

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

AVALIAÇÃO DE FIBRAS DE GRAVATÁ, MACAÚBA E CURAUÁ PARA  
APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO OBTIDOS POR  
MISTURA TERMOCINÉTICA.

José Alexandre Simão

São Carlos-SP  
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DE FIBRAS DE GRAVATÁ, MACAÚBA E CURAUÁ PARA  
APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO OBTIDOS POR  
MISTURA TERMOCINÉTICA.**

José Alexandre Simão

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito à obtenção do  
título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Coorientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 163421/2013-7

São Carlos

2018



## **DEDICATÓRIA**

À Daiane, minha companheira, parceira, amiga e meu amor, por todo apoio durante essa caminhada.

Aos meus pais, sem eles nada disso seria possível.

Ao meu querido irmão, que onde estiver, está orgulhoso de mim.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela USP (São Carlos) (2013),  
Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos - USP (2010).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato José Alexandre Simão, realizada em 18/06/2018:

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
EMBRAPA

---

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto  
UFSCar

---

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini  
UFSCar

---

Profa. Dra. Ana Carolina Corrêa Bibbo  
EMBRAPA

---

Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani  
UFABC



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, pela orientação e por me mostrar um exemplo de pesquisador e pessoa.

Ao Prof. Dr. José Manoel Marconcini pela orientação, apoio, discussões, suporte intelectual e pessoal, e pela amizade que levarei para vida.

A toda minha família, Lourdes e Simão, pela educação, sabedoria e suporte.

À minha amada esposa Daiane, por todo amor, carinho e apoio nas horas mais difíceis desta jornada. Nada separa o que a ciência uniu.

Ao grande amigo e compadre Vitor, pelas discussões, contribuições e amizade de tantos anos. E lógico à sua inseparável e comadre, Buba.

À colega de grupo e amiga Carol, pelas discussões, apoio, mão de obra qualificada e grande amizade.

Ao estagiário e amigo Rafael, pelo grande suporte na conclusão do trabalho, toda ajuda, atenção e dedicação.

Aos amigos e companheiros de lar da República Lado Podre, pelos grandes momentos de alegria vividos durante 2016.

Aos colegas de Embrapa, Dri, Vanessa, Pedro, Alfredo, Wilson e Bruno. Aos técnicos Silviane, Adriana, Alice, Márcio e Godoy, que sempre foram muito solícitos e dispostos a ajudar.

Ao orientador na Universidade de Copenhague, Anand, pelos bons momentos e ensinamentos científicos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro no doutorado e durante o período sanduíche na Dinamarca.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.



## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo de painéis compósitos de polipropileno com altos teores de fibras vegetais, com e sem agentes compatibilizantes, e a extração e estudo de três espécies de fibras vegetais como potenciais reforços: fibras do ráquis da macaúba (*Acrocomia aculeata*), fibras das folhas de gravatá (*Bromelia balansae*) e fibras das folhas de curauá (*Ananas erectifolius*). Suas caracterizações indicaram as fibras das folhas de gravatá com maior potencial para reforços dos painéis estudados, apresentando módulo elástico de 40 GPa, índice de cristalinidade de 58% e temperatura de início de degradação térmica em torno de 244°C. Foram avaliadas estratégias na determinação da concentração dos agentes compatibilizantes (5% (m/m) de PPAM e SEBS-AM) e na pressão da moldagem dos painéis (50 bar). Com o aumento dos teores de fibras de gravatá, as propriedades mecânicas dos compósitos, sem agentes compatibilizantes, diminuíram, porém, com a utilização do PPAM houve um aumento de 150% na resistência à flexão e a presença do SEBS-AM aumentou em 150% a resistência ao impacto dos compósitos com 80% de fibra, sendo o valor obtido de 40 J/m. A presença das altas frações mássicas das fibras de gravatá nos compósitos diminuiu a resistência térmica dos compósitos, determinada por análises termogravimétricas, em cerca de 10°C. Os resultados de DSC e DMTA mostraram que os altos teores de fibra de gravatá restringiram a mobilidade das cadeias de PP, diminuindo a cristalinidade do PP e deslocando a T<sub>g</sub> para valores maiores. Os compósitos absorveram cerca de 4,5% de umidade, valor menor quando comparado a painéis comerciais, como MDF e HDF. O trabalho demonstrou o potencial de painéis com altos teores de fibras de gravatá obtidos através de mistura termocinética e moldagem por compressão a quente.

Palavras-chave: compósitos com altos teores de fibras vegetais; misturador termocinético; agentes compatibilizantes; gravatá; painéis compósitos.



## ABSTRACT

### EVALUATION OF GRAVATÁ, MACAÚBA AND CURAUÁ FIBERS FOR APPLICATION IN POLYPROPYLENE COMPOSITES OBTAINED BY THERMOKINETIC MIXER.

The objective of this project was the study of polypropylene and natural fibers high filled composite panels, with and without coupling agents, and the extraction and study of three species of natural fibers as potential reinforcements: macaúba (*Acrocomia aculeata*), fibers of the leaves of gravatá (*Bromelia balansae*) and fibers of the leaves of curauá (*Ananas erectifolius*). Their characterizations indicated the fibers of the gravate sheets with the greatest potential for reinforcement of the panels studied, presenting a 40 GPa elastic modulus, a crystallinity index of 58% and a thermal degradation start temperature around 244°C. Strategies of processing were used to determine the concentration of the coupling agents (5% (w/w) of PPMA and SEBS-MA) and the pressure of the molding of the panels. However, with the use of PPMA, there was a 150% increase in flexural strength and the presence of SEBS-MA increased by 150% the impact strength of the composites with 80% fiber, the value obtained being 40 J/m. The presence of high fiber fractions in the composites decreased the thermal resistance of the composites, determined by thermogravimetric analysis, by 10°C. The results of DSC and DMTA showed that the high fiber contents of gravatá restricted the mobility of the PP chains, reducing the crystallinity of the PP and shifting the  $T_g$  to larger values. The composites absorbed about 4.5% moisture and the values are lower when compared to commercial panels such as MDF and HDF. The work demonstrated the potential of high filled composite with gravata fibers obtained through thermokinetic mixing and hot compression molding.

Keywords: high filled composite with natural fibers; thermokinetic mixer; coupling agents; gravatá; composite panels.



## PUBLICAÇÕES

### Artigos Científicos

CORREA, ANA CAROLINA; CARMONA, VITOR BRAIT; SIMÃO, JOSÉ ALEXANDRE; CAPPARELLI MATTOSO, LUIZ HENRIQUE; MARCONCINI, JOSÉ MANOEL. Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 177-184, 2017.

SIMÃO, JOSÉ ALEXANDRE; CARMONA, VITOR BRAIT; MARCONCINI, JOSÉ MANOEL; MATTOSO, LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI; BARSBERG, SØREN TALBRO; SANADI, ANAND RAMESH. Effect of Fiber Treatment Condition and Coupling Agent on the Mechanical and Thermal Properties in Highly Filled Composites of Sugarcane Bagasse Fiber/PP. **Materials Research**, v. 19, p. 746-751, 2016.

SIMÃO, J. A.; BELLANI, C. F.; BRANCIFORTI, M. C. Thermal properties and crystallinity of PCL/PBSA/cellulose nanocrystals grafted with PCL chains. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 1-9, 2016.

### Artigos Científicos submetidos

SIMÃO, JOSÉ ALEXANDRE; MARCONCINI, JOSÉ MANOEL; MATTOSO, LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI; SANADI, ANAND RAMESH. Effect of SEBS-MA and MAPP as coupling agent on the thermal and mechanical properties in highly filled composites of oil palm fiber/PP. **Composite Interface (submissão em Abril/18)**.

### Artigo Científico sendo escrito

SIMÃO, JOSÉ ALEXANDRE; LAZARINI, RAFAEL GOUVEIA; MARCONCINI, JOSÉ MANOEL; MATTOSO, LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI; SANADI, ANAND RAMESH. A novel thermoplastic composite: using gravata (*Bromelia antiacantha*) fiber and thermoplastic polyolefins.

### **Trabalhos em congresso**

SIMÃO, J. A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L.H,C. Efeito do PPMA como compatibilizantes em compósitos com altos teores de fibras de dendê. 2016. **8ª Jornada Científica Embrapa São Carlos.**

RODRIGUES, V. B.; MANOEL, A. F.; CLARO, P. I. C. ; LUCHESI, B. R. ; SENA NETO, A. R. ; SIMÃO, J. A. ; MARCONCINI, J. M. ; MANTOVANI, G. L. . Caracterização dos constituintes das fibras lignocelulósicas da bocaiúva. 2016. **8ª Jornada Científica Embrapa São Carlos.**

SIMÃO, J. A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L.H,C. ; SANADI, A. R. . Effect of fiber pretreatment condition and coupling agent on the mechanical and thermal properties in highly filled composites of sugarcane bagasse fiber/PP. 2015. **5th International Conference on Innovative Natural Fibre Composites for Industrial Applications.**

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
INDICE DE TABELAS.....	xv
INDICE DE FIGURAS .....	xvii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1. Compósitos de Matriz Polimérica Reforçados com Fibras Vegetais.....	5
3.2. Fibras Lignocelulósicas .....	12
3.2.1. Fibras de Macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ).....	15
3.2.2. Fibras de Gravatá ( <i>Bromelia antiacantha</i> ).....	16
3.2.3. Fibras de Curauá ( <i>Ananas erectifolius</i> ).....	17
3.3. Agentes compatibilizantes.....	18
3.3.1. Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno maleatado (SEBS-AM) .	19
3.3.2. Polipropileno maleatado (PPAM) .....	20
3.4. Polipropileno (PP) .....	21
3.5. Processamento – misturador termocinético Gelimat® .....	22
3.6. Pesquisa e Inovação em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
4.1. Materiais.....	33
4.2. Métodos .....	34
4.2.1. Caracterização e seleção das fibras .....	35
4.2.1.1. Termogravimetria (TGA) .....	35
4.2.1.2. Caracterização química: extrativos, lignina, hemicelulose e celulose .....	35
4.2.1.3. Difração de Raios-X (DRX) .....	38
4.2.1.4. Ensaio mecânicos dos feixes de fibra .....	39
4.2.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	39
4.2.1.6. Determinação dos comprimentos e diâmetros médios antes e após o processamento termocinético .....	40
4.2.2. Estudos prévios para seleção das concentrações de fibra nos painéis compósitos – Drais MH 600 .....	40

4.2.3. Estudos prévios para determinação da pressão de moldagem e concentração de agentes compatibilizantes que foram estudados – Drais MH 600 .....	42
4.2.4. Processamento dos painéis compósitos na Gelimat®.....	42
4.2.5. Caracterização dos painéis compósitos .....	45
4.2.5.1. Ensaio Mecânico de Flexão em 3 pontos .....	45
4.2.5.2. Ensaio Mecânico de Impacto Izod com entalhe .....	45
4.2.5.3. Absorção de água.....	46
4.2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.2.5.5. Termogravimetria (TGA).....	47
4.2.5.6. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	47
4.2.5.7. Análise Térmico Dinâmico Mecânica (DMTA) .....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
5.1. Caracterização e seleção das fibras.....	49
5.1.1. Termogravimetria das fibras .....	49
5.1.2. DRX das fibras .....	51
5.1.3. Comprimentos médios, diâmetros médios e propriedades mecânicas das fibras do ráquis da macaúba, das folhas do gravatá e das folhas do curauá .....	54
5.1.4. Composição química das fibras.....	56
5.1.5. MEV das fibras .....	58
5.1.6. Correlações estrutura-propriedade para as fibras do ráquis da macaúba fibras da folha de gravatá e fibras da folha de curauá .....	59
5.1.7. Conclusão e seleção da fibra .....	63
5.2. Estudos prévios .....	65
5.2.1. Determinação dos compósitos estudados .....	65
5.2.2. Determinação da concentração de agentes compatibilizantes.....	68
5.2.3. Determinação da pressão de moldagem.....	71
5.3. Caracterização dos painéis compósitos .....	75
5.3.1. Propriedades morfológicas, mecânicas e de absorção de água dos painéis compósitos .....	75
5.3.1.1. Análise morfológica dos painéis compósitos com fibras de gravatá - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
5.3.1.2. Propriedades de flexão.....	78
5.3.1.2.1. Influência do PPAM nas propriedades de flexão .....	79
5.3.1.2.2. Influência do SEBS-AM nas propriedades de flexão .....	81
5.3.1.3. Propriedades de resistência ao impacto.....	83
5.3.1.3.1. Influência do PPAM nas propriedades de resistência ao impacto .....	84
5.3.1.3.2. Influência do SEBS-AM nas propriedades de resistência ao impacto ..	85
5.3.1.4. Propriedades de absorção de água.....	86
5.3.1.5. Medida das fibras de gravatá após o processamento termocinético para os compósitos sem agentes compatibilizantes.....	87
5.3.2. Propriedades térmicas dos compósitos .....	89
5.3.2.1. Termogravimetria (TG) .....	89
5.3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	92
5.3.2.3. Análises Térmicas Dinâmico Mecânicas (DMTA).....	95
5.3.2.3. Painéis compósitos com altos teores de fibra de gravatá: um comparativo.....	99

6. CONCLUSÃO .....	101
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	105
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107
APÊNDICE A .....	119
APÊNDICE B .....	121
APÊNDICE C .....	123
APÊNDICE D .....	125
APÊNDICE E .....	127
APÊNDICE F .....	129
APÊNDICE G .....	131



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição de algumas fibras vegetais e suas propriedades mecânicas comparadas com fibras sintéticas.....	14
Tabela 3.2 Dados do SEBS maleatado FG1901X (Kraton) utilizado neste trabalho.....	20
Tabela 3.3 Dados Polipropileno maleatado Orevac CA 100 (Arkema) utilizado neste trabalho.....	21
Tabela 3.4 Dados do Polipropileno H201 (Braskem) utilizado neste trabalho.....	22
Tabela 4.1 Formulações finais dos painéis compósitos reforçados com fibras de gravatá, com e sem agentes compatibilizantes, obtidos na Gelimat®.....	44
Tabela 5.1 Temperatura inicial de degradação, $T_{onset}$ e porcentagem de cinzas das fibras.....	50
Tabela 5.2 Índice de cristalinidade das fibras.....	53
Tabela 5.3 Diâmetro médio, comprimento médio e razão de aspecto (L/D) de cada uma das espécies estudadas.....	54
Tabela 5.4 Propriedades mecânicas de cada uma das espécies estudadas.....	55
Tabela 5.5 Composição química das fibras (valores em %).....	57
Tabela 5.6 Propriedades de flexão com diferentes concentrações de agentes compatibilizantes.....	69
Tabela 5.7 Propriedades de tração com diferentes concentrações de agentes compatibilizantes.....	70
Tabela 5.8 Propriedades de flexão dos painéis em diferentes pressões.....	73
Tabela 5.9 Propriedades de tração dos painéis em diferentes pressões.....	74
Tabela 5.10 Propriedades de flexão (módulo de flexão e resistência à flexão) dos painéis compósitos.....	78
Tabela 5.11 Propriedades de resistência ao impacto dos painéis compósitos.....	83
Tabela 5.12 Diâmetro e comprimento médio para as fibras de gravatá antes do processamento termocinético.....	87
Tabela 5.13 Diâmetros médios, comprimentos médios, razão de aspecto (L/D) e comprimento crítico ( $l_c$ ), calculado teoricamente, para as fibras de gravatá após o processamento termocinético.....	87
Tabela 5.14 Porcentagem de resíduos, teor de voláteis, teor de orgânicos e temperatura de início de degradação ( $T_{onset}$ ) dos compósitos determinados por TG.....	90
Tabela 5.15 Temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade dos painéis compósitos.....	93

Tabela 5.16 Temperaturas de transição vítrea para os compósitos com 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante.....	97
Tabela 5.17 Propriedades dos painéis de gravatá obtidos no trabalho e de painéis comerciais. ....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Classificação dos materiais lignocelulósicos utilizados como reforços em compósitos .....	6
Figura 3.2 Tipo de distribuição de fibras em compósitos (a) fibras contínuas unidirecionais (b) fibras descontínuas e aleatórias, (c) fibras descontínuas unidirecionais .....	7
Figura 3.3 Gráfico que ilustra o cálculo de $\sigma'_m$ .....	9
Figura 3.4 Esquema do planejamento de compósitos estruturais.....	11
Figura 3.5 Adaptação da representação da estrutura de uma fibra lignocelulósica onde estão presentes as paredes primárias, secundárias, terciárias e seus constituintes, além do, lúmem.....	12
Figura 3.6 Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose).....	13
Figura 3.7 Palmeira de macaúba e em destaque o cacho de onde serão extraídas as fibras utilizadas neste trabalho .....	16
Figura 3.8 Planta de gravatá com seus frutos e folhas, as fibras utilizadas neste trabalho são oriundas das folhas da planta.....	17
Figura 3.9 Planta de curauá, as fibras utilizadas neste trabalho são oriundas das folhas da planta. ....	18
Figura 3.10 Estrutura do copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno modificado com anidrido maleico (SEBS-AM).....	19
Figura 3.11 Estrutura do polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM).....	20
Figura 3.12 Estrutura do polipropileno (PP) .....	22
Figura 3.13. (a) câmara de mistura da Gelimat, mostrando as pás de mistura (b) equipamento utilizado para obtenção dos compósitos com altos teores de fibras estudados.....	23
Figura 3.14 Gráfico do número de itens publicados em função do ano de publicação (retirado do web of science® - busca realizada: ( <i>polymer composite natural fiber*</i> ) OR ( <i>wood plastic composite *</i> )). ..	24
Figura 3.15 Gráfico do número de citações em função do ano de publicação (retirado do web of science® - busca realizada: ( <i>polymer composite natural fiber*</i> ) OR ( <i>wood plastic composite *</i> )). ..	24
Figura 4.1 Fibras estudadas como recebidas (a) cachos (ráquis) da macaúba (b) folhas de gravatá desfibriladas pela Embrapa Pantanal (c) fibras das folhas do curauá. ....	33
Figura 4.2 Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.....	34
Figura 4.3 Porta amostra desenvolvido para ensaio de tração nas fibras.....	39
Figura 4.4. Foto da câmara interna do equipamento preenchida com as fibras moídas e os pellets de PP.....	41

Figura 4.5 Foto do molde utilizado para obtenção dos painéis, medida interna (15 x 20 cm).....	42
Figura 4.6 Esquema que mostra a obtenção dos painéis compósitos.....	43
Figura 5.1 Curvas TGA e DTG para as fibras de macaúba, gravatá e curauá .....	49
Figura 5.2 Difratograma de raios X para a fibra do ráquis da macaúba .....	52
Figura 5.3 Difratograma de raios X para a fibra da folha do gravatá .....	52
Figura 5.4 Difratograma de raios X para as fibras da folha do curauá .....	53
Figura 5.5 Feixes de fibra de macaúba no cacho e no corpo de prova após separação.....	56
Figura 5.6 Imagens obtidas por MEV das fibras (a) macaúba (b) gravatá e (c) curauá. ....	58
Figura 5.7 Resistência máxima à tração das fibras em função do teor de lignina (em massa) na composição das fibras. ....	59
Figura 5.8 Resistência máxima à tração das fibras em função do teor de celulose (em massa) na composição das fibras .....	60
Figura 5.9 Módulo elástico médio das fibras em função do índice de cristalinidade da celulose presente em cada uma das espécies. ....	61
Figura 5.10 Módulo elástico médio das fibras em função do diâmetro médio determinado para as fibras .....	62
Figura 5.11 Resistência máxima à tração das fibras em função do diâmetro médio determinado para as fibras .....	62
Figura 5.12 Temperatura onset, determinada por termogravimetria, em função do teor de holocelulose presente em cada uma das espécies .....	63
Figura 5.13 Foto das fibras de curauá e PP após o processamento, sem fundir. ....	64
Figura 5.14 Câmara de mistura do equipamento Drais, (a) antes e (b) após o processamento e os painéis obtidos. ....	66
Figura 5.15 Dados mecânicos de flexão (a) módulo de flexão e (b) resistência à flexão em função da fração mássica das fibras de gravatá.....	67
Figura 5.16 Painel compósito com 80% de fibra de gravatá e 5% de PPAM. ....	69
Figura 5.17 Módulo de flexão e resistência a flexão em função da quantidade de PPAM utilizada. ....	70
Figura 5.18 Módulo elástico e resistência à tração em função da quantidade de PPAM utilizada. ....	70
Figura 5.19 Perfil de moldagem por compressão utilizado na obtenção dos compósitos. ....	72
Figura 5.20 Módulo de flexão e resistência à flexão de painéis obtidos em diferentes pressões. ....	73
Figura 5.21 Módulo elástico e resistência à tração de painéis obtidos em diferentes pressões. ....	74

Figura 5.22 Imagens obtidas por MEV para os painéis compósitos (a) 80/20 (b) 50/50 (c) 20/80 (d) 80/20/PPAM (e) 50/50/PPAM (f) 20/80/PPAM (g) 80/20/SEBS-AM (h) 50/50/SEBS-AM (i) 20/80/SEBS-AM. ....	76
Figura 5.23 Módulo de flexão para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem PPAM. ....	80
Figura 5.24 Resistência à flexão para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem PPAM. ....	80
Figura 5.25 Módulo de flexão para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem SEBS-AM. ....	82
Figura 5.26 Resistência à flexão para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem SEBS-AM. ....	82
Figura 5.27 Resistência ao impacto para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem PPAM. ....	84
Figura 5.28 Resistência ao impacto para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem SEBS-AM. ....	85
Figura 5.29 Curvas de absorção de umidade em função do tempo para os compósitos reforçados com fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizantes. ....	86
Figura 5.30 Curvas TG e DTG para os compósitos com 20, 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante. ....	89
Figura 5.31 Curvas DSC para os compósitos com 20, 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante. ....	92
Figura 5.32 Curvas do log do módulo de armazenamento e do log do módulo de perda em função da temperatura para os compósitos com 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante. ....	95
Figura 5.33 Curvas do tan $\delta$ em função da temperatura, para os compósitos com, 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante. ....	98
Figura A.1 Moinho de facas utilizado. ....	119
Figura A.2 Interior do moinho de facas e a peneira de 1 mesh. ....	119
Figura B.1 Equipamento Drais MH 600. ....	121
Figura B.2 Painel de comando do equipamento Drais utilizado no trabalho. ....	121
Figura C.1 Painéis compósitos obtidos ao longo do trabalho com 50% de fibra de sisal, 50% de fibra de curauá e 50% de fibra de dendê (de baixo para cima). ....	123
Figura D.1 Imagens obtidas por MEV para os painéis compósitos (a) 80/20 (b) 50/50 (c) 20/80 (d) 80/20/PPAM (e) 50/50/PPAM (f) 20/80/PPAM (g) 80/20/SEBS-AM (h) 50/50/SEBS-AM (i) 20/80/SEBS-AM. ....	126
Figura E.1 Curvas TG/DTG para os polímeros puros. ....	127
Figura F.1 Curvas DSC para o PP puro e com o PPAM e o SEBS-AM. ....	129
Figura G.1 Curvas obtidas por DMTA para o PP puro. ....	131



## 1. INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias que possibilitem a produção de materiais compósitos, extensivamente utilizados em importantes setores da economia como na indústria automobilística e da construção civil, é crescente. A otimização das propriedades, das técnicas de processamento, do custo de produção, são os desafios que tem motivado inúmeros estudos nas últimas décadas. É neste contexto que a utilização de modificadores naturais em compósitos termoplásticos, como as fibras vegetais, se encaixa [1,2].

Em razão da grande variedade de espécies disponíveis na biodiversidade nacional, o Brasil possui um grande potencial de fontes de recursos renováveis. Diversas fibras naturais são produzidas em todo país, com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. As principais vantagens das fibras naturais são: materiais de fontes renováveis, são menos abrasivas que fibras sintéticas, materiais biodegradáveis, baixa densidade e baixo custo quando comparadas com materiais similares nessa mesma área de aplicação [3]. As fibras naturais podem também ser denominadas fibras lignocelulósicas quando se leva em consideração que as fibras são compostas, majoritariamente, por celulose e lignina [4].

Compósitos poliméricos termoplásticos reforçados com fibras vegetais se tornaram uma alternativa aos compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro, por exemplo, desde a década de 90 [5]. O reforço de polímeros com fibras é um dos métodos mais comuns e simples de se desenvolver um novo material. O preço das fibras sintéticas, a crise energética e a necessidade de aplicar recursos renováveis e não poluentes tem levado pesquisadores a optarem pelo uso de fibras vegetais em substituição às fibras convencionais. Compósitos de polipropileno reforçados com fibras de linho são utilizados em aplicações na indústria automobilística, principalmente pelo baixo custo e baixa densidade desses materiais. Esses materiais são principalmente produzidos por compressão a quente. No entanto, podem também ser fabricados por processos contínuos de grande escala, como a extrusão e moldagem por injeção, viabilizando a obtenção de peças com bom acabamento superficial [6].

Atualmente em aplicações comerciais, a quantidade de reforço nos compósitos termoplásticos geralmente limita-se a cerca de 60%, em massa. Em algumas aplicações específicas pode-se chegar a 70%, em massa, de reforço.

Existem pouquíssimos estudos de compósitos reforçados com fibras naturais com quantidades maiores que 75%, em massa [7]. Os desafios são inúmeros quando se trata de compósitos com altos teores de fibras vegetais, entre eles estão, a tecnologia empregada para o processamento deste tipo de material, atingir uma boa interação do polímero termoplástico com a fibra, alcançar propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas satisfatórias para uma gama interessante de aplicações.

A natureza polar e hidrofílica inerente das fibras lignocelulósicas e a característica não polar do polipropileno (PP) são outros desafios na pesquisa destes materiais, podendo resultar em compósitos com baixa eficiência na transferência de esforços mecânicos, já que a adesão entre a matriz (PP) e o reforço não é eficiente. A utilização de agentes compatibilizantes e até mesmo o tratamento superficial das fibras, são propostas por vários autores como alternativa para esses desafios [8,9].

Atualmente, a substituição da madeira convencional por compósitos termoplásticos apresenta-se como uma alternativa viável relatada por estudos mercadológicos realizados nos EUA e Europa. Além disso, há uma preocupação com os atuais painéis compósitos de madeira, devido ao uso de resinas termofixas tóxicas, como uréia, fenol, ou melamina-formaldeído e isocianatos na produção de painéis conhecidos como MDF (*medium-density fiberboard*) [10]. Surgindo nesses países, como alternativa, produtos conhecidos como painéis compósitos termoplásticos de madeira ou *wood-plastic composites*, (WPC) [10]. As fibras naturais podem ser uma alternativa ao pó de madeira utilizado nestes WPC.

## 2. OBJETIVOS

Neste sentido este trabalho de doutorado visa contribuir para o estudo de compósitos com altos teores de fibras vegetais, utilizando-se o polipropileno, na obtenção de painéis que possuam propriedades mecânicas e térmicas comparáveis a painéis de madeira convencionais. Pretende-se, também, com estes painéis compósitos com maiores porcentagens de fibras naturais, obter novos materiais com menor custo, sem utilizar auxiliares de fluxo e tratamentos superficiais nas fibras, apenas agentes compatibilizantes.

Para que o objetivo principal fosse alcançado, os seguintes objetivos específicos foram cumpridos:

- ✓ Caracterizar química, mecânica, térmica e morfológicamente três espécies de fibras vegetais com capacidade de serem utilizadas em compósitos estruturais. A partir destas propriedades eleger uma delas para aplicação final;

- ✓ Obter painéis compósitos com altos teores de fibra vegetal, utilizando um misturador termocinético de alta rotação e alto cisalhamento, e moldagem por compressão a quente e caracterizar os painéis compósitos quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de absorção de água;

- ✓ Avaliar a influência dos agentes compatibilizantes PPAM e SEBS-AM na processabilidade e propriedades finais dos compósitos.

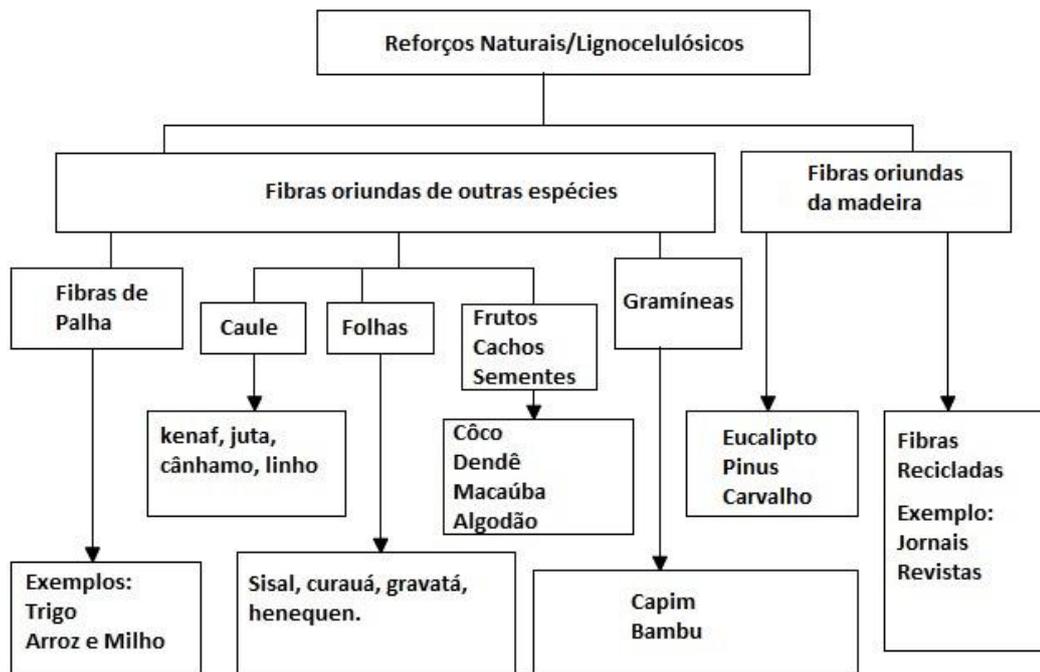


### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras lignocelulósicas**

Os compósitos poliméricos são constituídos por dois ou mais componentes, uma matriz (fase contínua – polímero) e um agente de reforço (fase dispersa), sendo que os componentes de um compósito não se dissolvem entre si nem se misturam completamente, formando um sistema, pelo menos, bifásico. Um compósito é desenvolvido com o objetivo de se obter características e propriedades específicas, que não podem ser alcançadas pelos componentes em separado [11].

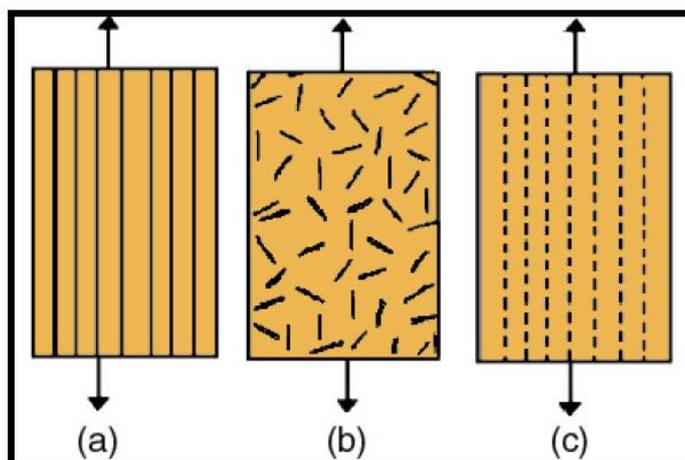
A matriz atua transferindo tensões para o agente de reforço. As propriedades dos componentes e da interface entre eles podem ser identificadas e é o comportamento e as propriedades desta interface que geralmente controlam as propriedades dos compósitos [12]. Os reforços podem ser encontrados como materiais particulados, lamelares, ou na forma de fibras (contínuas ou descontínuas). Uma ampla classificação de fibras, aplicadas em compósitos, é apresentada esquematicamente na Figura 3.1.



**Figura 3.1 - Classificação dos materiais lignocelulósicos utilizados como reforços em compósitos [adaptado de 13].**

A orientação e tamanho das fibras são de extrema importância. Quando as fibras são curtas e o processo envolve o fluxo, como no caso de compósitos termoplásticos obtidos via injeção/extrusão, a orientação durante a injeção ou extrusão é inevitável. Por exemplo, as fibras longas (razão de aspecto  $L/D > 100$ ), sendo  $L$  o comprimento da fibra e  $D$  o diâmetro da fibra, e orientadas na direção do esforço aplicado proporcionam uma transferência de tensões mais efetiva que fibras curtas, onde as extremidades podem atuar como concentradores de tensão, diminuindo a resistência do material.

Quanto à orientação das fibras em compósitos pode-se ter as seguintes situações: unidirecionada com fibras contínuas (a); aleatória com fibras descontínuas multidirecionais (b) e orientada de fibras descontínuas (c), conforme esquema mostrado na Figura 3.2 [13]. No presente trabalho foram utilizadas majoritariamente fibras descontínuas e aleatórias.



**Figura 3.2 - Tipo de distribuição de fibras em compósitos (a) fibras contínuas unidirecionais (b) fibras descontínuas e aleatórias, (c) fibras descontínuas unidirecionais [12].**

É possível estimar as propriedades mecânicas de um compósito a partir de modelos matemáticos avaliando o quanto as propriedades mecânicas obtidas experimentalmente se aproximam dos valores de determinado cálculo teórico. Podendo avaliar se um determinado modelo matemático está adequado para estimar as propriedades de um compósito produzido. Para aplicação destes modelos teóricos alguns aspectos importantes devem ser considerados [29]:

- Deve existir adesão interfacial entre a matriz e o reforço;
- Não devem existir defeitos nos compósitos, tais como, vazios, trincas contaminantes, materiais degradados;
- A existência de uma dispersão e distribuição dos reforços ao longo da matriz;
- Orientação preferencial dos reforços em relação à aplicação das cargas.

A previsão de propriedades mecânicas em compósitos reforçados com fibra curta é dificultada devido ao largo espectro de comprimentos e orientações que as fibras apresentam em consequência do processamento empregado no processo de transformação. As propriedades mecânicas mais estudadas são: o módulo de elasticidade e a resistência à tração. O caso mais

simples é o sistema compósito constituído por duas fases, considerando-se fibras contínuas.

Para o cálculo teórico do módulo elástico de compósitos reforçados com fibras curtas, as equações de Halpin-Tsai são muito utilizadas [29]. São estabelecidos dois limites ideais para os valores de módulo elástico: um mínimo com todas as fibras curtas orientadas transversalmente à aplicação da carga -  $E_{ct}$ . E um máximo com todas as fibras curtas orientadas longitudinalmente à aplicação da carga -  $E_{cl}$ . O termo  $\xi$  da equação considera a geometria da partícula e reproduz o tipo de módulo do compósito, levando em consideração seu sentido relativo (orientação) à direção de aplicação da carga. Para calcular  $E_{cl}$  (valor máximo para o módulo elástico com fibras descontínuas e orientadas no sentido da aplicação de carga) ou módulo elástico longitudinal,  $\xi$  é igual  $2(l_f/d_f)$ , sendo  $l_f$  o comprimento e  $d_f$  o diâmetro dos reforços fibrosos. O limite mínimo para o módulo elástico,  $E_{ct}$ , ou módulo transversal (fibras curtas orientadas transversalmente a aplicação da carga), deve ser calculado pela mesma equação, mas  $\xi$  para esta situação tem valor igual a 2 (dois). O termo  $E_c$  da equação deve ser substituído por  $E_{ct}$  ou  $E_{cl}$  com o respectivo valor de  $\xi$  (conforme se calcula  $E_{ct}$  ou  $E_{cl}$ ):

$$E_c = (1 + \xi \eta \varphi_f / (1 - \eta \varphi_f)) E_m \quad (1)$$

$E_m$  é o módulo elástico da matriz;

$\varphi_f$  é a fração volumétrica da fibra presente no compósito;

$\eta$  faz uma relação entre os módulos elástico do reforço e da matriz.

Quanto maior o módulo elástico da fibra maior será o valor de  $\eta$ , e conseqüentemente, maior será o valor do módulo elástico do compósito.  $\eta$  é obtido pela equação:

$$\eta = ((E_f/E_m) - 1) / ((E_f/E_m) + \xi) \quad (2)$$

Com os valores de  $E_{ct}$  e  $E_{cl}$ , calcula-se o valor teórico do módulo elástico para compósitos de fibras curtas com orientação aleatória ( $E_{random}$ ), através da equação:

$$E_{random} = 3/8E_{cl} + 5/8E_{ct} \quad (3)$$

O valor de resistência à tração ( $\sigma_c$ ) de um compósito reforçado com fibras curtas pode ser determinado pela equação a seguir, obtida da “Regra das misturas”:

$$\sigma_c = \sigma_f \phi_f (1 - (l_c/2l_f)k) + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (4)$$

$\sigma_f$  é o valor da resistência à tração da fibra. Conforme equação da “Regra das misturas”, a resistência do compósito ( $\sigma_c$ ) sofre influência direta de  $\sigma_f$ ;  $l_f$  é o comprimento médio do reforço presente no compósito;  $\sigma'_m$  é a tensão em tração da matriz para o alongamento na ruptura da fibra. Pode ser calculado graficamente, conforme Figura 3.3:

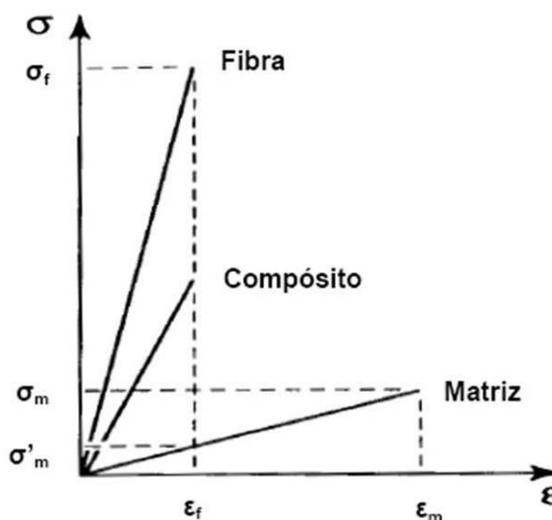


Figura 3.3 – Gráfico que ilustra o cálculo de  $\sigma'_m$  (Adaptado de [29])

O fator  $k$  da equação varia conforme o alinhamento das fibras curtas:  
 $k=1$ , para fibras alinhadas com aplicação da carga na mesma direção;  
 $k = 1/3$ , distribuição aleatória em um só plano das fibras, e;

$k= 1/6$ , fibras distribuídas aleatoriamente nas três dimensões espaciais.

O termo  $l_c$  da equação é o comprimento mínimo crítico dos reforços. Caso as fibras presentes em um determinado compósito possuam valores de comprimento superiores ao  $l_c$ , haverá uma efetiva transferência de tensões da matriz para as fibras, atingindo a resistência à tração das fibras, e por conseqüência, o compósito terá uma maior resistência mecânica. De acordo com Rosen [107], em uma situação com adesão fibra-matriz satisfatória, o comprimento crítico mínimo (ou comprimento inefetivo) das fibras ( $l_c$ ) a partir do qual não haverá livre desacoplamento das mesmas dentro da matriz, ou transferência máxima de tensões, é definido pela equação 2.5. Em seus estudos, Rosen utilizou um valor para a razão de tensões ( $\varphi$ ) de 0,9, significando que o comprimento efetivo é aquela porção da fibra na qual a tensão axial média é igual a 90% da tensão que suportaria uma fibra longa. Assim, um comprimento de fibra com valores de tensões axiais transferidos imediatamente inferiores aos 90% da resistência da fibra longa é, para  $\varphi$  igual a 0,9, chamado de comprimento inefetivo. O valor  $l_c$  é a transição entre o comprimento considerado efetivo e o inefetivo. Uma das importantes considerações de Rosen é que a fração volumétrica de fibras presentes na matriz influi no valor de  $l_c$ , sendo este inversamente proporcional ao volume de fibras incorporado. E outro aspecto importante a influir no valor de  $l_c$ , calculado pela equação de Rosen, é o valor do diâmetro do reforço. O valor de  $l_c$  é calculado por:

$$l_c = d_f/2 [((1 - \varphi_f^{1/2}) / \varphi_f^{1/2}) (E_f/G_m)]^{1/2} \cosh^{-1} [(1 + (1 - \varphi)^2) / 2(1 - \varphi)] \quad (5)$$

$G_m$  é o módulo ao cisalhamento da matriz. Considerando a matriz polimérica como material isotrópico,  $G_m$  pode ser calculado pela equação [41; 43]

$$G_m = E_m/2(1 + \nu) \quad (6)$$

$E_m$  é o valor do módulo elástico da matriz e  $\nu$  é a razão de Poisson. Vale reforçar que há aumento na transferência de tensões mesmo para valores maiores que  $l_c$ , com aproximação assintótica de comportamento para aquele das fibras longas [12, 29].

Para se obter um material compósito com as propriedades desejadas, deve-se planejar todas as etapas que envolvem a obtenção de um material deste tipo, desde o processamento, passando pela matriz que será utilizada e pela fibra que pretende-se incorporar em tal matriz. Dessa forma, é possível prever se algum tipo de tratamento superficial na fibra será necessário, ou até mesmo se alguma modificação na matriz fará com que o compósito final tenha as propriedades desejadas. A Figura 3.4 ilustra este processo de planejamento de um compósito polimérico reforçado com fibras vegetais.

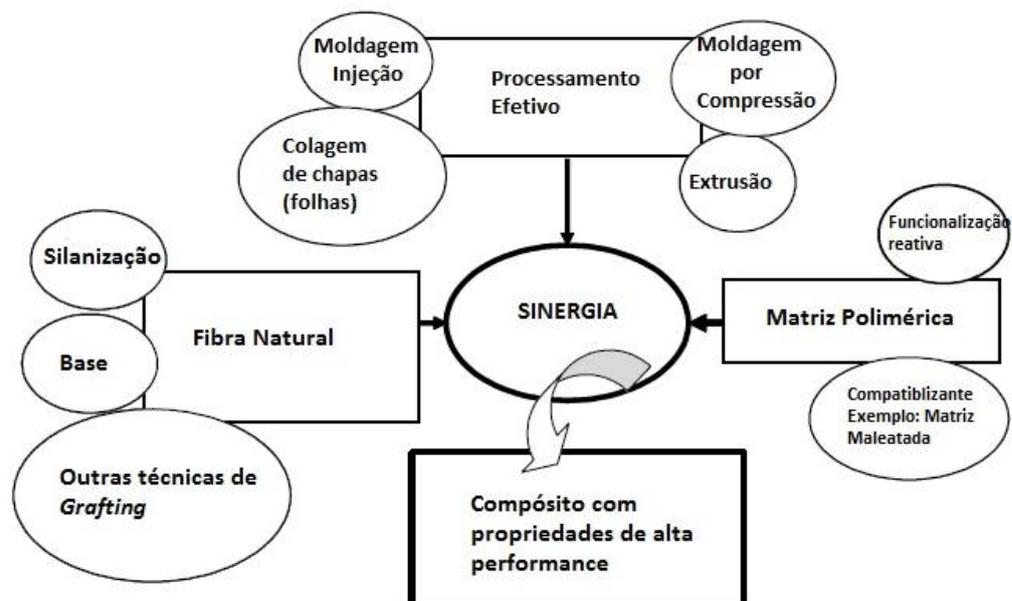


Figura 3.4 - Esquema do planejamento de compósitos estruturais [adaptado 13].

No caso de matrizes poliméricas hidrofóbicas e fibras hidrofílicas outros aspectos também devem ser levados em consideração na adesão destes constituintes. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibras e matriz é importante para a extensão da transmissão de carga, como citado anteriormente [12,13].

### 3.2 Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas, ou fibras vegetais, são classificadas de acordo com a origem anatômica da espécie de onde é extraída, como fibras das folhas, do caule, do tronco, dos frutos e outros, podendo então, diferir muito umas das outras. São compostas basicamente por celulose, lignina e hemicelulose.

Fisicamente, cada fibra vegetal é composta por quatro partes: parede primária, parede secundária, parede terciária e o lúmen. As paredes celulares são formadas por várias camadas de estruturas fibrilares. Na parede primária, as fibrilas se apresentam de forma reticulada. Na parede secundária, as fibrilas estão arranjadas em espiral. A parede terciária, fina, mais profunda, tem a estrutura fibrilar paralela às células axiais e inclui o lúmen. As fibrilas são formadas por microfibrilas com espessura de aproximadamente 20 nm, que por sua vez são compostas de cadeias de celulose com espessura de 0,7 nm e comprimento de poucos micrômetros [14]. A organização mais comum de uma fibra vegetal está representada na Figura 3.5.

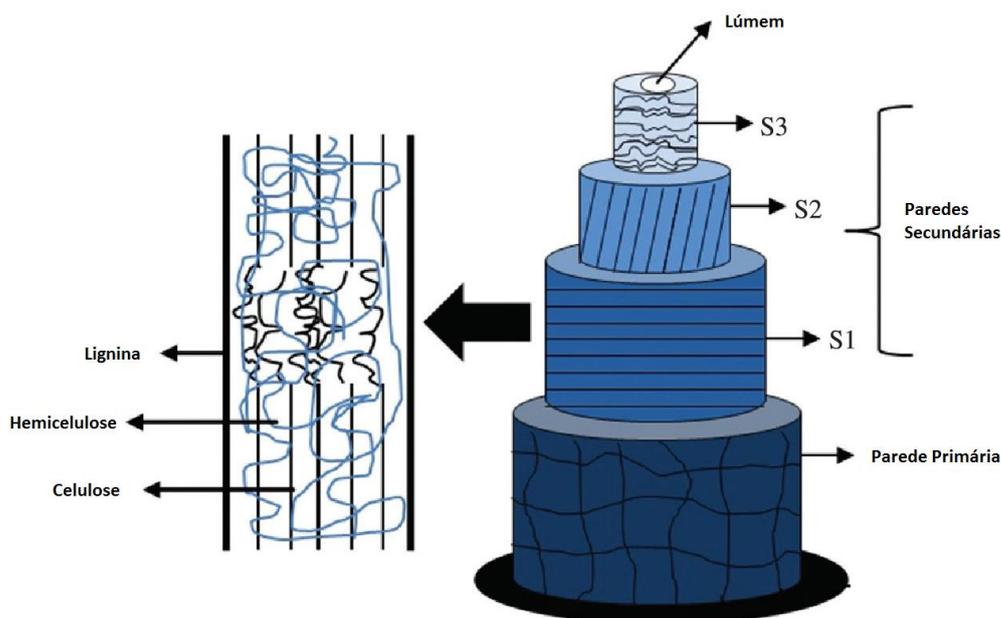
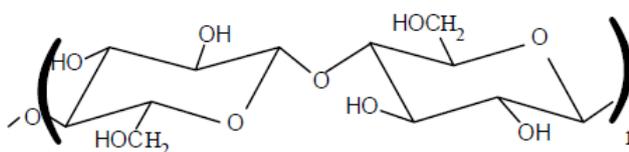


Figura 3.5 - Adaptação da representação da estrutura de uma fibra lignocelulósica onde estão presentes as paredes primárias, secundárias, terciárias e seus constituintes, além do, lúmen. [adaptado de 15].

A celulose é o principal constituinte estrutural das fibras, sendo responsável pela resistência mecânica das mesmas. A celulose é um polissacarídeo de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$  e sua unidade repetitiva é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva é conhecida como celobiose (Figura 3.6) e possui seis grupos hidroxilas localizados no plano equatorial em relação aos planos dos anéis principais, apresentando uma tendência de formar interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [15,16].



**Figura 3.6 - Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose) [16].**

A hemicelulose, ou polioses, consiste em polissacarídeos de baixa massa molar e altamente ramificados, incluindo glucose, manose, galactose e xilose. Este último é a unidade mais abundante na hemicelulose, em vegetais lenhosos. A hemicelulose é bastante hidrofílica, com natureza altamente amorfa. As hemiceluloses também contêm grupos substituintes acetil e metil. Essa configuração irregular e ramificada faz com que as polioses absorvam água facilmente, este fato contribui para o aumento da flexibilidade e o intumescimento das fibras. A combinação de celulose e hemicelulose corresponde a 65-70% do peso seco da planta e é chamada de holocelulose [17,18].

A lignina é uma macromolécula amorfa, aromática e se encontra distribuída pela parede secundária da célula [19]. É um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol. A lignina, após a celulose, é o material orgânico de origem vegetal mais abundante, fornecendo rigidez e dureza às plantas, unindo as células umas às outras, e reduzindo assim a permeabilidade da parede celular. Além de proteger a planta de micro-organismos, pois sendo essencialmente fenólica, a lignina age como fungicida [17]. As unidades estruturais presentes na lignina estão ligadas umas com as outras através de vários tipos de

ligações, sendo as ligações éteres e carbono-carbono as mais comuns. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose [18].

As fibras lignocelulósicas diferem consideravelmente com relação suas propriedades mecânicas, pois dependem de diferentes fatores como: a proporção de celulose, lignina e hemicelulose, diâmetro da fibra e estrutura morfológica, como proporção de regiões cristalinas e não-cristalinas. Além de condições climáticas, plantio, modo de extração dentre outros fatores [20]. Na Tabela 3.1 são apresentadas as composições químicas de algumas das fibras vegetais mais comuns na fabricação de compósitos em termos de teor de celulose, hemicelulose e lignina, e suas propriedades mecânicas, juntamente com duas fibras sintéticas usuais.

**Tabela 3.1 - Composição de algumas fibras vegetais e suas propriedades mecânicas comparadas com fibras sintéticas.**

Fibra	Celulose	Lignina	Hemicelulose	E	$\sigma$	$\epsilon$ (%)	Ref.
Algodão	82,7	5,7	NA	5,5 –	287 -	7,0 –	[20]
FolhaMacaúba	39,8	30,8	18,9	28,5	422,1	2,04	[22,23]
Bagaço Cana	54,3-55,2	24,3-	16,8-29,7	27,1	222	1,1	[49]
Dendê	42,7-65	13,2-	17,1-33,5	0,57-9	50-400	4-18	[79]
Gravatá	57,5	28,5	14,1	50	580	1,7	[24]
Curauá	70,7–73,6	7,5–11,1	21,1	30–80	1250–	4,5–6	[17]
Coco	36 – 43	20 -45	0,15 – 0,25	4,0 –	175	30,0	[25]
Juta	64,4	12,0	11,8	26,5	393 –	1,5 –	[20]
Linho	64,1	16,7	2,0	27,6	345 -	2,7 –	[20]
Rami	68,6	13,1	0,6	61,4 -	400 -	3,6 –	[20]
Sisal	65,8	12,0	9,9	9,4 –	511 -	2,0 –	[20]
E – vidro	-	-	-	70,0	2000 -	2,5	[20]
Carbono	-	-	--	230 -	4000	1,4 –	[20]

Há algumas décadas, fibras lignocelulósicas vêm sendo utilizadas como reforços em matrizes termoplásticas e termofixas, devido a fatores como: baixo custo, disponibilidade e serem provenientes de fontes renováveis [20]. A biodiversidade da flora brasileira e outros fatores já mencionados têm

impulsionado o desenvolvimento da área de manufatura de compósitos reforçados com fibras vegetais. A utilização de fibras lignocelulósicas, em larga escala, permite aproveitar ainda mais o potencial agrícola do país, gerando riquezas e agregando valor ao produto final.

### **3.2.1 Fibras de Macaúba (*Acrocomia aculeata*)**

A macaúba, também conhecida como bocaiúva, é uma palmeira encontrada em quase todo o Brasil (do Pará até São Paulo e Mato Grosso do Sul), ocorrendo também na Bolívia, Paraguai e Argentina. No Pantanal, todas as partes desta planta são muito utilizadas pela população. As folhas podem ser utilizadas na suplementação alimentar de gado e a madeira pode servir como material de construção. Os frutos (polpa e castanha) são muito apreciados tanto pelo homem como pela fauna silvestre [21]. A polpa e a farinha da bocaiúva possuem grande mercado potencial, inclusive para outros estados do Brasil, podendo ser utilizadas em vitaminas, fabricação de sorvete, bolos e pães. Também podem ser incorporadas na merenda escolar, pois são muito nutritivas, ricas em cálcio e potássio [21]. O óleo extraído da castanha da bocaiúva tem potencial para uso como biodiesel. Isto tem motivado os pesquisadores da Embrapa a desenvolverem pesquisas sobre o assunto em parceria com outras instituições nacionais. Na Figura 3.7 é apresentada a foto de uma palmeira de macaúba. Alguns trabalhos realizados pelo grupo de pesquisas em novos materiais, da Embrapa Instrumentação, estudaram propriedades mecânicas e químicas de fibras das folhas e do ráquis (cacho sem os frutos) da macaúba [22, 23, 24]. Poucos trabalhos são encontrados na literatura com relação à esta espécie. No presente trabalho, as fibras estudadas foram retiradas do cacho sem os frutos (ráquis) da macaúba.



**Figura 3.7 - Palmeira de macaúba e em destaque o cacho de onde serão extraídas as fibras utilizadas neste trabalho [adaptado de [26]].**

### **3.2.2 Fibras de Gravatá (*Bromelia balansae*)**

O gravatá, popularmente conhecido como caraguatá (do tupi “erva de folha fibrosa”), carauatá, croatá, é uma bromeliácea nativa da região sul e sudeste do Brasil. Esta espécie apresenta hábito terrestre, chegando a alcançar 2 metros de altura. Normalmente forma densos agrupamentos de frutos e apresenta caules curtos, espessos e folhas longas, compostas por espinhos. É uma espécie abundante encontrada principalmente no cerrado brasileiro e pantanal sul matogrossense, além de ser considerada invasora de pastagens. Pode servir como cercas vivas devido às folhas longas e também como ninhos de pequenos animais. Na região do Paraguai ela é utilizada como fibra têxtil e como matéria prima para artesanatos e cordas, e seus frutos são apreciados através de sucos e outros doces, ou até mesmo *in natura* [24,25]. No sul do Brasil, os índios bororós ferviam os frutos para tratar a tosse e usavam como emolientes, uma tradição que foi continuada pelos colonizadores europeus [26]. No presente trabalho, foram utilizadas as fibras oriundas das folhas do gravatá. A Figura 3.8 ilustra uma planta de gravatá com seus frutos.



**Figura 3.8 - Planta de gravatá com seus frutos e folhas, as fibras utilizadas neste trabalho são oriundas das folhas da planta.**

### **3.2.3 Fibras de Curauá (*Ananas erectifolius*)**

É uma bromélia nativa da região do Lago Grande de Curuai no município de Santarém (PA) sendo cultivada principalmente por pequenos produtores e utilizada na fabricação de cordas, sacos e utensílios domésticos. A fibra extraída de suas folhas é muito resistente, macia, leve e reciclável, permitindo composições para diversos usos na indústria. A fibra é cotada para diversos fins, mais recentemente como substituta da fibra de vidro em peças automobilísticas. A demanda por fibras de curauá para indústria automotiva e têxtil chegou a ser superior a 500ton/mês, porém, a produtividade não passa de 10ton/mês. Um dos motivos está na dificuldade de cultivo da planta e principalmente na formação de mudas. A Embrapa Amazônia Oriental vem trabalhando para equacionar este problema. [27,28]. Na Figura 3.9 pode-se observar a planta de curauá.



**Figura 3.9 - Planta de curauá, as fibras utilizadas neste trabalho são oriundas das folhas da planta.**

### **3.3 Agentes compatibilizantes**

A utilização de agentes compatibilizantes na incorporação de fibras lignocelulósicas, de modo efetivo, em polímeros termoplásticos apolares como as poliolefinas, visa uma maior adesão na interface fibra/matriz. Estes agentes são responsáveis pela maior interação da superfície da fibra com as cadeias poliméricas do termoplástico utilizado no compósito. A escolha desses agentes compatibilizantes deve seguir alguns critérios básicos. O agente compatibilizante em contato com a superfície do reforço deve interagir através de ligações covalentes fortes, interações secundárias ou ligações de hidrogênio. Portanto, o agente deve conter uma quantidade suficiente de grupos funcionais de modo a possibilitar a reação com as hidroxilas disponíveis na superfície das fibras vegetais [29].

### 3.3.1 Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno maleatado (SEBS-AM)

O copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno modificado, ou funcionalizado, com anidrido maleico (SEBS-AM), foi utilizado no presente trabalho como agente compatibilizante e também como modificador de impacto. Uma vez que o copolímero em bloco estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) é um elastômero termoplástico, muito utilizado como modificador de impacto em diversas blendas poliméricas. O SEBS é obtido a partir da hidrogenação do estireno-butileno-estireno (SBS). Por não apresentar insaturações, o SEBS é mais estável que o SBS, não ocorrendo reações de reticulação durante o processamento [30, 31, 32].

A reação de funcionalização para formação do SEBS-AM, também chamada de graftização ou de enxertia, tem sido muito utilizada para modificar as propriedades de elastômeros, ampliando suas aplicações. A modificação pode ser realizada através da funcionalização no estado fundido, em solução ou no estado sólido. Atualmente, um dos métodos mais utilizados é no estado fundido. O anidrido maleico é o monômero mais utilizado na funcionalização de elastômeros, justamente por ser um agente altamente eletrofílico, sofrendo reações rápidas com grupos fortemente nucleofílicos [33]. A estrutura do SEBS-AM é mostrada na Figura 3.10.

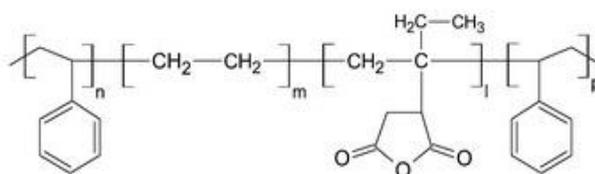


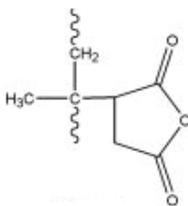
Figura 3.10 - Estrutura do copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno modificado com anidrido maleico (SEBS-AM) [33].

**Tabela 3.2 - Dados do SEBS maleatado FG1901X (Kraton) utilizado neste trabalho.**

Propriedade	Valor
Densidade	0,92g/cm <sup>3</sup>
Resistência à Tração no Escoamento	35MPa
Alongamento no Escoamento	500%
Dureza Shore A	75 (10s)
Razão em peso estireno/butadieno	30/70
Anidrido maleico	1,7%
Índice de Fluidez (200°C/5kg)	5g/10 min

### 3.3.2 Polipropileno maleatado (PPAM)

Três abordagens podem ser utilizadas para aumentar a adesão entre o PP e fibras lignocelulósicas: a modificação do PP, a modificação das fibras ou adição de um compatibilizante. A maneira mais comum de modificar o PP é através da enxertia de anidrido maleico (AM), onde o grupamento anidrido succínico liga-se aos grupos hidroxila disponíveis na superfície das fibras, seja por esterificação ou ligação de hidrogénio. A Figura 3.11 apresenta a estrutura do PPAM [29, 34].



**Figura 3.11 - Estrutura do polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM)[34].**

**Tabela 3.3 - Dados Polipropileno maleatado Orevac CA 100 (Arkema) utilizado neste trabalho.**

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade	0,905g/cm <sup>3</sup>
Resistência à Tração no Escoamento	22MPa
Alongamento no Escoamento	12%
Ponto de Fusão	167°C
Módulo de Flexão	880MPa
Anidrido maleico	0,7%
Temperatura de Amolecimento Vicat	147°C
Índice de Fluidez (190°C/0,325 kg)	10g/10 min

### **3.4 Polipropileno (PP)**

O polipropileno é um termoplástico que é originado pelo monômero chamado propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), sendo polimerizado por um processo de reação por poliadição e a massa molar geralmente está entre 80.000 e 500.000 g/mol. É um polímero semicristalino que possui uma densidade aproximada de 0,90 g/cm<sup>3</sup> e índice de refração 1.45. A sua temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão estão em torno de -10°C e 165°C, respectivamente. Trata-se de um polímero com cristalinidade, em torno de 60 a 70%. O módulo de elasticidade, resistência à tração e o alongamento estão em torno de 1,14 – 1,55 GPa, 31,0 – 41,4 MPa e 100 – 600%, respectivamente [29].

As propriedades de polímeros semicristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. Os fatores que mais influenciam na cristalinidade do polímero são fixados durante a síntese. Assim, a massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e diferentes morfologias do PP são definidas pelo tipo de catalisador Ziegler-Natta utilizado durante a síntese. Diferentes propriedades relativas às mudanças na cristalização do material podem ser atribuídas também ao fenômeno de pós-cristalização. As regiões semicristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas e influenciam

fortemente nas propriedades mecânicas [29]. A estrutura do polipropileno é apresentada na Figura 3.12.

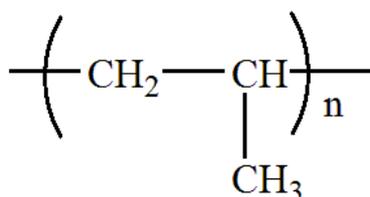


Figura 3.12 - Estrutura do polipropileno (PP) [29].

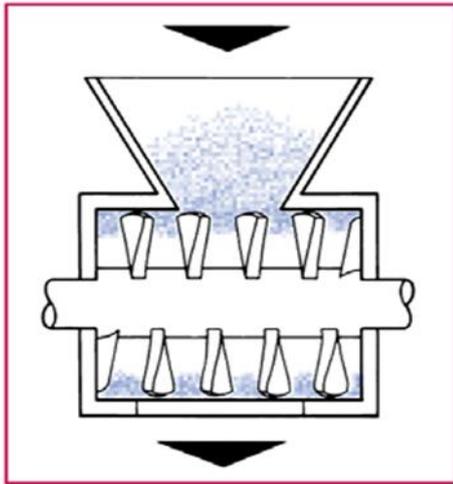
Tabela 3.4 - Dados do Polipropileno H201 (Braskem) utilizado neste trabalho.

Propriedade	Valor
Densidade	0,905g/cm <sup>3</sup>
Resistência à Tração no Escoamento	35MPa
Alongamento no Escoamento	10%
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	20J/m
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	107°C
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	57°C
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	20g/10 min

### 3.5 Processamento – misturador termocinético Gelimat®

O equipamento utilizado para o processamento dos compósitos com altos teores de fibras, neste trabalho, foi um misturador Gelimat®, termocinético de alta velocidade e altas taxas de cisalhamento. O equipamento consiste de uma câmara de mistura posicionada horizontalmente com um eixo central giratório, podendo alcançar velocidades de até 5000rpm. Quando o material processado atinge a sua temperatura de processamento, programada pelo operador, a massa fundida é descarregada para evitar o excesso de trabalho e possível degradação térmica do material, permitindo que cada batelada receba a mesma quantidade de trabalho e exposição térmica em todos os ciclos. Um ciclo de aquecimento dura cerca de 30 segundos, em média, sendo este aquecimento realizado apenas pelas altas taxas de cisalhamento do material com as paredes da câmara de mistura, do material com as pás de mistura e da

colisão entre o material particulado. O material descarregado do equipamento é destinado a diversos processos de transformação, tais como, moldagem por compressão, extrusão e até injeção. A Figura 3.13 ilustra a câmara de mistura e o equipamento utilizado no presente trabalho.



(a)



(b)

**Figura 3.13 - (a) câmara de mistura da Gelimat, mostrando as pás de mistura (b) equipamento utilizado para obtenção dos compósitos com altos teores de fibras estudados**

Durante um ciclo de mistura o equipamento tem como requisitos energéticos totais, ou seja, mistura, dispersão, fluxo e moldagem, o consumo de 0,04 quilowatt por quilo de produto, sendo que, processos convencionais, como extrusão e injeção, consomem de 0,06 a 0,12 quilowatt [35].

Gopakumar & Pagé (2004) [36] calcularam a taxa de cisalhamento de um equipamento similar ao utilizado neste trabalho, chegando a taxas de cisalhamento da ordem de grandeza de  $10^4 \text{s}^{-1}$ . Sendo que, processos convencionais, como extrusão, geralmente atingem taxas de cisalhamento da ordem de grandeza de  $10^2$ - $10^3 \text{s}^{-1}$ .

### 3.6 Pesquisa e Inovação em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais

Realizou-se uma busca na base de dados Web of Science® com o objetivo de mapear a evolução de publicações e citações ao longo dos últimos anos, e assim conhecer a relevância científica do tópico. Sendo assim, utilizou-se a seguinte estratégia de busca: buscou-se pelos tópicos **(polymer composite natural fiber\*) OR (wood plastic composite\*)**. O resultado da busca é apresentado a partir de curvas de itens publicados por ano (Figura 3.14) e citações por ano (Figura 3.13).

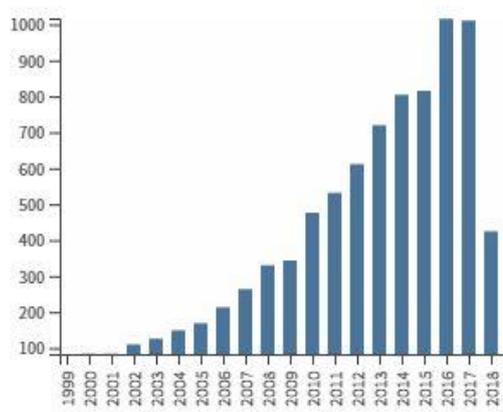


Figura 3.14 – Gráfico do número de itens publicados em função do ano de publicação (retirado do web of science® - busca realizada: **(polymer composite natural fiber\*) OR (wood plastic composite\*)**).

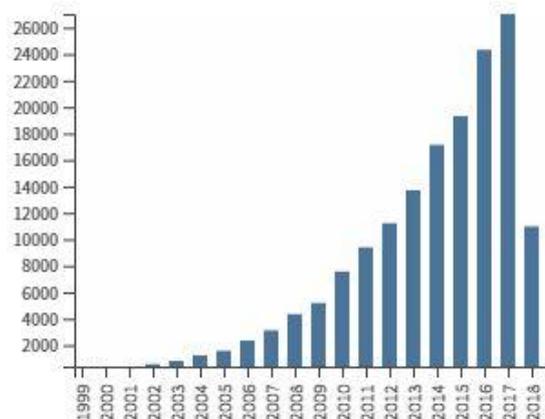


Figura 3.15 - Gráfico do número de citações em função do ano de publicação (retirado do web of science® - busca realizada: **(polymer composite natural fiber\*) OR (wood plastic composite\*)**).

É possível notar que se trata de um tema em crescimento e de alta relevância dentro da comunidade científica, possuindo mais de 1000 publicações no ano de 2017 e 2016. Sendo mais de 22.000 citações no ano de 2016 e mais de 26.000 em 2017. A busca foi realizada em Maio/2018.

Realizou-se também uma busca por patentes, através da ferramenta Espacenet® com o objetivo de avaliar o caráter inovador do tópico estudado, tendo em vista o interesse das empresas em proteger tecnologias relacionadas ao tema. A estratégia de busca utilizada foi: **(polymer composite natural fiber\*) OR (wood plastic composite\*)**.

Foram encontradas mais de 4.000 patentes depositadas nos mais diversos escritórios mundiais. Vale salientar que os resultados indicam uma tendência das empresas em proteger as tecnologias de produção de painéis compósitos, regionalmente, ou seja, em países específicos e estratégicos. E ainda, devido ao número de patentes depositadas recentemente, os resultados mostraram que se trata de um tópico com caráter inovador.

Estudos mostram que fibras lignocelulósicas, como sisal, kenaf e cânhamo, possuem potencial para substituir as fibras de vidro como reforço em compósitos para aplicações específicas [37,38]. Além disso, as análises do ciclo de vida de fibras vegetais indicam que de fato, a produção destas e utilização como reforço causam menores impactos ambientais que a produção e uso de fibras de vidro [39, 40, 41]. Satyanarayana e colaboradores [20], em um trabalho de revisão, estudaram as propriedades, disponibilidade, perspectivas de uso e morfologia de várias fibras naturais disponíveis na biodiversidade brasileira, através de dados consolidados da literatura. Porém, muitas outras espécies ainda precisam ser estudadas.

Estudos preliminares das espécies de macaúba e do gravatá indicaram seu potencial para obtenção de fibras vegetais e aplicação em compósitos poliméricos, baseando-se em suas composições químicas e propriedades mecânicas (Tabela 1) [22, 23, 24]. Porém, a literatura ainda é escassa com relação à estudos de compósitos reforçados com fibras destas espécies. Carmona [24] estudou blendas de amido termoplástico (TPS), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e poli(ácido láctico) PLA e a extração de nanowhiskers de

celulose de gravatá (*Bromelia balansae*) (NWCg) e de macaúba (*Acrocomia aculeata*) (NWCm) para o desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis. Os NWCg foram capazes de aumentar as viscosidades e resistências à absorção de umidade dos nanocompósitos, e também algumas propriedades mecânicas sob tração. Com apenas 1,8% (m/m), os NWCg aumentaram em 80% a resistência à tração e em cinco vezes o módulo elástico do nanocompósito.

Por outro lado, há vários estudos de compósitos com fibra de curauá nos mais diversos tipos de matrizes poliméricas. O interesse nesta fibra está no fato de seu bom desempenho mecânico e pela sua comprovada eficiência em aplicações na indústria automobilística como reforço de termoplásticos utilizados no acabamento interno de veículos [42]. Sendo que, o módulo de elasticidade específica em relação à densidade é considerado maior do que em outras fibras, ocasionando redução de até 15% de peso em compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de curauá [43].

Gomes e colaboradores [44] utilizaram fibras de curauá tratadas com hidróxido de sódio, para obter compósitos biodegradáveis, de fibras alinhadas, PCL e amido, através da moldagem por compressão, obtendo valores de módulo elástico da ordem de 36 GPa. As fibras de curauá, sem tratamento, também podem dar origem à compósitos de polietileno com propriedades de tração e flexão superiores à compósitos utilizando a mesma poliolefina, porém, com fibras de sisal como reforço [45].

Correa [17] estudou compósitos de EVA com nanofibras de curauá, obtidas a partir das fibras de curauá provenientes da Embrapa Amazônia Ocidental – AM, as mesmas utilizadas neste trabalho, obtendo resultados significativos nas propriedades mecânicas e térmicas para os compósitos estudados. Sena [28] estudou diferentes espécies de fibras de abacaxi, da família do curauá, bem como, os compósitos de poliácido láctico (PLA) reforçados com estas fibras. Os compósitos apresentaram, em comparação ao PLA puro, aumento no módulo elástico de 1,9 para 3,5 GPa, incremento de 5°C no HDT, a resistência ao impacto com entalhe aumentou de 2,57 para 4,26kJ/m<sup>2</sup>, e incremento na resistência a tração de 58,8 para 69,6 MPa,

confirmando o potencial destas espécies de fibras para uso como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

A análise da relação estrutura-propriedade de compósitos está diretamente relacionada com o modo de processamento destes compósitos. Misturadores de alto cisalhamento, como o utilizado no presente trabalho, foram utilizados em outros estudos [46, 47, 48, 49, 36].

Gopakumar e Page [36] estudaram nanocompósitos de polipropileno e argila obtidos a partir de um misturador termocinético Gelimat®, e a partir deste estudo, calcularam a taxa de cisalhamento do equipamento como sendo da ordem de grandeza de  $10^4 \text{ s}^{-1}$ .

Mulinari e colaboradores [49] utilizaram um misturador termocinético, MH-50H, similar ao utilizado no presente trabalho e rotação de 5250 rpm para preparar compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com 10% de celulose de fibra de bagaço de cana.

Bledzki e colaboradores [47] avaliaram três técnicas de processamento para compósitos de PP reforçados com 50%, em massa, de fibras de madeira: moinho com dois rolos, um misturador de alta velocidade e uma extrusora dupla rosca. Os resultados obtidos indicaram que o modo mais eficaz de mistura, com maiores valores de resistência mecânica e menores valores de absorção de água, foi a extrusão. Park e Balatinecz [46] compararam duas técnicas de mistura de compósitos com 30%, em massa, de fibra de madeira em matriz de PP: um moinho planetário com rolos dispostos em forma de círculo de alta velocidade e um misturador termocinético de alto cisalhamento (Gelimat®). Os resultados indicaram equivalência de propriedades mecânicas entre os compósitos processados por ambos os equipamentos.

Holbery e Houston [6] estudaram o papel das fibras naturais na indústria automotiva, os resultados indicam que a utilização de compósitos reforçados com fibras vegetais irá se expandir somente se alguns desafios tecnológicos forem vencidos, como a melhor adesão na interface fibra/matriz e estabilidade na absorção de umidade. Problemas causados pelo caráter hidrofílico das fibras lignocelulósicas, já citado anteriormente, fazem com que as pesquisas na área cresçam com o objetivo de vencer estes desafios.

Os agentes compatibilizantes mais utilizados em compósitos de poliolefinas com fibras naturais são: polipropileno maleatado (PP-AM) e o polietileno maleatado (PE-AM), melhorando a interação interfacial entre a fibra e a matriz, e assim aumentando os valores das propriedades mecânicas [50]. Em compósitos de PP e 60% (em massa) de pó de madeira, a adição de 5% (em massa) de PP-AM aumentou em 110% e 87% a resistência à flexão e resistência à tração, respectivamente [51]. Jiang e colaboradores [52] produziram compósitos utilizando o PP-AM como agente compatibilizante, o polipropileno como matriz e pó de madeira *Pinus* (cerca de 60% em massa) para aplicação em pisos, do tipo decks. Os autores relataram que cerca de 2,5% (em massa) de PP-AM foi suficiente para obtenção de propriedades de tração (módulo elástico e resistência à tração) que possibilitem a utilização dos compósitos em aplicações de alto desempenho. Beg e colaboradores [53] utilizaram 4% (em massa) de PP-AM, para obtenção de compósitos de PP com pó de madeira (40 e 50% em massa de *Pinus*). Os autores avaliaram a reciclabilidade dos compósitos através de processamentos sucessivos dos materiais em extrusora dupla rosca. Os resultados indicaram que para compósitos com até 40%, em massa, de pó de madeira, houve uma queda de 25% na resistência à tração e 17% no módulo elástico. Por outro lado, o compósito com 50%, em massa, de pó de madeira, houve um aumento das propriedades para o material reprocessado duas vezes, indicando que é possível manter as propriedades do compósito mesmo após alguns ciclos de processamento.

Bengtsson e colaboradores [54] avaliaram o PPAM como agente compatibilizantes em compósitos de fibras de celulose de *softwood*, extraídas a partir do método kraft, e polipropileno com índice de fluidez de 13 g/10min (230°C/2,16 kg), muito similar ao utilizado no presente trabalho. Os compósitos, com 60% (em massa) de fibras de celulose, foram obtidos via extrusão. Além do aumento significativo no módulo elástico e na resistência à tração, os resultados indicaram que as propriedades dos compósitos obtidos não diferem significativamente de compósitos com o mesmo teor de pó de madeira.

Alguns elastômeros modificados, com anidrido maleico, também podem ser utilizados como agentes compatibilizantes e modificadores de impacto em compósitos poliméricos, conferindo propriedades interessantes aos materiais, como rigidez e alta resistência ao impacto, possibilitando uma maior gama de aplicações. Alguns estudos encontrados na literatura avaliaram esta utilização.

A composição e morfologia do SEBS-AM possibilita sua aplicação como compatibilizantes e modificador de impacto em blendas ternárias de PP, poliamida-6 (PA6) e poli estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS), diminuindo a tensão superficial, entre a fase contínua (PP) e a fase dispersa (PA6 e SEBS), significativamente [55].

Oksman e Lindberg [31] estudaram os efeitos do SEBS-AM nas propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e 40%, em massa, de fibra de madeira. A concentração de 4% de SEBS-AM foi a concentração ideal para aumentar a resistência à tração, resistência ao impacto e alongamento até a ruptura, porém houve uma diminuição no módulo elástico de tração. Wu e colaboradores avaliaram a utilização de 10%, em massa, de SEBS-AM como compatibilizantes em compósitos de PP reforçados com 10%, em massa, de fibras de madeira. Houve um aumento significativo de cerca de 100% na resistência ao impacto dos compósitos com a presença do SEBS-AM, comprovando um efeito sinérgico entre as fibras e o compatibilizante.

Elkhaoulani e colaboradores [56] estudaram a utilização de fibras de cânhamo tratadas com solução de NaOH em compósito com PP, utilizando o SEBS-AM como agente compatibilizantes. Com 5% (em massa) de SEBS-AM houve um aumento de 50% no módulo elástico e 74% na resistência à tração

Guo e Wang [57] variaram a quantidade de SEBS-AM (2, 4, 6, 8 e 10%, em massa) na formulação de compósitos de PP com pó de madeira, mantendo a razão de 60:40 (PP/Pó de madeira), em massa, e verificou que diferentes teores do agente compatibilizantes influenciam de forma significativa nas propriedades mecânicas e morfológicas finais do material. Com 10%, em massa, de SEBS-AM o módulo elástico do compósito aumentou, porém, a resistência à tração diminuiu. Dessa forma, a formulação com 8% de SEBS-AM

a que apresentou os maiores valores de propriedades mecânicas de tração e impacto, confirmados através de análise DMTA. A melhor interação entre PP e o pó de madeira também foi verificado na formulação com 8% de elastômero com anidrido maleico.

Compósitos de matrizes termoplásticas e com altos teores de fibras lignocelulósicas, ou seja, maiores que 65%, em massa, ainda são pouco estudados. Poucos trabalhos são encontrados na literatura. Jam e Behraves [58] estudaram a moldagem por injeção de compósitos com 70% (em massa) de pó de madeira em matriz de polietileno de alta densidade. Os resultados indicaram a dificuldade de fluidez do material com 70% de pó de madeira, com altos valores de índice de fluidez (MFI), fazendo com que o molde não fosse preenchido de forma completa e peças irregulares foram obtidas. E ainda, altos valores de absorção de umidade foram relatados no estudo.

Chaharmahali e colaboradores [59] avaliaram a obtenção de compósitos de polietileno de alta densidade com 60, 70 e 80%, em peso, de resíduo moído de painéis de partículas de média densidade (MDP) com objetivo de comparar as propriedades mecânicas destes compósitos com painéis comerciais (MDF e MDP). As propriedades mecânicas dos painéis, obtidos via extrusão dupla rosca e moldagem por compressão foram: módulo de flexão, resistência à flexão, resistência ao parafuso e a resistência ao impacto. Os resultados indicaram valores máximos de propriedades de flexão para os painéis com 70% de pó de MDP. No geral, as propriedades superaram os valores dos painéis comerciais de MDP e ficaram próximas aos de MDF.

Histrov e colaboradores estudaram o comportamento reológico, através de reometria capilar, na extrusão de compósitos de polietileno de alta densidade e diferentes teores de pó de madeira (25, 50, 60 e 70%, em peso) e os defeitos do extrudado obtido. Observou-se que, para os compósitos com 70% de pó de madeira o aumento da taxa de cisalhamento fez com que a superfície do extrudado apresentasse menos defeitos, com uma aparência mais uniforme.

Sanadi e colaboradores [7] estudaram a incorporação de 85% de fibras de cânhamo em PP e PPAM como compatibilizantes, utilizando um misturador

termocinético de alta intensidade para misturar, 5000 rpm de rotação e os compósitos foram moldados por compressão. As propriedades mecânicas obtidas foram superiores aos painéis MDF disponíveis comercialmente. Sanadi e Caufield [61] avaliaram o acréscimo de 2% de glicerina no processamento de compósitos com 85%, em massa, de fibras de cânhamo, PP e PPAM como compatibilizantes. A pequena quantidade de glicerina utilizada aumentou a janela de processamento dos compósitos e as propriedades mecânicas obtidas são comparáveis as propriedades de painéis comerciais.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Foram utilizados nas formulações estudadas os seguintes materiais: o polipropileno homopolímero H201 (Braskem), com índice de fluidez de 20g/10min, os agentes compatibilizantes foram o poli (estireno-etileno-butileno) enxertado com anidrido maleico (SEBS-AM - Kraton FG1901X - com 1,7% de anidrido maleico e composto de 70% de etileno-butileno em bloco e 30% de estireno em bloco), e o polipropileno maleatado (PPAM - Orevac, Arkema – com 0,7% de anidrido maleico). As fibras do ráquis da macaúba (*Acrocomia aculeata*) e gravatá (*Bromelia balansae*) foram gentilmente cedidas pela Embrapa Pantanal – MS, as fibras de curauá pela Embrapa Amazônia Ocidental – AM. A Figura 4.1 ilustra as fibras utilizadas como foram recebidas.



Figura 4.1 – Fibras estudadas como recebidas (a) cachos (ráquis) da macaúba (b) folhas de gravatá desfibriladas pela Embrapa Pantanal (c) fibras das folhas do curauá.

## 4.2 Métodos

As metodologias utilizadas para processamento dos compósitos, caracterização das fibras, e dos compósitos (adicionados ou não de agentes compatibilizantes) são apresentadas nas seções a seguir e estão divididos pelas caracterizações e pelos processamentos. Na Figura 4.2 é apresentado o fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.

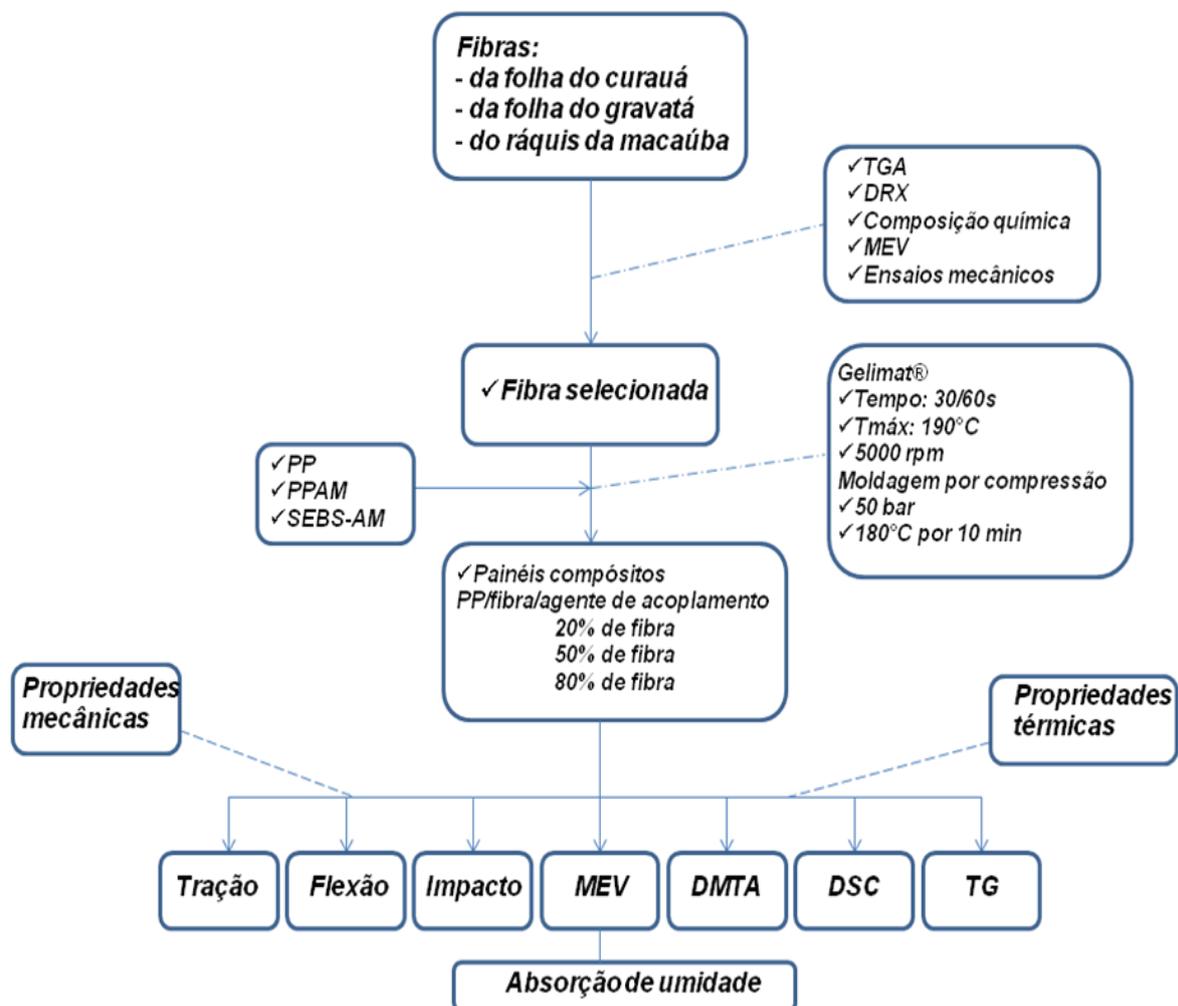


Figura 4.2 – Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.

#### **4.2.1 Caracterização e seleção das fibras**

Com o objetivo de selecionar a fibra com a maior resistência térmica e maior módulo elástico de tração, para aplicação nos compósitos estudados neste trabalho, as espécies foram caracterizadas segundo os métodos descritos a seguir.

##### **4.2.1.1 Termogravimetria (TG)**

As estabilidades térmicas das fibras vegetais foram avaliadas por termogravimetria, utilizando-se um equipamento TGA Q500 (TA Instrument) nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético; fluxo 60 mL/min; razão de aquecimento: 10 °C/min; intervalo de temperatura: 25 a 600 °C e porta amostra de platina. A temperatura de degradação térmica ( $T_{\text{onset}}$ ) foi determinada através da curva TGA, como sendo a intersecção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva gerada no intervalo da reação de decomposição da celulose.

##### **4.2.1.2 Caracterização química: extrativos, lignina, hemicelulose e celulose**

Após moagem das fibras por um moinho de facas Solab com peneira 30mesh, as três espécies permaneceram acondicionados por 72 horas em estufas com circulação de ar, a 50°C, antes de qualquer procedimento. Em todas as caracterizações (extrativos, lignina, holocelulose e celulose) as massas finais das amostras foram registradas após a massa tornar-se constante, em pesagens com intervalos superiores a uma hora. Os tempos totais de secagem das amostras variaram individualmente, sendo sempre superior a 17 horas para os procedimentos de caracterização de teores de extrativos, lignina e  $\alpha$ -celulose. Para a holocelulose os intervalos totais até a massa constante foram superiores a 24h. Conforme norma Tappi T 204 cm-97 [62], não existe um solvente universal que consiga retirar todos os extrativos

(óleos, resinas, gorduras, graxas, taninos, gomas e amidos) das fibras e conforme norma ASTM D1106 [63].

### ***Extrativos***

Os extrativos precisam ser retirados caso contrário irão interferir nos resultados dos outros constituintes, principalmente da lignina, como recomenda também, que a extração seja realizada com solventes com características polares diferentes. Neste trabalho inicialmente fez-se a extração por refluxo em Soxhlet por 6 horas, em acetona. Em uma segunda etapa, a amostra foi submetida a autoclave em água a 121°C e 1,1 kgf/cm<sup>2</sup> por meia hora, e por fim mais 6 horas de refluxo em Soxhlet com mistura 1:1 hexano-etanol. Entre cada etapa as amostras passaram por secagem. Após retirados os extrativos e com o material seco, passou-se a caracterização da lignina, holocelulose e  $\alpha$ -celulose.

### ***Lignina***

A lignina foi isolada das fibras, por hidrólise ácida dos polissacarídeos, conforme norma TAPPI T13m-54 [64]. Amostras com aproximadamente 1,0g de fibra moída, seca e sem extrativos, foram maceradas por um minuto em erlenmeyer de 125 ml, com 20 ml de solução 72% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (v/v), depois foi mantido sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. O erlenmeyer foi lavado com 540 ml de água destilada e todo o material (560 ml) foi transferido para um balão com 1 litro de volume, ficando em refluxo por 4 horas. O balão foi resfriado em água corrente por um minuto e o material foi filtrado em funil com placa sinterizada com porosidade classificada como número 4 (10 a 16 $\mu$ m). O funil foi colocado em estufa para secagem a 50°C até a massa ficar constante. Uma alíquota do filtrado foi caracterizada por espectroscopia ultravioleta, utilizando como referência uma alíquota com igual concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Conforme norma TAPPI T13m-54 [64], uma fração da lignina é

solubilizada na solução ácida. Os valores da absorvância retirados nos comprimentos 215 e 280nm foram empregados na Equação 7, a seguir.

$$C(\text{g/L}) = (4,53 \times (A_{215} - A_{280}))/300 \quad (7)$$

Com o valor da concentração da lignina solúvel presente na solução e o volume utilizado (560 ml) obteve-se a massa de lignina solúvel. Com a massa inicial da amostra (1,0g), massa retida no funil da lignina insolúvel e massa da lignina solúvel obtiveram-se as frações de lignina presente nas fibras.

### ***Holocelulose***

O teor de holocelulose (carboidratos totais presente:  $\alpha$ -celulose e hemicelulose) foi obtido conforme norma TAPPI T19m-54 [65], na qual a lignina é oxidada com cloro em meio ácido. Cerca de 3,0 gramas das fibras moídas, secas e sem extrativos foram adicionados em erlenmeyer com 120 ml de água destilada, 1,0ml de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio (80% pureza em massa). Vedou-se o erlenmeyer, e a suspensão foi mantida sob agitação a 70°C. Após uma hora do início da agitação, adicionou-se mais 1,0ml de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. Com 2 horas do início da agitação, novamente adicionou-se 1,0ml de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. Manteve-se a agitação e aquecimento por mais 3 horas. Após 5 horas do início da reação o erlenmeyer, com todo seu conteúdo, foi resfriado e o mesmo passado por funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60 $\mu$ m de porosidade), lavando-se o material retido com água destilada. Próximo da neutralização lavou-se com 20 ml de metanol, e em seguida água destilada até a neutralização do pH. O funil com material retido (holocelulose) foi seco em estufa a 50°C até massa constante. A concentração de holocelulose é obtida pela diferença da massa inicial (3,0g) e a final.

### ***α*-celulose**

Para o teor da  $\alpha$ -celulose, foram seguidos os procedimentos da norma TAPPI T19m-54 [65]. A partir da holocelulose seca obtida na etapa anterior, adicionou-se 1g em um almofariz com 15 ml de solução aquosa de NaOH (17,5%*m/vol.*). A amostra foi mantida em repouso, na solução, por 2 minutos, seguida macerada com pistilo por 8 minutos. Foi adicionado mais 10 ml de solução NaOH (17,5%*m/vol.*), mantendo-se em repouso por 20 minutos. Após esse descanso, foi adicionado 40 ml de água destilada e a amostra foi vertida em funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60 $\mu$ m de porosidade). A amostra foi lavada com água destilada, seguida por lavagem com 200 ml de solução com ácido acético e água destilada até obter pH neutro. O material retido foi seco e a concentração de  $\alpha$ -celulose foi obtida da diferença da massa inicial e final. O teor de hemicelulose foi obtido pela diferença entre o teor de holocelulose e  $\alpha$ -celulose.

#### **4.2.1.3 Difração de raios-X (DRX)**

Os índices de cristalinidade das fibras foram determinados com o objetivo de associar os dados obtidos nesta etapa com os dados mecânicos obtidos na etapa posterior. Os difratogramas de raios X das fibras foram obtidos em um difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD-6000), operando com 30 kV/ 30 mA. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e com ângulos  $2\theta$  entre 5 e 35° (1°*min*<sup>-1</sup>).

Os índices de cristalinidades ( $X_c$ ) foram obtidos utilizando o método de Segal et al. [66] que se baseia na medida da intensidade do plano cristalino 002 e o espalhamento amorfo em  $2\theta = 18^\circ$ . O índice de cristalinidade é dado pela Equação 8:

$$X_c = (I_2 - I_1 / I_2) \times 100 \quad (8)$$

Onde  $I_1$  é a intensidade do mínimo de difração e  $I_2$  é a intensidade do máximo de difração. As medidas foram realizadas em triplicatas.

#### 4.2.1.4 Ensaio mecânico dos feixes de fibra

Os feixes de fibras foram testados com velocidade de ensaio  $5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , conforme adaptação da ASTM D3379-75 [67]. Para cada uma das 3 espécies foram avaliadas 30 amostras. Os feixes de fibras foram fixados em uma tira de papel, com formato desenvolvido para este ensaio (Figura 4.3). Os feixes de fibras foram considerados cilindros sólidos e o diâmetro médio de cada amostra foi obtido de três pontos no comprimento útil de cada feixe, já fixados nos corpos de prova de tração, com micrômetro digital Mitutoyo IP65. A partir do diâmetro médio a área média de cada amostra foi calculada e esta área específica foi utilizada para calcular suas propriedades mecânicas individualmente, e assim fazer as médias de cada variedade estudada.

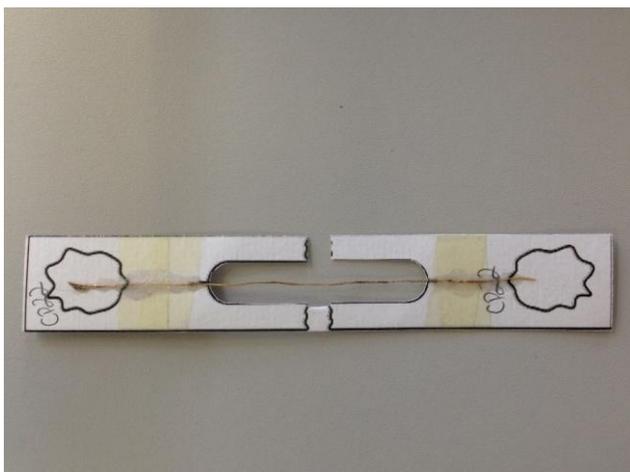


Figura 4.3 – Porta amostra desenvolvido para ensaio de tração nas fibras.

#### 4.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fotomicrografias de MEV das fibras vegetais foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6510 series) operado a 10 kV, possibilitando visualizar a estrutura das fibras. As fibras foram depositadas sobre fita carbono ao porta amostras. E posteriormente foram recobertos com ouro antes das análises.

#### **4.2.1.6 Determinação dos comprimentos e diâmetros médios antes e após o processamento termocinético**

Para determinação dos comprimentos médios das fibras individualizadas antes do processamento termocinético, amostras das fibras moídas foram dispostas em placas de vidro de modo a não ficarem sobrepostas, e então observadas em uma lupa (Micronal) e fotografadas com uma câmera (Nikon E-800) acoplada ao sistema de captura de imagens do software Image Pro Plus®. Foram realizadas 140 medidas.

Para determinação dos comprimentos médios das fibras individualizadas após o processamento termocinético, amostras foram retiradas dos painéis moldados por compressão a quente, solubilizadas em xileno e depositadas sobre uma lâmina. As imagens foram coletadas em um microscópio ótico Leica modelo DMRXP com luz polarizada. Para determinação dos diâmetros das fibras, fotomicrografias obtidas por MEV foram utilizadas. As fotomicrografias obtidas por microscopia ótica e as obtidas por MEV, foram analisadas com auxílio do programa ImageJ 1.46, para obtenção dos valores médios. Foram realizadas 140 medidas.

#### **4.2.2 Estudos prévios para seleção das concentrações de fibra nos painéis compósitos – Drais MH 600**

Devido às altas quantidades de material que o misturador termocinético Gelimat® exige, testes prévios foram realizados no equipamento Drais MH 600 (M.H. Equipamentos, Figura Apêndice A) da UFSCar. O equipamento possui o mesmo princípio de funcionamento do misturador termocinético Gelimat® e uma câmara de mistura com volume de 600 ml. Dessa forma, a Drais MH 600 foi utilizado com objetivo de determinar os melhores parâmetros de processamento e assim selecionar as concentrações de fibras nos painéis compósitos. Variou-se a concentração da fibra selecionada de 0 a 90% (em massa) e em seguida foram realizados, em todos os compósitos obtidos, ensaios mecânicos de flexão (norma ASTM D790) visando selecionar 3 (três)

concentrações para serem estudadas: um compósito com concentração abaixo de 50% (em massa) de fibra, um compósito com cerca de 50% (em massa) de fibra (por se tratar se compósitos convencionais), e por fim um compósito com mais de 50% (em massa) de fibra, principal objeto de estudo do trabalho. Para isto, as fibras foram moídas em moinho de facas (Figura Apêndice A) com peneira de 1 mesh, peneiradas em peneira manual para homogeneizar o tamanho (cerca de 1cm), misturadas aos pellets da resina de PP e adicionadas à câmara de mistura do equipamento (Figura 4.4). Após a rotação de 5000 rpm ser mantida por cerca de 30s, a mistura fundida foi então moldada por compressão a quente (180°C) em uma prensa de placas planas, com resfriamento, pressão pré-estabelecida, utilizando um molde de 15x20 cm (Figura 4.5). Nesta etapa não se utilizou nenhum dos agentes compatibilizantes, como objetivo de se avaliar apenas o desempenho da fibra em suas diferentes frações mássicas.



**Figura 4.4 - Foto da câmara interna do equipamento preenchida com as fibras moídas e os pellets de PP.**

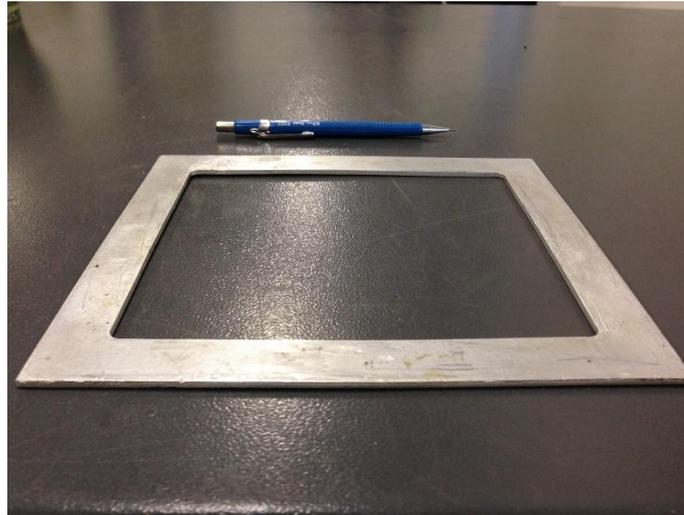


Figura 4.5 - Foto do molde utilizado para obtenção dos painéis, medida interna (15 x 20 cm).

#### **4.2.3 Estudos prévios para determinação da pressão de moldagem e concentração de agentes compatibilizantes que foram estudados – Drais MH 600**

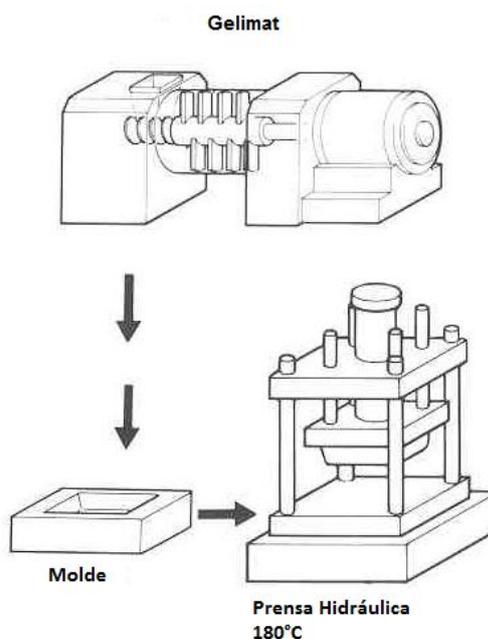
O compósito com maior porcentagem de fibra, selecionado a partir do item 4.2.2., foi utilizada para determinação da concentração de agente compatibilizante e pressão utilizada na moldagem. Para isto, primeiramente variou-se a quantidade de agente compatibilizante (PPAM) e, em seguida variou-se a pressão da moldagem por compressão para obtenção dos painéis. Ensaio de tração e flexão (utilizando as normas ASTM D-638 e D790, respectivamente) foram realizados em 6 corpos de prova, selecionando assim a melhor concentração de agente compatibilizante e melhor condição de prensagem.

#### **4.2.4 Processamento dos painéis compósitos na Gelimat®**

As formulações selecionadas a partir dos maiores valores de resistência à flexão, módulo de flexão, resistência à tração e módulo elástico foram processadas em um misturador termocinético de alta intensidade com capacidade de 2,5 L (Gelimat®) para obtenção dos painéis compósitos, de

forma similar aos obtidos na seção 4.2.2, utilizando-se 70% do volume total da câmara. Porém, com objetivo de evitar a degradação do material, fixou-se no equipamento a temperatura de 190°C para descarregar o material, sendo assim, o material foi mantido por cerca de 30s sob alto cisalhamento. Então, a massa fundida foi descarregada, com a câmara ainda quente, em um molde de 15x20 cm (Figura 4.5) e os painéis obtidos por compressão a quente (180°C) em uma prensa de placas planas, com resfriamento e pressão pré-estabelecida (50 bar).

A Figura 4.6 mostra o esquema utilizado na obtenção dos painéis compósitos.



**Figura 4.6 - Esquema que mostra a obtenção dos painéis compósitos.**

Na Tabela 4.1 estão as formulações finais que foram obtidas via processamento sob alto cisalhamento.

Tabela 4.1 - Formulações finais dos painéis compósitos reforçados com fibras de gravatá, com e sem agentes compatibilizantes, obtidos na Gelimat®.

<b>Amostra (PP/Fibra/Agente compatibilizante)</b>	<b>%PP (m/m)</b>	<b>% SEBS-AM (m/m)</b>	<b>% PPAM (m/m)</b>	<b>% Fibra selecionada (gravatá) (m/m)</b>
<b>20/80</b>	20	-	-	80
<b>50/50</b>	50	-	-	50
<b>80/20</b>	80	-	-	20
<b>20/80/PPAM</b>	15	-	5	80
<b>50/50/PPAM</b>	45	-	5	50
<b>80/20/PPAM</b>	75	-	5	20
<b>20/80/SEBS-AM</b>	15	5	-	80
<b>50/50/SEBS-AM</b>	45	5	-	50
<b>80/20/SEBS-AM</b>	75	5	-	20

## 4.2.5 Caracterização dos painéis compósitos

### 4.2.5.1 Ensaio mecânico de flexão em 3 pontos

A capacidade de deflexão dos compósitos foi avaliada a partir do ensaio de flexão em três pontos (ASTM D790) [69]. Os corpos de prova foram cortados com as seguintes dimensões, 127 mm (comprimento) x 12 mm (largura) x 3 mm (espessura). Utilizou-se a razão  $L/D = 16$  e velocidade de ensaio de 1 mm/min. As análises de flexão foram realizadas em 6 corpos de prova. Para cálculo da resistência a flexão a Equação 9 foi utilizada:

$$\sigma = 3PL/2bt^2 \quad (9)$$

Onde  $P$  = carga;  $L$  = espaçamento de ensaio;  $b$  = largura;  $t$  = espessura e  $\sigma$  = resistência a flexão. E o módulo elástico de flexão ( $E_f$ ) foi calculado utilizando-se a Equação 10:

$$E_f = L^3m/4bt^3 \quad (10)$$

Onde  $m$  = a inclinação da tangente da reta da região linear da curva de desvio de carga.

### 4.2.5.2 Ensaio mecânico de impacto Izod, com entalhe

Para avaliar a resistência ao impacto dos compósitos e a influência do SEBS-MA como modificador de impacto, os ensaios de impacto foram realizados segundo a norma ASTM D256 [70]. Os corpos de prova, com entalhe, foram obtidos nas dimensões 63,5 (comprimento) x 12,7 (largura) x 3,0 (espessura) mm. Sendo que, 6 corpos de prova foram considerados para os cálculos do valor médio de resistência ao impacto.

#### 4.2.5.3 Absorção de água

Com o objetivo de analisar a influência das fibras vegetais na absorção de água dos compósitos, as propriedades de absorção de umidade dos polímeros puros e dos compósitos foram determinadas de acordo com a norma ASTM D570 [71]. Amostras de aproximadamente 1,0 grama foram acondicionadas em um ambiente com umidade relativa (u.r) de  $52 \pm 3$  % u.r, em um recipiente hermético, contendo solução concentrada de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . As amostras foram pesadas em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio. Foram consideradas 3 amostras para cada ensaio. A porcentagem de umidade absorvida foi calculada de acordo com a Equação 11:

$$Umidade\ absorvida = \left( \frac{massa_{(u)} - massa_{(s)}}{massa_{(s)}} \right) \times 100 \quad (11)$$

Onde: massa(u) é a massa “úmida” da amostra em sucessivos intervalos de tempo, massa(s) é a massa da amostra seca a 50 °C em estufa por 72 horas.

#### 4.2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fotomicrografias da superfície de fratura criogênica do centro dos corpos de prova dos polímeros puros e dos compósitos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6510 series), operando a 10kV com as amostras recobertas com ouro. Foi verificada a morfologia dos materiais obtidos, levando-se em consideração a morfologia da interface fibra/PP e o comportamento morfológico do sistema em função do teor de cada componente do compósito.

#### 4.2.5.5 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica dos polímeros puros, dos agentes compatibilizantes e dos compósitos obtidos, foi avaliada por termogravimetria utilizando-se um equipamento TGA Q500 (TA Instrument). Cerca de 6 mg de amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 60 ml/min. A temperatura de degradação térmica ( $T_{\text{onset}}$ ) foi determinada da mesma forma citada em 3.2.1.1.

#### 4.2.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de DSC dos polímeros puros e dos compósitos foram realizadas em um equipamento DSC Q-100 (TA Instrument). Os ensaios foram realizados com aproximadamente 6 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio. A programação de temperatura foi ajustada da seguinte maneira: resfriamento até -90 °C com isoterma de 1 minuto; aquecimento de -90 °C até 200°C a 10 °C/min e isoterma de 1 minuto e resfriamento até -90 °C a 10 °C/min. A partir das análises de DSC foi possível determinar as temperaturas de transições térmicas (temperaturas de fusão e cristalização,  $T_m$  e  $T_c$ , respectivamente), bem como entalpias de fusão e cristalização,  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_c$ , respectivamente.

A partir dos dados de  $\Delta H_m$  foram calculados os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) do PP puro em cada formulação. Para isto considerou-se a Equação 12 [72]:

$$X_c = ([\Delta H_m] / W \times [\Delta H^0_m]) \times 100 \quad (12)$$

Onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra,  $W$  é a fração mássica do polímero no compósito e  $\Delta H^0_m$  é o calor de fusão para o polímero 100% cristalino [valor de 160 J/g para o PP [72]].

#### 4.2.5.7 Análise Térmico Dinâmico Mecânica (DMTA)

As análises para os painéis compósitos, somente com maiores teores de fibras, foram realizadas com objetivo de avaliar o comportamento mecânico dos painéis em uma ampla faixa de temperatura. Utilizou-se o equipamento da marca PerkinElmer, modelo DMA 8000, com faixa de temperatura de -100°C a 160°C, com frequência de 1Hz, amplitude de deflexão 16  $\mu\text{m}$ , taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup>. Foi considerado amostras com geometria retangular e dimensões de 45 mm de largura e 4 mm de espessura. O ensaio utilizado foi o de flexão do tipo *dual cantilever*.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização e seleção das fibras

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações das fibras do ráquis da macaúba, fibras da folha de gravatá e fibras das folhas de curauá, a partir dos quais, uma das espécies foi selecionada para utilização na obtenção dos painéis compósitos com altos teores de fibras.

#### 5.1.1 Termogravimetria das fibras

O perfil de degradação térmica e a estabilidade térmica das fibras foram analisados por termogravimetria em atmosfera de ar sintético. A Figura 5.1 apresenta as curvas TG e DTG das fibras. E a Tabela 5.1 mostra os valores obtidos de  $T_{onset}$  e porcentagem de cinzas.

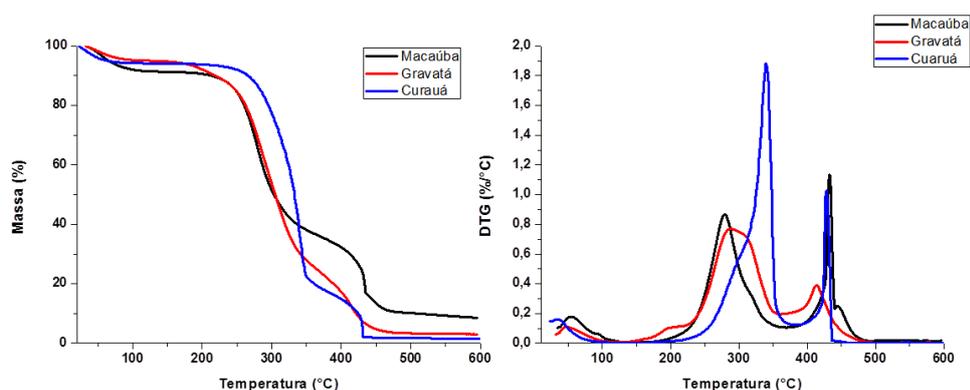


Figura 5.1 – Curvas TGA e DTG para as fibras de macaúba, gravatá e curauá.

**Tabela 5.1 Temperatura inicial de degradação,  $T_{onset}$  e porcentagem de cinzas das fibras.**

	$T_{onset}$ (°C)	Cinzas (% m/m)
<b>Ráquis Macaúba</b>	233	8,4
<b>Gravatá</b>	244	3,1
<b>Curauá</b>	273	1,2

Um dos objetivos das análises termogravimétricas é identificar qual espécie de fibra possui temperatura inicial de degradação que possa suportar o processamento termocinético, sujeito às altas taxas de cisalhamento, evitando assim altas taxas de degradação térmica da fibra, que comprometeria as propriedades finais dos compósitos obtidos. As fibras apresentam uma etapa inicial de perda de massa, até aproximadamente 120°C, associada à evaporação de água. A partir desta temperatura, ocorre um patamar estável até aproximadamente 200°C, após este patamar inicia-se a degradação termooxidativa da celulose (240°C-350°C) e hemicelulose (200°C-260°C) presentes na estrutura das fibras. É observado que a fibra do ráquis da macaúba inicia sua degradação antes das outras duas espécies, com uma temperatura de início de degradação térmica em torno de 230°C. Logo em seguida, vem as fibras de gravatá com um início de degradação em torno de 240°C. O curauá apresentou uma temperatura de início de degradação em torno de 270°C. Associado à temperatura de início de degradação é apresentada a massa perdida até esta temperatura, estas porcentagens de massas indicam o quanto de voláteis (incluindo a umidade) será liberado dos feixes de fibras quando as mesmas forem submetidas ao processamento, reduzindo a massa real do reforço fibroso a ser utilizado nos painéis compósitos.

A temperatura *onset*, definida como a temperatura máxima de trabalho ao qual as fibras podem ser submetidas sem que a degradação térmica tenha atingido níveis suficientemente altos, a ponto de comprometer as propriedades mecânicas das mesmas, ou seja, a temperatura *onset* pode ser utilizada como referência para limitar a temperatura de trabalho no qual será submetida uma

fibra. A partir da Tabela 5.1 é possível observar que o curauá possui a maior temperatura  $T_{onset}$  e pelas curvas também fica claro que o curauá suporta maiores temperaturas de trabalho. Um dos motivos que pode explicar este comportamento é o fato da fibra de curauá possuir altos teores de celulose. As curvas TG e DTG para as fibras apresentam valores de temperaturas iniciais de degradação similares à resultados de outros trabalhos [17, 28, 73]. Os resultados obtidos indicam que as fibras estudadas apresentam alta estabilidade térmica, com temperaturas *onset* superiores às necessárias para processamento com polímeros no estado fundido, indicando que todas as fibras podem ser utilizadas como reforço mecânico em compósitos.

De uma maneira geral, há uma primeira etapa de perda de massa que ocorre entre a temperatura ambiente e 180 °C, a qual é atribuída à presença de água absorvida ou ligada às fibras. Entre 180 e 500 °C ocorre a perda de massa atribuída à degradação térmica de compostos orgânicos, como celulose, hemicelulose e lignina. Dentre estes, a hemicelulose é o componente de menor estabilidade térmica, a qual é degradada entre 180 e 260 °C. A celulose é degradada termicamente entre 240°C e 350 °C, e a lignina entre 280 °C e 400 °C. Em temperaturas superiores, são degradados os subprodutos da degradação da celulose, hemicelulose, e lignina [74, 75].

Os teores de cinzas encontrados foram de 1,2%, 3,1% e 8,4% (% em massa) para o curauá, gravatá e ráquis da macaúba, respectivamente. Indicando altos teores de inorgânicos para as fibras do ráquis da macaúba.

### **5.1.2 DRX das fibras**

Com relação às estruturas cristalinas de cada uma das espécies estudadas, foram realizadas análises de DRX para sua investigação. Os difratogramas de DRX das fibras são apresentados nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4.

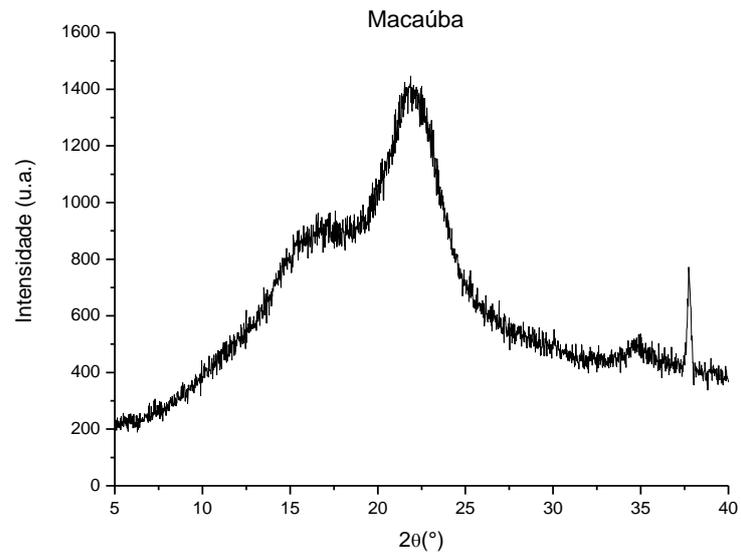


Figura 5.2 - Difratoograma de raios X para a fibra do ráquis da macaúba.

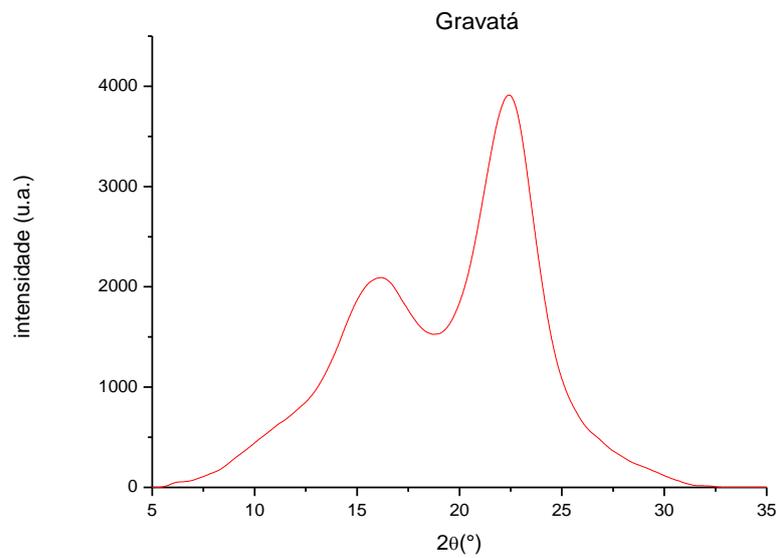
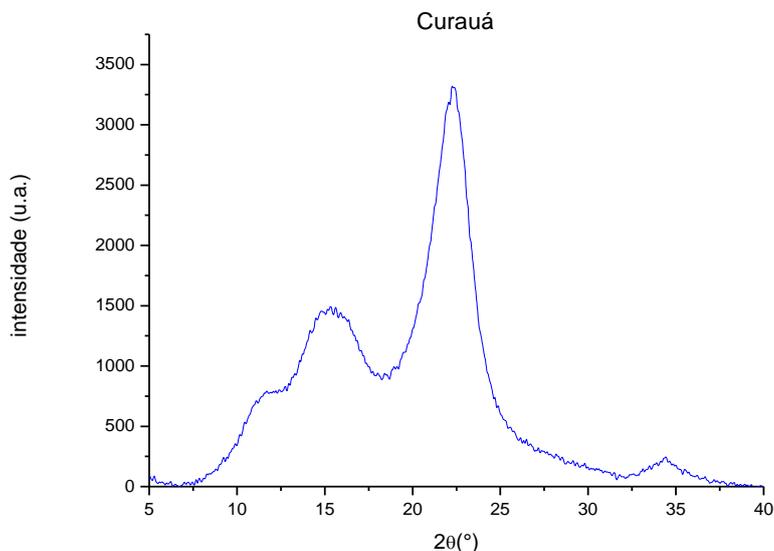


Figura 5.3 – Difratoograma de raios X para a fibra da folha do gravatá.



**Figura 5.4** Difratoograma de raios X para as fibras da folha do curauá.

**Tabela 5.2** Índice de cristalinidade das fibras.

<b>Fibra</b>	<b>Ic (%)</b>
<b>Ráquis Macaúba</b>	55%
<b>Gravatá</b>	58%
<b>Curauá</b>	66%

Os picos observados são atribuídos às famílias de planos cristalinos provenientes da celulose, já que os outros constituintes presentes não apresentam arranjo cristalino. Os valores encontrados para os picos de difração em  $2\theta$  e seus plano cristalográficos foram:  $15^\circ$  (001),  $22^\circ$  (002) e  $35^\circ$  (040). Estes valores são atribuídos aos planos da forma polimórfica da celulose I [15; 76].

As espécies estudadas apresentaram índice de cristalinidade da celulose de 55,4, 58,4 e 66% para o ráquis da macaúba, gravatá e curauá, respectivamente. Os valores encontrados foram relativamente próximos, sendo o maior valor encontrado de 66%, para as fibras de curauá. Maiores valores de Ic são indicadores de propriedades superiores de resistência à tração.

### 5.1.3 Comprimentos médios, diâmetros médios e propriedades mecânicas das fibras do ráquis da macaúba, das folhas do gravatá e das folhas do curauá

Com o objetivo de determinar a razão de aspecto (L/D) das espécies estudadas, os comprimentos médios e os diâmetros médios das fibras foram obtidos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3

**Tabela 5.3** Diâmetro médio, comprimento médio e razão de aspecto (L/D) de cada uma das espécies estudadas.

<b>Fibra</b>	<b>Comprimento Médio (L) (cm)</b>	<b>Diâmetro médio (D) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>L/D</b>
<b>Ráquis Macaúba</b>	0,94 $\pm$ 0,23	166 $\pm$ 14	56
<b>Gravatá</b>	0,99 $\pm$ 0,17	81 $\pm$ 22	121
<b>Curauá</b>	0,69 $\pm$ 0,31	68 $\pm$ 8	101

Observou-se que as fibras do ráquis da macaúba apresentaram os maiores diâmetros médios, corroborando as micrografias observadas por MEV, que serão apresentados na seção 5.1.5. As fibras de macaúba por serem oriundas dos cachos da palmeira possuíam feixes de fibras maiores e de difícil separação, como está ilustrado na Figura 5.5. Os altos desvios padrões eram esperados, pois é difícil encontrar uma homogeneidade quando se trata de materiais de fontes naturais [20].

Os feixes foram ensaiados para a avaliação das seguintes propriedades: resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico, permitindo avaliar o desempenho mecânico de cada espécie e a possibilidade de utilização como reforços mecânicos em compósitos poliméricos.

Tabela 5.4 Propriedades mecânicas de cada uma das espécies estudadas.

<b>Fibra</b>	<b>Módulo Elástico (GPa)</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Deformação (%)</b>
<b>Ráquis Macaúba</b>	17 ±4	52 ±12	8,2 ± 2,1
<b>Gravatá</b>	40± 19	580 ± 112	1,7 ± 0,6
<b>Curauá</b>	52 ±10	683 ±215	0,021 ±0,005

As fibras de gravatá e de curauá apresentaram valores de módulo elástico próximos, 40 e 52 GPa, respectivamente, indicando um grande potencial para serem utilizadas como reforços em compósitos poliméricos, o que corrobora os valores encontrados para os índices de cristalinidade, uma vez que as fibras com maiores teores de celulose cristalina apresentaram os maiores valores de módulo elástico, confirmando os valores encontrados na literatura [17,24]. Já as fibras do ráquis da macaúba apresentaram os menores valores de módulo elástico, 17,2 GPa. Sabe-se que as fibras das folhas de macaúba possuem valores superiores aos encontrados para as fibras do ráquis[20].



**Figura 5.5 – Feixes de fibra de macaúba no cacho e no corpo de prova após separação.**

#### **5.1.4 Composição química das fibras**

As fibras do ráquis da macaúba, das folhas do gravatá e das folhas do curauá foram analisadas com relação as suas composições químicas. Na Tabela 5.5 os valores médios dos teores de lignina total (solúvel e insolúvel),  $\alpha$ -celulose e holocelulose obtidos são apresentados, juntamente com os respectivos desvios padrões.

Tabela 5.5 Composição química das fibras (valores em %).

	$\alpha$ - celulose	Lignina	Holocelulose	Extrativos
<b>Ráquis</b>				
<b>Macaúba</b>	51 $\pm$ 2	40 $\pm$ 2	65 $\pm$ 2	9,3 $\pm$ 0,1
<b>Gravatá</b>	53 $\pm$ 2	28 $\pm$ 2	69 $\pm$ 3	3,2 $\pm$ 0,3
<b>Curauá</b>	70 $\pm$ 3	9 $\pm$ 1	89 $\pm$ 3	2,1 $\pm$ 0,5

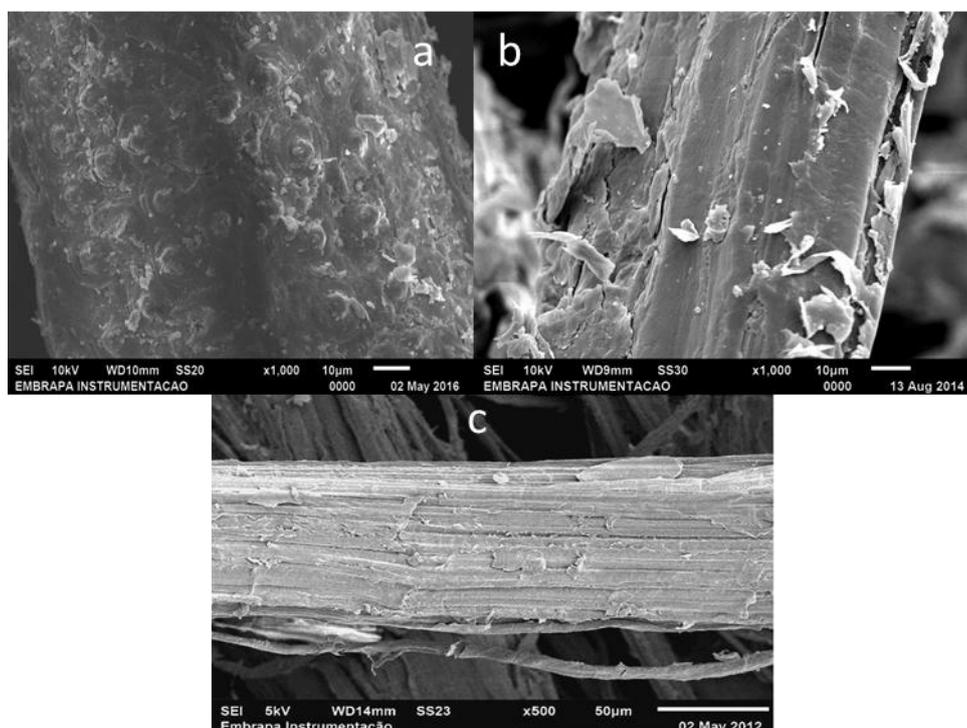
Nota-se que a somatória dos valores são superiores a 100%, isto pode ter ocorrido devido ao fato das determinações dos componentes terem sido realizados de forma separada e independente, havendo variações durante a aplicação das metodologias, portanto, diferentes valores foram encontrados para o mesmo componente em diferentes réplicas das medidas.

A fibra de curauá apresentou valores de  $\alpha$ -celulose (70,3%) próximos aos encontrados na literatura [17, 28]. Sabe-se que este alto valor de  $\alpha$ -celulose está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas da fibra [40, 77], fazendo com que a fibra de curauá apresente altos valores de módulo elástico. E ainda, o baixo teor de lignina, de 9,3%, explica a alvura das fibras de curauá quando comparadas com as outras espécies estudadas.

As fibras do ráquis da macaúba e das folhas do gravatá, ainda pouco estudadas, apresentaram teores de  $\alpha$ -celulose próximos, 52,7% e 50,5%, respectivamente, estando de acordo com valores encontrados em outros trabalhos do grupo [23, 24]. Porém, nas fibras de macaúba observou-se maiores teores de lignina (40,4%) quando comparados com o gravatá (27,9%), o mesmo foi observado para os teores de extrativos, onde o valor encontrado para a macaúba foi de 9,3% e para o gravatá foi de 3,2%. Tais valores podem justificar os dados de propriedades mecânicas de tração das espécies, uma vez que, os teores de celulose estão diretamente relacionados à rigidez da fibra, ou seja, quanto maior os teores de celulose maior tende a ser o valor de módulo elástico desta espécie [40].

### 5.1.5 MEV das fibras

As fibras foram analisadas por MEV, possibilitando caracterizar os feixes e as microestruturas das mesmas, assim como visualizar presença de contaminantes e defeitos superficiais. As fotomicrografias são apresentadas nas Figuras 5.6 a, b e c. Observa-se que todas as superfícies apresentam resíduos, provavelmente oriundos dos processos de desfibrilação e moagem, além das fibras não terem sido submetidas a nenhum tratamento superficial e lavagem.



**Figura 5.6 – Imagens obtidas por MEV das fibras (a) ráquis da macaúba (b) folha do gravatá e (c) folha do curauá.**

As fibras apresentaram rugosidades superficiais comuns em fibras vegetais, principalmente nas fibras de curauá (Figura 5.6c). Estas rugosidades e a área superficial das fibras podem servir para uma maior interação e ancoramento entre a fibra e a matriz polimérica. A superfície da fibra do ráquis da macaúba (Figura 5.6a) apresenta menor exposição dos feixes se comparado com as outras espécies, este fato pode ser explicado pelo maior

teor de lignina, componente responsável por agir como ligante dos feixes das fibras. Nota-se ainda que para as fibras de curauá (Figura 5.6c) os feixes estão mais expostos, fato que pode contribuir para um maior ancoramento desta espécie com matrizes poliméricas.

### 5.1.6 Correlações estrutura-propriedade para as fibras do ráquis da macaúba, fibras da folha de gravatá e fibras da folha de curauá

As propriedades mecânicas (módulo elástico e resistência máxima à tração) foram correlacionadas com os parâmetros de composição química (lignina, celulose e holocelulose), diâmetros médios das fibras e índice de cristalinidade da celulose. Os gráficos são apresentados a seguir da Figura 5.7 até a Figura 5.12.

A resistência à tração apresentou um comportamento inversamente proporcional com o aumento da fração de lignina presente (Figura 5.7) e diretamente proporcional ao teor de celulose (Figura 5.8). Os resultados estão de acordo com outros trabalhos [13,14, 28,40], visto que a fibra é considerada um compósito, com fibrilas de celulose reforçando a matriz de lignina, quanto maior o teor de lignina, menor o reforço destas fibrilas de celulose, portanto menor o valor de resistência à tração.

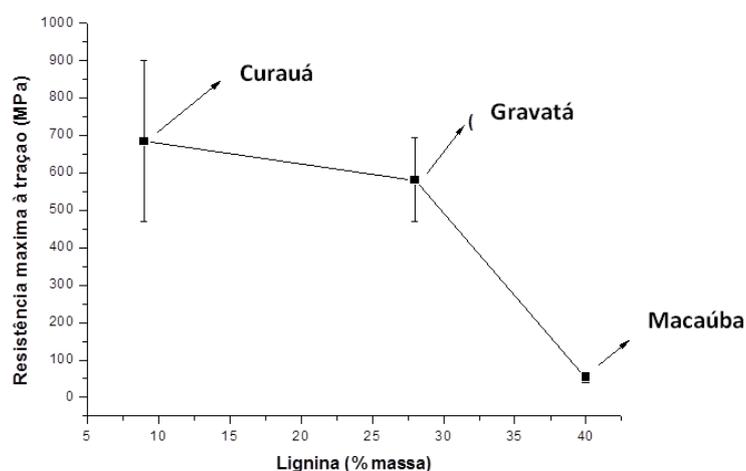
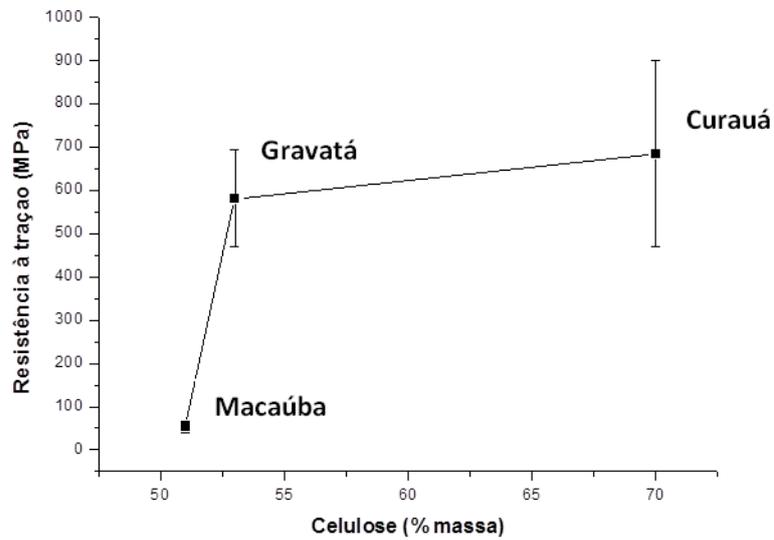
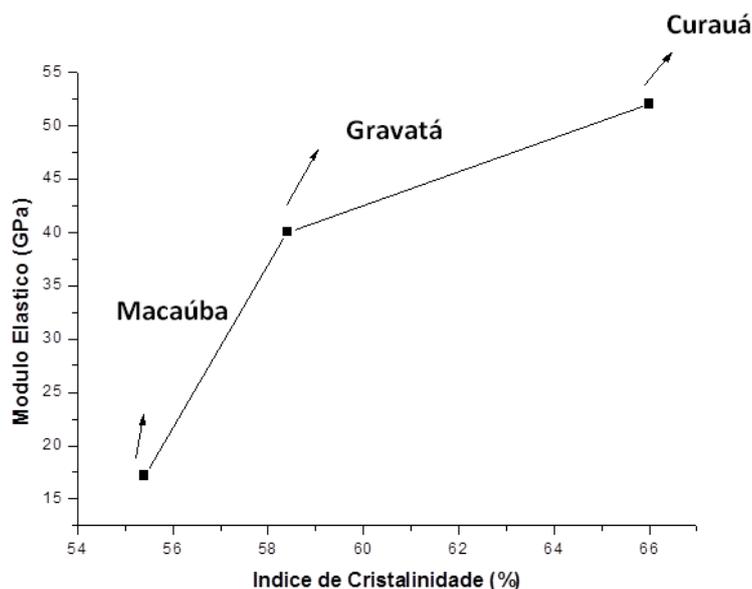


Figura 5.7 – Resistência máxima à tração das fibras em função do teor de lignina (em massa) na composição das fibras.



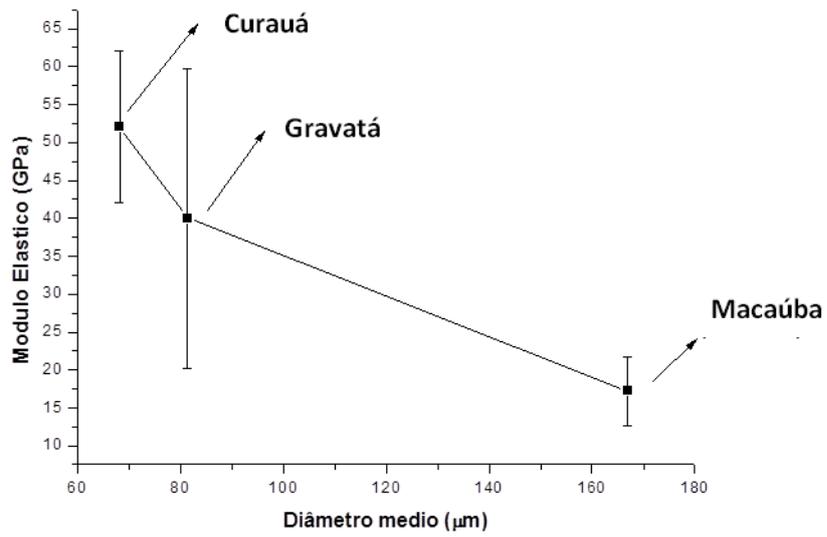
**Figura 5.8 – Resistência máxima à tração das fibras em função do teor de celulose (em massa) na composição das fibras.**

Na Figura 5.9 observa-se que não apenas o teor de celulose nas espécies tem influência direta nas propriedades mecânicas, mas também a forma como esta celulose se encontra na planta. Com o aumento da fração de celulose cristalina observa-se um aumento no módulo elástico das fibras. Ou seja, outro critério importante na escolha de um reforço fibroso é o índice de cristalinidade do mesmo.

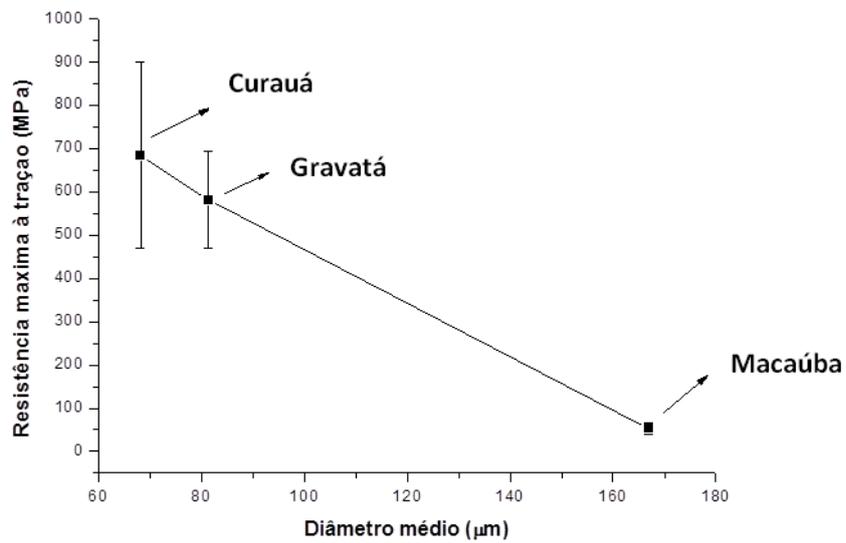


**Figura 5.9 – Módulo elástico médio das fibras em função do índice de cristalinidade da celulose presente em cada uma das espécies.**

Os módulos elásticos e a resistência à tração (Figuras 5.10 e 5.11) apresentaram relações inversamente proporcionais ao aumento do diâmetro médio das fibras, comportamentos que já foram observados em outros trabalhos com fibras vegetais [28,29]. Conforme estes trabalhos, uma menor seção transversal faz com que a fibra apresente menor ocorrência de defeitos, implicando em maiores valores de propriedades mecânicas.

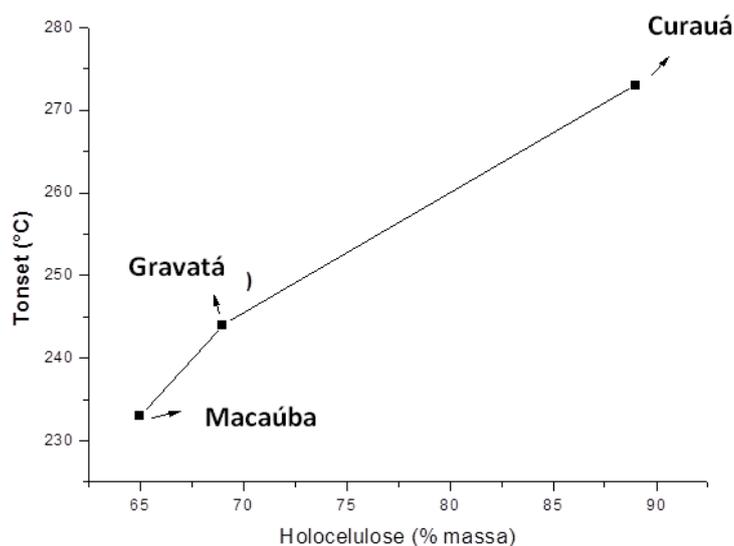


**Figura 5.10 – Módulo elástico médio das fibras em função do diâmetro médio determinado para as fibras.**



**Figura 5.11 – Resistência máxima à tração das fibras em função do diâmetro médio determinado para as fibras.**

Na Figura 5.12 é possível notar que a temperatura onset aumenta com o aumento do teor de holocelulose nas fibras, o que deve ser atribuído ao fato dos teores de holocelulose serem constituídos principalmente pelos teores de celulose, já que as hemiceluloses apresentam menores participações na holocelulose total. Ou seja, para as três espécies estudadas, a estabilidade térmica deve-se muito mais aos teores de  $\alpha$ -celulose do que de hemiceluloses (pentoses e outros açúcares). Como já foi observado em outros estudos do grupo [17, 24, 28].



**Figura 5.12 – Temperatura onset, determinada por termogravimetria, em função do teor de holocelulose presente em cada uma das espécies.**

### **5.1.7 Conclusão e seleção da fibra**

A partir dos resultados obtidos de todas as correlações estrutura-propriedade, a fibra de curauá apresentou um conjunto de propriedades mais adequadas para aplicação nos painéis: maior módulo elástico, menor diâmetro médio, maior cristalinidade, maior resistência térmica e maiores teores de celulose, foram encontrados para estas fibras. Entretanto, não foi possível a obtenção dos compósitos de polipropileno e fibras de curauá, uma vez que com

altos teores de fibra o polímero não fundiu durante o processamento no misturador termocinético (Figura 5.13). Provavelmente, este fato se deve alguma propriedade de fricção que a fibra de curauá possui, em particular, ou seja, a energia gerada através do atrito durante o processamento não foi suficiente para realizar a fusão do material dentro da câmara. Um estudo detalhado deste fenômeno deve ser conduzido para melhores conclusões.



**Figura 5.13 – Foto das fibras de curauá e PP após o processamento, sem fundir.**

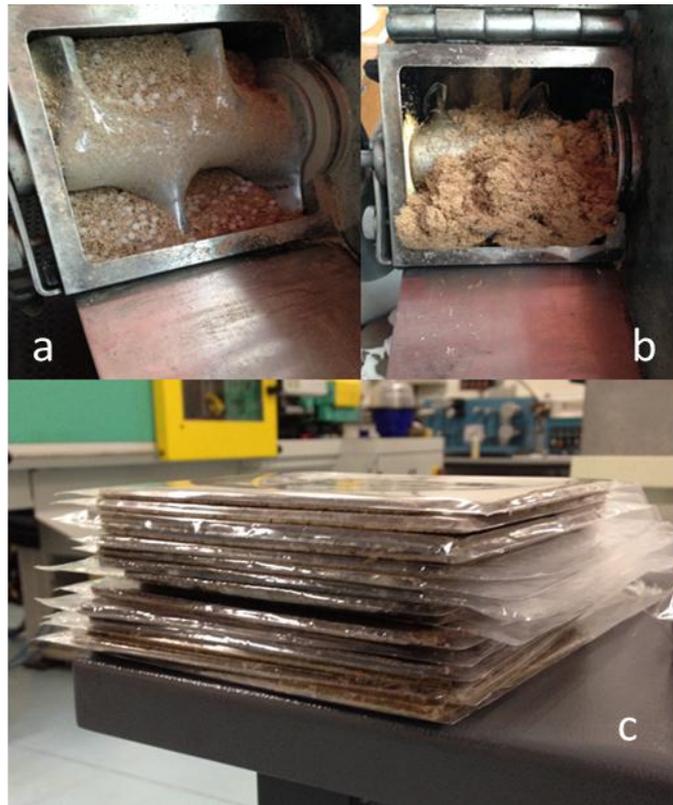
Portanto, optou-se pela utilização das fibras de gravatá para aplicação nos compósitos com altos teores de fibras vegetais, tendo em vista que as fibras desta espécie apresentaram propriedades, como módulo elástico, teor de celulose, estabilidade térmica e índice de cristalinidade comparáveis as das fibras de curauá, e bem superiores às do ráquis da macaúba.

## **5.2 Estudos prévios**

Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados de propriedades mecânicas dos painéis compósitos obtidos no misturador termocinético do tipo Drais da MH Equipamentos (UFSCar) (imagens do misturador Drais estão apresentadas no Apêndice B) e moldados por compressão a quente.

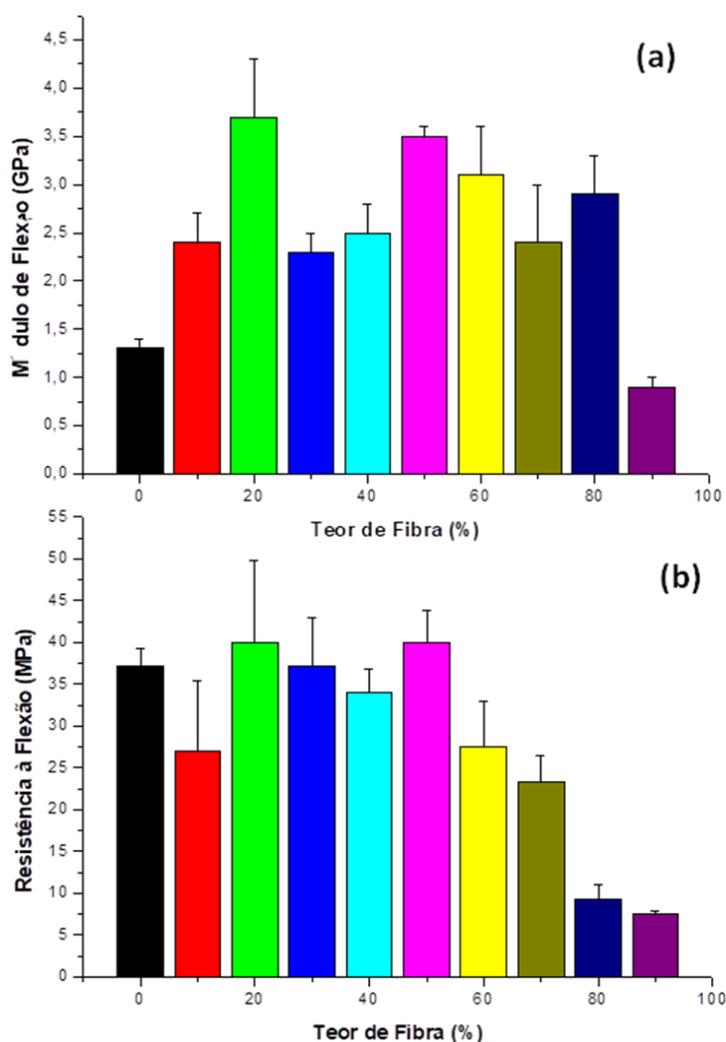
### **5.2.1 Determinação dos compósitos estudados**

Testes prévios foram realizados com o objetivo de selecionar três concentrações de fibra para serem estudadas no misturador termocinético Gelimat. Devido ao alto volume de material que o equipamento Gelimat demanda (câmara de mistura de 2,5 L), optou-se pela realização dos experimentos no equipamento Drais, que simula o ambiente de processamento da Gelimat e possui câmara de mistura com capacidade de 600 ml e duas velocidades de mistura, uma em torno de 2500rpm e uma rotação máxima de cerca de 5000rpm. O equipamento não possui controle de temperatura, portanto, a fusão do material foi controlada através do aumento da amperagem do equipamento, que indicava um aumento no torque no eixo das pás misturadoras, apontando a fusão do material. Utilizou-se 150 g de compósito em cada mistura. Sendo assim, variou-se de 0 a 90% (em massa) a concentração da fibra de gravatá, em seguida, ensaios mecânicos de flexão (ASTM D790) foram realizados. A Figura 5.14 ilustra o misturador do tipo Drais da MH Equipamentos, as fibras com os pellets antes e após o processamento, bem como os painéis obtidos após a moldagem por compressão.



**Figura 5.14 – Câmara de mistura do equipamento Drais, (a) antes e (b) após o processamento e os painéis obtidos.**

As Figuras 5.15 a e b apresentam os resultados dos ensaios mecânicos de flexão para todos compósitos.



**Figura 5.15** Dados mecânicos de flexão (a) módulo de flexão e (b) resistência à flexão em função da fração mássica das fibras de gravatá.

A partir dos gráficos apresentados na Figura 5.15 e levando-se em conta dois aspectos: desempenho mecânico sem agentes compatibilizantes e o estudo de três sistemas, um com fração mássica de fibra abaixo de 50%, outro com cerca de 50% e, finalmente, um acima de 50% e com maior teor possível, os compósitos com 20, 50 e 80% de fibra de gravatá foram selecionados como objeto de estudo do presente trabalho. A formulação com 20% (coluna verde) de fibra apresentou módulo de flexão superior às demais formulações com quantidade de fibra de gravatá abaixo de 50%. Assim como, o compósito com

50% (coluna rosa) de fibra em sua formulação, que apresentou valores de módulo e resistência à flexão equivalente aos compósitos com menores quantidades de fibra. E por fim, optou-se pelos compósitos com 80% (coluna azul escuro), em massa, por ser um sistema com altos teores de fibras, principal foco do presente trabalho, que apresentou módulo de flexão próximo aos compósitos com menores teores, indicando potencial de estudo de suas propriedades.

O fato do equipamento utilizado não possuir controle de temperatura é outro ponto a ser considerado, uma vez que pode ter ocorrido a degradação térmica das fibras de gravatá durante o processamento. Este fato prejudica ainda mais as propriedades mecânicas das fibras, comprometendo o desempenho mecânico do painel.

Dessa forma, o desafio está em realizar a união destas fibras, utilizando o polipropileno fundido, e assim alcançar propriedades mecânicas comparáveis aos painéis que utilizam resinas adesivas convencionais.

### **5.2.2 Determinação da concentração de agentes compatibilizantes**

As concentrações de 2,5, 5 e 10% de agente compatibilizante foram selecionadas a partir de trabalhos prévios que utilizaram diferentes teores de diferentes espécies de fibras vegetais (de 10 a 60%, em massa) [7, 51, 79, 80, 81, 82]. Os painéis foram obtidos utilizando o equipamento Drais MH e ensaios mecânicos de flexão e de tração foram realizados com o objetivo de selecionar a melhor concentração dos agentes compatibilizantes. Tendo em vista que ambos os agentes compatibilizantes utilizados neste trabalho possuem a mesma porcentagem de anidrido maleico em suas composições (aproximadamente 1,8%), utilizou-se apenas o PPAM nesta primeira etapa do trabalho. A Figura 5.16 mostra uma imagem de um exemplo de painel obtido com 80% (em massa) de fibra de gravatá e PPAM como agente compatibilizante.

As Tabelas 5.6 e 5.7 bem como, as Figuras 5.17 e 5.18, apresentam as propriedades mecânicas de flexão, módulo de flexão e resistência máxima à

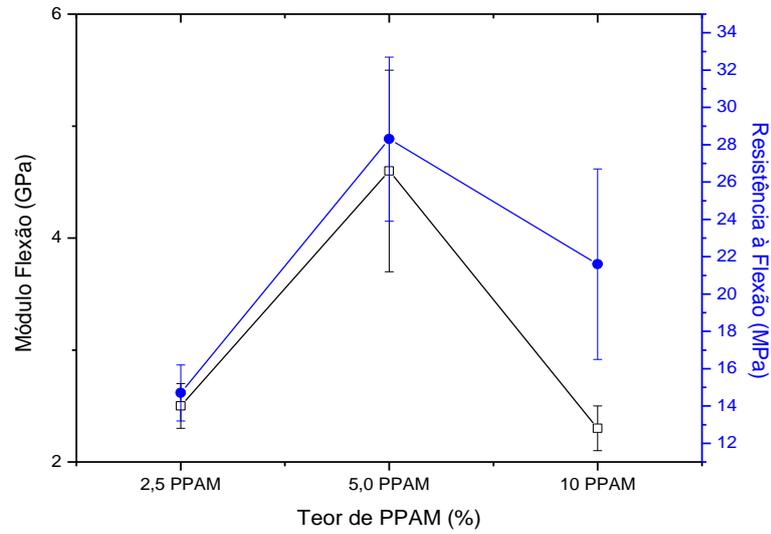
flexão, e de tração, módulo elástico e resistência máxima à tração para os painéis com diferentes concentrações de PPAM.



Figura 5.16 – Painel composto com 80% de fibra de gravatá e 5% de PPAM.

Tabela 5.6 Propriedades de flexão com diferentes concentrações de PPAM.

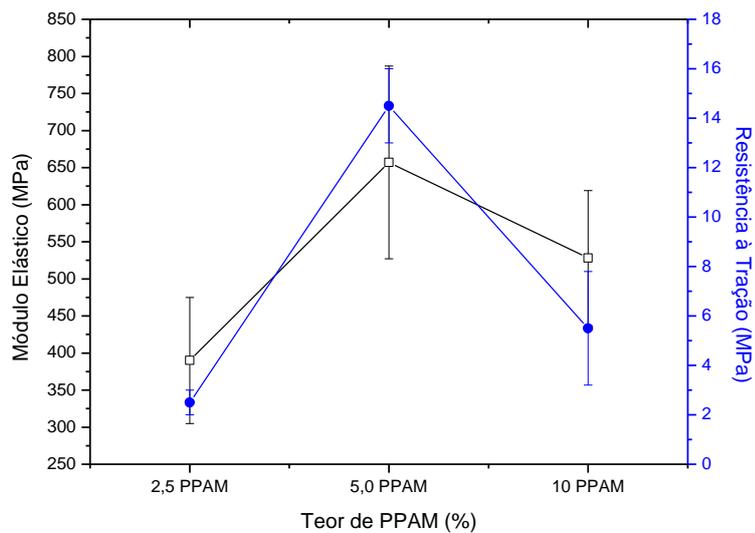
Amostra (PP/Gravatá)	2,5% PPAM		5%PPAM		10%PPAM	
	$E_f$ (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)
<b>20/80/PPAM</b>	2,5±0,2	14,7±1,5	4,6±0,9	28,3±4,4	2,3±0,2	21,6±5,1



**Figura 5.17 – Módulo de flexão e resistência à flexão em função da quantidade de PPAM utilizada.**

**Tabela 5.7 Propriedades de tração com diferentes concentrações de PPAM.**

Amostra (PP/Gravatá)	2,5% PPAM		5%PPAM		10%PPAM	
	E(MPa)	$\sigma$ max (MPa)	E(MPa)	$\sigma$ max (MPa)	E(MPa)	$\sigma$ max (MPa)
<b>20/80/PPAM</b>	390±85	2,5±0,5	657±260	14,5±1,5	528±91	5,5±2,3



**Figura 5.18 – Módulo elástico e resistência à tração em função da quantidade de PPAM utilizada.**

A partir dos resultados médios (medidas realizadas em 6 corpos de prova como descrito anteriormente) obtidos é possível concluir que os painéis com 5% de PPAM apresentaram os maiores valores de módulo de flexão e tração, assim como valores de resistência à flexão e à tração. Sendo assim, a quantidade de agente compatibilizante que foi utilizado nas formulações dos painéis no misturador termocinético Gelimat® foi de 5%, estando de acordo com trabalhos encontrados na literatura [7, 82, 83]. Oksman e Sain [34] apresentam como uma faixa ideal de concentração de agentes compatibilizantes maleatados a porcentagem de 2 a 5%.

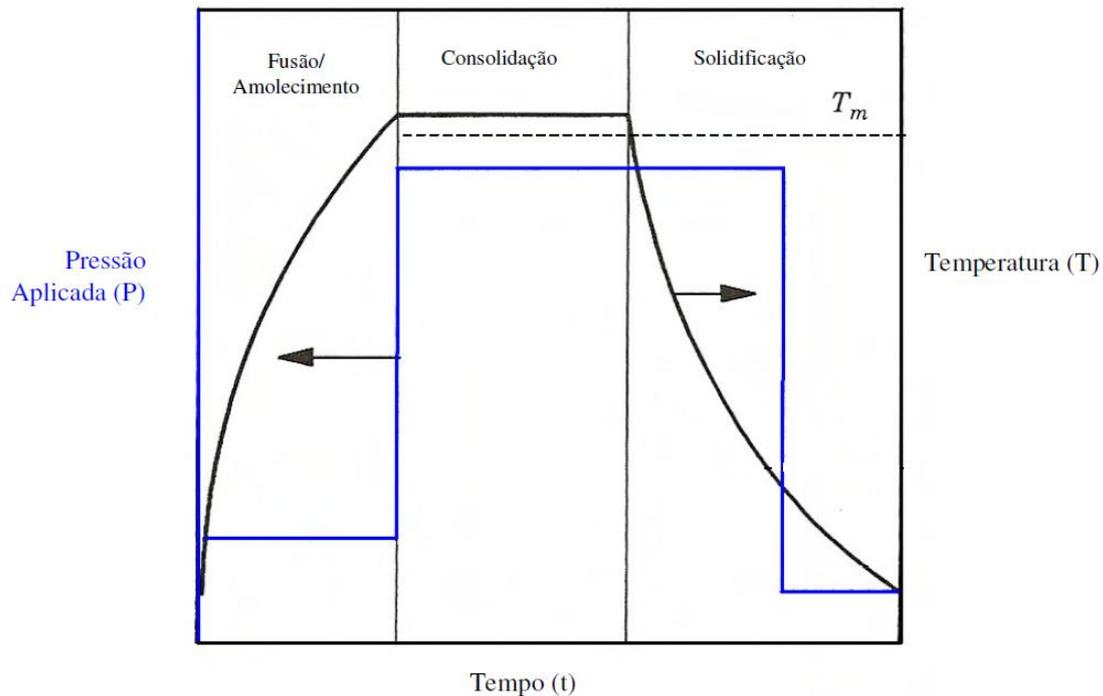
Rimduisit e colaboradores [51] observaram que utilizando quantidades maiores que 5% de PPAM, em compósitos de PP e 60% (em peso) de pó de madeira, o módulo de flexão diminuía em mais de 110%. Os autores atribuíram este fenômeno ao fato de que a quantidade adicional de PPAM não é capaz de aumentar a adesão entre as superfícies das fibras e as cadeias poliméricas, atingindo um valor ótimo de utilização, citando que o módulo de flexão do PPAM puro é menor que do PP e o pó de madeira, havendo uma tendência de diminuição nas propriedades mecânicas de flexão com o aumento da quantidade do PPAM.

Santana [82] estudou diferentes formulações de compósitos de PP com 20% de fibra de coco, obtendo um aumento nos valores de propriedades mecânicas e térmicas com 5% de PPAM, sendo que, com 10% de PPAM estas propriedades diminuíram.

### **5.2.3 Determinação da pressão de moldagem**

Diferentes pressões foram utilizadas para avaliar a influência deste parâmetro nas propriedades mecânicas dos painéis com altos teores de fibras de gravatá. O processamento via moldagem por compressão a quente dos compósitos encontra-se dividido, basicamente, em três etapas: aquecimento (ou fusão/amolecimento), consolidação e resfriamento (ou solidificação), conforme ilustra a Figura 5.19, que mostra um perfil de processamento em termos de pressão, tempo e temperatura. Na primeira etapa, a temperatura do

o sistema é inicialmente elevada até um determinado ponto acima da temperatura de fusão ou amolecimento do PP. Na segunda etapa, ocorre a consolidação, onde a temperatura e a pressão são mantidas constantes por um determinado período, denominado tempo de residência. Na terceira etapa, durante a solidificação, o sistema é resfriado naturalmente mantendo-se a pressão constante. Após este período, a pressão é retirada, o molde é aberto e o painel removido.



**Figura 5.19 – Perfil de moldagem por compressão utilizado na obtenção dos compósitos.**

Os valores de 25, 50 e 100bar foram selecionados a partir do trabalho desenvolvido por Sanadi, que mostra que a partir destas pressões é possível obter painéis com propriedades mecânicas satisfatórias. Não foram encontrados na literatura muitos trabalhos que avaliam as propriedades mecânicas obtidas em diferentes pressões de moldagem por compressão, em compósitos com altos teores de fibras vegetais [84, 85].

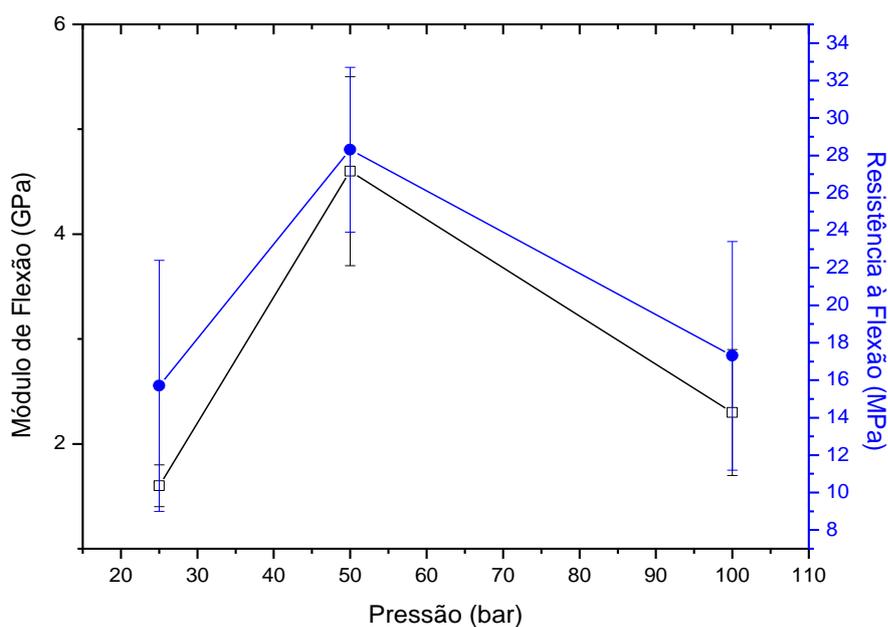
Da mesma forma que nas etapas anteriores (seções 5.2.1 e 5.2.2), os painéis foram obtidos utilizando-se o equipamento Drais MH e a partir de dados

mecânicos de flexão e de tração a melhor pressão de moldagem por compressão a quente foi selecionada.

As Tabelas 5.8 e 5.9 e as Figuras 5.20 e 5.21 apresentam as propriedades mecânicas de flexão, módulo de flexão e resistência máxima à flexão, e de tração, módulo elástico e resistência máxima à tração dos painéis em diferentes pressões de moldagem por compressão.

**Tabela 5.8 Propriedades de flexão dos painéis em diferentes pressões.**

Amostra (PP/Gravatá)	25bar		50bar		100bar	
	$E_f$ (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)
15/80/5 PPMA	1,6±0,2	15,7±6,7	4,6±0,9	28,3±4,4	2,3±0,6	17,3±6,1



**Figura 5.20 - Módulo de flexão e resistência à flexão de painéis obtidos em diferentes pressões.**

Tabela 5.9 Propriedades de tração dos painéis em diferentes pressões.

Amostra (PP/Gravatá)	25bar		50bar		100bar	
	E(MPa)	$\sigma$ max (MPa)	E(MPa)	$\sigma$ max (MPa)	E(MPa)	$\sigma$ max (MPa)
15/80/5 PPMA	407±120	3,5±2,1	657±260	14,5±1,5	575±115	8,7±1,5

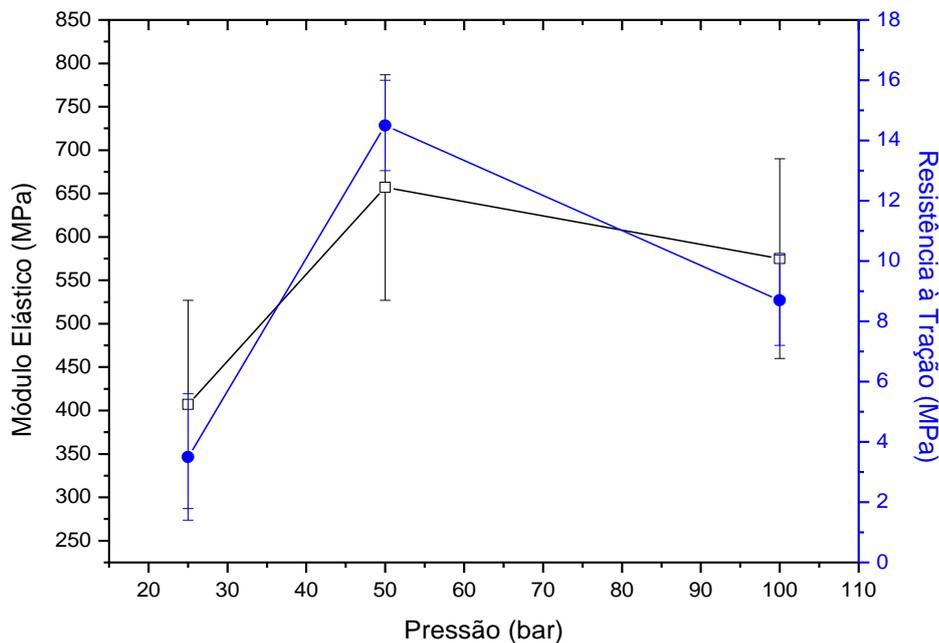


Figura 5.21 – Módulo elástico e resistência à tração de painéis obtidos em diferentes pressões.

Os resultados obtidos indicam que os maiores valores para propriedades mecânicas de flexão e tração foram obtidas a partir de uma pressão igual a 50bar, sendo assim, esta foi a pressão selecionada para os compósitos que foram estudados na Gelimat®. Sabe-se que a pressão tem papel fundamental na obtenção de painéis compósitos, tendo influência direta no índice de fluidez do polímero, na propriedade de absorção de água do painel obtido e na forma como as fibras estão distribuídas no compósito, fatores estes que influenciam diretamente nas propriedades mecânicas finais do material. Em compósitos obtidos através de moldagem por injeção, normalmente, as fibras possuem um

grau de orientação que faz com que algumas propriedades mecânicas sejam maiores do que em compósitos obtidos via moldagem por compressão. Porém, não é possível a obtenção de compósitos com altos teores de fibras a partir de moldagem por injeção [30, 34].

### **5.3 Caracterizações dos painéis compósitos**

Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados obtidos das caracterizações dos painéis compósitos com fibras de gravatá obtidos no misturador termocinético Gelimat® e moldados por compressão à quente, a 180°C e 50 bar de pressão, por 10 minutos por ciclo de compressão.

#### **5.3.1 Propriedades morfológicas, mecânicas e de absorção de água dos painéis compósitos**

##### **5.3.1.1 Análise morfológica dos painéis compósitos com fibras de gravatá - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As Figuras 5.22 a, b, c, d, e, f, g, h e i apresentam as fotomicrografias de MEV dos painéis, sem e com agentes compatibilizantes, foram obtidas após fratura criogênica. Fotomicrografias com outras resoluções de todos os compósitos estão no Apêndice D.

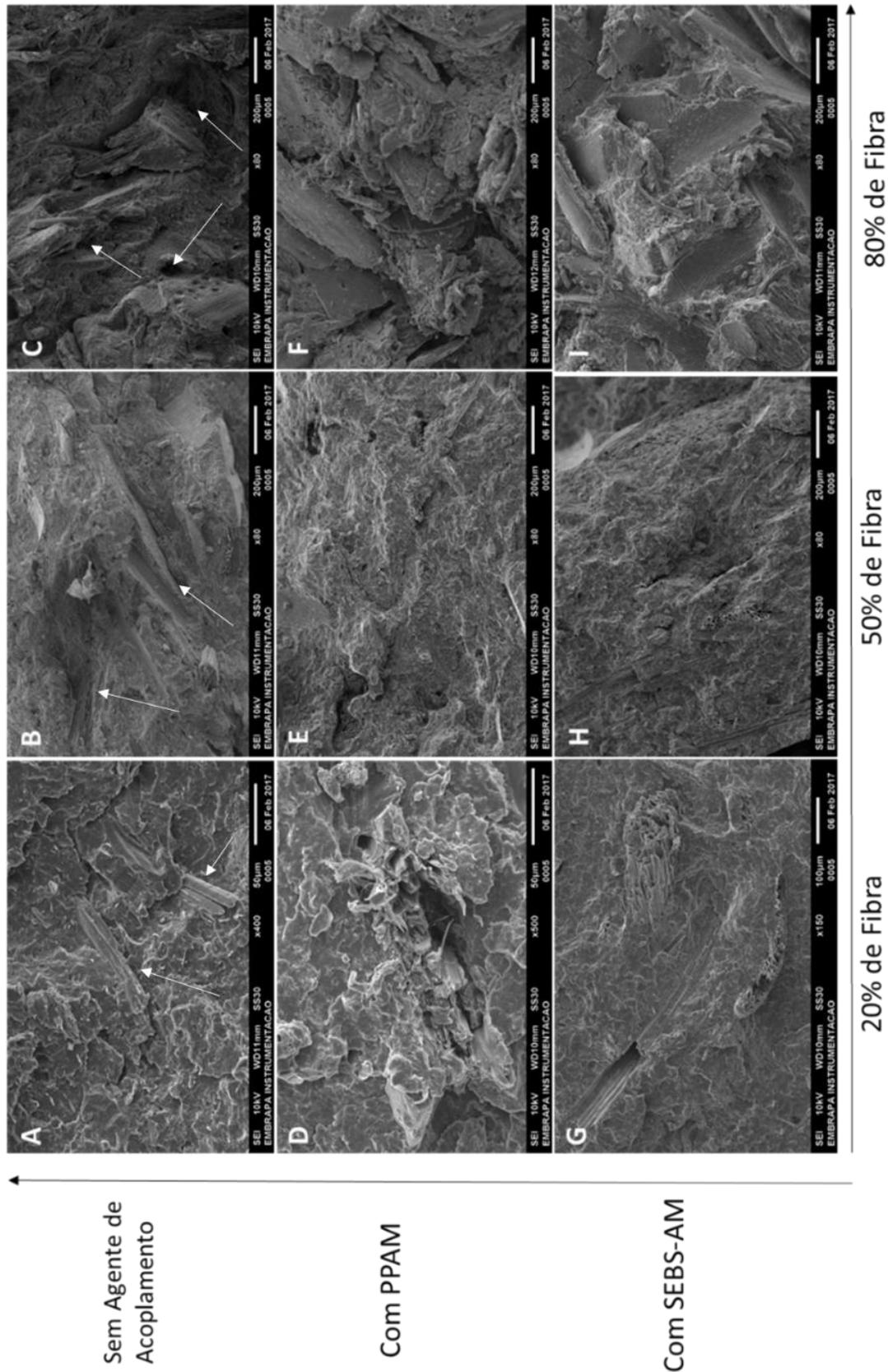


Figura 5.22 – Imagens obtidas por MEV para os painéis compósitos (a) 80/20 (b) 50/50 (c) 20/80 (d) 80/20/PPAM (e) 50/50/PPAM (f) 20/80/PPAM (g) 80/20/SEBS-AM (h) 50/50/SEBS-AM (i) 20/80/SEBS-AM.

Para os compósitos sem agentes compatibilizantes (A, B e C) é possível notar que com o aumento da fração de fibra de gravatá o número de vazios e aglomerados (indicados pelas setas brancas) também aumentam. As imagens corroboram os dados obtidos através dos ensaios mecânicos, onde, de modo geral os compósitos com 80% de fibra apresentaram valores de módulo em flexão, resistência à flexão e ao impacto, menores que os painéis com 20% e 50% de fibras.

Os compósitos com a presença de PPAM apresentam uma maior cobertura da superfície das fibras. Porém nos compósitos com 80% de fibra são observados alguns vazios (Figura F). De fato, com relação às propriedades mecânicas, os compósitos com 80% de fibra com PPAM foram superiores em todos os casos, quando comparados com as mesmas amostras sem PPAM. Observa-se, nos compósitos com 50% de fibra (Figura E), uma boa cobertura da superfície de fratura, com as fibras bem ancoradas no PP e poucos vazios, indicando uma boa interação entre o sistema PP/Fibra de gravatá/PPAM, esta boa interação fez com que altos valores de propriedades mecânicas fossem encontrados. As amostras com menor fração de fibra também apresentaram um bom ancoramento das fibras na matriz, porém, alguns pontos de *pull out* são observados na Figura D.

De acordo com as imagens (G, H e I), a utilização do SEBS-AM mostrou-se efetiva na cobertura e ancoramento das fibras, já que o número de vazios e pontos de descolamento das fibras entre a fibra e o PP é pequeno. Nos compósitos com 80% de fibra de gravatá, os aglomerados de fibras aparecem nas imagens, sendo inevitáveis alguns vazios entre as fibras (indicados pelas setas brancas na Figura I) e o descolamento das fibras. Já nas amostras com 20 e 50%, as fibras estão melhor ancoradas na matriz, porém alguns pontos (indicados pelas setas brancas nas Figuras G e H) indicam que a interface entre a matriz e a fibra não foi satisfatória, havendo o descolamento das fibras. Como discutido anteriormente, nas seções que tratam das propriedades mecânicas, provavelmente a quantidade de 5% de SEBS-AM utilizado nas formulações, não foi suficiente para promover uma interação satisfatória entre PP/Fibra de gravatá/SEBS-AM.

### 5.3.1.2 Propriedades em flexão

Os painéis, sem e com agentes compatibilizantes foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas através de ensaios de flexão em três pontos.

A Tabela 5.10 apresenta os valores obtidos para a resistência à flexão ( $\sigma_f$ ), módulo de flexão ( $E_f$ ) dos painéis, sem e com agentes compatibilizantes.

**Tabela 5.10 Propriedades de flexão (módulo de flexão e resistência à flexão) dos painéis compósitos.**

<b>Amostra (PP/Gravatá)</b>	<b><math>E_f</math> (GPa)</b>	<b><math>\sigma_f</math> (MPa)</b>
<b>PP Puro</b>	1,1±0,2	18,2±0,8
<b>80/20</b>	2,7±1,6	23,2±1,0
<b>80/20/PPAM</b>	2,6±0,5	27,5±2,5
<b>80/20/SEBS-AM</b>	2,7±0,8	17,5±0,8
<b>50/50</b>	3,2±0,2	21,2±4,7
<b>50/50/PPAM</b>	4,0±1,5	41,2±8,5
<b>50/50/SEBS-AM</b>	3,8±0,4	22,0±2,9
<b>20/80</b>	2,7±1,1	10,2±2,2
<b>20/80/PPAM</b>	4,6±0,9	28,3±4,4
<b>20/80/SEBS-AM</b>	2,1±0,7	9,8±1,8

Pode-se observar que aos painéis com 50% de fibra apresentaram módulo de flexão de 3,2 GPa e resistência à tração de 21,2 MPa. Os valores estão de acordo com encontrados na literatura [86]. O interessante é que mesmo com altos teores de fibra, o módulo de flexão não sofreu grandes alterações, o que pode indicar uma dispersão do PP entre as fibras nestes compósitos. Porém, apesar dos painéis com 20 e 80% de fibra apresentarem o mesmo valor de módulo de flexão, 2,7 GPa, a resistência à flexão foi de 10,2 MPa para os painéis com 80% de fibra e 23,2 MPa para os painéis com 20%

de fibra. Apesar deste fato, os valores das propriedades mecânicas de flexão para os painéis com 80% de fibra, está dentro dos valores para painéis que utilizam polímeros termoplásticos e pó de madeira, utilizados em diversas aplicações, como decks, móveis, itens de construção civil [34].

#### **5.3.1.2.1 Influência do PPAM nas propriedades de flexão**

Observa-se que a adição de PPAM, em valores absolutos, promove um aumento dos módulos de flexão nas formulações dos painéis com 50% e 80%, porém os valores médios ficam dentro dos desvios encontrados. Este fato pode se explicar por de fato, o PPAM atuar como agente compatibilizante nos compósitos, porém, provavelmente devido à porcentagem de anidrido maleico disponível para interagir com a superfície das fibras de gravatá ter sido diferente para os compósitos com diferentes quantidades de fibra, ou seja, uma maior quantidade de fibra (80%) necessitaria de uma maior quantidade, em massa, de PPAM, além dos 5% fixados no trabalho para que a efetividade, de fato, do PPAM fosse apresentada.

O módulo de flexão aumenta de 3,2 para 4,0 GPa, no caso do compósito com 50% e de 2,7 para 4,6 GPa nos painéis com maior teor de fibra. É possível afirmar que um ajuste nas concentrações de PPAM proporcional aos teores de fibras em cada um dos compósitos auxiliaria no aumento destes valores.

As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam os valores representados no formato de gráficos de barras.

Os valores encontrados para os módulos de flexão estão próximos às de painéis comerciais [87].

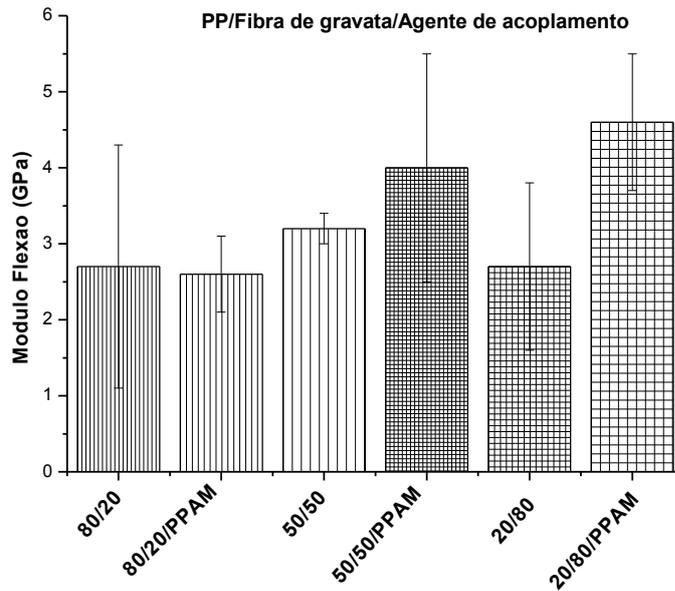


Figura 5.23 – Módulo de flexão para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem PPAM.

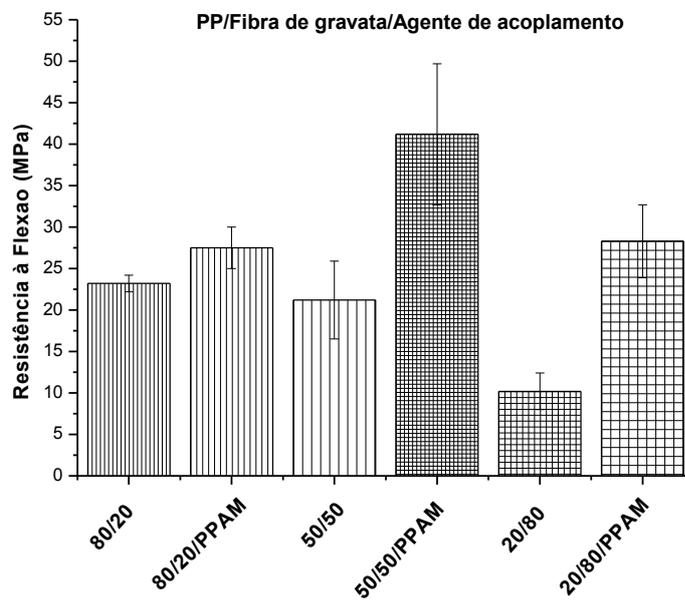


Figura 5.24 – Resistência à flexão para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem PPAM.

Para a resistência à flexão, o aumento foi de, praticamente, 100% para os compósitos com 50% e de mais de 150% para os compósitos com 80% de

fibras de gravatá. Neste caso da resistência à flexão, a adesão fibra/matriz é essencial, portanto, assim como para o módulo de flexão, pode-se afirmar que um ajuste na concentração do PPAM poderia aumentar ainda mais estes valores de resistência, uma vez que, havendo cadeias de PPAM suficientes para interagir com as cadeias de celulose (grupos hidroxilas) a adesão fibra matriz seria melhor, aumentando assim os valores de resistência à flexão, que se mostraram satisfatórios quando comparados com valores encontrados na literatura [51].

#### **5.3.1.2.2. Influência do SEBS-AM nas propriedades de flexão**

Os resultados apresentados para os compósitos com SEBS-AM, quando comparados com os compósitos sem o agente compatibilizante, indicam que o SEBS-AM não foi capaz de aumentar a resistência à flexão e o módulo de flexão de modo eficaz. Apenas para as amostras com 50% de fibra de gravatá foi observado um pequeno aumento nas propriedades. Três fatores podem estar atrelados a não eficácia do SEBS-AM nas propriedades de flexão dos painéis: o fato do SEBS ser um elastômero e não possuir altos valores de propriedades de flexão; o processamento pode não ter sido efetivo [83] e por fim, a quantidade de SEBS-AM (5%) utilizada nas formulações pode não ter sido a ideal [88, 89]. As Figuras 5.25 e 5.26 apresentam os valores representados no formato de gráficos de barras.

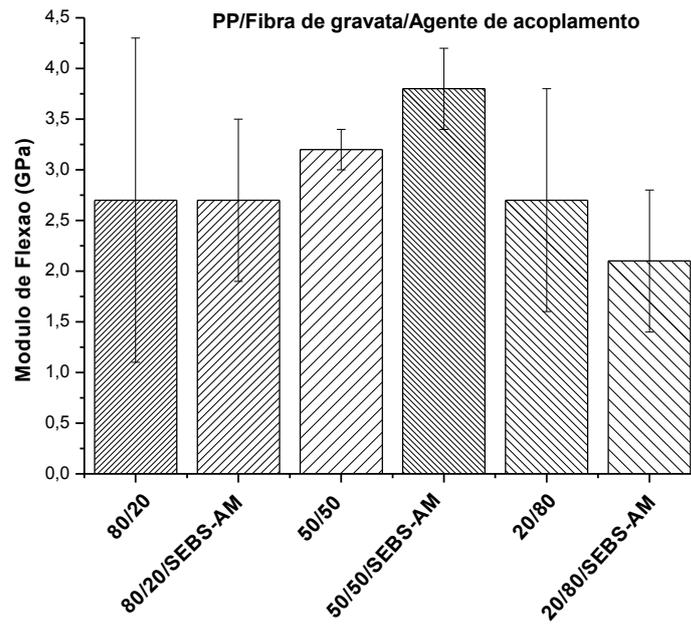


Figura 5.25 - Módulo de flexão para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem SEBS-AM.

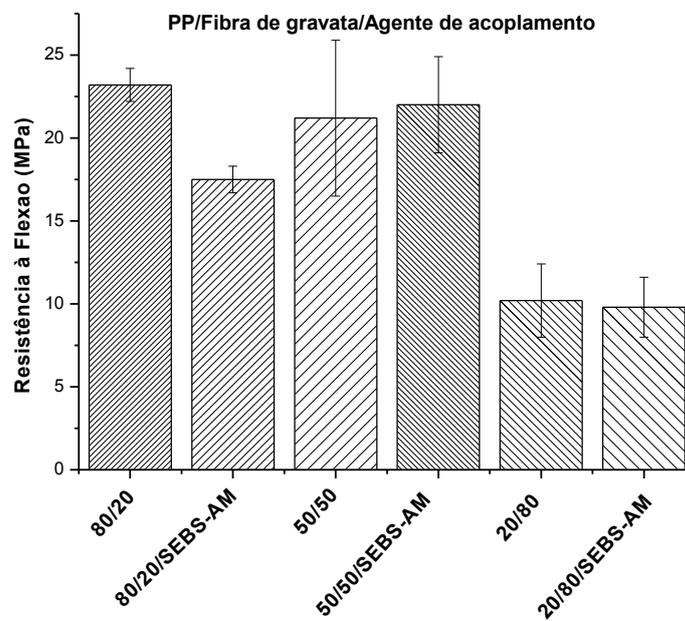


Figura 5.26 - Resistência à flexão para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem SEBS-AM.

### 5.3.1.3 Propriedades de resistência ao impacto

O ensaio de impacto é aplicado para medir a energia necessária para a fratura de um dado material, sob altas taxas de deformação. Quando é introduzido entalhe no corpo de prova, tem-se uma redução da energia que o corpo de prova irá suportar sob impacto. Os valores para resistência ao impacto são encontrados na Tabela 5.11.

**Tabela 5.11 Propriedades de resistência ao impacto dos painéis compósitos.**

<b>Amostra (PP/Gravatá)</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>
<b>PP Puro</b>	20±1
<b>80/20</b>	44±7
<b>80/20/PPAM</b>	44±6
<b>80/20/SEBS-AM</b>	71±10
<b>50/50</b>	28±2
<b>50/50/PPAM</b>	30±1
<b>50/50/SEBS-AM</b>	49±13
<b>20/80</b>	16±2
<b>20/80/PPAM</b>	22±4
<b>20/80/SEBS-AM</b>	41±4

Através dos resultados apresentados na Tabela 5.11 é possível observar que o aumento da porcentagem de fibra de gravatá nos compósitos, sem agentes compatibilizantes, resultou em uma diminuição na resistência ao impacto, de 44 J/m, no painel com 20% de fibra, para 16 J/m no painel com 80% de fibra. Este comportamento era esperado, uma vez que a menor quantidade de polímero entre as fibras faz com haja uma fraca interação entre fibra e matriz, sendo assim, a propagação de trincas é favorecida [28]. Os valores encontrados para os compósitos sem agentes compatibilizantes estão de acordo com valores encontrados na literatura [30].

### 5.3.1.3.1 Influência do PPAM nas propriedades de resistência ao impacto

Com o acréscimo de 5% de PPMA nos compósitos, os valores de resistência ao impacto não se alteram de modo significativo. Para os compósitos com menores porcentagens de fibra, 20 e 50%, a propriedade praticamente não se altera, sendo 44 J/m para os compósitos com 20% de fibra, com e sem PPMA, e 30 e 28 J/m para os compósitos com 50% de fibra, com e sem PPMA, respectivamente. Para os painéis com 80% de fibra na composição e PPMA observa-se um pequeno aumento no valor de resistência ao impacto, de 16 J/m (compósito sem PPMA) para 22,5 J/m. Outros autores relataram comportamento semelhante em compósitos convencionais utilizando 5% de PPMA em formulações de compósitos de PP e fibras lignocelulósicas, encontrando a concentração de 2% como sendo a ideal para aumentar a resistência ao impacto destes compósitos [82, 79, 92]. A Figura 5.27 apresenta os valores representados no formato de gráficos de barras.

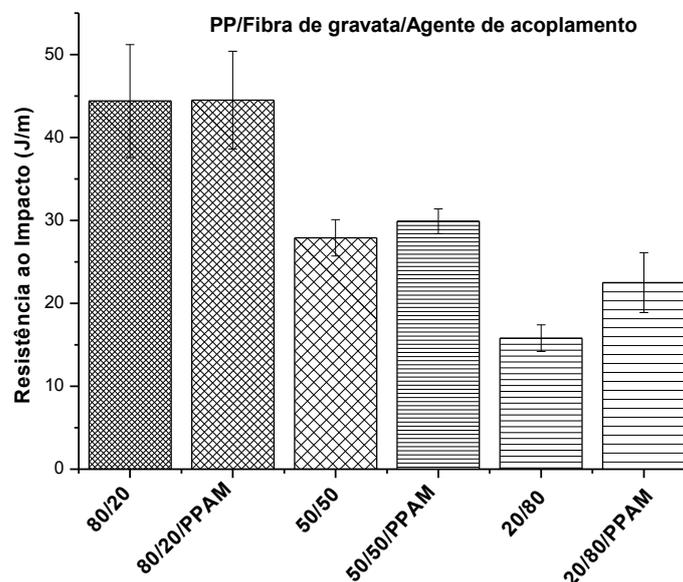


Figura 5.27 - Resistência ao impacto para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem PPAM.

### 5.3.1.3.2 Influência do SEBS-AM nas propriedades de resistência ao impacto

Observa-se que com a utilização de 5% de SEBS-MA houve um aumento considerável da resistência ao impacto nos compósitos. Para os compósitos com 50 e 20% de fibra os valores encontrados foram de 49 e 71 J/m, respectivamente. Um aumento de mais de 70% para os painéis com 50% de fibra e 60% para os painéis com 20%. Para os compósitos com 80% de fibra, o aumento foi de mais de 150%, indo de 16 J/m para 41 J/m. O SEBS, por ser um copolímero elastomérico, é muito utilizado como modificador de impacto em blendas poliméricas e outros materiais [57, 93]. Enquanto a porção do anidrido succínico reage com as hidroxilas da superfície das fibras, os grupos químicos referentes ao etileno interagem através de interações secundárias com as cadeias de polipropileno, a porção elastomérica, referente ao butileno, age dissipando a energia do impacto recebido durante o ensaio e consequentemente aumentando a resistência ao impacto [91, 94, 95]. A Figura 5.28 apresenta os valores representados no formato de gráficos de barras.

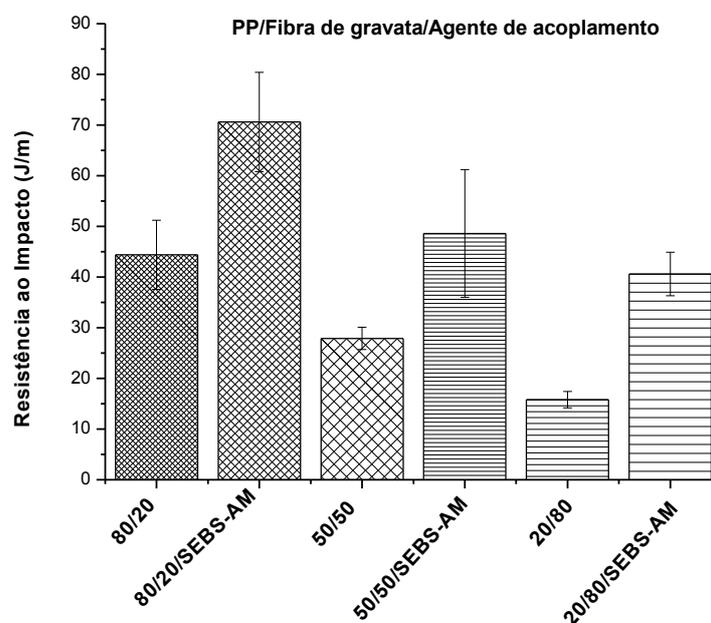
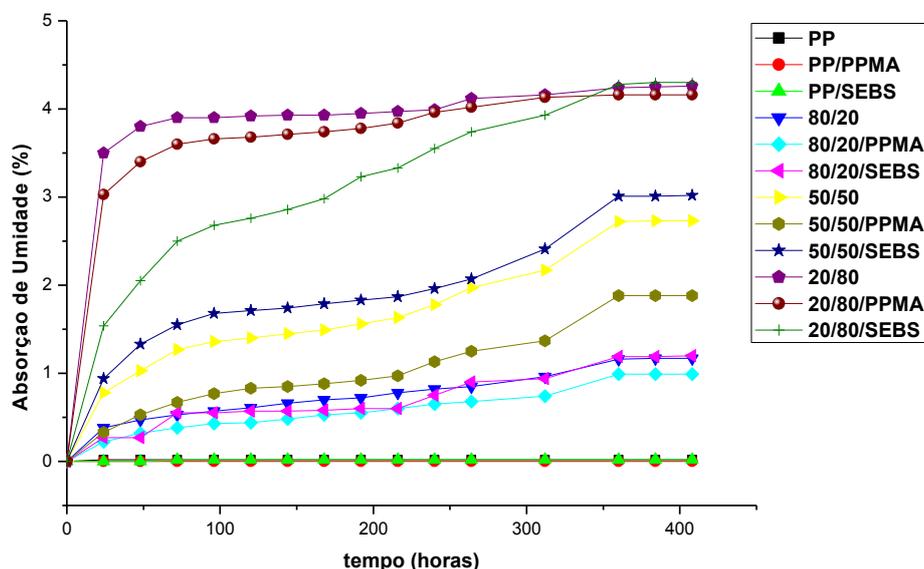


Figura 5.28 - Resistência ao impacto para os compósitos com diferentes teores de fibra, com e sem SEBS-AM.

### 5.3.1.4 Propriedades de absorção de água

As propriedades de absorção de umidade dos polímeros puros e dos painéis, sem e com agentes compatibilizantes, foram avaliadas em um ambiente com umidade controlada de  $52 \pm 3\%$ . Os resultados dos experimentos estão apresentados na Figura 5.29 em curvas de porcentagem de absorção de umidade em função do tempo.



**Figura 5.29 – Curvas de absorção de umidade em função do tempo para os compósitos reforçados com fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante.**

A partir das curvas de absorção de umidade nos materiais compósitos pode ser observado que o aumento na quantidade de fibras fez com que a absorção de umidade aumentasse consideravelmente. Este aumento na absorção de umidade está relacionado ao fato das fibras naturais, através de seus grupos hidroxilas, se ligarem fortemente às moléculas de água. Sendo assim, era esperado que, sem utilizar nenhum tratamento superficial nas fibras, este comportamento fosse observado [96].

A presença dos agentes compatibilizantes não influenciou na porcentagem de absorção de água dos compósitos, uma vez que os

compósitos com PPAM e SEBS-AM estabilizaram a absorção praticamente no mesmo valor de porcentagem de umidade dos compósitos sem agentes compatibilizantes, cerca de 4% para compósitos com altos teores de fibra. De fato, os agentes compatibilizantes utilizados neste trabalho, não possuem propriedades que façam com que a absorção de água seja diminuída. Outros trabalhos relataram tal comportamento [97, 98].

### 5.3.1.5 Medida das fibras de gravatá após o processamento termocinético para os compósitos sem agentes compatibilizantes.

As Tabelas 5.12 e 5.13 apresentam os valores de diâmetro médio, comprimento médio e razão de aspecto para as fibras de gravatá antes e depois do processamento termocinético, respectivamente, e ainda, a Tabela 5.14 apresenta os valores de comprimento crítico ( $l_c$ ), para as fibras de gravatá, calculados a partir das Equações 1 a 6.

**Tabela 5.12 Diâmetro e comprimento médio para as fibras de gravatá antes do processamento termocinético.**

<b>Fibras antes do processamento</b>	<b>Comprimento Médio (cm)</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>L/D</b>
<b>Gravatá</b>	0,99 $\pm$ 0,17	81,4 $\pm$ 22,4	121

**Tabela 5.13 Diâmetros médios, comprimentos médios, razão de aspecto (L/D) e comprimento crítico ( $l_c$ ), calculado teoricamente, para as fibras de gravatá após o processamento termocinético.**

<b>Amostra (%massa)</b>	<b>Comprimento Médio (cm)</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>L/D</b>	<b><math>l_c</math>(cm)</b>
<b>20%Gravatá</b>	0,35 $\pm$ 0,06	28,7 $\pm$ 7,2	121	1,20
<b>50%Gravatá</b>	0,30 $\pm$ 0,08	26,2 $\pm$ 7,7	114	0,65
<b>80%Gravatá</b>	0,29 $\pm$ 0,09	32,4 $\pm$ 9,1	89	0,42

É possível observar que após o processamento termocinético as fibras sofreram uma diminuição de cerca de 70%, em média, nos valores médios de comprimento e de cerca de 60%, em média, nos valores médios de diâmetro, não havendo grande alteração dos diâmetros e comprimentos com as frações mássicas de fibra de gravatá nas formulações. Esta diminuição já era esperada devido às altas taxas de cisalhamento empregadas no processamento termocinético. Os valores estão de acordo com outro estudo que utiliza um misturador termocinético similar [99].

Outro fator importante é que apesar da diminuição nas dimensões das fibras após o processamento, a razão de aspecto permaneceu alta, o que favorece o potencial de reforço das fibras em cada uma das formulações. Em contrapartida, os valores calculados para o comprimento crítico das fibras em cada uma das formulações estudadas indicam que, após o processamento, as fibras possuíam comprimento menor que o comprimento crítico, o que pode ocasionar alguns mecanismos de falha, tais como, transferência insuficiente das tensões da fibra para a matriz, ocorrendo o *pull out* da fibra. O que confirma alguns valores menores para propriedades mecânicas dos compósitos sem agentes compatibilizantes e as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, onde estes mecanismos de falha são mostrados.

## 5.3.2. Propriedades térmicas dos compósitos

### 5.3.2.1 Termogravimetria (TG)

O perfil de degradação térmica e a estabilidade térmica dos painéis, sem e com agentes compatibilizantes, foram analisados por termogravimetria. A Figura 5.30 apresenta as curvas TG e DTG dos painéis. As curvas TG e DTG para o polipropileno puro e para os agentes compatibilizantes puros encontram-se no Apêndice E.

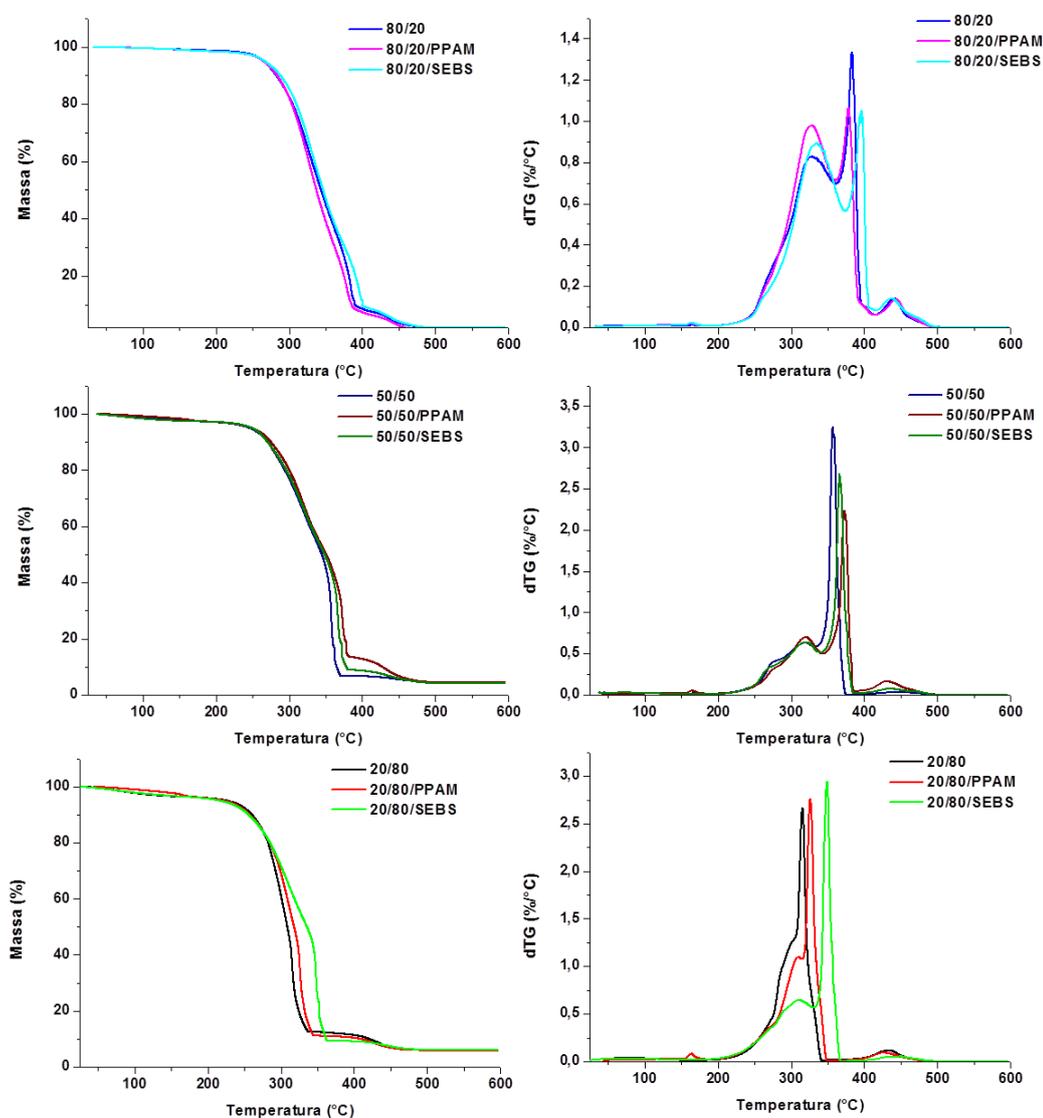


Figura 5.30 – Curvas TG e DTG para os compósitos com 20, 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante.

A Tabela 5.14 apresenta a composição em termos de porcentagem de compostos voláteis, orgânicos e resíduos inorgânicos dos painéis, sem e com agentes compatibilizantes.

**Tabela 5.14 Porcentagem de resíduos, teor de voláteis, teor de orgânicos e temperatura de início de degradação ( $T_{onset}$ ) dos compósitos determinados por TG.**

<b>Compósito (PP/Gravatá/Agente)</b>	<b>Resíduos (%)</b>	<b>Voláteis (%)</b>	<b>Orgânicos (%)</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>
<b>80/20</b>	2,22	1,37	96,41	288,7
<b>80/20/PPAM</b>	0,62	1,73	97,65	289,3
<b>80/20/SEBS-AM</b>	2,00	1,73	96,27	294,0
<b>50/50</b>	4,35	3,06	92,59	271,7
<b>50/50/PPAM</b>	4,35	3,16	92,49	273,1
<b>50/50/SEBS-AM</b>	3,95	3,06	92,99	273,3
<b>20/80</b>	5,77	4,36	89,87	273,4
<b>20/80/PPAM</b>	5,86	4,58	89,56	278,3
<b>20/80/SEBS-AM</b>	5,86	4,67	89,47	266,9

Através das curvas TG e dos valores apresentados na Tabela 5.14, observa-se que a porcentagem de massa de voláteis perdidas aumenta com a fração de fibras. Todos os materiais passaram por uma etapa de secagem posterior ao processamento, sendo assim, esta massa de voláteis está associada à quantidade de umidade absorvida pela fibra de gravatá. Trata-se

de algo esperado quando se trabalha com materiais de origem vegetal. As porcentagens de resíduos são referentes a componentes inorgânicos presentes nos compósitos estudados, inclusive nas fibras de gravatá, como discutido na seção 5.1.1.

As temperaturas *onset*, para os compósitos sem agentes compatibilizantes, diminuem cerca de 15°C com o aumento de 20% de fibra para 80% de fibra, indo de 288,7 para 273,4°C. Este comportamento era esperado, uma vez que as fibras possuem menor estabilidade térmica que o PP, sendo assim, o acréscimo de fibra tende a diminuir a estabilidade térmica dos painéis [74, 99]. A adição dos agentes compatibilizantes PPAM e SEBS-AM, não afetou consideravelmente as temperaturas *onset* das amostras, quando comparados os compósitos com mesmo teor de fibra, sem os agentes compatibilizantes. Comparando-se os compósitos com os agentes compatibilizantes, porém, com diferentes frações mássicas de fibra, as temperaturas *onset* também diminuíram, em torno de 15°C com o aumento de 20% para 80% de fibra. Ou seja, nem a maior estabilidade térmica dos agentes compatibilizantes (curvas TG/DTG no Apêndice E) foi capaz de diminuir a influência dos altos teores de fibras na estabilidade térmica dos painéis compósitos estudados.

### 5.3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para identificar as temperaturas de transição do PP puro, dos agentes compatibilizantes puros, do PP e agentes compatibilizantes presentes nos painéis, e a cristalinidade ( $X_c$ ) do PP nos painéis compósitos. A Figura 5.31 apresenta as curvas DSC do resfriamento e 2º aquecimento dos painéis estudados. As curvas do PP puro, do PPAM e do SEBS-AM puros estão disponíveis no Apêndice F.

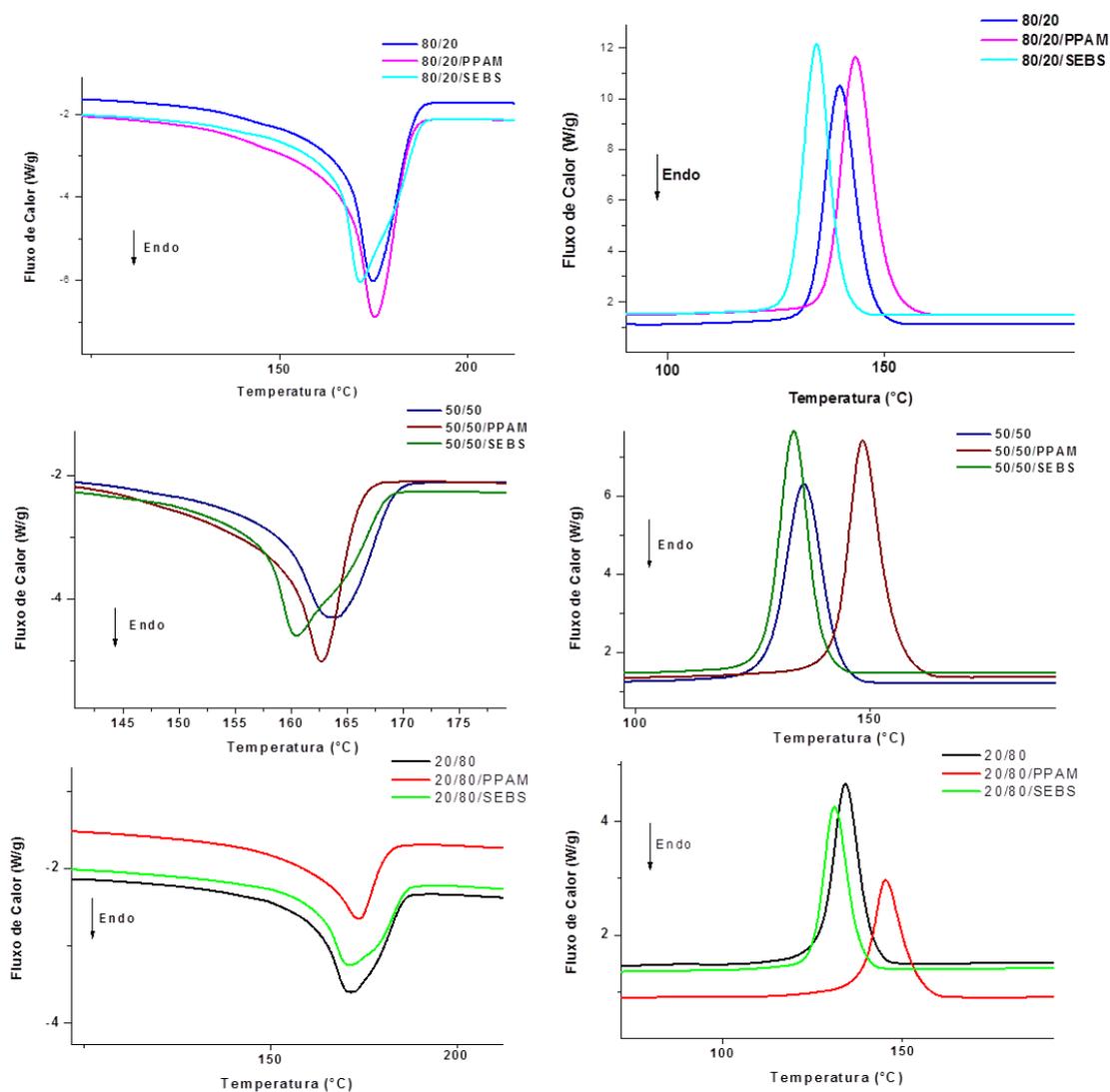


Figura 5.31 – Curvas DSC para os compósitos com 20, 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante.

A partir das curvas DSC apresentadas na Figura 5.31 foram determinadas as temperaturas de transição e entalpias de fusão do PP puro e presente nos painéis, e estes valores estão apresentados na Tabela 5.15 a seguir.

**Tabela 5.15 - Temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade dos painéis compósitos.**

<b>Compósito (PP/Gravatá/Agente)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>
<b>PP Puro</b>	160	119	93,2	58
<b>80/20</b>	162	119	34,2	26
<b>80/20/PPAM</b>	162	121	30,1	24
<b>80/20/SEBS-AM</b>	160	117	25,1	20
<b>50/50</b>	163	118	27,8	34
<b>50/50/PPAM</b>	162	124	25,0	33
<b>50/50/SEBS-AM</b>	160	116	25,3	34
<b>20/80</b>	160	117	28,2	22
<b>20/80/PPAM</b>	161	122	18,9	16
<b>20/80/SEBS-AM</b>	160	115	21,5	18

Os resultados de temperatura de fusão ( $T_m$ ) indicam que o aumento do teor de fibra de gravatá nos compósitos não afetou a temperatura de fusão do PP puro. Da mesma forma que a presença dos agentes compatibilizantes também não promoveu alterações nestas temperaturas. Este mesmo comportamento foi observado no presente trabalho [61]. Os autores atribuíram este comportamento ao fato de, mesmo em altas frações, as fibras não influenciarem de forma significativa a mobilidade das porções cristalinas de polipropileno nos compósitos. Outros valores obtidos estão dentro do limite de incerteza do equipamento, portanto não é possível uma discussão mais aprofundada destes valores. Isto porque sabe-se que a incerteza expandida da técnica de DSC é de aproximadamente  $\pm 2^\circ\text{C}$  [100].

As cristalinidades do PP foram calculadas a partir do  $\Delta H_m$  obtidos através das curvas da Figura 5.31 (método apresentado na seção 4.2.5.6). Para todos compósitos, sem e com agentes compatibilizantes, o aumento da fração de fibra, reduziu a cristalinidade do PP. Quando comparado com o valor de 58% de cristalinidade do polipropileno puro a redução da cristalinidade com o acréscimo de 20% de fibra, mesmo com PPAM e SEBS-AM, é de mais de 100%, em média. No caso das amostras com 80% de fibra a queda na cristalinidade do PP é ainda mais pronunciada, chegando a 150% nos compósitos com PPAM e SEBS-AM. Normalmente as cargas vegetais em compósitos poliméricos agem como agente nucleante, aumentando a temperatura de cristalização e aumentando a cristalinidade do polímero utilizado como matriz [101]. Entretanto, esta redução observada no presente trabalho está relacionada à transcristalinidade do PP, na qual restrições na direção lateral do crescimento de esferulitos podem ter influenciado estes resultados. Alguns autores observaram o mesmo fenômeno em compósitos de polipropileno moldados por compressão a quente [102, 103].

### 5.3.2.3 Análises Térmicas Dinâmico Mecânicas (DMTA)

Os resultados de DMTA mostram os efeitos da temperatura no comportamento mecânico, nas relaxações moleculares e interações entre os polímeros e as fibras nos painéis compósitos.

A Figura 5.32 apresenta as curvas do módulo de armazenamento,  $E'$ , em função da temperatura para os painéis estudados. Vale salientar que foram realizados os ensaios de DMTA apenas os compósitos com altos teores de fibras (80% de fibra de gravatá) com e sem agentes compatibilizantes, objeto de estudo do presente trabalho, e para os compósitos com 50% de fibras de gravatá, também com e sem agentes compatibilizantes, uma vez entendido que para os compósitos com menores frações de fibras vegetais este tipo de discussão está bem consolidada pela literatura.

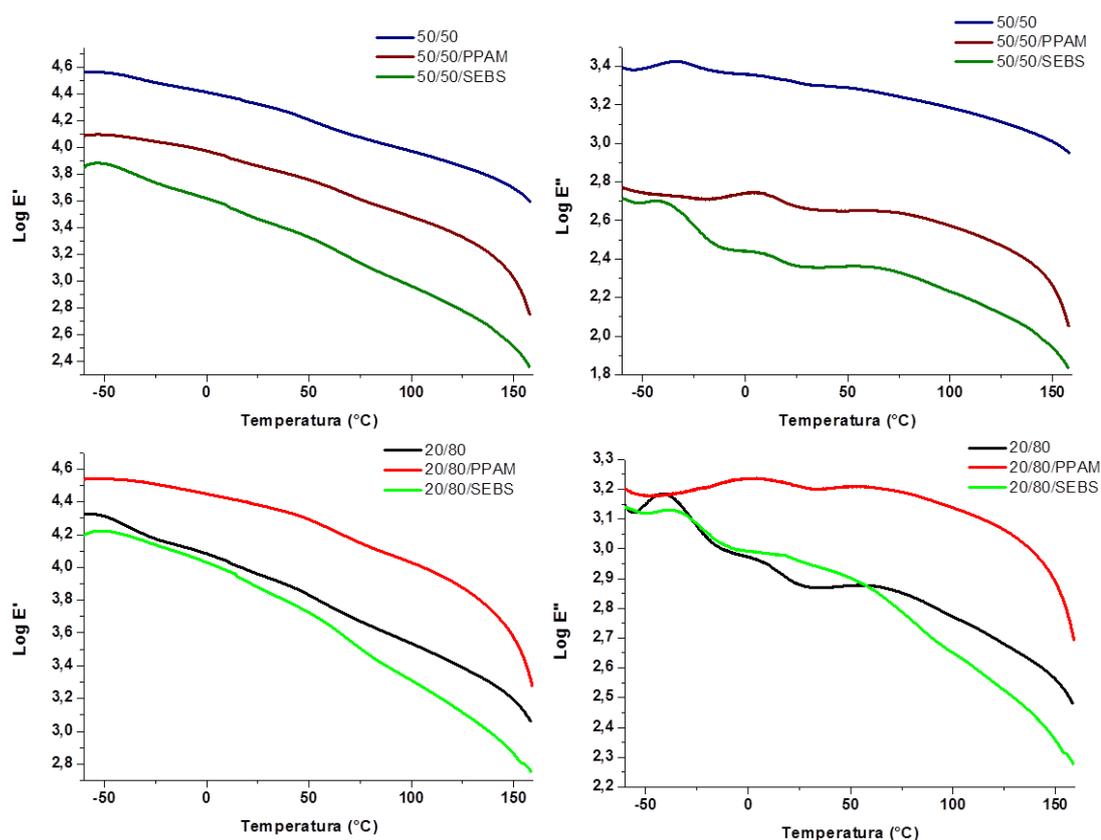


Figura 5.32 – Curvas do log do módulo de armazenamento e do log do módulo de perda em função da temperatura para os compósitos com 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante.

O módulo de armazenamento ( $E'$ ), que está relacionado com a componente elástica do comportamento viscoelástico de sistemas poliméricos, mede a rigidez dos materiais ao longo de uma faixa de temperatura. Os resultados apresentados nas curvas da Figura 5.30 indicam que os compósitos com 80% de fibra de gravatá com PPAM apresentam rigidez similar aos compósitos com 50% de fibra, sem agentes compatibilizantes, a  $-50^{\circ}\text{C}$ , porém, com o aumento de temperatura o módulo de armazenamento para os compósitos com altos teores de fibras e PPAM passa a ser maior, indicando um material mais rígido que compósitos com 50% de fibra. [104] Etaati e colaboradores [104] encontraram um comportamento semelhante em compósitos com 2,5% de PPAM, fibras de cânhamo e PP. Obviamente, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura, uma vez que as cadeias poliméricas vão ganhando mobilidade.

A curva do módulo de perda ( $E''$ ), que está relacionado com a componente viscosa, é apresentado em função da temperatura na Figura 5.37.

A partir das curvas de módulo de perda é possível acompanhar algumas transições térmicas importantes em sistemas poliméricos. As transições  $\beta$ , uma transição térmica primária, relacionada à transição vítrea do PP, que ocorre em torno de  $0^{\circ}\text{C}$  (como indicado na Figura 5.31), indica que as cadeias da porção amorfa do PP passam a ganhar mobilidade a partir desta faixa de temperatura. A presença de um alto teor de fibra pode afetar a mobilidade destas cadeias amorfas, uma vez que, estas fibras podem restringir a mobilidade das cadeias amorfas que estão mais próximas às superfícies das fibras. A transição  $\alpha$ , transição secundária, que ocorre em torno de  $50^{\circ}\text{C}$ , está associada a relaxação dentro dos cristalitos, essa relaxação ocorre devido à presença de moléculas amorfas "rígidas" presentes dentro destes cristais menores. Estas regiões amorfas perturbam a pureza dos cristais [61]. Os maiores valores de módulo de perda indicam a contribuição das fibras no aumento na absorção da energia durante a deformação mecânica, ou seja, os possíveis aglomerados de fibras absorvem energia, ao invés de dissipá-la através da interface fibra/polímero, indicando que não há uma boa interface entre a fibra e o polímero. Portanto,

menores valores de módulo de perda são desejáveis, indicando que a energia se dissipa através de uma boa interface alcançada [104].

Neste trabalho, utilizou-se as temperaturas do pico da curva de  $E''$ , para a definição das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), devido ao fato do pico em  $E''$  ter sido mais expressivo. Os valores são apresentados na Tabela 5.16.

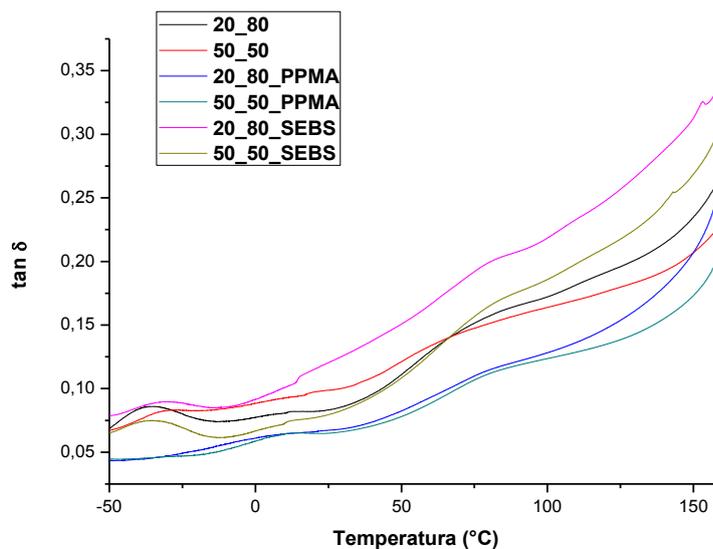
**Tabela 5.16 – Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) para os compósitos com 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante.**

<b>Compósito (PP/Gravatá/Agente)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
<b>PP Puro</b>	2,8
<b>50/50</b>	9,5
<b>50/50/PPAM</b>	3,9
<b>50/50/SEBS-AM</b>	9,7
<b>20/80</b>	10,6
<b>20/80/PPAM</b>	4,3
<b>20/80/SEBS-AM</b>	16,3

Pode-se observar que uma maior fração de fibras fez com que a  $T_g$  fosse deslocada para temperaturas maiores. Este deslocamento da  $T_g$  está relacionado à restrição da mobilidade das cadeias amorfas de polipropileno, devido ao alto volume de fibras, restringindo esta mobilidade e até mesmo pelo fato de cadeias amorfas estarem ligadas à superfície das fibras, uma vez que, os maiores valores de  $T_g$  foram encontrados para os compósitos sem agentes compatibilizantes.

As presenças dos agentes compatibilizantes também deslocaram a  $T_g$  para valores maiores, porém, no caso dos compósitos com PPAM o deslocamento para maiores temperaturas é menos pronunciado. A presença do SEBS-AM desloca a  $T_g$  para temperaturas maiores, sendo de  $9,7^\circ\text{C}$  para os compósitos com 50% de fibra de gravatá e  $16,3^\circ\text{C}$  para os compósitos com 80% de fibra. Provavelmente, a presença de SEBS-AM contribui ainda mais para restrição da mobilidade das cadeias de PP, possivelmente emaranhados estão se formando.

As curvas de  $\tan \delta$ , que relaciona as duas componentes, elástica e viscosa, são apresentadas na Figura 5.33.



**Figura 5.33 – Curvas do  $\tan \delta$  em função da temperatura, para os compósitos com 50 e 80% de fibra de gravatá, com e sem agente compatibilizante.**

O  $\tan \delta$  é a razão do módulo de perda com o módulo de armazenamento ( $E''/E'$ ) durante um ciclo de carregamento mecânico. Assim materiais mais rígidos irão apresentar valores de  $\tan \delta$  menores. É possível observar a transição  $\beta$ , referente à transição vítrea, em torno de  $0^\circ\text{C}$  e a transição  $\alpha$ , em torno de  $80^\circ\text{C}$ . Observou-se uma diminuição da tangente de amortecimento

com a inserção de fibras de celulose, nos compósitos de maiores valores de rigidez, como já era esperado [105].

### 5.3.3 Painéis compósitos com altos teores de fibra de gravatá: um comparativo

Com o objetivo de comparar as propriedades obtidas para os painéis compósitos com fibra de gravatá, alguns painéis comerciais e suas propriedades foram listados e a Tabela 5.17 apresenta estes valores.

**Tabela 5.17 – Propriedades dos painéis de gravatá obtidos no trabalho e de painéis comerciais [87].**

<b>Material</b>	<b>Módulo de Flexão (GPa)</b>	<b>Resistência à Flexão (MPa)</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>	<b>Absorção de água (%)</b>
<b>Painéis Gravatá (50 e 80% de fibra)</b>	4-4,6	28-41	40-48	4,5
<b>MDF</b>	-	20	-	7
<b>HDF</b>	-	30	-	6,5
<b>WPC (40% fibra e 3%PPAM)</b>	3,08	53,10	21.2	10
<b>Particleboards</b>	-	21-28	-	8,7

Observa-se que os painéis de gravatá obtidos neste trabalho apresentaram propriedades equivalentes aos de painéis comerciais, algumas propriedades tais como, resistência ao impacto e absorção de água, apresentam maiores valores que alguns dos materiais listados. Porém, em sugestões para trabalhos futuros, existe a expectativa de aumento nestas propriedades através da utilização de aditivos, outros agentes compatibilizantes e até mesmo modificações na superfície da fibra. É importante salientar que estas soluções não foram utilizadas no presente trabalho com a ideia de se ter um material com propriedades equivalentes aos comerciais, com o menor custo possível.



## 6 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho de doutorado demonstraram a possibilidade de obtenção de compósitos com altos teores de fibras vegetais utilizando um misturador termocinético de alto cisalhamento.

As fibras do ráquis da macaúba, das folhas do gravatá e das folhas do curauá foram caracterizadas física e quimicamente, com o objetivo de selecionar a melhor espécie para aplicação em painéis compósitos. A partir dos resultados obtidos, as fibras de gravatá foram selecionadas para o estudo dos compósitos com altos teores de fibra, uma vez que as fibras de gravatá apresentaram uma temperatura *onset* de 244°C, ou seja, acima da temperatura de processamento que foi de 190°C. E ainda, um índice de cristalinidade de 58,4% e módulo elástico de 40 GPa, propriedades comparáveis às do curauá e superiores às fibras do ráquis da macaúba.

A partir de um misturador do tipo Drais, com câmara de mistura com capacidade de 600 ml, foi possível realizar ensaios prévios para determinação das formulações que foram estudadas, como proposto. A partir da obtenção de compósitos com frações mássicas de fibra variando de 10 a 90%, a partir dos resultados obtidos para as propriedades de flexão, conclui-se que as formulações com 20, 50 e 80% seriam objetos de estudo do trabalho, por apresentarem valores de propriedades de flexão com potencial para estudo.

O misturador de menor capacidade também foi utilizado para determinação de dois fatores importantes para obtenção dos painéis, a quantidade de agentes compatibilizantes e pressão de moldagem por compressão. Ensaio mecânicos indicaram que 5% (em massa) de PPAM foi suficiente para atingir os maiores valores de propriedades mecânicas de flexão e tração para os compósitos com 80% de fibras de gravatá. Sendo a pressão de 50 bar utilizada para os compósitos com maiores propriedades mecânicas.

Um misturador termocinético Gelimat®, com câmara de mistura com capacidade para 2,5 L, foi utilizado para obtenção das misturas selecionadas que foram moldadas por compressão à quente. Os compósitos obtidos mostraram que o aumento dos teores de fibras nos compósitos sem agentes

compatibilizantes as propriedades mecânicas, de modo geral, diminuíram, fato que foi corroborado através das análises morfológicas na superfície dos compósitos mostrando a interação das fibras com o PP, onde inúmeros vazios foram observados entre as fibras e entre as fibras e o polipropileno. Assim como, a estabilidade térmica dos compósitos, que foram avaliadas por TG, também diminuiu com o aumento das frações mássicas de fibra de gravatá nos painéis. E a partir das análises de DSC e DMTA, conclui-se que maiores quantidades de fibras restringem a mobilidade das cadeias de polipropileno durante as transições térmicas, fazendo com que a cristalinidade diminuísse para os compósitos com 80% de fibra e as temperaturas de transição vítrea fossem deslocadas para temperaturas maiores. E por fim, nos compósitos sem agentes compatibilizantes, as fibras de gravatá contribuíram para o aumento da porcentagem de água pelos compósitos com maiores quantidades de fibras.

Avaliou-se para as propriedades mecânicas, térmicas, de absorção de água e morfológica, a presença de 5% de PPAM e SEBS-AM nos compósitos como agentes compatibilizantes entre o PP e as fibras de gravatá. Conclui-se que a presença do PPAM contribuiu para o aumento das propriedades mecânicas de flexão dos compósitos estudados, com aumento de 150% na resistência à flexão para os compósitos com 80% de fibra e PPAM. O SEBS-AM contribuiu para o aumento da resistência ao impacto em todos os compósitos avaliados, mostrando o potencial para aplicação como modificador de impacto também em compósitos com altos teores de fibras, com um aumento de mais de 150% no valor de resistência ao impacto destes painéis. A efetividade do PPAM e do SEBS-AM foi observada através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, onde foi possível observar que na presença dos agentes compatibilizantes houve uma melhor cobertura das fibras pelos polímeros e ainda, uma melhor interface entre a fibra e a matriz foi observada. Com relação às propriedades térmicas, a presença dos agentes compatibilizantes não afetou de forma significativa as transições térmicas estudadas. Nas análises de DMTA, observou-se que a presença do SEBS-AM deslocou a  $T_g$  para temperaturas maiores que as observadas nos compósitos sem o agente compatibilizante.

Os valores das propriedades mecânicas de flexão foram maiores para os compósitos contendo PPAM, em contrapartida, os compósitos com SEBS-AM na formulação apresentaram maiores valores de resistência ao impacto, portanto, a utilização do melhor agente compatibilizante depende diretamente da aplicação final do painel compósito.

Em resumo, este trabalho demonstrou o potencial dos painéis compósitos com altos teores de fibras obtidos a partir de polipropileno e fibras de gravatá, abundantes na flora brasileira, podendo ser obtidos através de processamento em alto cisalhamento e moldagem por compressão a quente, para aplicações onde painéis são largamente utilizados.



## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Utilizar aditivos, auxiliares de fluxo e outras cargas com o objetivo de obter painéis com propriedades específicas (anti chama, isolamento acústico);
- ✓ Estudar novos agentes compatibilizantes, como silanos, por exemplo;
- ✓ Estudar a utilização de novas matrizes poliméricas;
- ✓ Estudar a função da lignina presente nas fibras vegetais como agente plastificante no processamento em altas taxas de cisalhamento;
- ✓ Avaliar a utilização de modificações superficiais nas fibras.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

[2] MATTOSO, L. H. C. et al. Brasília: EMBRAPA Produção e Informação, in: Odilon R R F da Silva; Napoleão E D M Beltrão. (Org.). **O Agro Negócio do Sisal no Brasil**. 1. ed., p.161, 1999.

[3] MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; YUVRAJ, S.N. Recent development in natural fibre reinforced polypropylene composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n.10, p. 1169–1189, 2009.

[4] WALLEMBERGER, F. T.; WESTON, N. E. **Natural Fibers, Plastics and Composites**. Ed. Kluwer Academic Publishers, 2004.

[5] DE PAOLI, M. A. Substituição de Fibra de Vidro por Fibras Vegetais, in: **6º Seminário das Comissões Técnicas da ABPol**, 2002.

[6] HOLBERY, J.; HOUSTON, D. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. **JOM**. v. 58, n. 11, p. 80-86, 2006.

[7] SANADI, A. R. et al. in: **Sixth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites**. Wisconsin, 2001.

[8] LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 15, n. 1, p. 25–33, 2007.

[9] KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites: A Review. **Polymer Engineering and Science**. v. 49, n. 7, p. 1253–1272, 2009.

[10] CORREA, C. A. et al. - Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

[11] MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite Materials: Engineering and Science**. Ed. Great Britain, Chapman & Hall, 1994, 470 p.

[12] DE, S. K.; WHITE J R. **Short Fibre-Polymer Composites**. Ed. Elsevier, 1996.

- [13] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC Press Taylor & Francis Group, 852p, 2005, ISBN 0-8493-1741-X.
- [14] BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.
- [15] KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v.44, p.3358–3393, 2005.
- [16] FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: Chemistry ultrastructure reactions. Berlin, **Walter de Gruyter**, 1989.
- [17] CORRÊA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 130 f. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [18] SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- [19] JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008
- [20] SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites: Part A**, v. 38, n. 7, p. 1694–1709, 2007.
- [21] POTT, A.; POTT, V. J. Plantas do Pantanal. Brasília, DF: CPAP e SPI, 320p. 2004.
- [22] SIMÃO, J. A. **Compósitos de amido termoplástico com fibras vegetais**. 2009, 49p. Monografia (conclusão do curso de Química), Instituto de Química de São Carlos, USP, 2009.
- [23] RODRIGUES, V. B.; MANOEL, A. F.; CLARO, P. I. C.; LUCHESI, B. R.; SENA NETO, A. R.; SIMÃO, J. A.; MARCONCINI, J. M.; MANTOVANI, G. L. Caracterização dos constituintes das fibras lignocelulósicas da bocaiuva. In: 8ª Jornada Científica Embrapa São Carlos/SP, 2016, São Carlos. Anais da 8ª

Jornada Científica da Embrapa São Carlos. São Carlos: Editora Cubo, p. 80. 2016.

[24] CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de blendas de TPS, PCL E PLA e seus nanocompósitos com nanowhiskers de celulose de gravatá.** 172p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2016.

[25] CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras vegetais.** 103 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2011.

[26] MANETTI, L. M.; TURRA, A. F.; TAKEMURA, O. S.; SVIDZINSKI, T. I. E; LAVERDE JUNIOR, A. Avaliação das atividades antimicrobiana, citotóxica, moluscicida e antioxidante de *Bromelia antiacantha Bertol. (Bromeliaceae)*. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.12, p.406-413, 2010.

[27] LAMEIRA, O. A.; REIS, I. N. R. S. R.; CORDEIRO, I. M. C. C. Otimização da Propagação *in vitro* de Curauá, **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento** – Edição nº 30 – Janeiro/Junho 2003.

[28] SENA NETO, A. R. DE. **Estudo de fibras de folhas de abacaxis (gênero Ananas) e sua utilização em compósitos biodegradáveis com matriz de poli(ácido láctico) (PLA).** 146p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2014.

[29] NWABUNMA, D.; KYU, T. Polyolefin composites. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 617p. 2008. ISBN 978-0-471-79057-0.

[30] KLYOSOV, A. A. Wood-plastic composites. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 617p. 2008.. I SBN 978-0-470-14891-4.

[31] OKSMAN, K.; LINDBERG, H. Influence of Thermoplastic Elastomers on Adhesion in Polyethylene–Wood Flour Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 11, p. 1845–1855, 1998.

[32] PRACELLA, M.; HAQUE, M. M. U.; ALVAREZ, V. Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 554-574, 2010.

[33] PASSAGLIA, E. et al. Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS). **Polymer** v. 41, n. 12, p. 4389–4400, 2000.

[34] OKSMAN, K.; SAIN, M. Wood polymer composites. Ed. Woodhead Publishing. 368p. 2008.

[35] Catálogo do equipamento Gelimat®: Optimum processing result and energy savings, Dusatec, 2012.

[36] GOPAKUMAR, T. G.; PAGE, D. J. Y.S. Compounding of Nanocomposites by Thermokinetic Mixing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 1557–1563 2005.

[37] WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1259–1264, 2003.

[38] MEHTA, G.; MOHANTY, A. K.; MISRAA, M.; DRZAL, L. T. Biobased resin as a toughening agent for biocomposites. **Green Chemistry**, v. 6, n. 5, p. 254 – 258, 2004

[39] 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**, v. 35, n. 3, p. 371–376, 2004.

[40] KU, H.; WANG, H.; PATTARACHAIYAKOOP, N.; TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Composites: Part B**, v. 42, n. 4, p. 856–873, 2011.

[41] TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites: Part A**, v. 38, n. 7, p. 1710–1721, 2007.

[42] 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.

[43] LEAO, A. L.; CARASCHI, J. C.; TAN, I. Curaua fiber--a tropical natural fibers from Amazon potential and applications in composites. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites**. Embrapa Instrumentação Agropecuária, p.257-272, 2000.

[44] GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites: Part A**, v.38, p. 1811–1820, 2007.

[45] SPINACÉ, M. A. S.; JANEIRO, L. G.; BERNARDINO, F. C.; GROSSI, T. A.; DE PAOLI, M. A. Poliolefinas Reforçadas com Fibras Vegetais Curtas: Sisal vs. Curauá. **Polímeros**, vol. 21, p. 168-174, 2011.

[46] PARK, B. D.; BALATINECZ, J. J. A Comparison of Compounding Processes for Wood - Fiber/Thermoplastic Composites. **Polymer Composites**, v. 18, n. 3, 1997.

[47] BLEDZKI, A. K.; LETMAN, M.; VIKSNE, A.; RENICE, L. A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre/PP composites. **Composites: Part A**, v. 36, n. 6, p. 789–797, 2005.

[48] FREIRE, E. **Estudo de misturas de poli(fluoreto de vinilideno)/poli(metacrilato de metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento**. 182p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

[49] MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 317–321, 2009.

[50] LU, J. Z.; WU, Q.; MCNABB, JR. H. C. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Wood and Fiber Science**, v. 32, p. 88-104, 2000.

[51] RIMDUSIT, S.; SMITTAKORN, W.; JITTAROM, S.; TIPTIPAKORN, S. Highly filled polypropylene rubber wood flour composites. **Engineering Journal**, v. 15, p. 17-30, 2011.

[52] JIANG, L.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J.; ENGLUND, K. Flexural Properties of Surface Reinforced Wood/Plastic Deck Board. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 218-288, 2007.

[53] BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties. **Composites: Part A** v. 39, p. 1091–1100, 2008.

[54] BENGTSSON, M.; LE BAILLIF, M.; OKSMAN, K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre–polypropylene composites. **Composites: Part A**. v. 38, p. 1922–1931, 2007.

[55] WILKINSON, A. N.; CLEMENS, M. L.; HARDING, V. M. The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends. **Polymer**. v. 45, p. 5239–5249, 2004.

[56] ELKHAOULANI, A.; ARRAKHIZ, F. Z.; BENMOUSSA, K.; BOUHIFID, R.; QAISS, A. Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan hemp fibers/polypropylene. **Materials and Design**. v.49, p. 203–208, 2013.

[57] GUO, C.; WANG, Q. Effect of maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butylene-styrene (MA-SEBS) on impact fracture behavior of polypropylene / wood fiber composites. **Journal of Forestry Research**, v.18, p. 203–207, 2007.

[58] JAM, N. J.; BEHRAVESH, A. H. Challenge to the Production of Fine Wood–Plastic Injection Molded Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 00, p. 1-10, 2008.

[59] CHAHARMAHALI, M.; TAJVIDI, M.; NAJAFI, S. K. Mechanical Properties of Wood Plastic Composite Panels Made From Waste Fiberboard and Particleboard. **Polymer Composites**, v. 29, p. 606–610, 2008.

[60] HRISTOV, V.; TAKÁCS, E.; VLACHOPOULOS, J. Surface Tearing and Wall Slip Phenomena in Extrusion of Highly Filled HDPE/Wood Flour Composites. **Polymer Engineering and Science**. v. 46, p. 1204–1214, 2006.

[61] SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. Thermoplastic Polyolefins as Formaldehyde Free Binders in Highly Filled Lignocellulosic Panel Boards: Using Glycerine as a Processing Aid in Kenaf Fiber Polypropylene Boards. **Materials Research**, v. 11, p. 487-492, 2008.

[62] TAPPI CM-97. **Solvent extractives of wood and pulp** 1997

[63] ASTM D1106-96. **Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood** 2013.

[64] TAPPI T13M-54. **Lignin in Wood** 1991.

[65] TAPPI T19M-54. **Holocellulose in Wood** 1991.

[66] SEGAL, L. G. J. M. A.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.

[67] ASTM D3379-75. **Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High Modulus Single Filament Materials** 1998.

[68] ASTM D638-10. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics** 2010.

[69] ASTM D790-10. **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. 2010.

[70] ASTM D256-10. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. 2010.

[71] ASTM D570-98. **Standard Test Method for Water Absorption of Plastics**. 2010.

[72] VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. Elsevier, 2009.

[73] TEIXEIRA, R. S. **Efeito das fibras de curauá e de polipropileno no desempenho de compósitos cimentícios produzidos por extrusão**. 2015. 147p. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, (EESC/USP), São Carlos, 2015.

[74] DE ARAUJO, M. A. M.; DE SENA NETO, A. R.; HAGE, E.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Curaua leaf fiber (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) reinforcing poly (lactic acid) biocomposites: Formulation and performance. **Polymer Composites**. v. 36, p. 1520-1530, 2015.

[75] NETO, A. R. S.; ARAUJO, M. A.; SOUZA, F. V.; MATTOSO, L. H.; MARCONCINI, J. M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**. v. 43, p. 529-537. 2013.

[76] SPINACE, M. A.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 47-53, 2009.

[77] KOMURAIHAH, A.; KUMAR, N. S.; PRASAD, B. D. Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties. **Mechanics of composite materials**. v. 50, p. 359-376, 2014.

[78] SUTTON, A.; BLACK, D.; WALKER, P. Natural Fibre Insulation: An Introduction to Low-impact Building Materials. IHS BRE Press, 2011.

[79] KHALID, M.; SALMIATON, A.; CHUAH, T. G.; RATNAM, C. T.; CHOONG, S. T. Effect of MAPP and TMPTA as compatibilizer on the mechanical properties of cellulose and oil palm fiber empty fruit bunch–polypropylene biocomposites. **Composite Interfaces**, v. 15, p. 251-262, 2008.

[80] MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y. S. Novel treated pine needle fiber reinforced polypropylene composites and their characterization. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, p. 2343-2355, 2010.

[81] BLEDZKI, A. K.; FARUK, O. Wood fibre reinforced polypropylene composites: effect of fibre geometry and coupling agent on physico-mechanical properties. **Applied Composite Materials**, v. 10, p. 365-379, 2003.

[82] SANTANA, M. N. B. D. **Estudo do efeito de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com pó de coco seco**. Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2012.

[83] HILLIG, E. **Viabilidade técnica de produção de compósitos de polietileno (HDPE) reforçados com resíduos de madeira e derivados das indústrias moveleiras**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2006.

[84] STREITLIEN, H. **Compression moulding of cellulose composites**. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology Gothenburg, Sweden, Master Thesis, p. 12-46, 2015.

[85] PRUTKIN, V. Highly filled polymer composition with improved properties. **U.S. Patent** n. 6,362,252, 26 mar. 2002.

[86] SOBCZAK, L.; LANG, R. W.; HAIDER, A. Polypropylene composites with natural fibers and wood—General mechanical property profiles. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 550-557, 2012.

[87] ROSS, R. J. **Wood handbook: Wood as an engineering material**. Forest Products Laboratory, United States Department of Agriculture Forest Service, 2010.

[88] OKSMAN, K.; LINDBERG, H. Influence of thermoplastic elastomers on adhesion in polyethylene–wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 1845-1855, 1998.

[89] DENAC, M.; MUSIL, V.; ŠMIT, I. Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 1. Structure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 1094-1101, 2005.

[90] SELKE, S. E.; WICHMAN, I. Wood fiber/polyolefin composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**. v. 35, p. 321-326, 2004.

[91] DENAC, M.; MUSIL, V.; ŠMIT, I. Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) Composites. Part 2. Mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 36, p. 1282-1290, 2005.

[92] CLEMONS, C.; SANADI, A. R. Instrumented impact testing of kenaf fiber reinforced polypropylene composites: effects of temperature and composition. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, p. 1587-1602, 2007.

[93] CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. 117p. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2007.

[94] WU, J.; YU, D.; CHAN, C. M.; KIM, J.; MAI, Y. W. Effect of fiber pretreatment condition on the interfacial strength and mechanical properties of wood fiber/PP composites. **Journal of applied polymer science**, v. 76, p. 1000-1010, 2000.

[95] SHARMA, R.; MAITI, S. N. Effects of crystallinity of PP and flexibility of SEBS-g-MA copolymer on the mechanical properties of PP/SEBS-g-MA

blends. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**. v. 53, p. 229-238, 2014.

[96] BLEDZKI, A. K.; LETMAN, M.; VIKSNE, A.; RENCE, L. A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**. v. 36, p. 789-797. 2005.

[97] OZDEMIR, F.; AYRILMIS, N.; KAYMAKCI, A.; KWON, J. H. Improving dimensional stability of injection molded wood plastic composites using cold and hot water extraction methods. **Maderas, Ciencia y tecnologia**. v. 16, p. 365-372, 2014.

[98] 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. **Composite Structures**, v. 72, p. 429-437, 2006.

[99] PASSATORE C. R. **Compósitos de polipropileno com reforço de fibras vegetais tipo cambará, coco, sisal e piaçava**. Dissertação Universidade Federal do ABC, São Paulo, Brasil, 2014.

[100] REDIGHIERI, K. I.; COSTA, D. A. Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira de reflorestamento tratadas com polietileno modificado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, 2008.

[101] MEDIDAS, E. D. L. I. E. Estimativa de incertezas nas medidas de temperatura em ensaios de calorimetria diferencial de varredura-DSC. 2016.

[102] CASTRO, D. O.; RUVOLLO-FILHO, A.; FROLLINI, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. **Polymer Testing**. v. 31, p. 880-888, 2012.

[103] MATTOS, B. D.; MISSO, A. L.; DE CADEMARTORI, P. H.; DE LIMA, E. A.; MAGALHÃES, W. L.; GATTO, D. A. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles. **Construction and Building Materials**, v. 61, p. 60-68, 2014.

[104] SOMNUK, U.; EDER, G.; PHINYOCHEEP, P.; SUPPAKARN, N.; SUTAPUN, W.; RUKSAKULPIWAT, Y. Quiescent crystallization of natural fibers—polypropylene composites. **Journal of applied polymer science**, v. 106, p. 2997-3006, 2007.

[105] ETAATI, A.; PATHER, S.; FANG, Z.; WANG, H. The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis. **Composites Part B: Engineering**. v. 62, p. 19-28, 2014.

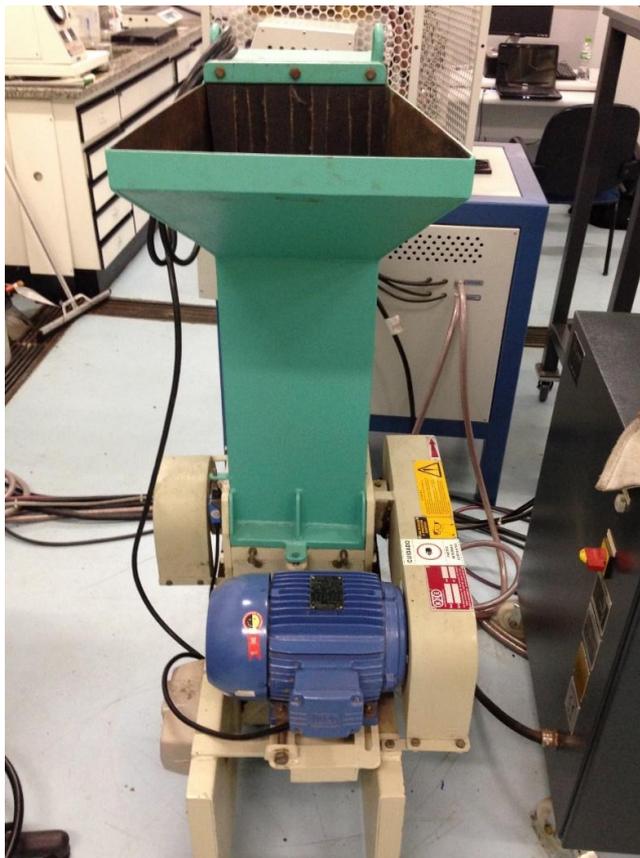
[106] SPADETTI, C.; SILVA FILHO, E. A. D.; SENA, G. L. D.; MELO, C. V. P. D. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros Ciência e Tecnologia**. v. 27, p. 84-90, 2017.

[107] ROSEN, B. W. Mechanics of composite strengthening. Fiber Composite Materials. **American Society of Metals**. 1965.



## APÊNDICE A

As Figuras A1 e A2 mostram uma imagem do moinho utilizado no trabalho, e em destaque a parte interna no equipamento, mostrando a peneira de 1 mesh.



**Figura A.1 – Moinho de facas utilizado.**



**Figura A.2 – Interior do moinho de facas e a peneira de 1 mesh.**



## APÊNDICE B

As Figuras B.1 e B.2 mostram uma imagem de um equipamento do tipo Drais da MH Equipamentos com câmara com capacidade de 600 ml, similar ao utilizado no trabalho, e em destaque o painel do equipamento, indicando as duas velocidades e o amperímetro utilizado no controle da fusão do material.



Figura B.1 – Equipamento Drais MH 600.



Figura B.2 – Painel de comando do equipamento Drais utilizado no trabalho.



## APÊNDICE C

A Figura C.1 mostra uma imagem de painéis compósitos obtidos ao longo do trabalho utilizando diferentes espécies de fibras e formulações. Espécies, tais como, sisal, curauá, dendê.



**Figura C.1 – Painéis compósitos obtidos ao longo do trabalho com 50% de fibra de sisal, 50% de fibra de curauá e 50% de fibra de dendê (de baixo para cima).**



## APÊNDICE D

A Figura D.1 ilustra as fotomicrografias dos compósitos em outras resoluções além das apresentadas na seção 4.3.1.5., com o objetivo de através de outros aumentos, ser possível observar vazios e a efetividade na utilização dos agentes compatibilizantes, discutidos anteriormente.

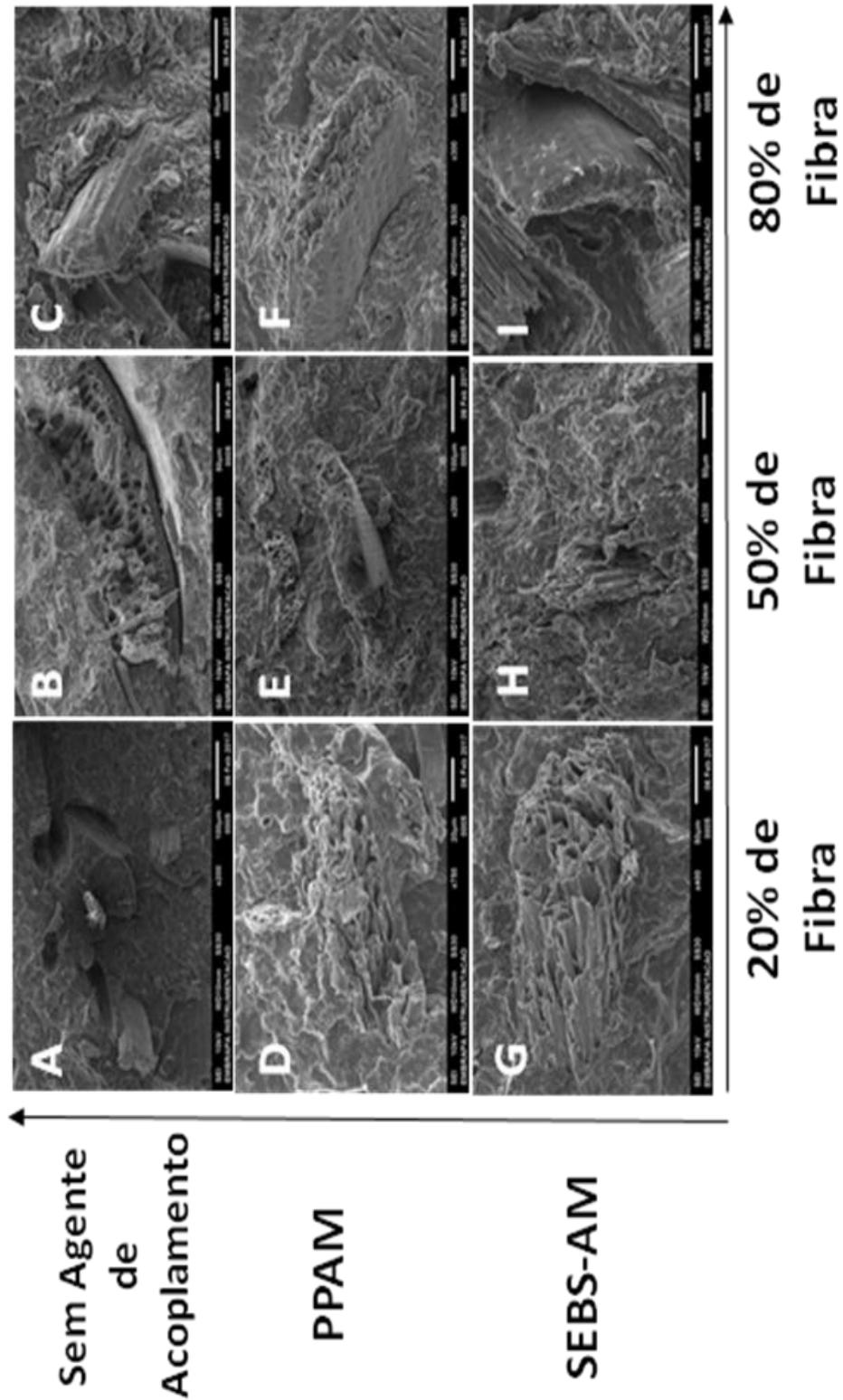


Figura D.1 – Imagens obtidas por MEV para os painéis compósitos (a) 80/20 (b) 50/50 (c) 20/80 (d) 80/20/PPAM (e) 50/50/PPAM (f) 20/80/PPAM (g) 80/20/SEBS-AM (h) 50/50/SEBS-AM (i) 20/80/SEBS-AM.

## APÊNDICE E

A Figura E.1 apresenta as curvas TG e DTG para o PP puro, PPAM puro e SEBS-AM puro, utilizados na obtenção e discussão dos dados da seção 4.3.2.1.

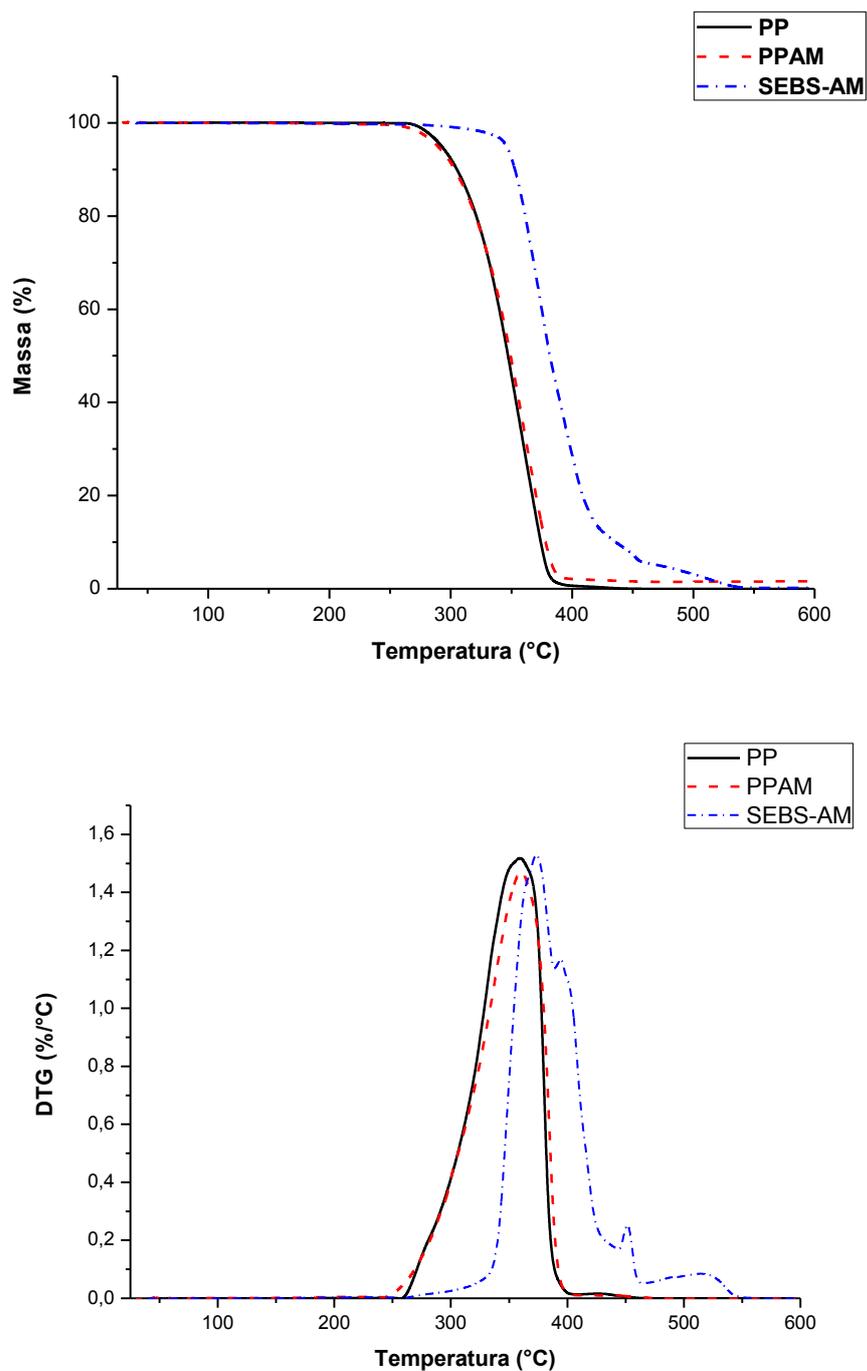


Figura E.1 – Curvas TG/DTG para os polímeros puros.



## APÊNDICE F

A Figura F.1 apresenta as curvas para o polipropileno e as mistura com o PPAM e o SEBS-AM, com objetivo de avaliar as interações entre o PP e os agentes compatibilizantes, auxiliando na discussão dos resultados da seção 4.3.2.2.

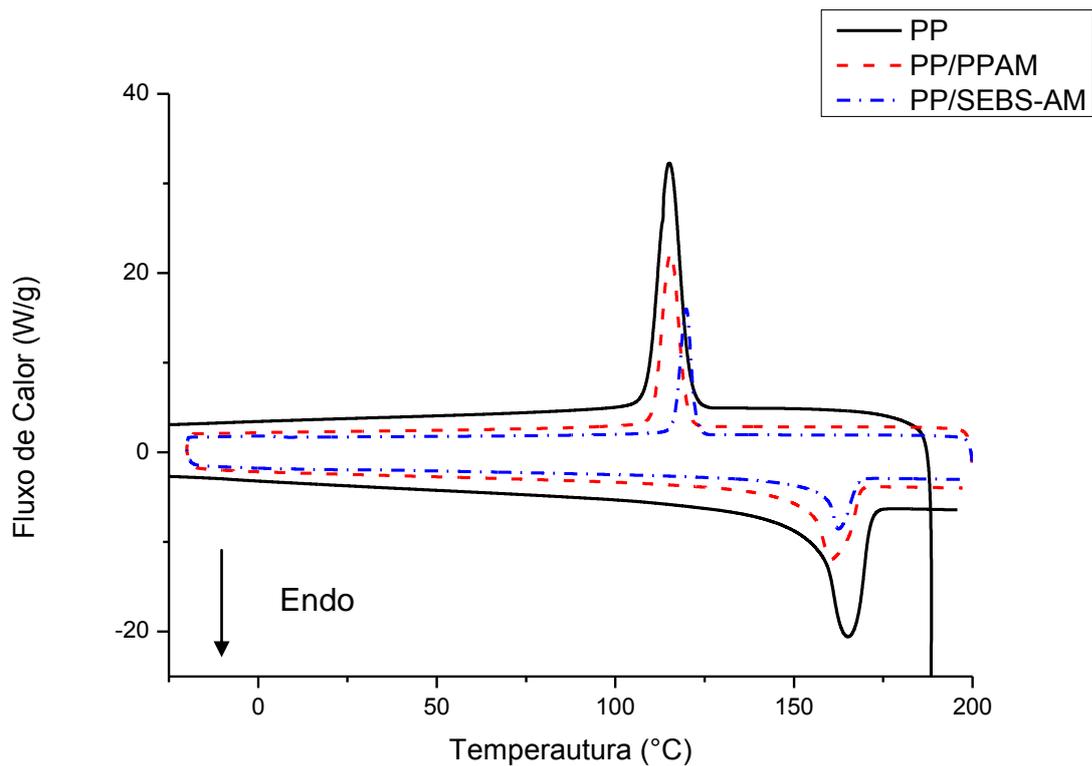


Figura F.1 – Curvas DSC para o PP puro e com o PPAM e o SEBS-AM.



## Apêndice G

A Figura G.1 apresenta as curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  para o PP puro, obtidas por DMTA, utilizadas na discussão dos resultados da seção 4.3.2.3.

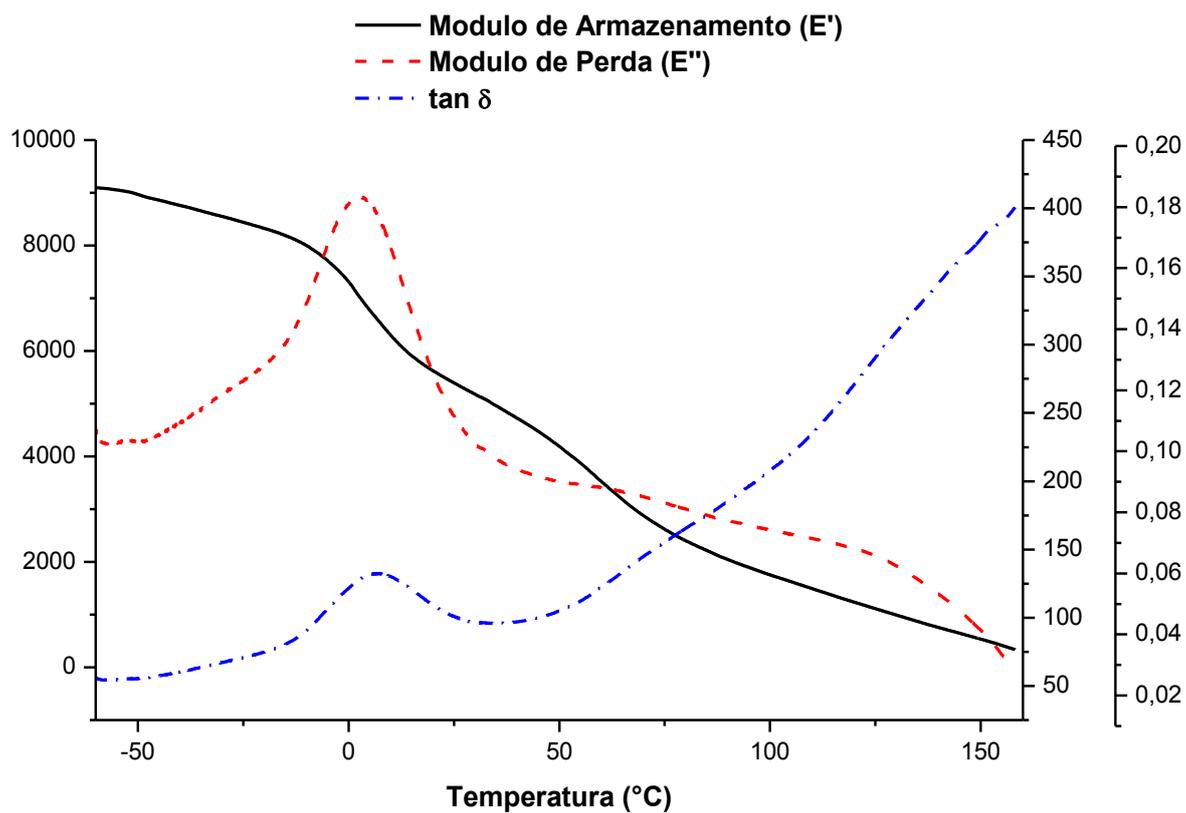


Figura G.1 – Curvas obtidas por DMTA para o PP puro.