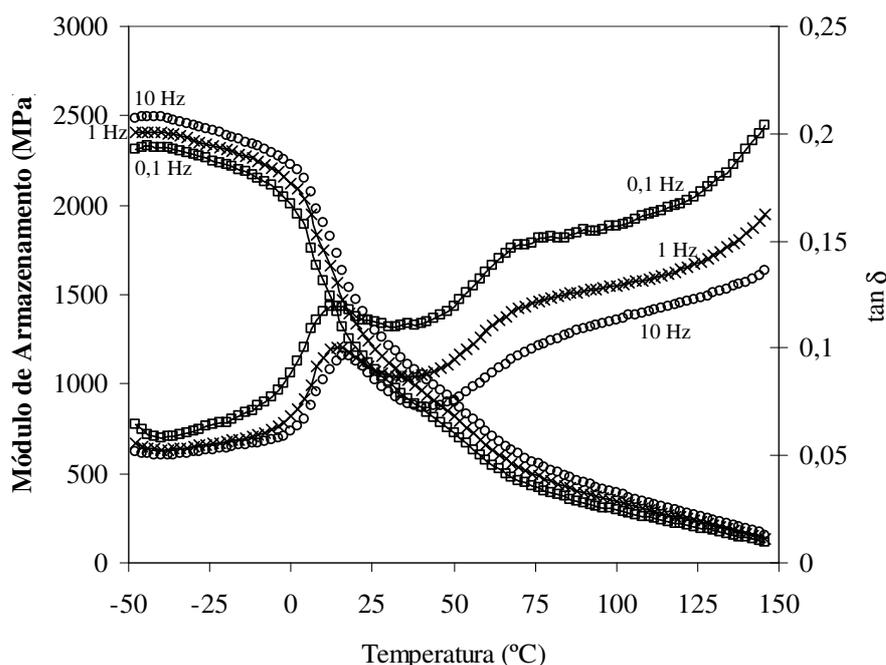


Figura 5.54. Efeito da frequência sobre o módulo de armazenamento e $\tan\delta$ do compósito de bagaço *in natura*/PP (BNE).

Dados das curvas DMA como módulo de armazenamento (E') e $\tan\delta$ nos valores máximos, -30 e 30°C, foram relacionados na Tabela 5.12. Pode-se observar por meio da Tabela 5.12 que os módulos de armazenamento máximos ocorrem entre -40 e -46°C. Nessa faixa de temperatura as moléculas dos polímeros ainda não estão se movimentando, atingindo módulos de até 2888 MPa (medula de bagaço/PP). A partir dessa faixa de temperatura, os

módulos começam a cair, atingindo pico em $\tan\delta$ máximo, na qual é observada a primeira relaxação para os compósitos e para o polipropileno puro. Com o aumento de temperatura, os módulos caem drasticamente, como pode ser observado para os valores de $E'_{30^\circ\text{C}}$. Contrariamente, os valores de $\tan\delta$ aumentam com a temperatura devido ao aumento do módulo de perda (E'') ou componente borrachosa.

Tabela 5.12. Propriedades dinâmico-mecânicas máximas e nas temperaturas de -30 e 30°C em função da frequência aplicada para os compósitos reforçados com 15% (m/m) de fibras.

Compósitos	$E'_{-30^\circ\text{C}}$	$\tan\delta_{-30^\circ\text{C}}$	$E'_{30^\circ\text{C}}$	$\tan\delta_{30^\circ\text{C}}$
	0,1 Hz			
PP	2351	0,04	1086	0,10
BNE ad	2444	0,05	1095	0,10
BNE	2282	0,06	1008	0,10
CBE	2168	0,05	1051	0,09
MB	2654	0,05	1168	0,10
PNE	2216	0,06	968,9	0,11
1 Hz				
PP	2413	0,04	1174	0,08
BNE ad	2525	0,04	1213	0,08
BNE	2364	0,05	1119	0,09
CBE	2236	0,05	1142	0,07
MB	2737	0,04	1285	0,08
PNE	2296	0,05	1075	0,08
10 Hz				
PP	2473	0,04	1250	0,08
BNE ad	2605	0,04	1314	0,07
BNE	2446	0,05	1217	0,08
CBE	2315	0,04	1226	0,06
MEB	2821	0,04	1388	0,07
PNE	2376	0,05	1170	0,08

A literatura sugere que é possível inter-relacionar a temperatura na qual o processo de relaxação é observado (f) com a frequência de oscilação pela equação de Arrhenius (Equação

12), onde f_0 é a constante, f a frequência do teste, R , a constante dos gases e E_a , a energia de ativação para o processo de relaxação.

$$f = f_0 \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (12)$$

De acordo com a equação 12, um gráfico de f versus $1000/T$, pode dar uma linha reta com uma inclinação que é proporcional à energia de ativação aparente para o processo de relaxação para o PP e para compósitos. As energias de ativação calculadas de acordo com a equação 12 são mostradas na Tabela 5.13.

A energia de ativação dos compósitos varia com o tipo de fibra adicionada. Com exceção do compósito celulose de bagaço/PP, todos os outros apresentaram maior energia de ativação quando comparados ao PP puro. Quanto maior é a energia de ativação, maior é a dificuldade para que as moléculas do polímero comecem a se movimentar, deste modo fica claro que as fibras e a matriz estão atuando conjuntamente com a matriz. López-Manchado e Arroyo (2000) mostraram que nos compósitos de PP reforçados com fibras de PET, o aumento dos valores de energia de ativação é mais evidente quando as fibras são quimicamente tratadas com derivados de azida, pois há um aumento da interação entre fibra e matriz. Com exceção do compósito CBE, todos os outros apresentaram maior energia de ativação, destacando o compósito BNE que atingiu $560,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Tabela 5.13. Energia de ativação para a transição vítrea dos compósitos de PP reforçados com as várias fibras naturais.

Amostra	T _g em E'' (°C)			E _{At} (kJ.mol ⁻¹)	T _g em tanδ (°C)			E _{At} (kJ.mol ⁻¹)
	0,1 Hz	1 Hz	10 Hz		0,1 Hz	1 Hz	10 Hz	
Polipropileno	1,1	4,1	7,8	436,4	3,5	6,0	10,0	456,7
BNE ad	6,5	9,7	12,7	496,7	10,1	13,1	15,7	559,0
BNE	6,8	9,7	12,2	560,6	10,5	12,5	15,3	657,6
CBE	4,2	7,4	11,2	429,1	6,5	9,7	14,2	394,3
MB	4,7	7,9	11,5	440,6	9,4	11,2	14,2	627,9
PNE	4,2	7,2	11,0	446,3	6,2	11,0	14,8	356,6

5.14. Reciclagem Mecânica dos Compósitos

A reciclagem mecânica é a forma mais difundida de reciclagem, sendo comumente utilizada nas indústrias recicladoras de plásticos. A reciclagem mecânica está associada à

reutilização de resíduos para a obtenção de outro artefato plástico, através de reprocessamento em equipamentos industriais de transformação de plásticos (MANO E.B.; PACHECO; BONELLI, 2005).

O processo de reciclagem mecânica foi feito com o reprocessamento dos compósitos originalmente obtidos, juntando-se ainda os ramos de injeção e outros resíduos dos compósitos. Como descrito na parte experimental, os compósitos foram moídos e novamente injetados (item 4.11). Os compósitos obtidos, tanto os originais como os reciclados, apresentaram coloração escura, provavelmente devido à queima da fibra durante o processo de mistura no misturador termocinético. Esse processo de mistura tem um efeito cisalhante e é agressivo às fibras fazendo com que as dimensões diminuam excessivamente. A Figura 5.55 mostra uma foto comparando os materiais compósitos originais e reciclados contendo 10% (m/m) de fibras.

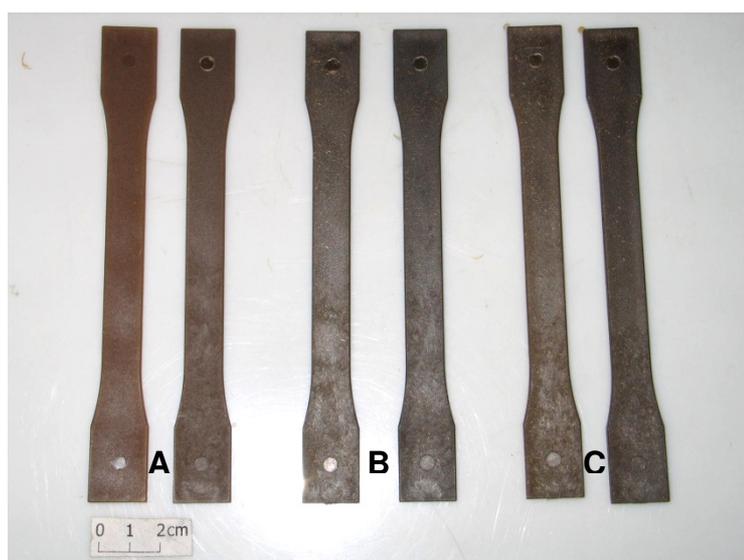


Figura 5.55. Fotos dos compósitos originais (à esquerda) e reciclados (à direita). A) CBT 10%; B) BNT 10%; C) BPT 10%.

Observa-se na Figura 5.55 que os compósitos reciclados são levemente mais escuros do que os compósitos obtidos originalmente. O reprocessamento pode ter degradado as fibras pela queima. Durante a preparação dos compósitos, como também durante o reprocessamento houve a liberação de um leve odor adocicado, que é provavelmente devido à caramelização das fibras de celulose (FUNG et al., 2003).

5.14.1. Efeito da Reciclagem nas Propriedades Mecânicas

A literatura recente utiliza os ensaios mecânicos para a determinação do desempenho de um determinado material. Geralmente são muito aplicados os ensaios mecânicos de flexão que simulam situações reais a que os materiais serão submetidos. Os ensaios de tração e cisalhamento complementam essas informações fazendo com que o material seja avaliado sob diversos esforços. Os compósitos podem ser submetidos a esses diversos esforços e o comportamento é diferenciado de um material contínuo, pois esses materiais se baseiam em um reforço e uma carga reforçante envolvida por uma matriz contínua.

A Tabela 5.14 relaciona as informações sobre o reprocessamento dos compósitos, e propriedades de resistência à tração, alongação até máxima tensão e resistência ao cisalhamento interfacial para alguns compósitos. Os compósitos relacionados se tratam de sistemas reforçados com 10 ou 20% (m/m) de bagaço *in natura*, bagaço pré-tratado, celulose de bagaço e palha *in natura*. As fibras nesse caso apresentam composições diferentes de celulose, poliose e lignina (Tabela 4.1).

Em geral, os compósitos obtidos originalmente mostram resistência à tração similar ao PP puro (principalmente os reforçados com 10% (m/m) de fibras). Isto revela que mesmo com a inserção de uma razoável quantidade em massa de fibras (e em volume, devido à baixa densidade das fibras – $0,7 \text{ g.cm}^{-3}$) ao PP, o material compósito resultante continua resistente (similar ao PP puro). Esse é um dado muito interessante no que se diz respeito à substituição de parte do PP por matéria-prima de fonte renovável, gerando uma economia em relação ao uso do polímero termoplástico puro para a obtenção de um determinado componente, isso sem perder em propriedade mecânica de tração.

Com a reciclagem, pode-se observar que os valores de resistência à tração variam um pouco, até 13% de queda para o compósito CBT 10%. Os outros materiais praticamente não apresentaram variação em relação à resistência à tração. A resistência ao cisalhamento interlaminar, que está diretamente relacionada com a força necessária para haver o escorregamento das fibras em relação à matriz, mostra que os compósitos apresentam maior resistência do que o PP puro. Com a reciclagem, a resistência cai de 5 a 10% em comparação aos compósitos originais. Os corpos-de-prova ensaiados apresentaram modos de falha de cisalhamento interlaminar com dobramento por tensão e deformação não elástica. A reciclagem manteve as propriedades de alongação até máxima tensão.

Tabela 5.14. Propriedades mecânicas de tração e RCI para compósitos os reciclados em comparação aos originais.

Amostra	Descrição do Processamento	Resistência à Tração (MPa)	$\varepsilon_{\text{máx}}$ (mm)	RCI (MPa)
PP	Misturador termocinético + injeção	26,9 ± 1,3	11,0 ± 0,1	7,2 ± 0,1
BNT 10%	Misturador termocinético + injeção	26,3 ± 0,2	8,9 ± 0,7	7,8 ± 0,1
BNT 20%		24,8 ± 0,1	6,4 ± 0,2	7,7 ± 0,4
BNT 10% r	Reciclagem mecânica (moagem + injeção)	25,7 ± 0,4	9,0 ± 0,1	7,1 ± 0,3
BNT 20% r		25,0 ± 0,2	7,2 ± 0,3	7,0 ± 0,1
BNT 10% cla	Reciclagem mecânica (misturador termocinético + 0,5% m/m de aditivo Clariant®)	27,9 ± 0,3	8,0 ± 0,1	
BNT 20% cla		26,6 ± 0,2	7,0 ± 0,4	
BNT 10% go	Reciclagem mecânica (misturador termocinético + 0,5% m/m de aditivo Gotalube®)	27,3 ± 0,1	8,1 ± 0,3	
BNT 20% go		25,8 ± 0,4	7,0 ± 0,2	
BPT 10%	Misturador termocinético + injeção	27,0 ± 0,7	8,7 ± 0,2	7,9 ± 0,1
BPT 20%		26,0 ± 0,2	6,0 ± 0,5	8,1 ± 0,1
BPT 10% r	Reciclagem mecânica (moagem + injeção)	25,3 ± 0,3	9,2 ± 0,2	7,5 ± 0,1
BPT 20% r		27,6 ± 0,3	6,4 ± 0,3	7,4 ± 0,2
CBT 10%	Misturador termocinético + injeção	30,0 ± 0,6	7,1 ± 0,3	8,0 ± 0,2
CBT 20%		26,4 ± 0,3	8,1 ± 0,2	8,1 ± 0,1
CBT 10% r	Reciclagem mecânica (moagem + injeção)	26,5 ± 0,1	7,4 ± 0,1	8,1 ± 0,1
CBT 20% r		26,8 ± 0,2	6,0 ± 0,5	7,5 ± 0,2
PNT 10%	Misturador termocinético + injeção	25,8 ± 0,3	10,3 ± 0,6	
PNT 20%		25,0 ± 0,1	7,0 ± 0,2	
PNT10% cla	Reciclagem mecânica (misturador termocinético + 0,5% m/m de aditivo Clariant®)	25,2 ± 0,9	7,8 ± 0,9	
PNT 20% cla		26,0 ± 0,2	6,3 ± 0,1	
PNT 10% go	Reciclagem mecânica (misturador termocinético + 0,5% m/m de aditivo Gotalube®)	26,6 ± 0,5	9,6 ± 0,4	
PNT 20% go		26,7 ± 0,2	7,2 ± 0,1	

Os processos de moldagem mais utilizados para a obtenção de peças plásticas são: extrusão, injeção, sopro e termoformação. Esses processos envolvem geralmente a aplicação de calor e pressão. A fim de minimizar esses prejuízos, utilizou-se um processo de reciclagem

com aditivos anti-termoxidativos fornecidos gentilmente pela Clariant® e Gotalube®. Esses dois aditivos foram utilizados na proporção de 0,5% m/m dentro dos compósitos moídos que a seguir foram reprocessados em misturador termocinético e injetora. Segundo a Tabela 5.13 pode-se notar que com a adição de aditivo houve uma manutenção ou até mesmo aumento da resistência à tração dos compósitos em comparação aos compósitos originais e aos reciclados sem o uso de aditivo.

A rigidez de um determinado material polimérico está diretamente relacionada com a movimentação das moléculas e sua estrutura. Os compósitos, devido à presença das fibras, apresentam elevados módulos de elasticidade. As fibras dificultam a movimentação das moléculas do polímero (matriz) sob os esforços de tração e flexão.

As Figuras 5.56 e 5.57 mostram os resultados de resistência e módulo de elasticidade em flexão para os compósitos reciclados de bagaço/PP e palha/PP, respectivamente. Com base nas informações da Figura 5.56 pode-se observar que o aumento da quantidade de fibras aumenta o módulo de elasticidade do compósito final. Os compósitos reforçados com fibras de bagaço apresentaram uma sensível diminuição da perda da resistência à flexão após a reciclagem, utilizando-se os aditivos. No entanto, o mesmo não ocorreu com o módulo de elasticidade em flexão que se manteve praticamente semelhante ao compósito reciclado sem aditivo.

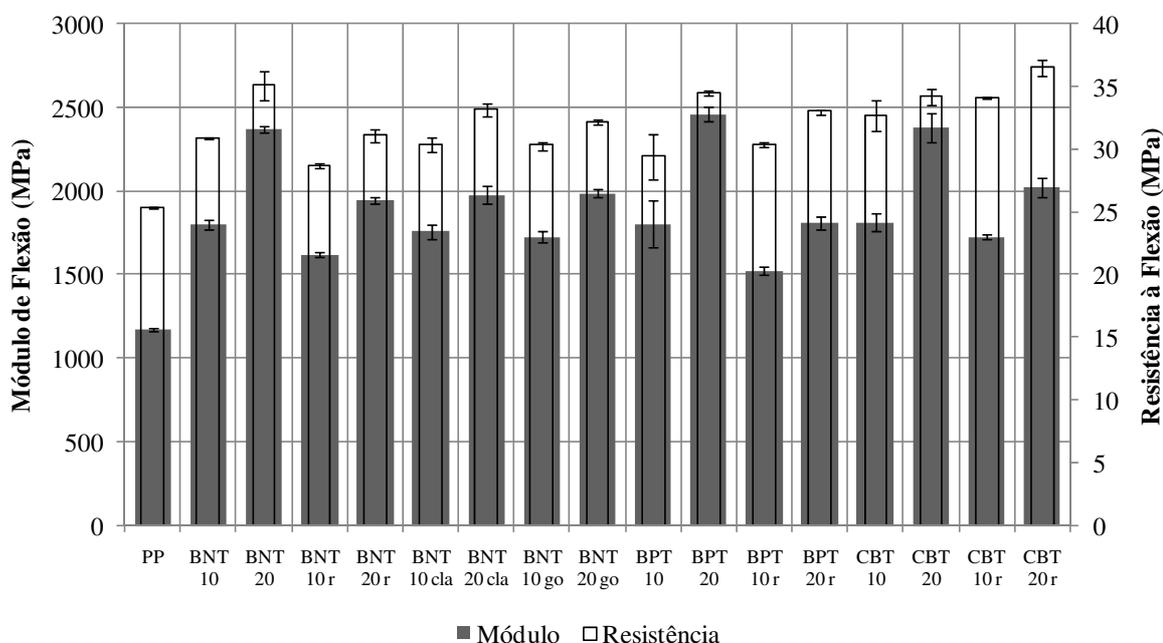


Figura 5.56. Propriedades mecânicas de flexão para os compósitos de bagaço *in natura*/PP, reciclados com ou sem aditivo anti-termoxidativo.

Na figura 5.57 são mostrados os resultados de resistência e módulo de elasticidade em flexão para os compósitos de palha/PP. Com a adição de aditivo, após a reciclagem, ambas as propriedades mecânicas também se mantêm ou melhoram no caso da resistência à flexão para os compósitos PNT 20%. É importante destacar que os compósitos reprocessados foram novamente submetidos à mistura em misturador termocinético. Embora esse processo ocasione quebra excessiva das fibras e degradação térmica, o uso de aditivos parece prevenir esse tipo de ação, pelo menos dentro do primeiro reprocessamento.

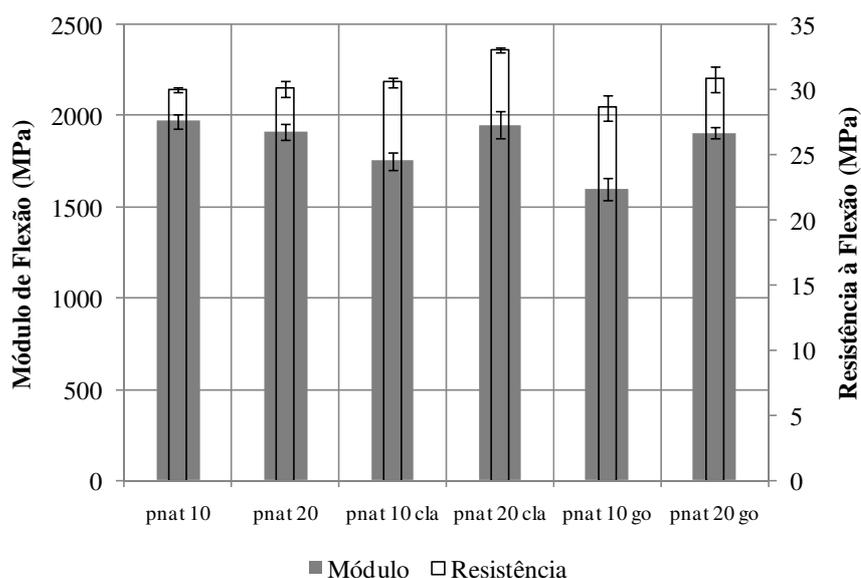


Figura 5.57. Propriedades mecânicas de flexão para os compósitos de palha *in natura*/PP, reciclados com adição de aditivo anti-termoxidativo.

Os gráficos da Figura 5.57 mostram uma queda do módulo de elasticidade em flexão após a reciclagem para os compósitos reforçados com 10% (m/m) de fibras de palha, mesmo com adição de aditivo.

5.14.2. Caracterização Térmica dos Compósitos Reciclados

As curvas TG fornecidas pela análise termogravimétrica mostram o comportamento de variação de massa das amostras em função da temperatura. Os compósitos foram analisados e a Figura 5.58 mostra a perda de massa dos compósitos em porcentagem numa faixa de temperatura entre 100 e 500°C.

Os gráficos mostram que as fibras puras, isto é, a celulose de bagaço (Figura 5.58A), bagaço *in natura* (Figura 5.58B) e bagaço pré-tratado com água quente (Figura 5.58C), perdem massa mais rapidamente que o PP puro e os demais compósitos. Entretanto, a 500°C é

observado ainda um resíduo de 15 a 20% (m/m) para as fibras, enquanto que o PP e os compósitos já perderam quase que totalmente a sua massa a essa temperatura.

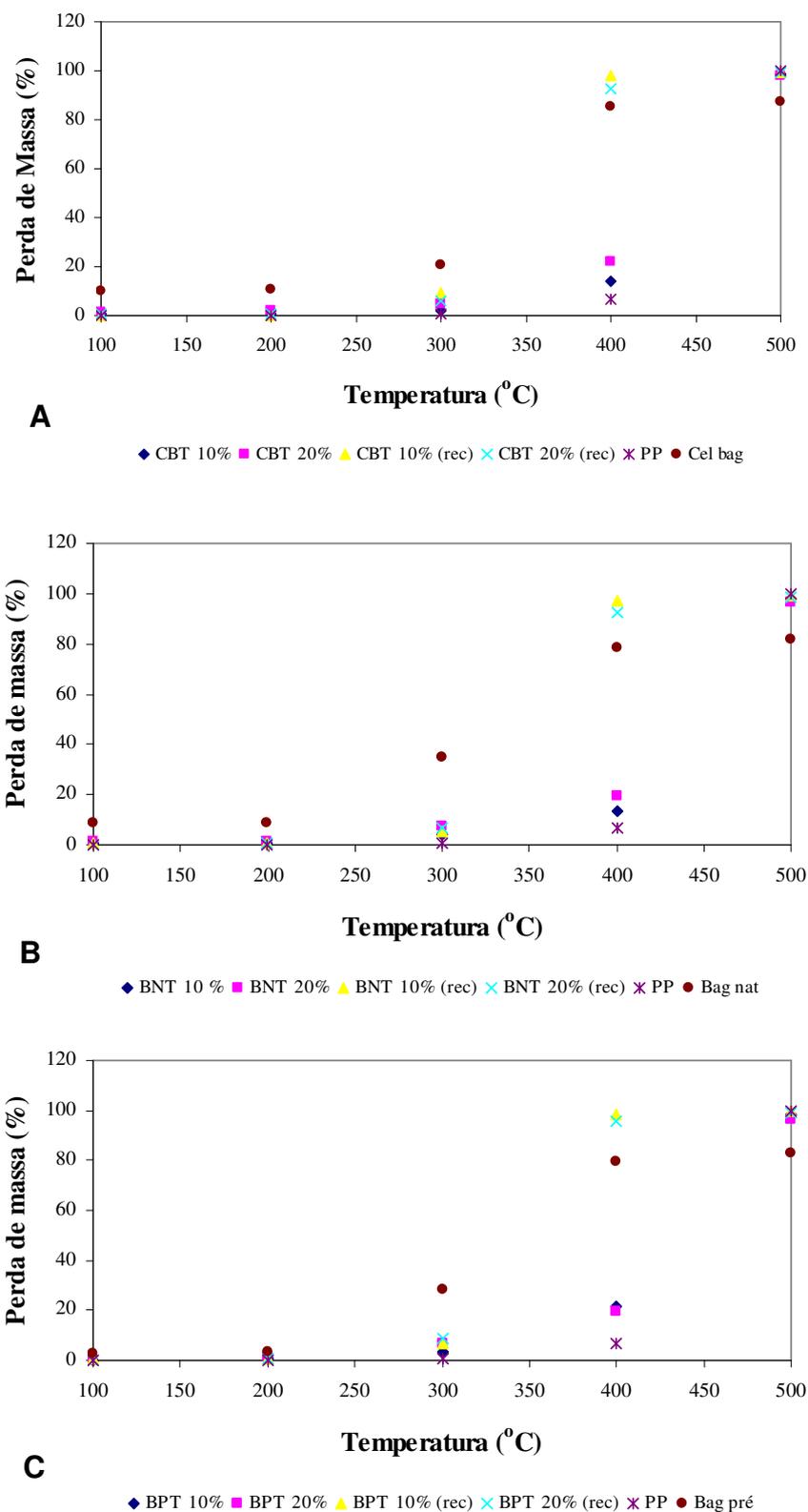


Figura 5.58. Perda de massa dos compósitos em função da temperatura. A) celulose de bagaço/PP; B) bagaço *in natura*/PP; C) bagaço pré-tratado/PP, originais e reciclados em relação à fibra e ao PP puro (dados obtidos a partir das curvas TG).

Os resultados expressos graficamente da perda de massa entre 100 e 500°C (Figura 5.58) mostram um comportamento similar para todos os compósitos analisados, mesmo reforçados com diferentes tipos de fibras. Isto mostra que mesmo com o tratamento, a estabilidade térmica dos compósitos praticamente não varia. Os compósitos originais perdem uma menor quantidade de massa a partir de 400°C em relação aos compósitos reciclados. Esse fato evidencia que a reciclagem degrada termicamente os compósitos, diminuindo assim a estabilidade térmica desses materiais.

A diminuição da estabilidade térmica dos compósitos com a reciclagem fica mais clara após a determinação dos picos de temperatura de degradação obtidos a partir da derivada dos dados das curvas termogravimétricas (DTG). A Tabela 5.15 mostra os picos de temperatura de degradação para as fibras, o PP puro e os compósitos originais e reciclados.

Tabela 5.15. Picos de temperatura de degradação a partir dos máximos das curvas DTG das curvas termogravimétricas.

Amostras	Temperatura de Degradação (°C)	
PP	450	
Celulose de Bagaço	336,4	
Bagaço <i>in natura</i>	279,3/336,4	
Bagaço pré-tratado	289/345	
	Original	Reciclado
CBT 10%/PP	446,1	384,2
CBT 20 %/PP	452,5	388,4
BNT 10 %/PP	444,8	384,9
BNT 20 %/PP	446,1	390,9
BPT 10 %/PP	433,3	384
BPT 20 %/PP	337,9/449,9	379

O pico de temperatura de degradação térmica indica a temperatura na qual a perda de massa ocorre mais rapidamente (perda de massa acentuada). E a partir dos dados da Tabela 5.15 observa-se que os compósitos originais apresentam picos de temperatura de degradação de cerca de 440°C, enquanto que os reciclados diminuem significativamente até cerca de 385°C. Esses resultados mostram que embora as propriedades mecânicas se mantenham, os processamentos térmicos para a reciclagem podem ter diminuído com a estabilidade térmica

dos compósitos, em decorrência da quebra e queima das fibras ou degradação térmica da matriz.

5.14.3. Cristalinidade dos Compósitos Reciclados

A Tabela 5.16 mostra a temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (X_c) dos compósitos de PP reforçados com diferentes tipos de fibras de bagaço (10 e 20% m/m) original e reciclado.

Com a análise do compósito de PP reforçado com 10% em massa de celulose de bagaço, nota-se que houve um pequeno aumento nos valores de T_c com a reciclagem do material. Já os demais compósitos apresentaram uma sensível queda de valores de T_c , chegando a 6,4% para o compósito reciclado de bagaço pré-tratado 20%/PP, em relação ao material originalmente obtido.

Tabela 5.16. Temperaturas, entalpias de cristalização e fusão e porcentagem de cristalinidade para os compósitos originais e os reciclados, como também para o PP puro.

Amostras	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	X_c (%)
PP	110,3	-88,2	170,4	64,6	46,8
Original					
CBT 10%	120,1	-89,4	164,1	78,1	62,9
CBT 20%	125,9	-82,7	165,1	75,4	68,3
BNT 10%	124,9	-81,6	164,8	81,1	65,3
BNT 20%	127,3	-78,2	165,3	76,5	69,3
BPT 10%	125,3	-78,9	163,8	66,1	53,2
BPT 20%	125,3	-75,9	165,7	59,1	53,5
Reciclado					
CBT 10%	122,2	-92,2	166,2	79,2	66,0
CBT 20%	123,9	-96,3	164,7	75,9	61,4
BNT 10%	117,4	-105,5	164,3	81,9	63,3
BNT 20%	116,9	-79,0	164,2	67,7	64,2
BPT 10%	117,7	-89,0	165,0	78,6	63,7
BPT 20%	117,9	-83,5	166,0	70,8	68,7

Em geral os valores de ΔH_c dos materiais compósitos originais e reciclados aumentam com o aumento da adição de fibras ao PP. Em relação aos materiais originais, os reciclados mostraram diminuição dos valores de ΔH_c , mostrando que o reprocessamento dos materiais muda o perfil de recristalização dos materiais compósitos, fazendo com que seja necessária uma menor energia para que a matriz se recristalize.

Os picos de temperatura de fusão (T_f) não sofreram alterações com o reprocessamento. Sendo assim, pode-se dizer que os materiais obtidos após a reciclagem apresentam ainda a mesma temperatura de fusão. No entanto, os perfis dos picos mudam um pouco, fazendo com que a entalpia de fusão (ΔH_f) dos materiais compósitos reciclados apresentem algumas variações. Para os compósitos CBT 10% e BNT 10% reciclados, ΔH_f não variou em relação aos originais. No entanto, para os demais materiais, BNT 20% e BPT (10 e 20% m/m), há um aumento de até 20% nos valores de ΔH_f em relação aos materiais originais. A entalpia de fusão está diretamente relacionada com a cristalinidade do material. Para os compósitos reciclados que apresentaram maiores valores de ΔH_f , o reprocessamento pode ter promovido formação de uma maior quantidade de cristais, sendo assim, houve a necessidade de fornecer uma maior energia para a fusão completa do material.

A porcentagem de cristalinidade (X_c) dos compósitos originais, em geral aumenta com a adição das fibras. Após o reprocessamento observou-se um comportamento diferenciado em relação ao tipo de fibra adicionada. Para o compósito de PP reforçado com 10% (m/m) de celulose de bagaço houve um aumento em 6% da cristalinidade, enquanto que o material reforçado com 20% apresentou queda em cerca de 11% em relação aos materiais originais. Já para os compósitos de PP reforçados com bagaço *in natura*, houve diminuição na cristalinidade, atingindo até 8% para o material com 20% (m/m) de fibras em relação ao material original. No entanto, os compósitos de PP reforçados com bagaço pré-tratado mostraram aumento considerável de cristalinidade após o reprocessamento do material, chegando até 28%.

5.14.4. Análise Dinâmico-Mecânica dos Compósitos Reciclados

A Tabela 5.17 mostra uma comparação dos módulos dinâmicos e amortecimento ($\tan\delta$) entre o PP puro e os compósitos de bagaço *in natura* 10%/PP original e reciclado. Os módulos E' e E'' e $\tan\delta$ refletem a mobilidade interna das moléculas. Portanto são função de estrutura, massa molecular, cristalinidade e composição. Deste modo, tudo o que dificulta a mobilidade aumenta E' e diminui $\tan\delta$ e E'' (IDICULA et al., 2005). No caso dos compósitos

reforçados com as fibras de bagaço *in natura*, esses apresentam maior módulo de elasticidade devido à inserção das fibras. Pode-se observar que o módulo do PP aumenta em 33% com a adição de 10% (m/m) de fibras. Com a reciclagem do compósito, o módulo aumentou em mais 20% em seu valor, isso comprova que a reciclagem aumenta a rigidez do material. Ao contrário do módulo estático já discutido anteriormente (módulo de flexão), o módulo determinado sob esforço dinâmico é diferente.

Tabela 5.17. Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos originais e reciclados de BNT 10% (m/m) em relação ao PP puro.

Materiais	E' a 0°C (GPa)	E'' a 25°C (MPa)	$\tan\delta$ a 34°C
PP	1,5	105	0,09
BNT 10% original	2,0	140	0,10
BNT 10% reciclado	2,4	165	0,09

6. Conclusões

Dentro dos aspectos relacionados às fibras, pode-se concluir que a polpação NaOH/AQ adotada resultou em polpas ricas em celulose. Adicionalmente, as técnicas microscópicas empregadas permitiram avaliar a morfologia e dimensões das fibras *in natura* e modificadas, mostrando distinções como a presença de pits (bagaço), invólucros (palha) forma cilíndrica e achatada (celulose) e plastificação (benziladas). Observou-se ainda, que as dimensões das fibras foram afetadas pelos processos de mistura, diminuindo em maior grau após mistura em homogeneizador termocinético.

Quanto à preparação dos compósitos, o tempo de mistura entre fibra e matriz em misturador termocinético aumentou com o aumento do teor de fibras adicionadas. Os compósitos obtidos em misturador termocinético apresentaram distribuição uniforme das fibras dentro da matriz; e maior quebra das fibras em relação ao processo de extrusão. A resistência à tração e cisalhamento interlaminar dos compósitos obtidos por mistura em misturador termocinético aumenta com o grau de tratamento das fibras de bagaço, sendo a fibra celulósica a que mais contribui para o melhoramento dessas propriedades. As fibras de celulose de palha deram origem a compósitos mais resistentes, seguidos da palha *in natura* e por último da palha pré-tratada com água quente. Os compósitos obtidos em misturador termocinético exibem maior resistência à tração do que os obtidos em extrusora. Adicionalmente, a maioria dos resultados de resistência à flexão e módulo de flexão dos compósitos apresentou correlação linear entre essas propriedades e quantidade de fibras adicionadas. As fibras tratadas por benzoilação exibem propriedades mecânicas de flexão inferiores às fibras não modificadas; no entanto a resistência à tração é melhorada. Os modos de falha nos ensaios de cisalhamento dos compósitos apresentam comportamentos de cisalhamento interlaminar e deformação não elástica. Os compósitos reforçados com fibras celulósicas apresentaram os melhores resultados, mostrando boa transferência de tensão entre fibra e matriz.

A morfologia e a interface avaliadas pelas técnicas de microscopia mostraram que o contato entre fibra e matriz favorece o processo de cristalização. As micrografias de MEV embora apresentem indícios de falta de adesão entre fibra e matriz, não avaliou a interação entre fibra e matriz antes do rompimento. Desta forma, a interação entre fibra e matriz foi confirmada pelo aumento de cristalinidade dos compósitos, aumento do desempenho mecânico e dinâmico-mecânico.

As análises termogravimétricas mostraram que as fibras ricas em celulose apresentam maior estabilidade térmica do que as fibras *in natura*. Deste modo, os compósitos com fibras celulósicas foram também mais estáveis. Os compósitos apresentaram estabilidade térmica intermediária entre a fibra e a matriz puras. As análises térmicas mostraram que os compósitos, as fibras e o PP puro se degradam mais facilmente na presença de ar, havendo então a necessidade de controlar a temperatura de processamento na indústria. A adição de fibras ao polipropileno aumentou a habilidade de nucleação acelerando o processo de cristalização.

O módulo de armazenamento dos compósitos aumenta em relação ao polipropileno puro. Os materiais que apresentaram maior rigidez foram obtidos por misturador termocinético e são baseados em fibras *in natura* e de celulose de palha. As curvas DMA mostraram que quando o material é submetido a altas frequências, ele responde mais facilmente, aumentando o módulo de armazenamento antes e após a T_g . Os resultados de MEV e DMA mostram que a fibra interage superficialmente com a matriz.

Após 490 h de imersão em água quente (50°C), os compósitos apresentaram apenas 1,5% em massa de absorção de água. A adição de fibras aumenta a absorção de água em relação ao PP puro, no entanto, é pouco significativa e não afetou as propriedades mecânicas de resistência e módulo de tração, como também não influenciou os mecanismos de fratura nos compósitos.

A reciclagem mecânica do compósito baseado em fibra de bagaço é possível sem afetar muito as suas propriedades de resistência mecânica. No entanto, a rigidez e a estabilidade térmica são afetadas consideravelmente e para que os compósitos reciclados possam ser aplicados sem nenhum prejuízo em termos de propriedades, o uso de aditivo anti-termoxidativo deve ser então empregado.

Prevê-se que com a grande quantidade de resultados, seja montado um banco de dados, abrangendo as solicitações que devem ser requeridas por determinado componente. Aspectos econômicos, ambientais e de desempenho foram abordados e a partir daqui, a adaptação para produção em grande escala poderá ser mais facilmente desempenhada.

7. Perspectivas Futuras e Recomendações

Este trabalho gerou uma grande quantidade de dados que podem ser utilizados para correlacionar estudos econômicos e aspectos técnicos que envolvam a produção de componentes baseados em compósitos reforçados com fibras de bagaço e palha de cana.

Um projeto já aprovado será desenvolvido no Instituto Superior Técnico de Lisboa em Portugal, usando os resultados obtidos e ferramentas de Ecodesign e análise de ciclo de vida em parceria com uma indústria portuguesa de componentes de revestimento interno de automóveis.

Recomenda-se para trabalhos futuros, o estudo das fibras de bagaço e palha de cana como reforço de outras poliolefinas virgens ou recicladas, visto que a reciclagem é de extrema importância sob o aspecto de ciclo de vida de um componente.

Outra perspectiva envolve o estudo de polímeros termoplásticos reforçados com nanofibras de celulose provenientes das fibras de bagaço e palha de cana, visto que é uma fonte potencial para esse tipo de material.

Estudos de biodegradabilidade precisam ser ainda realizados em trabalhos futuros, para se ter previsão da durabilidade desses compósitos, como também aspectos relacionados à disposição final desses materiais no meio ambiente.

Referências

- ABU-SHARKH, B.F.; HAMID, H. Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v.85, p. 967-973, 2004.
- ACHA, B. A.; MARCOVICH, N. E.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M. M. Jute fabric composites: physical and mechanical characterisation. In: LEÃO, A.L.; CARVALHO, F.X.; FROLLINI, E. **Natural Polymers and Composites IV**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2002. p. 436-442.
- ACHA, B.A.; REBOREDO, M.M.; MARCOVICH, N.E. Creep and dynamic mechanical behavior of PP-jute composites: effect of the interfacial adhesion. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.38, p. 1507-1516, 2007.
- AFAGHI-KHATIBI, A.; MAI, Y.-W. Characterisation of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.33, p. 1585-1592, 2002.
- ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; DE JONGH D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro:Guanabara Koogan, 1978. 961 p.
- ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; RAMOS, J.A.; MONDRAGON, I. Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: effect of treatments. **Thermochimica Acta**, v.440, p. 111-121, 2006.
- ASTM D570. Association Standards Testing Materials. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. In: Annual Book of Standards ASTM. Philadelphia, 1998.
- ASTM D638. Association Standards Testing Materials. Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics. In: Annual Book of Standards ASTM. Philadelphia, 2003.
- ASTM D790. Association Standards Testing Materials. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. In: Annual Book of Standards ASTM. Philadelphia, 2003.
- ASTM D2344. Association Standards Testing Materials. Standard Test Methods for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. In: Annual Book of Standards ASTM. Philadelphia, 2000.
- BALATINECZ, J.; WOODHAMS, R.T. Wood-plastic composites - doing more with less. **Journal of Forestry**, v.91, n.11, p. 22-26, 1993.
- BELIK, W.; SILVA, J. G. Energia não é Pipoca. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 04 set. 1999. Opinião, caderno 1, p. 3.
- BENAR, P.; GONÇALVES, A. R.; MANDELLI, D.; SCHUCHARDT, U. Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxymethylation and use in resols. **Bioresource Technology**, v.68, p. 11-16, 1999.

BLAIN, T.J. Anthraquinone pulping: fifteen years later, **Tappi Journal**, v.76, n.3, p. 137-146, 1993.

BLEDZKI, A.K.; FARUK, O. Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content. **Composites Science and Technology**, v.64, p. 693-700, 2004.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress in Polymer Science**, v.24, p. 221-274, 1999.

BODROS E.; PILLIN, I.; MONTRELAY, N.; BALEY, C. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? **Composites Science and Technology**, v.67, p. 462-470, 2007.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. **Polymer Handbook**. New York: John Wiley, 1999. V/21-V/28.

BROSIUS, D. Natural fiber composites slowly take root. **Composites Technology**, p. 32-37, fev. 2006.

BROWN, M.E. **Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications**. London: Chapman and Hall, 1988. 211 p.

BURAKOWSKI, L. **Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a partir de Fibras de Carbono com Superfície Modificadas**. 2001. 190f. Dissertação (Mestrado em Físico Química de Materiais) - Instituto Técnico Aeroespacial, Comando-Geral Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, 2001.

CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos Polímeros: Um texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.

CARVALHO, V. Fim da queimada traz desemprego. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 14 set. 1999. Agrofolha, caderno 3, p. 5.

CASTELLANOS-GUZMÁN, A.G. Polarised light microscopy in materials characterization. **Microscopy and Analysis**, v.54, p. 5-7, 2002.

CAVALCANTI, C. **Desenvolvimento e Natureza: Estudos para uma Sociedade Sustentável**. São Paulo: Cortez, 2003. 430 p.

CHAWLA, K.K. **Fibrous Materials**. New York: Cambridge University Press, 1998. 293 p.

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; CORTI, A.; KENAWY, E.R. Composite films based on waste gelatin: thermal-mechanical properties and biodegradation testing. **Polymer Degradation and Stability**, v.73, p. 549-555, 2001.

CHIPARUS, O.I.; CHEN, Y. An image method to evaluate bagasse fiber dimensions. **Bioresource Technology**, v.90, p. 305-309, 2003.

CHOW, C.P.L.; XING, X.S.; LI, R.K.Y. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v.67, p. 306-313, 2007.

CHUA, P.S. Dynamic mechanical analysis studies of the interphase. **Polymer Composites**, v.8, p. 308-313, 1987.

CORREA, C.A.; FONSECA, C.N.P.; NEVES, S.; RAZZINO, C.A.; HAJE JUNIOR, H. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.3, p.154-165, 2003.

COSTA, S. M. **Avaliação de um Pré-tratamento Biológico com Cepas de Panus Tigrinus no Bagaço de Cana-de-açúcar que Antecede a Polpação Química**. 1999. 94 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1999.

COSTA, S.M. **Caracterização de Polpas Químicas Obtidas de um Pré-tratamento Biológico do Bagaço de Cana-de-açúcar em Biorreatores de 20 L**. 2005. 189 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.

CURVELO, A.A.S.; DE CARVALHO, A.J.F.; AGNELLI, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v.45, p. 183-188, 2001.

DEVALLENCOURT, C.; SAITER, J.M.; CAPITAINÉ, D. Characterization of recycled celluloses: thermogravimetry/Fourier transform infra-red coupling and thermogravimetry investigations. **Polymer Degradation and Stability**, v.52, p. 327-334, 1996.

DHAKAL, H.N.; ZHANG, Z.Y.; RICHARDSON, M.O.W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, v.67, p. 1674-1683, 2007.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their Mechanical Properties, **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**. v.35, p. 1267-1276, 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FERRAZ, A. Biopulping developments in Brazil. **O Papel**, v. 68, p. 44-53, 2007.

FOLKES, M.J. Interfacial Crystallization of Polypropylene in Composites. In: KARGER-KOCSIS. **Polypropylene – Structure, Blends and Composites**. London:Chapman & Hall, 1995. v. 3, p. 340-377.

FUNG, K.L.; XING, X.S.; LI, R.K.Y.; TJONG, S.C.; MAI, Y.-W. An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v.63, p. 1255-1258, 2003.

GASSAN, J.; BLEDZKI, A.K. The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.28, p. 1001-1005, 1997.

GERARD, J.F.; PERRET, P.; CHABERT, B. Study of carbon fibers on dynamic mechanical behavior of carbon/epoxy unidirectional composites. In: ISHIDA H. **Controlled Interphases in Composite Materials**. London: Elsevier, 1990. p. 449-456.

GLOBO - O Portal de Notícias da Globo. Disponível em: <<http://g1.globo.com/Noticias/0,,MUI47510-5600,00.html>>. Acesso em: 11 Jun. 2007.

GOUANVÉ, F.; MARAIS, S.; BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; MÉTAYER, M. Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. **European Polymer Journal**, v.43, p. 586-598, 2007.

GUHA, A. Bending strength tests. In: ASM Handbook Mechanical Testing. New York: Walter de Gruyter, 1985. V.8, p. 132-136.

HARADA, H.; CÔTÉ JUNIOR., W.A. Structure of wood. In: HIGUCHI, T. **Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components**. London: Academic Press, 1985. p. 1-42.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science**. New York: Wiley, 1999. 180 p.

HAWLEY, S. Particular requirements for plastics. In: BROWN, R. **Handbook of Polymer Testing - Physical Methods**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 309-373.

HEARLE, J.W.S.; LOMAS, B.; COOKE, W.D. **Atlas of Fibre Fracture and Damage to Textiles**. Boca Raton: CRC Press, 1998. 468 p.

HILLIER, K. Cellular materials. In BROWN, R. **Handbook of Polymer Testing – Physical Methods**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 375-406.

HON, D.N.-S. Functional natural polymers: a new dimensional creativity in lignocellulosic chemistry. In: HON, D. N.-S. **Chemical Modification of Lignocellulosic Materials**. New York: Dekker, 1996. p. 1-10.

IDICULA, M.; MALHOTRA, S.K.; KURUVILLA, J.; SABU, T. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v.65, p. 1077-1087, 2005.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v.26, p. 54-75, 1980.

JOLY, C.; KOFMAN, M.; GAUTHIER, R. Polypropylene/cellulosic fiber composites: chemical treatment of the cellulose assuming compatibilization between the two materials. **Journal Pure Applied Chemistry**, v.33, n.12, p. 1981-96, 1996.

JOSEPH, K.; MATTOSO, L.H.C; TOLEDO, R.D.; THOMAS, S.; CARVALHO, L.H.; POTHEN, L.; LAKA, S.; JAMES, B. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In:

FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. **Natural Polymers and Agrofibers Composites**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2000. p. 159-201.

JOSEPH, P.V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C.K.S.; PRASAD, V.S., GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.34, p. 253-266, 2003.

JOSHI, S.V.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.35, p. 371-376, 2004.

KHALIL, H.P.S.A.; ISMAIL, H.; ROZMAN, H.D.; AHMAD, M.N. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. **European Polymer Journal**, v.37, p. 1037-1045, 2001.

KILLOUGH, J.M. The plastics side of the equation. In: KILLOUGH, J.M. **Woodfiber-Plastics Composites - Virgin and Recycled Wood Fiber and Polymers for Composites**, 1996, p. 7-15.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose chemistry**. Weinheim: Wiley – VCH, v.1, 1998. 260 p.

KO, Y.S.; FORSMAN, W.C.; DZIEMIANOWICZ, T.S. Carbon fiber-reinforced composites: effect of fiber surface on polymer properties. **Polymer Engineering Science**, v.22, p. 805-814, 1982.

KOZLOWSKI, R. The potential of natural fibers in Europe - industrial applications. In: LEÃO, A.L., CARVALHO, F.X., FROLLINI, E. **Lignocellulosic – Plastics Composites**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1997. p. 267-279.

LAI, Y.-Z. Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins in lignocellulosic chemistry. In: HON, D.N.-S. **Chemical Modification of Lignocellulosic Materials**. New York:Dekker, 1996. p. 49-64.

LEÃO, A.L. Fire Retardants in lignocellulosic composites. In: LEÃO, A.L., CARVALHO, F.X., FROLLINI, E. **Lignocellulosic – Plastics Composites**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1997. p. 111-161.

LEÃO, A.L.; TAVARES, N. Natural fibers as reinforcement for plastics - The Brazilian Potential and Perspectives. In: INTERNATIONAL CONFERENCE WOODFIBER-PLASTICS COMPOSITES, 3., 1995, Madison. **Anais...** Madison: WI, 1995. p.1-3.

LEE, S.-H.; WANG, S.; PHARR, G.M.; XU, H. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis, **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**. v.38, p. 1517–1524, 2007.

LEMONS, A. D; NASCIMENTO, L. F. A produção limpa como geradora de inovação e competitividade. **Revista de Administração Contemporânea**, v.3, n.1, p. 23-46, 1999.

LIDE, D.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2616 p.

LÖNNBERG, B.; LAXÉN, T.; SJÖHOLM, R. Chemical pulping of softwood chips by solcohols. **Peperi já Puu-Paper o Trä**, v.9, p. 757-762, 1987.

LÓPEZ-MANCHADO, M.A.; ARROYO, M. Thermal and dynamical properties of polypropylene and short organic fiber composites. **Polymer**, v.41, p. 7761-7767, 2000.

LUA, X.; ZHANG, M.Q.; RONG, G.S.; YANG, G.C. Self-reinforced melt processable composites of sisal. **Composites Science and Technology**, v.63, p. 177–186, 2003.

LUCEMA, M.C.C; ALENCAR, A.E.V.; MAZZETO, S.E.; SOARES, S.A. The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p. 149-155, 2003.

LUNDQUIST, L.; MARQUE, B.; HAGSTRAND, P.-O.; LETERRIER, Y.; MANSON, J.-A.E. Novel pulp fibre reinforced thermoplastic composites. **Composites Science and Technology**, v.63, p. 137-152, 2003.

LUZ, S.M. **Celulose de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar: Modificação Química e Aplicação em Compósitos como Reforço do Polipropileno**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R. Evaluation of chemically modified sugarcane bagasse by weight variation and FTIR analysis. In: LEÃO, A.L., CARVALHO, F.X., FROLLINI, E. **Natural Polymers and Composites IV**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2002. p. 80-84.

LUZ, S.M.; GONÇALVES, A.R.; DEL'ARCO JUNIOR, A.P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.38, p. 1455-1461, 2007.

LUZ, S.M.; GONÇALVES, A.R.; DEL'ARCO JUNIOR, A.P. Microstructure and mechanical properties of polypropylene composites reinforced with cellulose from sugarcane bagasse and straw. **Revista Matéria**, v.11, n.2, p. 101-110, 2006.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo:Edgard Blücher, 1988. 111 p.

MANO, E.B.; PACHECO, É.B.A.V.; BONELLI, C.M.C. **Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem**. São Paulo: Edgar Blücher, 2005. 182 p.

MANO, J.F.; SOUSA, R.A.; BOESEL, L.F.; NEVES, N.M.; REIS, R.L. Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments. **Composites Science and Technology**, v.64, p. 789–817, 2004.

MARCOVICH, N.E.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M.M. Modified woodflour as thermoset fillers - Part I. Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties. **Polymer**, v.42, p. 815-825, 2001.

MATTOSO, L.H.C. Conferência Internacional de Compósitos Reforçados com Fibras Vegetais. **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, v.9, n.2, p. 16, 1999.

MCGINNIS, G.D.; SHAFIZADEH, F. Celluloses. In: GOLDSTEIN, I.S. **Wood - Structure and Composition**. New York:Marcel Dekker, 1991. p. 139-175.

MCGRUM, N.G.; READ, B.E.; WILLIAMS, G. **Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids**. London:Wiley, 1967. 617 p.

MILAGRES, A.M.F.; BRIENZO, M.; SILVA, E.M. Degradation of eucalypt waste components by *Lentinula edodes* selected by chemical and near infrared spectroscopy. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 141, p. 37-50, 2007.

MOHANTY, A.K.; KHAN, M.A.; HINRICHSEN, G. Influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics-Polyester Amide Composites. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.31, p. 143-150, 2000.

MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Química Orgânica**. Lisboa: Fundação Colouste Gulbenkian, 1983. 1639 p.

MULINARI, D. R.; SILVA, M. L. C. P. Study of the Mechanical Properties of Cellulose/ $ZrO_2.nH_2O$ Composites. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON EXPERIMENTAL MECHANICS, 13... 2007, Alexandroupolis. *Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures*. Dordrecht: Springer, v. 1., 2007.

MURAYAMA, T. **Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co, 1978. 231 p.

NAIR, K.C.M.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. **Composites Science and Technology**, v.61, p. 2519-2529, 2001.

PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. Natural fibers reinforced thermoset composites. In: FROLLINI, E., LEÃO, A.L., MATTOSO, L.H.C. **Natural Polymers and Agrofibras Composites**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2000. p. 229-255.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, O.; SOCCOL, V.T. Biotechnological potential of agro-industrial residues I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v.74, p. 69-80, 2000.

PEREIRA, R.; CAMPANA FILHO, S.P.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A. Benzylated pulps from sugar cane bagasse. **Cellulose**, v.4, p.21-31, 1997.

PUKÁNSZKY, B. Particulate filled polypropylene: structure and properties. In: KARGER-KOCSIS. **Polypropylene – Structure, Blends and Composites**. London: Chapman & Hall, 1995. v.3, p.1-61.

QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: effects of polypropylene molecular weight. **European Polymer Journal**, v.42, p. 1059-1068, 2006.

RANA, A.K.; MANDAL, A.; BANDYOPADHYAY, S. Short jute fibers reinforced polypropylene composites: effect of compatibiliser, impact modifier and fiber loading. **Composites Science and Technology**, v.63, p. 801-806, 2003.

RASUL, M.G.; RUDOLPH, V.; CARSKY, M. Physical properties of bagasse. **Fuel**, v.78, p. 905-910, 1999.

RAY, D.; BOSE, N.R.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Modification of the dynamic damping behaviour of jute/vinylester composites with latex interlayer, **Composites: Part B – Engineering**. v.38, p. 380-385, 2007.

RIPOLI, T.C.C.; MOLINA JÚNIOR W.F.; RIPOLI, M.L.C. Energy Potential of Sugar Cane Biomass in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 57, n.4, p. 677-681, 2000.

ROCHA, G.J.M. **Deslignificação de Bagaço de Cana de Açúcar Assistida por Oxigênio**. 2000. 136f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

ROCHA, G.J.M.; SILVA, F.T.; CURVELO, A.A.S.; ARAÚJO, G.T. A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by HPLC. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS,5., 1997. Curitiba. **Proceedings...**Curitiba, 1997. p. 3-8.

ROMEIRO, A.R. **Desenvolvimento sustentável e mudança institucional: notas preliminares**. Disponível em: <<http://www.eco.unicamp.br/publicacoes/textos/download/texto68.pdf>>. Acesso em: 05 dez. 2003.

ROWELL, R.M.; SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. F.; JACOBSON, R. E. Utilization of natural composites: problems and opportunities. In: LEÃO, A.L., CARVALHO, F.X., FROLLINI, E. **Lignocellulosic – Plastics Composites**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1997. p. 23-52.

SAWYER, L.C.; GRUBB, D.T. **Polymer Microscopy**. London: Chapman & Hall, 1996. 399 p.

SCHWARTZ, M.M. **Composite Materials: Processing, Fabrication and Applications**. New Jersey:Prentice Hall, v. 2, 1997. 572 p.

SEPE, M.P. **Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering, Plastics Design**. New York: Library Norwich, 1998. 189 p.

SHENOY, A.V. **Rheology of Filled Polymer Systems**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. 475 p.

SILVA, J.L.G.; AL-QURESHI, H.A. Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92-93, p. 124-128, 1999.

SILVA, S.S.; CARVALHO, R.R.; FONSECA, J.L.C.; GARCIA, R.B. Extração e caracterização de xilanas de sabugos de milho. **Polímeros - Ciência e Tecnologia**, vol.9, n.2, p.25-33, 1998.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.

SPEYER, R.F. *Thermal Analysis of Materials*. New York: Marcel Dekker, 1994. 285 p.

SUN, J.X.; SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v.84, p. 331-339, 2004.

TASCIOGLU, C.; GOODELL, B.; LOPEZ-ANIDO, R.; PETERSON, M.; HALTEMAN, W.; JELLISON, J. Monitoring fungal degradation of E-glass/phenolic fiber reinforced polymer (FRP) composites used in wood reinforcement. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.51, p. 157-165, 2003.

THOMAS, R.J. Wood: formation and morphology In: GOLDSTEIN, I.S. **Wood - Structure and Composition**. New York:Marcel Dekker, 1991. p. 7-47.

TITA, S.P. S.; PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, v.12, n.4, p.228-239, 2002.

TOBIN, W.J. **Troubleshooting Injection Molded Parts**. Louisville: WJT Associates, 1996. 84 p.

TRINDADE, W. G. **Preparação de Compósitos de Matriz Fenólica e Matriz Lignina-Fenol Reforçada com Fibras de Curauá Modificadas Superficialmente**. 2000. 85 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour, **Composites: Part A – Applied Science and Manufacturing**, v.37, p. 1231–1238, 2006.

UNICA - **União da Indústria da Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 29 Abr. 2005.

VIGNON, M.R.; DUPEYRE, D.; GARCIA-JALDON, C. Morphological characterization of steam-exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites. **Bioresource Technology**, v.58, p. 203-215, 1996.

VILLAQUIRÁN S., A. I. **Pulpeo de Bagazo de Cana por el Proceso Soda-Antraquinona**. 1987. 72 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos Forestales) - Facultad de Ciencias Forestales, Universidad de Los Andes, Merida, 1987.

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

XIAO, B.; SUN, X.F.; SUN, R.C. Chemical, structural and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v.74, p. 307-319, 2001.

YANG, H.-S.; KIM, H.-J.; PARK, H.-J.; LEE, B.-J.; HWANG, T.S. Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites, **Composites Structures**, v.72, p. 429-437, 2006.

ZAFEIROPOULOS, N.E.; BAILLIE, C.A.; MATTHEWS, F.L. A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.32, p. 525-543, 2001.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A.L.; BRAUN, I. Curauá fibers in the automobile industry e a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v.15, p. 1032-1040, 2007.

ZAMPALONI, M.; POURBOGHRAT, F.; YANKOVICH, S.A.; RODGERS, B.N.; MOORE, J.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A discussion on manufacturing problems and solutions, **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.38, p. 1569-1580, 2007.

Apêndice A: Ficha de processo de injeção do polipropileno.

DESCRIÇÃO DO MATERIAL: __Compósitos e polipropileno__ DESCRIÇÃO DO MOLDE: __Molde contendo cavidades (tração, flexão, cisalhamento e impacto)

ARQUIVO DE MOLDE: __10__ N° REAL DE CAVIDADES TRABALHANDO: __4__

Tempos (s)		Pressão e Vazão			Posição das Réguas (mm)		Seleção	
<i>1 – Injeção</i>		<i>Função</i>	<i>Pressão (%)</i>	<i>Vazão (%)</i>			<i>1 – DC/IN</i>	
Modo de Injeção	Simplex	Fechamento nº 1	60	60	Fechamento no 2	180		
Tempo de Injeção	5,0	Fechamento nº 2	60	60	Avanço de machos	0	Habilita descompressão	
Tempo de recalque	9,0	Avanço do macho	0	0	Desaceleração	260	() – 0 DESLIGADO	(x) – 1 LIGADO
2 – Resfriamento		Desaceleração	20	20	Segurança do molde	300	Habilita intrusão	
Resfriamento	90	Segurança do molde	10	60	Fechamento final	378	(x) – 0 DESLIGADO	() – 1 LIGADO
3 - Reciclo		Fechamento final	60	60	Molde fechado	440	2 – Extrator	
Tempo de reciclo	0,5	Avanço do bico	30	30	Amortecimento no avanço do bico	34	(x) – 0 CONTADOR	() – 1 TEMPO
4 – Extrator/Sopro		Amortecimento no avanço do bico	30	30	Bico avançado	32	Número de ciclos de extração: _02_	
Retardo de acionamento do extrator	-	Injeção 1	80	85	Injeção 7	60	3 – Recuo do bico	
Acionamento do sopro 1	-	Injeção 2	55	80	Dosagem	75	() – 0 DESLIGADO	(x) – 1 LIGADO
Acionamento do sopro 1	-	Velocidade da rosca	Máxima	50	Descompressão	5		
Acionamento do sopro 1	-	Contrapressão da rosca	10	Não	Amortecimento no recuo do bico	60	Parâmetros F4	
		Descompressão	Máxima	75	Bico recuado	60	Tempo máx de alarme (s): 150	
		Recuo do bico	20	20	Abertura 2	310	Ciclos para lubrificação automática: _20_	
		Amortecimento no recuo do bico	20	20	Recuo de Machos	0		
		Abertura 1	30	60	Abertura 3	220	Temperaturas (°C)	
		Abertura 2	30	60	Molde aberto	150	Bico (%)	75
		Recuo de macho	0	0	Avanço do extrator	11	Zona 1	200
		Abertura 3	20	20	Recuo do extrator	5	Zona 2	190
		Avanço do extrator	10	20	Recuo final do extrator	3	Zona 3	190
		Recuo do extrator	30	10				
		Avanço/recuo da placa	50	40				

Apêndice B: Ficha de processo de injeção

DESCRIÇÃO DO MATERIAL: _____ DESCRIÇÃO DO MOLDE: _____

ARQUIVO DE MOLDE: _____ Nº REAL DE CAVIDADES TRABALHANDO: _____

Tempos (s)		Pressão e Vazão			Posição das Réguas (mm)		Seleção	
<i>1 – Injeção</i>		<i>Função</i>	<i>Pressão (%)</i>	<i>Vazão (%)</i>			<i>1 – DC/IN</i>	
Modo de Injeção	Simplex	Fechamento nº 1			Fechamento no 2			
Tempo de Injeção		Fechamento nº 2			Avanço de machos		Habilita descompressão	
Tempo de recalque		Avanço do macho			Desaceleração		() – 0 DESLIGADO	() – 1 LIGADO
2 – Resfriamento		Desaceleração			Segurança do molde		Habilita intrusão	
Resfriamento		Segurança do molde			Fechamento final		() – 0 DESLIGADO	() – 1 LIGADO
3 – Reciclo		Fechamento final			Molde fechado		2 – <i>Extrator</i>	
Tempo de reciclo		Avanço do bico			Amortecimento no avanço do bico		() – 0 CONTADOR	() – 1 TEMPO
4 – <i>Extrator/Sopro</i>		Amortecimento no avanço do bico			Bico avançado		Número de ciclos de extração:	
Retardo de acionamento do extrator	-	Injeção 1			Injeção 7		3 – <i>Recuo do bico</i>	
Acionamento do sopro 1	-	Injeção 2			Dosagem		() – 0 DESLIGADO	() – 1 LIGADO
Acionamento do sopro 1	-	Velocidade da rosca	Máxima		Descompressão			
Acionamento do sopro 1	-	Contrapressão da rosca		Não	Amortecimento no recuo do bico		Parâmetros F4	
		Descompressão	Máxima		Bico recuado		Tempo máx de alarme (s):	
		Recuo do bico			Abertura 2		Ciclos para lubrificação automática:	
		Amortecimento no recuo do bico			Recuo de Machos			
		Abertura 1			Abertura 3		Temperaturas (°C)	
		Abertura 2			Molde aberto		Bico (%)	
		Recuo de macho			Avanço do extrator		Zona 1	
		Abertura 3			Recuo do extrator		Zona 2	
		Avanço do extrator			Recuo final do extrator		Zona 3	
		Recuo do extrator						
		Avanço/recuo da placa						