

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

ESTUDO DE FIBRAS DE FOLHAS DE ABACAXIS (GÊNERO ANANAS) E
SUA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS COM MATRIZ DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

Alfredo Rodrigues de Sena Neto

São Carlos
2014

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

**ESTUDO DE FIBRAS DE FOLHAS DE ABACAXIS (GÊNERO ANANAS) E
SUA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS COM MATRIZ DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)**

Alfredo Rodrigues de Sena Neto

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

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-Orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CAPES-EMBRAPA

São Carlos

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S474ef

Sena Neto, Alfredo Rodrigues de.

Estudo de fibras de folhas de abacaxis (gênero *Ananas*) e sua utilização em compósitos biodegradáveis com matriz de poli(ácido láctico) (PLA) / Alfredo Rodrigues de Sena Neto. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

146 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Compósitos poliméricos. 2. Fibras vegetais. 3. Abacaxi. 4. Polímeros biodegradáveis. I. Título.

CDD: 620.118 (20^a)

DEDICATÓRIA

Às pessoas que com muito esforço fazem pesquisa e mantêm viva a ciência no Brasil: docentes, pesquisadores, técnicos e principalmente para os estudantes (bolsistas ou não).

Aos meus pais e irmãs.

À Irinéia e Victória.

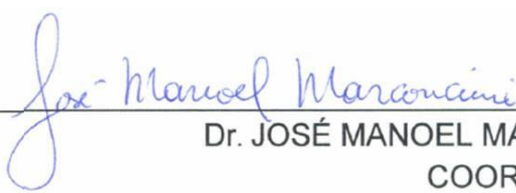
A Deus, por tudo.

VITAE DO CANDIDATO

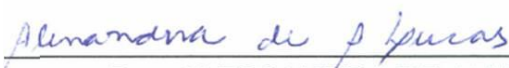
Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2003), Engenheiro Mecânico pela UFBA (1999).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ALFREDO RODRIGUES DE SENA NETO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 19 DE AGOSTO DE 2014.


BANCA EXAMINADORA:



Dr. JOSÉ MANOEL MARCONCINI
COORIENTADOR
EMBRAPA



Dra. ALESSANDRA DE ALMEIDA LUCAS
UFSCar



Dra. SÍLVIA HELENA PRADO BETTINI
UFSCar



Dra. DANIELA BECKER
UDESC



Dr. MARCELO MASSAYOSHI UEKI
UFS

AGRADECIMENTOS

Uma pesquisa bem realizada é a síntese do trabalho e conhecimento de várias pessoas que de uma forma ou de outra ajudaram no desenvolvimento de uma pesquisa: agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial aos pesquisadores Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso e Dr. José Manoel Marconcini, pelas suas orientações, discussões e amizade.

A Fernanda Vidigal, pesquisadora da Embrapa Mandioca e Fruticultura, líder e vislumbradora do macroprograma sobre estudos de fibras de abacaxis visando o desenvolvimento de produtos tecnológicos. Além da amizade e auxílios ao longo desta pesquisa.

Ao amigo Wagner Pachekoski pelos diversos auxílios prestados.

Aos técnicos, estagiários e bolsistas da Embrapa: Adriana Campos, Adriana Tomazi, Alice, Carol, Daniel Portioli, Daniel Correa, Eliangela, Felipe, Fernando, Ferrazini, Francys, Glauco, Godoy, Henrique, Jorge, Juliana, Juliano, Lucimara, Lucinéia, Luiz Matteo, Manoel, Marcelo Simões, Márcio, Marco Antônio, Maria Alice, Nelson, Odilon, Osmar Lameira, Patrícia, Paulo Lasso, Pedro, Raiza, Renê, Silviane, Valentin, Valéria, Vitor, Vitor Carmona, Viviane.

Aos técnicos, bolsistas e professores da UFSCar: Lourival, Fernando (técnico), Fernando (PPGCEM), Guilherme, Geraldo, Osvaldo, Elias Hage Jr., Adilys.

À Alessandra Fonseca (UFLA), pelas medidas de ângulo microfibrilar.

Ao PRONEX por proporcionar a disponibilidade de vários equipamentos utilizados.

A CAPES/Embrapa pela bolsa concedida.

Ao PPGCEM/UFSCar pelo programa de pós-graduação oferecido em Ciência e Engenharia de Materiais.

A Embrapa Instrumentação, Mandioca e Fruticultura, Tropical, Algodão, e Pecuária Sudeste pela disponibilização de pessoal, material, equipamentos e infra-estrutura necessários.

RESUMO

Este trabalho estudou fibras das folhas de diferentes variedades de abacaxis na utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos. Foram caracterizadas fibras de folhas (PALF) de 18 variedades de abacaxis. As fibras tiveram sua morfologia, arranjo estrutural (índice de cristalinidade da celulose (I_c) e ângulo microfibrilar), constituintes químicos (teores de extrativos, lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose), propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo elástico e alongamento na ruptura) e propriedades térmicas caracterizados. Os pequenos valores do ângulo microfibrilar e maiores valores de I_c indicam que PALF são promissores como reforço mecânico. Os valores do módulo elástico, resistência à tração e temperatura *onset* de degradação variam de 15 a 86GPa, 212 a 1309MPa, 240 a 272°C respectivamente, indicando que as dezoito variedades de fibras são aptas para aplicação como reforço mecânico em compósitos poliméricos. Foram observadas correlações diretamente proporcionais entre a celulose, holocelulose e I_c com as propriedades térmicas e mecânicas. Estas correlações fornecem indicadores para seleção direta e/ou programa de melhoramento genético do gênero *Ananas*, com intuito de se desenvolver plantas para utilização de suas fibras como reforço mecânico em compósitos poliméricos. Foi apresentada metodologia para seleção de fibras vegetais a serem utilizadas como reforço mecânico em compósitos. Foi selecionada a variedade denominada “Potyra”, para fornecer fibras, a fim de produzir compósitos biodegradáveis moldados por injeção, com uma matriz de poli(ácido láctico) (PLA). O tratamento em solução com 1% (m/vol.) de NaOH demonstrou-se ser promissor em adequar as fibras para reforçamento de polímeros. Os resultados obtidos nesses compósitos apresentaram em comparação ao PLA puro, aumento no módulo elástico de 1,9 para 3,5GPa, incremento de 5°C no HDT, a resistência ao impacto com entalhe aumentou de 2,57 para 4,26kJ/m², e incremento na resistência a tração de 58,8 para 69,6MPa, confirmando o potencial destas fibras para uso como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

**STUDY OF PINEAPPLES LEAFS FIBERS (ANANAS GENUS) AND THEIR
USE AS REINFORCEMENTS FOR BIODEGRADABLE POLY(LACTIC ACID)
(PLA)-BASED COMPOSITES**

ABSTRACT

In this work natural fibers from new pineapple varieties were studied aiming at their application as mechanical reinforcement for green polymer composites. Eighteen varieties of pineapple leaf fibers (PALFs) were then characterized in terms of their morphology, structural arrangement (cellulose crystallinity index (I_c) and microfibril angle), chemical composition (extractives, lignin, holocellulose, cellulose and hemicellulose contents), mechanical properties (tensile strength, elastic modulus and fracture strain) and thermal stability. The studied PALFs had low microfibril angles and high I_c . Their elastic modulus, tensile strength and degradation temperature onset ranged between 15GPa-86GPa, 212MPa-1309MPa, 240°C–272°C, respectively. All these parameters enabled to nominate the eighteen PALFs as suitable reinforcements for polymers. Close relationships between cellulose, holocellulose and I_c values, and thermal and mechanical properties of PALFs were found out, what provided guidelines for direct selection and/or to support a genetic improvement program of the *Ananas* genus. An example of such a methodology was presented in this work. The fiber from the pineapple variety called "Potyra" was selected to produce biodegradable composites with poly(lactic acid) (PLA) through injection molding. The Potyra fibers were before hand treated with alkaline solution in order to improve their interfacial compatibility with PLA. The treated Potyra fibers-reinforced composite exhibited an increased elastic modulus from 1,9 GPa to 3,5GPa, tensile strength from 58,8 to 69,6MPa, and notched impact strength from 2,57kJ/m² to 4,26kJ/m² in comparison to the pure PLA matrix. The HDT of the PLA was also incremented by 10% due to the fiber incorporation. These findings confirmed the promising potential of Potyra fibers as reinforcements in green composite technologies.

PUBLICAÇÕES

- Sena Neto, A.R.; 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**, 43, 529-537, 2013.
- Araujo, M. A. M.; Sena Neto, A.R.; Hage Jr, 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**. DOI: 10.1002/pc.23059. 2014.
- Sena Neto, A.R.; Araujo, M.A.; Barboza, R.M.P.; Fonseca, A.S.; Tonoli, G.H.D.; Souza, F.V.D; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Comparative study of twelve pineapple leaf fiber varieties for use as mechanical reinforcement in polymer composites. **Industrial Crops and Products**. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.10.042.
- Sena Neto, A.R.; Claro, P.I.C; Souza, F.V.D; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Pineapple leaf fiber Potyra reinforcing poly (lactic acid) composites. (Em redação).
- Sena Neto, A.R.; Barboza, R.M.P.; Souza, F.V.D; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Caracterização lignocelulósica de fibras de folhas de abacaxis silvestres e híbridos. **XIV SLAP/XII CIP**, Porto de Galinhas, Brasil. 2014
- Sena Neto, A.R.; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Compósitos biodegradáveis de poli(ácido láctico) e fibras de curauá: tratamento e compatibilização das fibras. **VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, Juiz de Fora, Brasil. 2014.
- Sena Neto, A.R.; Araujo, M.A.; Souza, F.V.; Mattoso, L.H.; Marconcini, J.M. Estudo de fibras de folhas de abacaxis visando produção de compósitos poliméricos. **VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, Juiz de Fora, Brasil. 2014.
- Barboza, R.M.P.; Sena Neto, A.R.; Souza, F.V.D; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Caracterização lignocelulósica de fibras de folhas de abacaxis silvestres

- e híbridos. **VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, Juiz de Fora, Brasil. 2014.
- Sena Neto, A.R.; Claro, P.I.C; Souza, F.V.D; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Abacaxi Híbrido em uma Matriz de Poli (Ácido Lático). **VI Jornada Científica. Embrapa Instrumentação e Embrapa Pecuária Sudeste**. São Carlos, Brasil. 2014.
- Souza, F.V.D; Marconcini, J.M.; Fortes, C.F.; Sena Neto, A.R.; Assis, S.; Brandão, H.; Junghans, D. Innovative actions in pineapple germplasm. **International Horticultural Congress (IHC 2014) 8th International Pineapple Symposium**. Brisbane Australia. 2014.
- Bufalino, L.; Mendes, L.M.; Tonoli, G.H.D.; Rodrigues, A.; Fonseca, A.S.; Claro, P.I.C.; Marconcini, J.M. New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon Forest. **NANOSTRUC 2014 International Conference on Structural Nano Composites**. Madrid, Spain. 2014.
- Sena Neto, A.R.; Araujo, M.A.; Mattoso, L.H.; Marconcini, J.M. Cinética da degradação térmica de fibras de abacaxis. **VII Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**. São Carlos, Brasil. 2013.
- Araujo, M. A. M.; Sena Neto, A.R.; Mattoso, L.H.C., Marconcini, J.M. Obtenção e Caracterização de Compósito Polimérico Biodegradável de Poli(ácido lático) Reforçado com Fibras de Curauá para Aplicação em Tubetes. **VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, Fortaleza, Brasil. 2012.
- Sena Neto, A.R.; Araujo, M.A.; Souza, F.V.; Mattoso, L.H.; Marconcini, J.M. Caracterização e avaliação de fibras de abacaxi para utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos biodegradáveis. **VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, Fortaleza, Brasil. 2012.
- Araujo, M. A. M.; Sena Neto, A.R.; Mattoso, L.H.C., Marconcini, J.M. Caracterização e avaliação comparativa de fibras de abacaxi para utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos biodegradáveis. **9º Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar**, São Carlos, Brasil. 2011.
- Araujo, M. A. M.; Sena Neto, A.R.; Mattoso, L.H.C., Marconcini, J.M. Caracterização e avaliação comparativa de fibras de abacaxi para utilização

como reforço mecânico em compósitos poliméricos biodegradáveis. III
Jornada Científica Embrapa São Carlos, São Carlos, Brasil. 2011.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES	IX
SUMÁRIO	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
ÍNDICE DE FIGURAS	XXI
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XXVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 Fibras vegetais	3
2.2 Abacaxi	7
2.3 Polímeros Biodegradáveis	7
2.4 Poli(ácido láctico) (PLA)	9
2.5 Compósitos	11
2.6 Micromecânica de compósitos poliméricos reforçados com fibra curta	12
2.6.1 Módulo de elasticidade para compósitos fibrosos	13
2.6.2 Resistência à tração para compósitos fibrosos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 MATERIAS-PRIMAS ESTUDADAS	25
4.1.1 Feixes de fibras das 18 variedades estudadas	25
4.1.2 Feixes de fibras das folhas do abacaxi Potyra	26
4.1.3 Poli(ácido láctico) PLA	28
4.2 MÉTODOS	29
4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das fibras	31
4.2.2 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
4.2.2.1 MEV dos feixes e fibras	32
4.2.2.2 MEV dos moldados por injeção	32

4.2.3	Caracterização química: extrativos, lignina, hemicelulose e celulose	33
4.2.4	Difração de raios X	36
4.2.5	Ângulo Microfibrilar	36
4.2.6	Caracterização por termogravimetria (TG)	37
4.2.6.1	TG das fibras	38
4.2.6.2	TG do PLA e compósitos	38
4.2.7	Ensaio mecânicos de tração	38
4.2.7.1	Ensaio de tração dos feixes dos PALF's	39
4.2.7.2	Ensaio de tração do PLA e compósitos com PALF Potyra	39
4.2.8	Teste prévios com fibra de curauá sob tratamentos alcalinos	40
4.2.9	Testes prévios com fibra de curauá para avaliar interação com PLA	40
4.2.10	Moagem dos feixes de PALF de Potyra	42
4.2.11	Tratamento alcalino das PALF de Potyra	42
4.2.12	Produção dos concentrados de PALF de Potyra	42
4.2.13	Reometria de torque: definição das concentrações de PALF extrudados e moldados por injeção.	43
4.2.14	Extrusão.	44
4.2.15	Moldagem por injeção.	44
4.2.16	Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PLA e compósitos	45
4.2.17	Determinação do comprimento e diâmetros das fibras de abacaxis nos compósitos.	48
4.2.18	Ensaio para definição da temperatura de deflexão térmica (HDT) das formulações	48
4.2.19	Ensaio para definição da resistência ao impacto das formulações	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
5.2	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura dos feixes de fibras das variedades de abacaxis	50
5.3	Caracterização química	53
5.4	Difração de raios X	54
5.5	Ângulo microfibrilar	57

5.6	Caracterização por termogravimetria (TG) das fibras	58
5.7	Propriedades Mecânicas dos feixes fibrosos	62
5.8	Correlações estrutura-propriedade para fibras de folhas de abacaxi	67
5.9	Metodologia para seleção de fibras para utilização como reforço	75
5.10	Tratamentos alcalinos da fibra de curauá com NaOH	80
5.11	Teste prévios com compósitos de fibra de curauá e com PLA	83
5.12	Tratamento alcalino das PALF de Potyra	84
5.13	Alimentação contínua dos feixes de fibras na extrusora	86
5.14	Reometria de torque: definição das concentrações de PALF extrudados e moldados por injeção.	87
5.15	Termogravimetria (TG) do PLA e compósitos	92
5.16	Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PLA e compósitos	94
5.17	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura do PLA e compósitos	98
5.18	Medidas de comprimentos e diâmetros dos feixes de fibras e das fibras de Potyra nos compósitos	106
5.19	Resultados das propriedades mecânicas (módulo elástico, resistência à tração, alongamento, resistência ao impacto) e termomecânica (HDT)	109
5.19.1	Comportamento tensão-deformação no ensaio de tração	109
5.19.2	Resistência à Tração dos Compósitos	110
5.19.3	Módulo elástico sob tração dos compósitos	111
5.19.4	Percentual de alongamento na ruptura dos compósitos e matriz de PLA pura	113
5.19.5	Temperatura de deflexão térmica (HDT)	114
5.19.6	Ensaio de impacto	115
5.20	Comparativo entre propriedades de tração medidas e teóricas (micromecânica de compósitos poliméricos reforçados com fibras curtas).	117
5.20.1	Módulo de elasticidade para compósitos fibrosos	118
5.20.2	Resistência à tração para compósitos fibrosos	120
5.21	Discussão sobre os resultados mecânicos e termomecânicos	123
6	CONCLUSÕES	127

7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Módulo elástico (E), resistência à tração (σ_s) e temperatura de fusão (T_m) de alguns polímeros.....	6
Tabela 2.2. Influência do percentual de isômero dextrógiro nas propriedades mecânicas do poli(D, L-ácido láctico) [24].	11
Tabela 2.3. Efeito da estereoquímica e cristalinidade sobre as propriedades mecânicas [24].	11
Tabela 3.1 Valores de propriedades mecânicas [70].	19
Tabela 3.2 Resumo resultados obtidos por Luo e Netravali [9].	20
Tabela 4.1 Identificação das fibras de variedades de abacaxis.	26
Tabela 4.2. Propriedades PLA [82].	28
Tabela 4.3. Resistência à tração do PLA3251 e de polímeros comuns e de engenharia [42; 82].	29
Tabela 4.4. Diferentes concentrações de NaOH dos tratamentos alcalinos da fibra de curauá.	40
Tabela 4.5. Nomenclaturas dos compósitos produzidos com fibra de curauá.	41
Tabela 5.1. Teores constituintes químicos das fibras.	54
Tabela 5.2 Ângulo microfibrilar das fibras estudadas.....	58
Tabela 5.3 Resultados de termogravimetria dos feixes de PALF.....	61
Tabela 5.4. Resultados dos diâmetros dos feixes de fibras (\varnothing), alongamento na ruptura (ϵ), Módulo elástico (E) e resistência à tração (σ_s).....	63
Tabela 5.5 Propriedades mecânicas de fibras vegetais e sintéticas	67
Tabela 5.6. Valores de OOT, resistência à tração (σ_s), módulo elástico (E) e índices de cristalinidade da celulose (I_c) dos PALF estudados.....	77
Tabela 5.7. Valores de I_c obtido para feixes de fibra de curauá tratamentos realizados com diferentes concentrações de NaOH.	81
Tabela 5.8 Módulo elástico e resistência à tração dos compósitos com fibra de curauá.	83
Tabela 5.9. Comparativo dos teores constituintes químicos de PALF Potyra com e sem tratamento.	84

Tabela 5.10. Variações do torque e temperatura médios de cada formulação, no intervalo de 6,5 a 7,0 minutos.....	91
Tabela 5.11. Nomenclatura dos materiais processados e suas respectivas frações mássicas e volumétricas (teórica).....	92
Tabela 5.12. Resultados de termogravimetria	94
Tabela 5.13. Temperaturas e respectivas entalpias relativas a cada transição térmica, e X_C para cada formulação, <i>no primeiro aquecimento</i>	96
Tabela 5.14. Temperaturas e respectivas entalpias relativas a cada transição térmica, e X_C para cada formulação, <i>no segundo aquecimento</i>	97
Tabela 5.15. Valores de temperatura e entalpia para resfriamento (cristalização à quente).	97
Tabela 5.16. Medidas de comprimentos e diâmetros dos feixes e fibras presentes nos compósitos.	107
Tabela 5.17. Valores das resistências à tração para as formulações processadas.	111
Tabela 5.18. Valores dos módulos elásticos para as formulações processadas.	112
Tabela 5.19 Percentual de alongamento na ruptura para as formulações ensaiadas sobre tração	113
Tabela 5.20. Valores da temperatura de deflexão térmica (HDT) para formulações estudadas.	114
Tabela 5.21. Resultados da resistência ao impacto para as formulações estudadas.	117
Tabela 5.22. Módulos elásticos obtidos teoricamente para diferentes orientações, utilizando diâmetro e comprimento médios das fibras celulares e módulo elástico medido experimentalmente.....	119
Tabela 5.23. Módulos elásticos obtidos teoricamente para diferentes orientações, utilizando diâmetros e comprimentos médios dos feixes de fibras e módulo elástico medido experimentalmente.....	119
Tabela 5.24. Valores da fração volumétrica (ϕ_f), comprimento crítico (l_c) calculado por Rosen, comprimento médio das <i>fibras</i> de Potyra, (l_f), resistência à	

tração do compósito (σ_{clc}) calculado com o l_c obtido por Rosen e a resistência à tração medida do compósito (σ_{cm}).	121
Tabela 5.25. Valores da fração volumétrica (ϕ_f), comprimento crítico (l_c) calculado por Rosen, comprimentos médios dos <i>feixes de fibras</i> de Potyra, (l_f), resistência à tração do compósito (σ_{clc}) calculado com o l_c obtido por Rosen e a resistência à tração medida do compósito (σ_{cm}).	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura de uma fibra vegetal (adaptado de Silva et al. [29]).	3
Figura 2.2 Classificação de polímeros biodegradáveis quanto à obtenção (adaptada de Averous e Boquillon [2]).	8
Figura 2.3 Rotas para produção de PLA (adaptada de Averous e Boquillon [2]).	10
Figura 2.4. Gráfico para cálculo de σ'_m (adaptado de Agarwal et al. [41]).	15
Figura 3.1. (a) unidade estrutural da celulose. (b) estrutura do PLA.	22
Figura 4.1. (a) Plantação de abacaxizeiros Potyra. (b) folhas cortadas de Potyra. (c) máquina desfibradora de sisal utilizada. (d) feixes de fibras secando ao ambiente. (e) feixes de PALF de Potyra secos.	27
Figura 4.2. Atividades realizadas no estudo dos feixes de fibras de abacaxis.	30
Figura 4.3. Fluxograma da preparação dos materiais antes do processamento dos compósitos.	30
Figura 4.4. Fluxograma das atividades no processamento e estudo do PLA puro e compósitos reforçados com PALF Potyra.	31
Figura 4.5. Planos observados no microscópio eletrônico de varredura: Paralelo e transversal ao fluxo de escoamento do fundido.	33
Figura 4.6. Fotomicrografia de microscópio ótico com luz polarizada apresentando procedimento de determinação do ângulo microfibrilar pela diferença entre o ângulo da mesa do microscópio para máxima exposição (à esquerda) e o ângulo da posição de extinção da luz (à direita).	37
Figura 4.7 Corpos de prova para ensaio de tração dos feixes de PALF.	39
Figura 4.8 Perfil de rosca de extrusão utilizado para todas as formulações.	44
Figura 4.9. Exemplo de curvas obtidas por DSC para PLA100%.	47
Figura 5.1 Exemplos de espectros FTIR para variedades estudadas.	49
Figura 5.2 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras unidas da variedade B (extração manual). (b) Fotomicrografia de feixe com fibras unidas da variedade 9 (extração máquina decorticadora). Estruturas residuais da folha sobre o feixe de fibra (mucilagem) foram destacadas.	51

Figura 5.3 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade F. (b) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade 10.	51
Figura 5.4 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade H exibindo variações de forma e medidas da secção transversal da fibra. (b) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade C.	52
Figura 5.5 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade F. (b) Fotomicrografia de fibra da variedade 6.	52
Figura 5.6. (a) Fotomicrografia de feixe com fibras da variedade 1 exibindo flexão. (b) Fotomicrografia de feixe da variedade 12 exibindo torção.	53
Figura 5.7 (a) Fotomicrografia de feixe da variedade 1 exibindo lúmen. (b) Fotomicrografia de feixe exibindo lúmen da variedade 5.	53
Figura 5.8 Difrátogramas de raios X dos 18 PALF estudados.	56
Figura 5.9 Índice de cristalinidade de celulose para as variedades estudadas. Linha vertical tracejada separa lote com feixes separado manualmente à esquerda. Lote com feixes separados por desfibradora à direita.	56
Figura 5.10. Análise da decomposição vetorial de forças na fibra em relação ao ângulo microfibrilar. À esquerda disposição em hélice da microfibrila na camada S2 da fibra. À direita: relação entre o ângulo microfibrilar e determinada propriedade no sentido do eixo da fibra.	57
Figura 5.11. (a): Curvas TG do lote com feixes por extração manual. (b): curvas DTG do lote com feixes por extração manual. (c): Curvas TG do lote com feixes por extração por máquina. (d): curvas DTG do lote com feixes por máquina. (e): exemplo de curva TG exibindo os pontos IDT e OOT.	60
Figura 5.12. Exemplo de curva tensão-alongamento de PALF (variedade 6). .	62
Figura 5.13. (a) valores dos diâmetros. (b) alongamento na ruptura dos feixes dos PALF estudados. Linha vertical tracejada separa método de extração dos feixes: manualmente à esquerda, e por desfibradora à direita.	64
Figura 5.14. (a) valores dos módulos elásticos. (b) resistência à tração dos feixes dos PALF estudados. Linha vertical tracejada separa método de extração dos feixes: manualmente à esquerda, e por desfibradora à direita. ..	65
Figura 5.15. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): σ_s em função do teor de lignina, (b): σ_s em função do teor de celulose.	68

Figura 5.16. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): E em função do teor de celulose, (b): OOT em função do teor de celulose.	70
Figura 5.17. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): IDT em função do teor de celulose, (b): E em função do teor de holocelulose.....	71
Figura 5.18. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): σ_s em função do teor de holocelulose, (b): IDT em função do teor de holocelulose...	72
Figura 5.19. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): OOT em função do teor de holocelulose, (b): E em função do diâmetro dos feixes de fibra.	73
Figura 5.20. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): σ_s em função do diâmetro dos feixes de fibra, (b): E em função do l_c	74
Figura 5.21. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): σ_s em função do l_c , (b): OOT em função do l_c	75
Figura 5.22. Metodologia para seleção das fibras para reforço mecânico, com indicação da resistência à tração (σ_s) e temperatura <i>onset</i> de oxidação (OOT) de cada cultivar estudado.	78
Figura 5.23. Metodologia para seleção das fibras para reforço mecânico, com indicação do módulo elástico (E) e índice de cristalinidade da celulose (l_c) de cada cultivar estudado.	78
Figura 5.24. Imagem da variedade Potyra.	79
Figura 5.25. Índice de cristalinidade de celulose em função da concentração da solução de NaOH.....	81
Figura 5.26. Resultados de tratamentos da fibra de curauá variando a concentração de NaOH. (a) Fotomicrografia PALF sem tratamento. (b) Fotomicrografia PALF tratado com solução de 1% NaOH. (c) Fotomicrografia PALF tratado com solução de 2% NaOH. (d) Fotomicrografia PALF tratado com solução de 5% NaOH. (e) Fotomicrografia PALF tratado com solução de 10% NaOH. (f) Espectros por FTIR.....	82
Figura 5.27. Resultados de tratamento com 1% de NaOH do PALF de Potyra: (a), (c) e (e) (à esquerda): Fotomicrografias PALF sem tratamento. (b), (d) e (f) (à direita): Fotomicrografias PALF tratado solução 1% NaOH. (g) Espectros de FTIR para PALF somente moído e com tratamento.....	85

Figura 5.28. Feixes de fibra da folha do abacaxizeiro Potyra. “a”: somente retirados por máquina desfibradora. “b”: após moagem.....	86
Figura 5.29. Grânulos concentrados de feixes de fibras das folhas de Potyra em PLA (50% concentração mássica).....	87
Figura 5.30. Seção transversal do interior da câmara de mistura de reômetro de torque com os respectivos rotores de mistura (adaptado de Schramm [117]).	88
Figura 5.31. Diagramas torque-tempo obtidos em reômetro de torque: (a) PLA puro e compósitos contendo de 10 a 40% em massa de PALF Potyra. (b) compósitos contendo de 50 a 90% em massa de PALF Potyra em PLA.	90
Figura 5.32. Variações do torque e temperatura médios de cada formulação, no intervalo de 6,5 a 7,0 minutos.....	91
Figura 5.33. Curvas TG (a) e DTG (b) dos compósitos.	93
Figura 5.34. (a) Primeiro aquecimento, (b) segundo aquecimento e (c) resfriamento.....	98
Figura 5.35. Fotomicrografia da superfície criofraturada de corpo de prova injetado de PLA puro.	99
Figura 5.36. Fotomicrografia de compósitos: (a) 5% em massa de PALF. (b), 10% em massa de PALF. (c), 15% em massa de PALF.	100
Figura 5.37. Fotomicrografia de compósitos: (a) 20% em massa de PALF. (b) 30% em massa de PALF. (c) 40% em massa de PALF.	101
Figura 5.38. Fotomicrografias dos compósitos destacando pontos de adesão entre PLA e PALF de Potyra tratada com NaOH.....	103
Figura 5.39. Representação esquemática do perfil de orientação de reforços ao longo da espessura do moldado por injeção de compósitos sem LS ou em regiões distantes da LS [121].	104
Figura 5.40. Fotomicrografias dos compósitos: (a) retirada da região “Centro” (ou “Core”) de Potyra20%. (b) retirada da região “Intermediária” de Potyra40%. (c) retirada da região “Pele” (ou “Skin”) de Potyra40%. Setas indicam sentido principal de escoamento do fundido durante preenchimento da cavidade do molde.....	105

Figura 5.41. Valores médios para cada formulação: (a) diâmetros das fibras. (b) comprimentos das fibras. (c) diâmetros dos feixes. (d) comprimentos dos feixes.....	108
Figura 5.42. Gráficos das curvas tensão-alongamento do ensaio de tração para todas as formulações.	109
Figura 5.43. Resistência à tração, em função da concentração em volume do reforço, dos compósitos de PLA puro e compósitos reforçados com PALF de Potyra.....	111
Figura 5.44. Módulo elástico sob tração, em função da concentração em volume do reforço, do PLA puro e compósitos reforçados com PALF de Potyra.	112
Figura 5.45. Alongamento na ruptura em função da concentração de PALF de Potyra.....	113
Figura 5.46. Valores da temperatura de distorção térmica para formulações estudadas.....	115
Figura 5.47. Resistência ao impacto em função da fração de PALF Potyra adicionada ao PLA.	117

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_m – ângulo microfibrilar

BAG - Banco de germoplasma.

d – diâmetro

d_f - diâmetro médio de fibra

E – Módulo elástico

E_c – Módulo elástico de um compósito

E_{cl} – Módulo elástico de um compósito com todas as fibras curtas orientadas longitudinalmente à aplicação da carga

E_{ct} – Módulo elástico de um compósito com todas as fibras curtas orientadas transversalmente à aplicação da carga

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

G_m - módulo de cisalhamento da matriz;

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico

I_c – Índice de cristalinidade da celulose

IDT - temperatura de início de perda de massa por decomposição termooxidativa

k - fator de correção para o alinhamento das fibras curtas

l - comprimento

l_c - comprimento crítico de fibra

l_f - comprimento médio de fibra

l/d - razão de aspecto

l_f/d_f - razão de aspecto de fibra

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

N_2 – Gás nitrogênio

NaOH – Hidróxido de sódio

O_2 – Gás oxigênio

OOT – Temperatura *onset* de degradação

PALF – Fibra de folhas de abacaxi (*Pineapple leaf fiber*)

PLA – Poli(ácido láctico)

Potyra – Variedade híbrida de abacaxi desenvolvido pela Embrapa.

S2 – segunda camada da parede secundária de fibra vegetal. Onde as fibrilas formam espirais em ângulos fixos, gerando o Am

TG – Termogravimetria

TGA – Análise termogravimétrica

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

X_C – Grau de cristalinidade da matriz polimérica

η - relação entre os módulos elástico do reforço (E_f) e da matriz (E_m) em um compósito, para cálculo do E_c

ξ – termo que considera a geometria da partícula e reproduz o tipo de módulo do compósito (orientação)

σ_c – Resistência à tração de um compósito

σ'_m - tensão em tração da matriz para a alongação na ruptura da fibra

σ_S – Resistência à tração

θ_f – Fração volumétrica de reforço (fibra) presente em um compósito

φ – razão de tensões de Rosen

1 INTRODUÇÃO

Temas relacionados com a preservação e recuperação do meio ambiente, e novos materiais com uma perspectiva sustentável são tratados com a devida importância e continuam em ascensão. Por este motivo, matérias primas, tais como fibras vegetais (fonte renovável) e polímeros biodegradáveis, podem ser consideradas alternativas interessantes, seguras e ambientalmente corretas para o desenvolvimento de novos materiais com apelo ecológico [1; 2].

As fibras vegetais, normalmente apresentam custos e densidades inferiores à fibra de vidro [3]. As fibras lignocelulósicas possuem um apelo ambiental, pois além de serem advindas de fontes renováveis, as fibras sintéticas (fibra de vidro, fibra de carbono, aramida, boro, etc.) utilizadas como reforços em compósitos, apresentam maiores consumos de energia elétrica na sua fabricação [4; 5]. Acrescentando e em acordo com estudos realizados, algumas fibras vegetais, como as de abacaxi, apresentam propriedades similares ou superiores em relação à fibra de vidro como o módulo elástico [3; 6].

Conforme a literatura algumas fibras vegetais tiveram as propriedades mecânicas correlacionadas com alguns parâmetros estruturais. Pode ser citado a seção transversal do feixe da fibra, o teor de celulose, o grau de cristalinidade de celulose e o ângulo microfibrilar da fibrila na parede secundária S2 [1; 7; 8].

As fibras de abacaxi comercial (*Ananas comosus var. comosus*) possuem muitos estudos quanto à sua utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos [6; 7; 9-15], e o curauá, (*Ananas comosus var. erectifolius*) possui a sua utilização como reforço mecânico já consolidada [15]. Mas a maioria dos estudos utiliza variedades comerciais, não explorando o germoplasma disponível, encerrando uma grande variabilidade genética, ainda desconhecida nesse sentido [16]. Na unidade Embrapa Mandioca e Fruticultura, em Cruz das Almas – BA é mantido um banco de germoplasma (BAG) com cerca de 670 variedades do gênero *Ananas* e outras Bromeliáceas disponíveis para estudos [17; 18].

Os polímeros biodegradáveis apresentam vantagens em relação aos polímeros não-biodegradáveis no que se refere à reutilização de aterros onde são destinados polímeros e a redução poluição de sólidos [19]. Dentre os polímeros biodegradáveis pode ser destacado o poli(ácido láctico) – PLA. Este é produzido em larga escala e comercializado a nível mundial, a partir de fontes renováveis, como o milho [20-24]. O PLA apresenta altas propriedades mecânicas em relação a outras matrizes biodegradáveis e até mesmo em relação a alguns polímeros sintéticos, o que justificaria a seleção do PLA para matriz polimérica, na produção de compósitos poliméricos biodegradáveis com alto desempenho mecânico (resistência à tração e módulo elástico). Mas nem sempre ao se adicionar fibras vegetais em uma matriz de PLA, os valores de resistência (à tração e/ou flexão) dos compósitos são superiores à matriz pura [25-27].

Este doutorado contribuiu com o estudo de fibras de folhas de 18 variedades de abacaxis, ainda não estudadas, com intuito de caracterizar e identificar fibras para utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos. Buscaram-se correlações entre parâmetros estruturais (como o índice de cristalinidade de celulose e o ângulo microfibrilar), e as propriedades desejadas para o reforçamento de compósitos. Em uma segunda etapa foi selecionada uma variedade para fornecimento de fibras para a produção de compósitos com PLA, quando se definiu alguns métodos no intuito de se obter compósitos com módulo elástico, resistência à tração, resistência ao impacto e HDT superiores ao polímero.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Fibras vegetais

Os vegetais possuem tecidos com função de suporte estrutural mecânico, sendo os dois principais o colênquima e o esclerênquima. O colênquima é um tecido vivo para sustentação de órgãos em crescimento ou de órgãos maduros de plantas herbáceas, ao passo que esclerênquima é um tecido morto, já que as paredes das células são espessas e com camadas de lignina, impermeabilizando e impedindo as trocas metabólicas entre as células (vide Figura 2.1) [28].

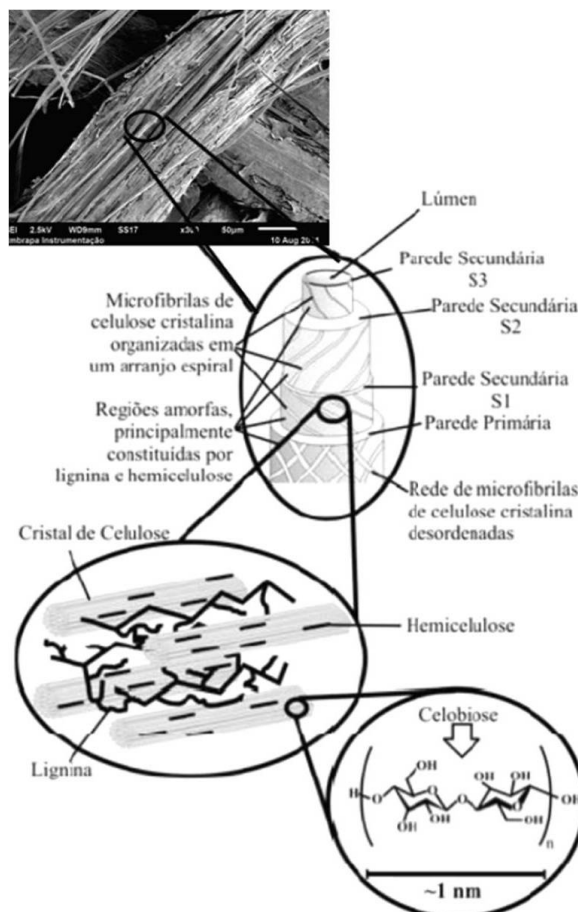


Figura 2.1 Estrutura de uma fibra vegetal (adaptado de Silva et al. [29]).

As células constituintes do esclerênquima são os principais responsáveis para absorver esforços internos e externos ao qual passam as estruturas vegetais. Essas células suportam esforços de tração, compressão, flexão e torção. O esclerênquima apresenta dois tipos de células, diferenciadas quanto ao seu formato: escleritos - relativamente mais curto e com formatos irregulares; e as fibras, com formato alongado e grande razão de aspecto que é a relação entre o seu comprimento (l) e a sua seção transversal (d) [28].

As fibras vegetais são constituídas quimicamente principalmente por lignina, celulose e hemicelulose, e minoritariamente, ácidos graxos, açúcares livres, amido, pectina, inorgânicos, entre outros [3; 30]. Elas podem ser consideradas como compósitos de ocorrência natural, com fibrilas de celulose incorporadas em uma matriz de lignina (Figura 2.1) [31].

As fibras formam geralmente feixes, cujos elementos constituintes possuem as paredes espessas, por deposição de sucessivas camadas, com redução do lúmen celular [28]. A unidade microscópica da fibra é conhecida como célula da fibra ou "*ultimate fiber*", que são unidas, predominantemente por lignina e hemicelulose, formando o feixe visível – este feixe é chamado popularmente por fibra. As células das fibras são estruturadas em diferentes camadas sobrepostas, constituídas por grupos de cadeias (em escala nanométrica) de celulose: as fibrilas. As fibrilas estão alinhadas helicoidalmente ao longo do eixo da célula da fibra, interconectadas por regiões amorfas de lignina e hemicelulose (Figura 2.1).

As propriedades das fibras vegetais podem ser correlacionadas com alguns parâmetros estruturais. Um dos primeiros aspectos relaciona propriedades mecânicas com a seção transversal: quanto menor a seção maior será o módulo elástico e a resistência à tração, devido menor ocorrência de defeitos concentradores de tensão [1; 7; 8]. Conforme alguns autores, outro parâmetro que influencia as propriedades mecânicas é o teor de celulose [1; 7; 32]. A celulose presente nas fibras vegetais tem outra influência: a celulose forma longas cadeias que se organizam tridimensionalmente nas microfibrilas, dando à fibra um grau de cristalinidade. Esse arranjo pode ser considerado uma fase ordenada, alternada com fases amorfas na estrutura celular (fibra).

Em alguns trabalhos [5; 7; 33], é citado que o grau de cristalinidade de celulose é proporcional às propriedades mecânicas das fibras.

Na parede secundária (S2) da fibra (Figura 2.1), o ângulo da hélice formado entre a fibrila e o eixo da célula da fibra se mantém em toda a parede S2, sendo conhecido como ângulo microfibrilar (A_m) [1; 7; 32]. Com a redução do A_m aumentam as resistências à tração e flexão, além de proporcionar uma maior rigidez na direção da fibra [1; 7; 8; 31; 34].

Outros fatores influenciam as propriedades das fibras além do ângulo microfibrilar, quantidade de celulose e índice de cristalinidade da celulose, como: espessura das paredes da célula e estrutura molecular [7], sendo que a orientação e grau de polimerização da celulose também influenciam nas propriedades [35].

Fibras lignocelulósicas apresentam algumas vantagens sobre as fibras sintéticas utilizadas como reforço mecânico em compósitos: menor custo, obtidas de fontes renováveis, menores densidades e abrasividade, possibilidade de utilizar grandes frações volumétricas de fibra em relação à matriz polimérica (resultando em alta rigidez e superiores módulos elásticos e resistências à tração e flexão específicas), resistência à flexão elevada, grande variedade de fibras disponíveis em todo o mundo e geração de renda rural [35-37]. As principais limitações citadas para fibras vegetais na sua utilização como reforço mecânico são alta absorção de umidade (redução de propriedades mecânicas), interação insatisfatória com resinas de caráter hidrofóbico, temperatura de degradação inferior a temperatura de processamento do compósito, sazonalidade e a tendência a formar aglomerados na alimentação do processamento [35-39]. Há alguns exemplos na literatura de fibras vegetais utilizadas como reforço mecânico: juta, linho, cânhamo, rami, kenaf, coco, sisal, algodão e PALF [3; 11; 35; 40].

Sob aspectos da ciência e engenharia de materiais, para servir de reforço mecânico em compósitos polimérico, as fibras devem apresentar valores de resistência à tração e módulo elástico superiores aos dos polímeros a serem utilizados como matriz [41-43]. A temperatura à qual as fibras vegetais suportam sem a ocorrência de degradação térmica, não comprometendo as

propriedades mecânicas necessárias na utilização como reforço em compósitos, é outra característica fundamental, sendo citada como um dos principais fatores limitantes na utilização de fibras lignocelulósicas como reforço em materiais compósitos [35-37; 39]. A Tabela 2.1 fornece módulo elástico, resistência à tração e temperatura de fusão de alguns polímeros. A fibra vegetal a ser selecionada como reforço mecânico deverá apresentar propriedades mecânicas suficientemente superiores à da matriz polimérica, para ser utilizada como reforço mecânico, como temperaturas de degradação superiores às temperaturas de fusão da matriz polimérica, ou ao do processamento do compósito.

Tabela 2.1. Módulo elástico (E), resistência à tração (σ_s) e temperatura de fusão (T_m) de alguns polímeros.

Polímero	E (GPa)	σ_s (MPa)	T_m (°C)	Referências
Polietileno baixa densidade	0,2–0,3	8,3–31,4	120	[44]
Polietileno alta densidade	1,1	22,1–31,0	137	[44]
Polipropileno	1,0-1,6	25-34	175	[44]
Fenol-formaldeído	2,8–4,8	34–58	NA	[44]
Poliamida 6.6 (Nylon 6.6)	3	80	264	[44]
Poli(tereftalato de etileno) PET	2,8–4,1	52,9-71,5	256	[44]
Poli(ácido láctico) PLA	1,2-3,0	28-50	175	[45]
Poli(hidroxibutirato)	2,5	36	171	[45]
Poli(caprolactona)	0,4	16	57	[45]

2.2 Abacaxi

O abacaxi pertence à ordem Bromeliales, família Bromeliaceae, subfamília Bromelioideae, gênero *Ananas* e é uma espécie nativa do Brasil, sendo o representante de maior importância econômica da família bromeliácea [16]. A produção mundial de frutos de abacaxi foi superior a 23 milhões de toneladas em 2012, sendo os principais produtores: Tailândia, Costa Rica, Brasil, Filipinas e Indonésia (em ordem decrescente de produção, e estes cinco países representam mais de 50% da produção mundial). A produção brasileira de abacaxi foi de 2,48 milhões de toneladas em 2012 [46].

A produção do abacaxi é voltada principalmente para alimentação, como fruta fresca ou para a indústria de processamento de alimentos. Outros usos podem ser explorados para o abacaxizeiro, considerando principalmente a grande variabilidade genética [16]: como a identificação e caracterização de enzimas de ação proteolítica com atividades biológicas antioxidantes, com grande valor para a indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia [47], o potencial ornamental, encontrado principalmente nas variedades silvestres e híbridas [18; 48; 49], e a produção de fibras das folhas, para fabricação de cordas ou tecidos, ou como reforço para compósitos poliméricos, devido as suas altas propriedades mecânicas [6; 10; 12; 15]. Mas a maioria dos estudos utiliza variedades comerciais, não explorando o germoplasma disponível, encerrando uma grande variabilidade genética, ainda desconhecida nesse sentido [16]. O curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius* = *Ananas lucidus*) é uma exceção, o qual é um abacaxi silvestre, muito usado pelos índios e que atualmente tem sido usado como uma fibra vegetal em moldados para reforçar compósitos poliméricos na indústria automotiva [15].

2.3 Polímeros Biodegradáveis

Para padronização da nomenclatura de “polímeros biodegradáveis” foi utilizada a definição conforme norma ASTM D6400-12 [50]: são definidos como

polímeros cuja degradação ocorre devido à ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas, para gerar fragmentos de baixa massa molar, como fonte de carbono ou nitrogênio a esses microorganismos, satisfazendo uma taxa de biodegradação, que após 180 dias, sob condições estabelecidas, tenham 90% ou mais do carbono presente na massa inicial do polímero, convertido em dióxido de carbono, e o restante em húmus e água. Os polímeros biodegradáveis podem reduzir o problema quanto à indisponibilidade de aterros para resíduos sólidos, como reduzir a poluição gerada pelo descarte inadequado de polímeros [19].

Polímeros denominados naturais são formados durante o ciclo de crescimento ou das atividades de organismos vivos. Sua síntese envolve reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, formados dentro das células por processos metabólicos complexos [51]. Como exemplos podem ser citados os polímeros extraídos diretamente da biomassa como polissacarídeos (celulose e amido), proteínas e lipídeos. Existem também os polímeros obtidos por fermentação microbiológica, como os polihidroxialcanoatos (PHAs) que são poliésteres naturais, sendo alguns comercializados como o poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) ou PHB-V (Figura 2.2).

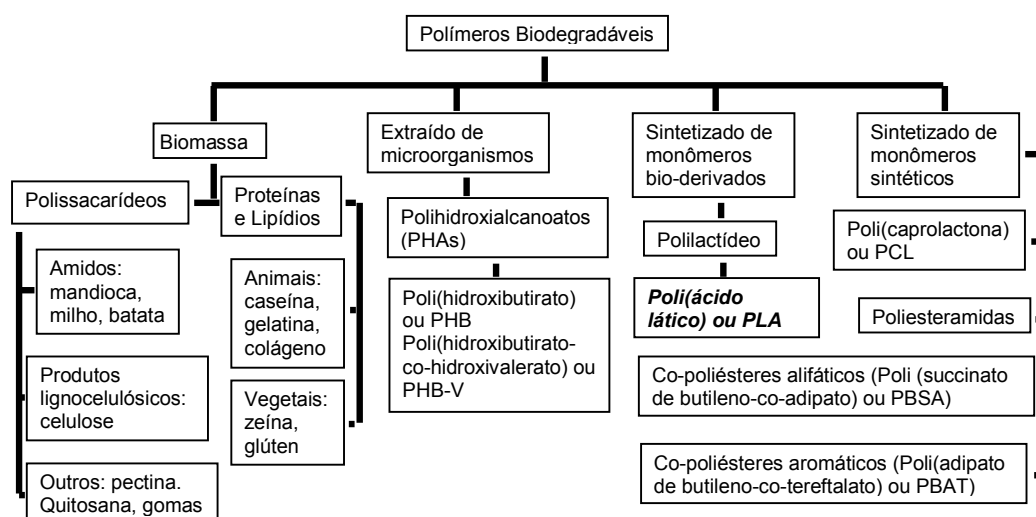


Figura 2.2 Classificação de polímeros biodegradáveis quanto à obtenção (adaptada de Averous e Boquillon [2]).

Alguns polímeros biodegradáveis são sintetizados. Dentre estes, existem polímeros sintetizados a partir de monômeros obtidos da biomassa (fonte renovável) como o poli(ácido láctico) – PLA, e polímeros sintetizados de monômeros com origem petroquímica, ou seja: oriundo de fonte não renovável, como a poli(caprolactona) – PCL ou o poli(adipato de butileno-co-tereftalato) – PBAT [2; 52].

Vários trabalhos têm sido realizados a fim de substituir polímeros não biodegradáveis por polímeros biodegradáveis, para aplicações que vão desde sacos de lixo, sacolas, embalagens para produtos de higiene, coberturas para o uso na agricultura, tubetes na produção de mudas, até cápsulas para medicamentos. Muitos desses estudos estão focados na avaliação das propriedades mecânicas, propriedades de barreiras a vapores e processabilidade de filmes [53-56].

2.4 Poli(ácido láctico) (PLA)

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável produzido em larga escala e comercializado em nível mundial, a partir de fontes renováveis, como o milho [21-24]. Apresenta muitas qualidades para as mais diversas aplicações: de utensílios domésticos, embalagens, peças para aplicações técnicas e biomédicas, além da possibilidade de ser fiado para utilização em suturas ou até para substituição de tecidos animais [21-23].

O ácido láctico é a unidade básica (monômero) que constitui o PLA. O ácido láctico é produzido por diversas sínteses partindo de variadas fontes como etanol, acetaldeído, acetileno ou etileno. Mas a maior fração produzida do ácido láctico é obtida a partir da fermentação de carboidratos [21; 57].

O ácido láctico é uma substância orgânica bifuncional: ácido carboxílico e álcool. Apresenta duas configurações isoméricas ativas: levógira (L ou -) e dextrógira (D ou +) [2; 21]. O PLA formado a partir da configuração L, é denominado como PLLA ou poli(L-lactídeo), e para D é citado como PDLA ou

poli(D-lactídeo), sendo todos PLA. Existe mais de uma rota para produção do PLA, a partir do ácido láctico (Figura 2.3).

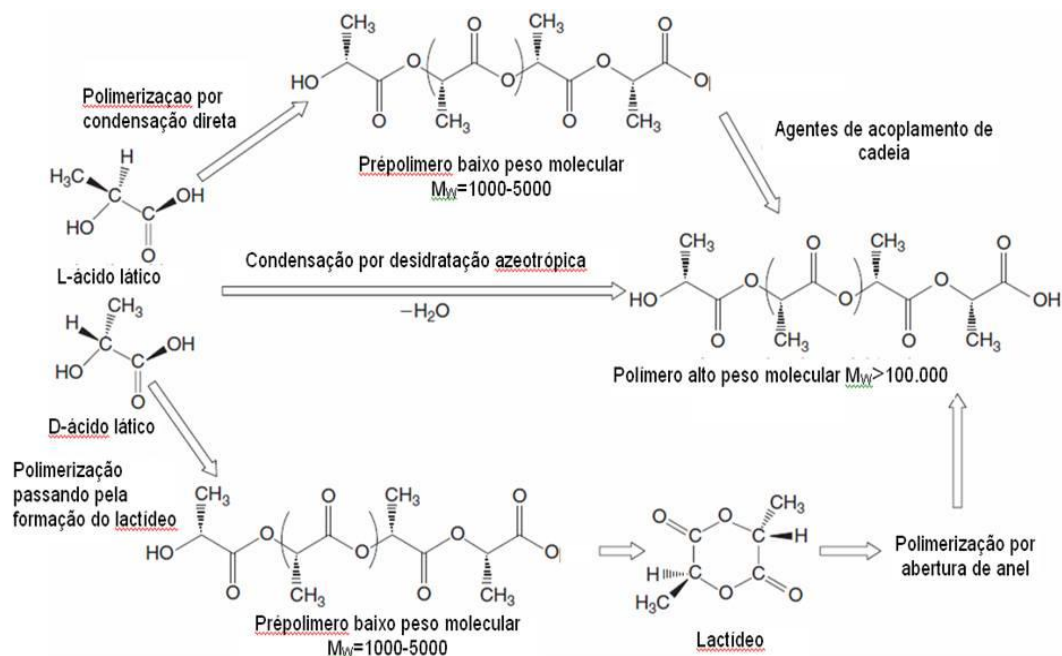


Figura 2.3 Rotas para produção de PLA (adaptada de Averous e Boquillon [2]).

Consegue-se obter uma grande variedade de polímeros e copolímeros de PLA devido a existência de mais de uma rota para produção do PLA, além dos dois arranjos óticos para o ácido láctico (L e D) e três arranjos para o lactídeo, o dímero cíclico para o ácido láctico (L-lactídeo, D-lactídeo e meso-lactídeo).

Com esta variedade ou combinações de PLAs (diferentes teores de PLLA e PDLA, de peso molecular, cristalinidade [21], leva-se a obter materiais com características variadas a cada processamento ou função da peça final, ao se incorporar enantiômeros de lactídeos de configuração oposta ao do polímero base. Para moldagem por injeção, um exemplo, são recomendados PLA com menor peso molecular e ou com um pouco mais da presença de PDLA [23; 24; 58-60] (

Tabela 2.2 e Tabela 2.3).

Tabela 2.2. Influência do percentual de isômero dextrógiro nas propriedades mecânicas do poli(D, L-ácido láctico) [24].

Tipo de PDLLA	Percentual de D – isômero	Resistência à tração (MPa)	Alongação na ruptura(%)	Módulo elástico (GPa)	Densidade relativa
Uso geral	5,0%	67	11,30	0,91	1,25
Moldagem de injeção	3,6%	72	11,35	1,25	1,27

Tabela 2.3. Efeito da estereoquímica e cristalinidade sobre as propriedades mecânicas [24].

Propriedade	PLLA (amorfo)	PLLA recozido (cristalino)	PDLLA
Resistência à tração (MPa)	59	66	44
Alongamento na ruptura (%)	7	4	5,4
Módulo de elasticidade (GPa)	3,75	4,15	3,90
Tensão de escoamento (MPa)	70	70	53
Resistência à flexão (MPa)	106	119	88
Resistência ao impacto Izod sem entalhe (J/m)	195	350	150
Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m)	26	66	18
Dureza Rockwell	88	88	76
HDT (°C)	55	61	50
Temperatura Vicat (°C)	59	165	52

2.5 Compósitos

Compósitos ou materiais conjugados são materiais gerados pela mistura física ou combinação racional de dois ou mais materiais, diferindo em composição química, e/ou forma, e que sejam essencialmente insolúveis entre si [41; 43]. Compósitos consistem de uma ou mais fases descontínuas – definidas como reforços e/ou cargas - dispersas em uma fase contínua: a matriz. A grande vantagem de materiais compósitos é ampliar a escolha de materiais para o projeto de um produto [41; 43; 61; 62]. Uma das grandes desvantagens dos materiais compósitos é a difícil, quando não impossível,

reciclagem dos constituintes [3; 63]. As propriedades dos compósitos são influenciadas pelas propriedades dos constituintes, pela distribuição e interação entre eles, entre outros aspectos. Um dos principais objetivos ao se adicionar a fase dispersa, é alterar propriedades da matriz, aumentando as possibilidades de utilização. Quando se referencia um compósito, além de indicar os constituintes e suas propriedades, é necessário especificar algumas das características do reforço: formato geométrico, dimensões, concentração e orientação ao longo do compósito. Os reforços em formato de fibras – com maiores razões (l_f / d_f) de comprimento (l_f) por diâmetro (d_f) (conhecido como razão de aspecto) são preferidos a outros formatos em compósitos para utilizações de alto desempenho mecânico por algumas justificativas:

- 1) A maioria dos materiais é mais resistente e flexível na forma fibrosa em relação a outras geometrias;
- 2) Menores seções transversais reduzem a probabilidade de defeitos, aproximando-se das resistências teóricas (maiores valores possíveis) do material;
- 3) Maiores razões (l_f / d_f) permitem que exista uma transferência de cargas aplicadas aos compósitos, de forma mais efetiva para a fibra;
- 4) A fibra apresenta flexibilidade maior em relação a outros formatos geométricos, facilitando a fabricação dos compósitos [41; 43; 61; 62].

2.6 Micromecânica de compósitos poliméricos reforçados com fibra curta

É possível estimar as propriedades mecânicas de um compósito antes de processá-lo, a partir de modelos matemáticos, como avaliar o quanto as propriedades mecânicas medidas de um compósito se aproximam dos valores de determinado cálculo teórico. Como também é possível avaliar se um determinado modelo matemático está adequado para estimar as propriedades de um compósito produzido.

Alguns aspectos são extremamente importantes (condições de contorno) para a determinação teórica do módulo elástico e da resistência à tração em compósitos:

- 1) Existir adesão interfacial entre a matriz e o reforço;
- 2) Ausência de defeitos (vazios, trincas, contaminantes, materiais degradados);
- 3) Existir dispersão e distribuição dos reforços ao longo da matriz;
- 4) Orientação preferencial dos reforços em relação à aplicação das cargas [41; 43; 61; 62].

2.6.1 Módulo de elasticidade para compósitos fibrosos

As equações de Halpin-Tsai são adequadas para estimar os valores de módulo elástico de compósitos com fibras curtas. 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 ζ 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 [41], ζ 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 ζ para esta situação tem valor igual a 2 (dois) [41; 43]. O termo E_c da equação deve ser substituído por E_{ct} ou E_{cl} com o respectivo valor de ζ (conforme se calcula E_{ct} ou E_{cl}):

$$E_c = \left(\frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \right) E_m \quad (2.1)$$

E_m é o módulo elástico da matriz;

ϕ_f é a fração volumétrica da fibra presente no compósito;

η faz uma relação entre os módulos elástico do reforço e da matriz. Quanto maior o módulo elástico da fibra maior será o valor de η , e por consequência, maior será o valor do módulo elástico do compósito. η é obtido pela equação:

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} + \zeta \right)} \quad (2.2)$$

Com os valores de E_{cl} e E_{ct} , calcula-se o valor teórico do módulo elástico para compósitos de fibras curtas com orientação aleatória (E_{random}) [41], através da equação:

$$E_{random} = \frac{3}{8} E_{cl} + \frac{5}{8} E_{ct} \quad (2.3)$$

2.6.2 Resistência à tração para compósitos fibrosos

O valor de resistência à tração (σ_c) de um compósito reforçado com fibras curtas pode ser determinado pela equação a seguir, obtida da “Regra das misturas” [41; 43]:

$$\sigma_c = \sigma_s \phi_f \left(1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) k + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (2.4)$$

σ_s é o valor da resistência à tração da fibra. Conforme equação da “Regra das misturas”, a resistência do compósito (σ_c) sofre influência direta de σ_s ;

l_f é o comprimento médio do reforço presente no compósito;

σ'_m é a tensão em tração da matriz para o alongamento na ruptura da fibra. Pode ser calculado graficamente, conforme Figura 2.4:

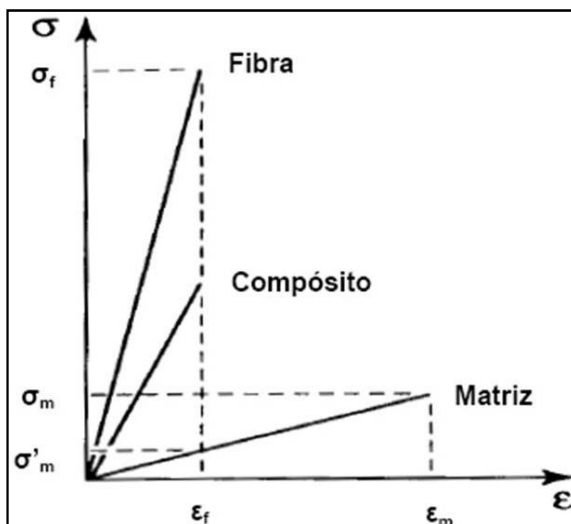


Figura 2.4. Gráfico para cálculo de σ'_m (adaptado de Agarwal et al. [41]).

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 crítico mínimo 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 consequência, o compósito terá uma maior resistência mecânica. De acordo com estudo de Rosen [64], 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 (φ) 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 ϕ 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:

$$l_c = \frac{d_f}{2} \left[\frac{(1 - \phi_f^{1/2}) \left(\frac{E_f}{G_m} \right) \right]^{1/2} \cosh^{-1} \left[\frac{1 + (1 - \phi)^2}{2(1 - \phi)} \right] \quad (2.5)$$

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]:

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu)} \quad (2.6)$$

E_m é o valor do módulo elástico da matriz e ν 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 [41; 43].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Fibras vegetais podem ser utilizadas como reforço em compósitos, substituindo fibras sintéticas, sendo uma possibilidade atraente principalmente por ser de fonte renovável e de baixo custo, indo ao encontro dos esforços de proteção ao meio ambiente [3; 63]. Assim, o aproveitamento de fibras vegetais em novos materiais, é um desafio científico e tecnológico promissor, para o desenvolvimento de aplicações avançadas e sustentáveis destas fibras. Em vista disso, várias pesquisas têm sido realizadas nos últimos anos, com algumas citadas nessa revisão bibliográfica.

Na bibliografia pode ser encontrada a utilização das mais variadas fibras vegetais e matrizes biodegradáveis para a produção de compósitos, por exemplo: fibras de curauá em uma matriz de acetato de celulose [65], ou resíduo da casca de mandioca em matriz de amido termoplástico de mandioca [66].

Dentre os polímeros biodegradáveis, o PLA é estudado exaustivamente como matriz em compósitos. Possivelmente devido as suas altas resistências à tração e flexão, e módulos elásticos, como uma grande diversidade de PLAs, direcionados aos mais diversos fins [23; 24; 58-60].

Li e Sun [25] adicionaram resíduos de destilaria de etanol a partir de grãos, ao PLA. O objetivo era agregar valor aos resíduos e obter um compósito com custos inferiores ao PLA puro. O compósito com 20% em massa de resíduos e 1% de metileno difenil isocianato, apresentou a mesma resistência à tração, um aumento de 24% no módulo elástico e uma redução de 20% na alongamento na ruptura. Os resultados foram considerados satisfatórios, pois os resíduos de grãos tinham valores cotados em aproximadamente US\$0,11/kg.

A adição de reforços fibrosos ao PLA nem sempre resulta em aumento de resistência e módulo elástico para peças moldadas por injeção. Muitos estudos avaliam a eficácia de agentes de acoplamento e aplicação de tratamentos no reforço fibroso vegetal para aumentar as propriedades. Ibrahim et al. [67] reduziram a depreciação dos valores de resistência à tração e

módulo elástico, com a adição de fibras de kenaf ao PLA, e ainda teve um aumento no alongamento na ruptura (plastificação) adicionando triacetina. Lee e Wang [26] adicionaram fibras curtas de bambu ao PLA. A resistência à tração dos compósitos foram inferiores ao PLA puro. Ao adicionar LDI (di-isocianato de lisina) aos compósitos de PLA/fibra de bambu, aumentaram a resistência à tração, mas ficaram aquém ao da matriz pura de PLA. Jandas e colaboradores [27] avaliaram o comportamento mecânico ao se adicionar fibra de bananeira ao PLA. Com o aumento da fração de fibra, o módulo elástico aumentou, mas as resistências à tração e ao impacto, e alongamento na ruptura, reduziram. Com isso, estudaram o efeito de alguns agentes de acoplamento e de tratamento alcalino com hidróxido de sódio em compósitos com 30% em massa de fibra. Apenas os compósitos com fibras tratadas com bis-(3-trietoxi-sililpropil) tetrasulfano (Si69), apresentaram valores próximos ao PLA puro: a resistência ao impacto e módulo elástico com aumentos (21 e 13%, respectivamente), a resistência à tração e alongamento na ruptura com reduções (-9 e -21%, respectivamente). Demais agentes de acoplamento ou tratamentos, fizeram os compósitos apresentarem valores aquém aos da matriz pura. Já Oksman et al. [68] conseguiram manter a resistência à tração e aumentou o módulo elástico ao adicionar fibras de linho ao PLA, mas não aumentou os valores de resistência ao impacto ou da alongamento na ruptura ao adicionar a triacetina. As formulações foram extrudadas em composições de 30 e 40% em massa de fibra em relação ao PLA. Os corpos de prova para tração foram obtidos por termo-prensagem, com as fibras sem uma orientação preferencial. Os maiores valores de resistência à tração (53MPa) e módulo elástico (8,3GPa) foram obtidos com 30% de linho no PLA (sem triacetina) em relação a matriz polimérica pura (50MPa e 3,4GPa, respectivamente). Oksman ressalta que os valores obtidos de resistência e módulo elástico com 30 ou 40% de fibra de linho, utilizando PLA como matriz, são superiores a formulações similares (fibra, frações mássicas e condições de processamento) a compósitos com uma matriz de polipropileno (PP), que obtiveram os maiores valores de resistência à tração de 29MPa e módulo elástico de 7,6GPa. Os

compósitos de PP e fibra de linho tem sua utilização difundida no meio industrial, como o automobilístico.

Huda e colaboradores [69] realizaram pesquisa similar ao trabalho de Oksman et al. [68], estudando fibras de madeira. Aumentaram os módulos elásticos e resistências (tração e flexão) do PLA com a adição da fibra, sem adição de agente de acoplamento, conseguindo valores superiores a compósitos de PP e fibra de madeira.

Nishino et al. [70] prepararam lâminas de compósitos com várias frações de kenaf e PLA. Um papel fabricado com fibras curtas de kenaf era imerso em uma solução de PLA em dioxano, até a evaporação total do solvente. Todos os compósitos apresentaram valores de resistência à tração e módulo elástico superiores aos do papel somente com fibra e do filme de PLA puro preparado pelo mesmo método. A Tabela 3.1 apresenta os valores do compósito com 70% em massa de fibras de kenaf.

Tabela 3.1 Valores de propriedades mecânicas [70].

Material	Resistência à tração (MPa)	Módulo Elástico (GPa)
Papel 100% fibras kenaf	22	3,0
Filme 100% PLA	21	1,3
Compósito PLA 70% kenaf	62	6,3

O pesquisador Ochi [71] afirma que um estudo prévio da temperatura de degradação das fibras vegetais, para determinação das condições de processamento, evitará reduções nas propriedades mecânicas, ao se adicionar as fibras à matriz poliméricas. Ochi, inicialmente preparou “*prepegs*” com fibras longas e alinhadas de kenaf e uma emulsão aquosa de partículas com diâmetro aproximado de 5 μ m de PLA, depois prensou sob aquecimento, corpos de prova para tração e flexão, variando a fração em massa das fibras de 30 a 70%. As resistências e módulos elásticos à tração e flexão aumentaram os valores conforme aumentava o teor de fibras de kenaf. As resistências à tração e flexão tiveram os valores máximos em 223 e 254MPa, respectivamente, para

70% em massa, com os módulos elásticos à tração e à flexão atingindo valores superiores a 20GPa.

As fibras das folhas de abacaxi (PALF) possuem vários estudos na sua utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

Liu et al. [72] produziram um polímero com farinha de soja e um poliéster-amida. Com este polímero fez compósitos com até 30% em massa de PALF, por extrusão, com posterior moldagem por injeção de corpos de prova. Avaliaram também compósitos com a adição de poliéster-amida enxertado com metacrilato de glicidila como agente de acoplamento. Os valores superiores de propriedades mecânicas foram obtidos com o compósito reforçado com 30% de fibra, em relação ao polímero puro: resistência à tração de 12 para 29MPa (e 33MPa com agente de acoplamento), módulo Young: de 1,8 para 3,9GPa (e 4,1 com agente de acoplamento). Resistência à flexão de 11 para 42MPa (e 48 com agente de acoplamento), módulo elástico na flexão de 2 para 3,1GPa (e 3,5GPa com agente de acoplamento), resistência ao impacto de 33 para 45J/m (e 51 J/m com agente de acoplamento).

Luo e Netravali [9] prepararam laminados de PHBV com PALF, aumentando os valores de resistência e módulos elásticos, tanto na tração como flexão, em relação a laminados produzidos somente com PHBV. Quatro filmes de PHBV foram intercalados com três camadas de PALF. As fibras foram alinhadas em cada camada. Corpos de prova foram cortados dos laminados. Os resultados são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Resumo resultados obtidos por Luo e Netravali [9].

Propriedade	PHBV puro	PHBV com 30% em massa de PALF
Resistência à tração (MPa)	26,2	55,8
Resistência à flexão (MPa)	54,0	86,0
Módulo Young (GPa)	1,1	2,3
Módulo de flexão (GPa)	1,4	2,5

Correa [73] estudou fibras e nanofibras de curauá (*Ananas erectifolius*) e sua incorporação em compósitos moldados por injeção com EVA (copolímero

etileno-co-acetato de vinila). Com 20% de massa de fibra, obteve incremento na resistência à tração e no módulo elástico em relação à matriz pura: de 9,2 para 10,4MPa (resistência à tração) e de 17 para 171MPa (módulo elástico).

Monteiro et al. [74] utilizando fibras contínuas e alinhadas de curauá em poliéster tipo ortoftálico, obtiveram 96,6MPa de resistência à tração, frente a 41,4MPa da matriz pura.

Lopattananon et al. [14] caracterizaram diversos tratamentos superficiais sobre a PALF e as conseqüentes propriedades, na utilização de 15% de massa destas fibras como reforço em uma matriz epóxi de éter diglicidil de bisfenol A. As lâminas dos compósitos foram moldadas com as fibras orientadas unidirecionalmente. Os compósitos com fibras tratadas apresentaram valores de resistência à flexão, módulo elástico e resistência ao impacto maiores que o compósito reforçado com a fibra sem nenhum tratamento, mas todos os compósitos apresentaram valores superiores das propriedades mecânicas em relação à matriz pura.

Huda e colaboradores [13] fizeram laminados de PLA e PALF, estudando alterações nos compósitos, devido tratamento alcalino nas fibras e adição de silano como agente de acoplamento. Prensaram quatro filmes de PLA, alternados com três camadas de PALF (18-24 mm de comprimento e desorientadas). A resistência ao impacto aumentou de 25J/m do PLA puro para 42J/m com adição de 50% em massa de PALF não tratadas. Os valores alcançaram 65J/m com tratamento alcalino e acoplagem com silano. O módulo sob flexão dos compósitos aumentou para todos os tipos de fibras em relação à matriz de PLA, mas as resistências sob flexão foram inferiores.

Conforme revisão dos trabalhos citados é necessário a utilização de tratamentos e ou agentes de acoplamento, já que ao se adicionar fibras vegetais em uma matriz de PLA, os valores de resistência (à tração e/ou flexão) dos compósitos são inferiores à matriz pura [25-27]. Apesar destes resultados, é suposto que o PLA e fibras vegetais com alto teor de celulose apresentem afinidade devida provável interação entre as hidroxilas da celulose das fibras com os átomos de oxigênios da cadeia do PLA (Figura 3.1). Criteriosamente, deve-se comparar e avaliar o processo utilizado, as condições

de processamento, dispersão e distribuição das fibras, como orientação e comprimentos, dentre outros fatores, mas a afinidade entre fibras celulósicas e PLA, provavelmente pode ser uma justificativa, já que em outros trabalhos, as fibras lignocelulósicas serviram de reforço, aumentando os valores de resistências (à tração e/ou flexão) em compósitos com matriz de PLA [68; 70; 71; 75], sem utilizar-se de tratamentos ou agentes de acoplamento.



Figura 3.1. (a) unidade estrutural da celulose. (b) estrutura do PLA.

Em artigos com revisões da literatura [34; 63], cita-se que o tratamento alcalino promove uma maior interação da fibra com matrizes poliméricas biodegradáveis (confirmados por teste de “*pullout*”). Citando que a maior interação e consequente efeito de reforçamento são justificados pela redução da sujidade e retirada de constituintes amorfos da superfície da fibra, exposição das hidroxilas da celulose, além de aumentar a rugosidade superficial da fibra e desfibrilar o feixe em fibras, aumentando a área de interação entre fibra e polímero.

Para fibras do gênero *Ananas* (abacaxis), o tratamento alcalino das fibras consegue aumentar os valores de propriedades mecânicas dos compósitos. Santos et al. [76] ensaiaram compósitos de PA-6 com curauá sob diversos tratamentos, obtendo maiores resistências a tração e flexão, e respectivos módulos com compósitos de fibras tratadas com NaOH. Resultado similar foi obtido por Gomes e colaboradores [77]: trabalhando com uma blenda de policaprolactona e amido termoplástico, também utilizando curauá como reforço mecânico, obteve aumentos na resistência à tração e módulo elástico de laminados termoprensados. Ao tratar a fibra de curauá teve um adicional nos valores das propriedades mecânicas. Lopattananon et al. [14] avaliaram propriedades de PALF comerciais e compósitos de PALF e epóxi, sem tratamentos nas fibras, ou com tratamentos alcalinos. As fibras tratadas com

NaOH, apresentaram propriedades superiores em relação às fibras não tratadas, como os respectivos compósitos, em relação aos compósitos com fibras sem tratamento.

Compósitos com matrizes de PLA e fibras vegetais diversas, submetidas a tratamentos alcalinos apresentaram valores de propriedades mecânicas superiores aos dos compósitos aos quais as fibras não foram submetidas ao tratamento, como fibras de bambu sem e com tratamento em matriz de PLA [78]. Fibras tratadas apresentaram aumentos de resistência à flexão, à tração, ao impacto e os módulos elásticos. Sawpan e colaboradores [79] realizaram “*pullout*” de fibras de cânhamo em PLA, sem e com tratamentos: alcalino, silano, anidrido maléico, anidrido acético, e aplicação de silano após tratamento alcalino. A maior média de valores para a resistência ao cisalhamento na interface foi com as fibras tratadas sob NaOH. Huda e colaboradores [80] avaliando laminados de kenaf, sem tratamento, com tratamento alcalino, silano, e alcalino/silano combinados. Observaram que a resistência ao impacto e módulo elástico sob flexão aumentam com a presença das fibras, mas os maiores valores foram obtidos para os compósitos com fibras submetidas a tratamento alcalino e alcalino/silano combinados. A resistência à flexão dos compósitos fica aquém ao do PLA puro, mas entre os compósitos, aqueles com fibras tratadas com NaOH, como tratada com NaOH e com posterior aplicação de silano, apresentam os maiores resultados. Em outro trabalho, Huda com procedimentos similares, mas utilizando fibras de abacaxi comercial e PLA na produção de laminados [13], obteve resultados similares aos compósitos com kenaf [80]. Uma justificativa apresentada para os incrementos nas propriedades dos compósitos com fibras tratadas sob NaOH é a redução dos teores da hemicelulose e lignina, permitindo que ocorra maior interação entre a matriz de PLA e a celulose das fibras.

Compósitos com PALF de curauá e PLA foram extrudados e moldados por injeção por Araújo e colaboradores [81], nas frações de 5, 10, 15, 20, 30 e 40% em massa de PALF, além do PLA puro. Os feixes de fibras de folha de curauá apenas sofreram uma moagem, e foram peneirados em malha 1mm antes de serem adicionados ao PLA. O módulo elástico teve incrementos de 8

a 71% com a adição do PALF de curauá, com incrementos diretamente proporcionais a fração de PALF. A resistência ao impacto (Izod) com entalhe para o PLA puro obteve o valor de 8,6J/m. Com a adição de curauá manteve um aumento de 20% na resistência ao impacto, até a formulação com 20% em massa de curauá. Formulações com frações superiores de curauá tiveram resistências ao impacto inferiores. O PLA puro obteve o maior valor de resistência à tração entre todas as formulações.

Fibras de abacaxi tem sido o foco de diversos estudos [47], mas conforme observado na revisão bibliográfica e citado por outros autores [16], não se tem explorado a diversidade entre as muitas variedades de abacaxis (o BAG da Embrapa Mandioca e Fruticultura possui aproximadamente 670 acessos). Apenas o *Ananas comosus var. comosus* (abacaxi comercial comestível) e o *Ananas erectifolius* (curauá) tiveram as propriedades mecânicas das fibras exploradas como reforço. Conforme trabalho de Sena et al. [33], dentre as variedades de abacaxis, existem diferenças nas propriedades térmicas e mecânicas, dando opções na escolha de determinada fibra, conforme a utilização e processamento ao qual será submetido o compósito.

Estas variedades estão sendo conservadas e estudadas sob diversos aspectos. Mas de acordo com a revisão bibliográfica, com algumas exceções, não existem estudos comparando variedades diferentes de abacaxis na utilização de suas fibras como reforço mecânico. Este trabalho estudou alguns exemplares disponíveis no BAG de Abacaxi supracitado, com a finalidade da utilização das fibras como reforço mecânico em compósitos poliméricos biodegradáveis. E em uma segunda etapa processou compósitos poliméricos com uma das fibras estudadas e PLA (poli(ácido láctico)).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram realizados estudos com 18 feixes de fibras das folhas de variedades de abacaxis do BAG. Terminada essa fase foi escolhida a variedade que apresentou feixes de fibra com resistência à tração, temperatura de degradação, módulo elástico e índice de cristalinidade de celulose, superiores e apropriados ao processamento de extrusão e injeção de compósitos com PLA, na utilização de suas fibras como reforço mecânico. Depois de obtido os feixes de folhas da variedade de abacaxi selecionada, foram definidos a metodologia de preparação das fibras, polímero e procedimentos para processamento da matriz pura de PLA e compósitos, seguida, por fim, do estudo dos compósitos com a matriz biodegradável de PLA.

4.1 MATERIAS-PRIMAS ESTUDADAS

4.1.1 Feixes de fibras das 18 variedades estudadas

Feixes de fibras de folhas de abacaxis (gênero *Ananas*), provenientes de 18 variedades do Banco de Germoplasma (BAG) da Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, Cruz das Almas – BA foram caracterizados. As plantas apresentavam-se na mesma faixa de idade, anterior a frutificação. Seis variedades (códigos identificados por letras na Tabela 4.1) tiveram as folhas cortadas, secas ao ambiente e enviadas para Embrapa Instrumentação (São Carlos – SP), onde foram reidratadas, calandradas e os feixes de fibras foram retirados manualmente das folhas. Outras doze variedades (identificadas por números na Tabela 4.1) tiveram as folhas cortadas e enviadas imediatamente, para Embrapa Algodão (Campina Grande – PB), onde os feixes de fibras foram separados mecanicamente das folhas, por máquina desfibradora, utilizada para extração de feixes de fibras de folhas de sisal, conhecida como “paraibana”.

Tabela 4.1 Identificação das fibras de variedades de abacaxis.

Lote	Código	Identificação BAG
Feixes de fibras extraídos manualmente de folhas secas, reidratadas e calandradas	A	129 - <i>Bromelia SP</i>
	B	751 - <i>Ananas comosus var. Comosus</i>
	C	755 - <i>Bilbergis sp.</i>
	D	776 - <i>Ananas comosus var. bracteatus</i>
	E	804 - <i>Ananas comosus var. erectifolius</i>
	F	Híbrido – <i>Ananas macrodentes x Primavera</i>
Feixes de fibras extraídos por máquina desfibradora	1	<i>Neoglasiovia</i>
	2	<i>Erect x Bract PL 02</i>
	3	<i>Erect x Bract PL 01</i>
	4	739 x 17- PL03
	5	750 x 128 - PL01
	6	126 x 804 - PL08
	7	526 x 804 - PL01
	8	526 x 804 PL05
	9	750 x 128 - PL02
	10	<i>Prima X Macro (716)</i>
	11	PL65
	12	BGA 110 (bract)

4.1.2 Feixes de fibras das folhas do abacaxi Potyra

Após a caracterização das dezoito variedades foi selecionado o abacaxi Potyra para utilização das fibras das folhas como reforço mecânico na produção dos compósitos com PLA. As folhas de abacaxizeiros do cultivar Potyra foram cortadas em fazenda com plantio de variados abacaxis direcionados para ornamentação, localizada em Ceará-Mirim (RN) (Figura 4.1"a"). Em seguida, as folhas cortadas (Figura 4.1"b") foram encaminhadas para um assentamento de pequenos agricultores, onde a Embrapa presta assessoria, localizado em Monteiro (PB), para extração dos feixes de PALF, por máquina desfibradora de sisal (Figura 4.1"c"). Os feixes foram secos ao ambiente por 48 horas (Figura 4.1"d" e "e"), enviados via aérea e rodoviária

para Embrapa Instrumentação, em São Carlos (SP), onde foram condicionados em estufa com circulação de ar, por 48hs a 50°C. Utilizando picnômetro à gás hélio (Ultrapycnometer 1000 da Multipic) foi medida densidade de $1,410 \pm 0,009 \text{g/cm}^3$ para os feixes de PALF de Potyra.



Figura 4.1. (a) Plantação de abacaxizeiros Potyra. (b) folhas cortadas de Potyra. (c) máquina desfibadora de sisal utilizada. (d) feixes de fibras secando ao ambiente. (e) feixes de PALF de Potyra secos.

4.1.3 Poli(ácido láctico) PLA

O polímero biodegradável utilizado como matriz foi o poli(ácido láctico) PLA Ingeo 3251D da NatureWorks (Cargill), com características direcionadas para moldagem por injeção, como alta fluidez (Tabela 4.2), indicado para produção de itens brilhantes, translúcidos ou opacos, com resistência à exposição UV e alta rigidez [82], sem aumento significativo da temperatura de serviço visto que o HDT (temperatura de deflexão térmica) citado é de 55°C, como deve ser evitado aplicações de cargas abruptas (quedas, impactos, choques) devido a resistência ao impacto Izod com entalhe ser 16J/m. A densidade, obtida por picnometria a gás hélio foi $1,260 \pm 0,001 \text{g/cm}^3$.

Tabela 4.2. Propriedades PLA [82].

Propriedades físicas	Ingeo 3251D	Metodologia ASTM
Densidade específica	1,24	D792
MFI (g/10min 210°C 2,16kg)	80	D1238
MFI (g/10min 190°C 2,16kg)	35	D1238
Temperatura de fusão cristalina (°C)	155-170	D3418
Temperatura de transição vítrea (°C)	55-60	D3418
Aspecto visual	Transparente	
Resistência à tração (MPa)	62	D638
Alongamento à tração (%)	3,5	D638
Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m)	16	D256
Resistência à flexão (MPa)	108	D790
HDT (°C)	55	E2092

A Tabela 4.3 apresenta os valores de resistência à tração do PLA 3251D, de polímeros comuns e de engenharia. O PLA escolhido apresenta resistência à tração superior a maioria dos polímeros convencionais, e igual ou levemente inferior as dos polímeros de engenharia, qualificando o PLA, para utilizações onde se tenha maior solicitação de tensões.

Tabela 4.3. Resistência à tração do PLA3251 e de polímeros comuns e de engenharia [42; 82].

Polímero	Resistência à tração (MPa)	Módulo Elástico (GPa)
PLA Ingeo 3251D	62	2-3
Poli(etileno baixa densidade)	8,3–31,4	0,17–0,28
Poli(etileno alta densidade)	22,1–31,0	1,06–1,09
Poli(cloreto de vinila) – PVC	40,7–51,7	2,4–4,1
Politetrafluoretileno – Teflon ^R	20,7–34,5	0,40–0,55
Polipropileno	31–41,4	1,14–1,55
Poliestireno	35,9–51,7	2,28–3,28
Poli(metil metacrilato) PMMA (acrílico)	48,3–72,4	2,24–3,24
Fenol-formaldeído	34,5–62,1	2,76–4,83
Poli(amida 6.6 (Nylon 6.6))	75,9–94,5	1,58–3,80
Poli(teraftalato de etileno) PET	48,3–72,4	2,8–4,1
Policarbonato	62,8–72,4	2,38

4.2 MÉTODOS

O trabalho foi dividido em três etapas:

1 – Estudo dos feixes de fibras. Os feixes de PALF das 18 variedades foram caracterizados e tiveram suas propriedades correlacionadas com parâmetros estruturais (Figura 4.2). Nesta etapa também foi definido qual dentre os dezoitos abacaxis teria os feixes de fibras utilizados como reforço mecânico;

2 – Metodologia prévia para preparação dos feixes de fibras de Potyra e dos concentrados (50% massa de feixe de PALF Potyra), e definição das formulações (Figura 4.3);

3 – Processamento e caracterização das formulações (PLA e compósitos com PALF de Potyra) (Figura 4.4).

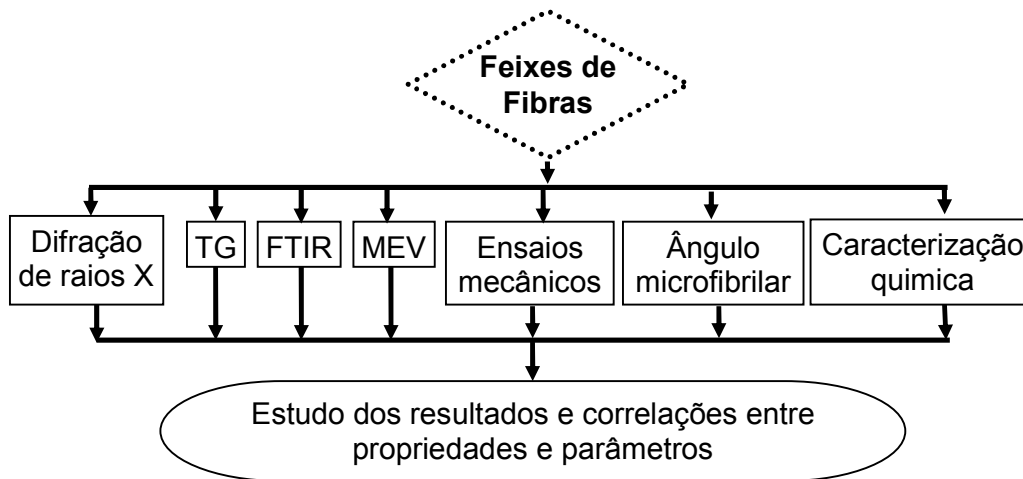


Figura 4.2. Atividades realizadas no estudo dos feixes de fibras de abacaxis.

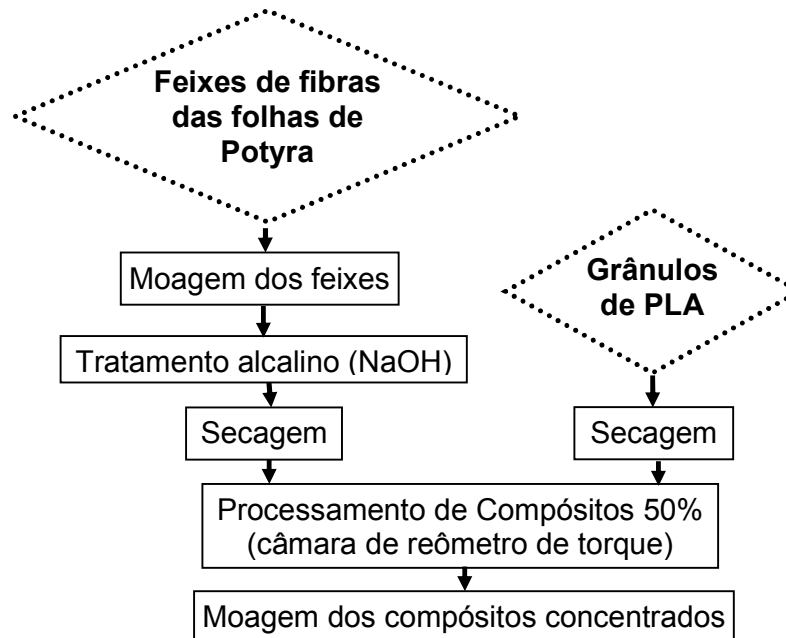


Figura 4.3. Fluxograma da preparação dos materiais antes do processamento dos compósitos.

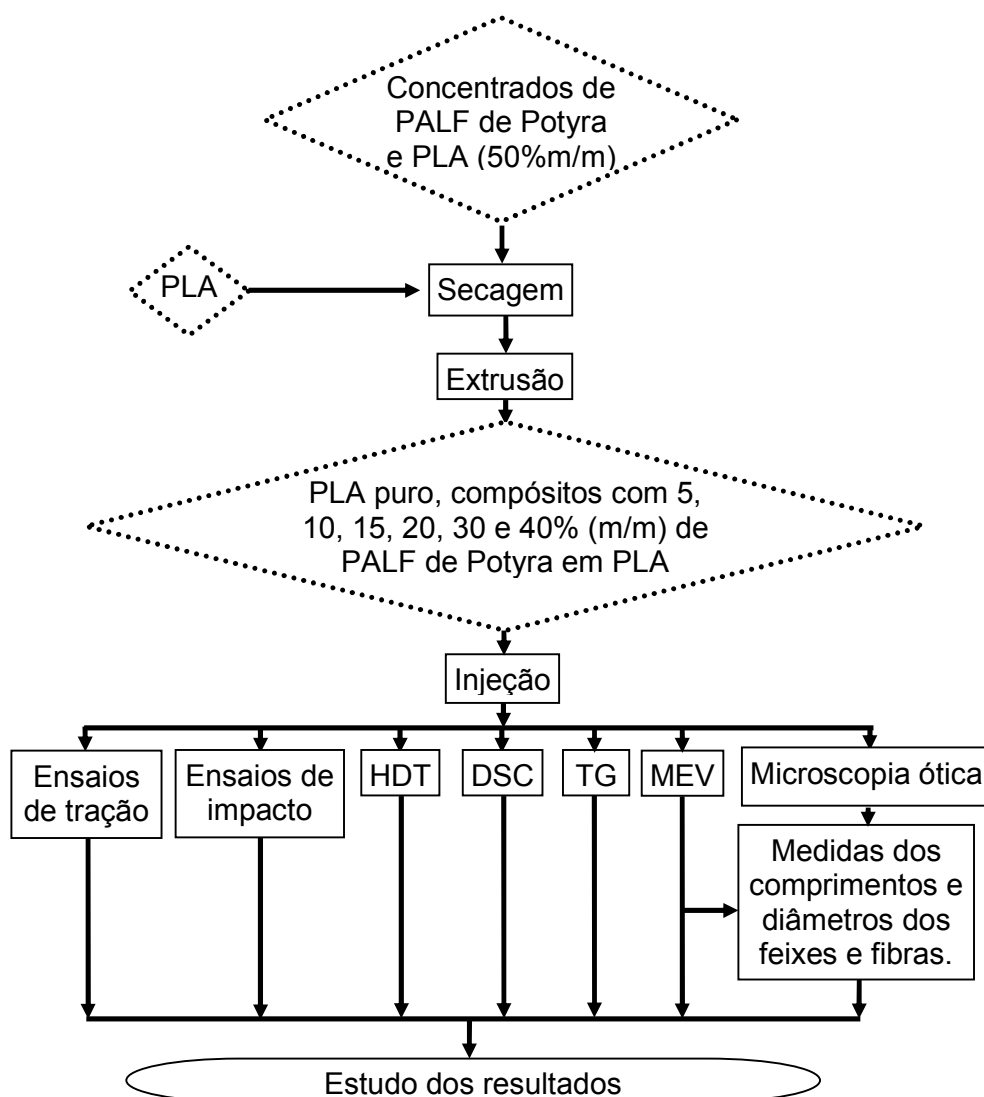


Figura 4.4. Fluxograma das atividades no processamento e estudo do PLA puro e compósitos reforçados com PALF Potyra.

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das fibras

Massas de 100mg de KBr foram maceradas com 1mg de aglomerado de fibra moído, depois foram comprimidos no formato de pequenos discos. O espectro foi obtido com 32 varreduras por amostra, resolução de 2cm^{-1} na faixa

de 400 a 4000 cm^{-1} , com auxílio de um espectrofotômetro Spectrum 1000 da Perkin Elmer.

4.2.2 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Todas as análises foram realizadas em equipamento JEOL, modelo JSM 6510, com tensão de aceleração de elétrons de 2,5 a 15 kV (conforme a necessidade), e aumentos variados. As amostras foram metalizadas com ouro.

4.2.2.1 MEV dos feixes e fibras

Dois tipos de amostras dos feixes das folhas para cada variedade de abacaxi foram preparadas para caracterização por MEV: 1) feixes de fibras foram criofraturados e fixados em fitas dupla face de carbono na lateral de porta amostras com formato de meia lua, de modo a visualizar a seção transversal dos feixes de fibras; 2) amostras onde segmentos dos feixes de fibras, com cerca de 2mm foram depositados em fitas dupla face de carbono, para visualização da superfície lateral externa dos feixes das fibras.

4.2.2.2 MEV dos moldados por injeção

Amostras foram retiradas por criofatura dos compósitos moldados por injeção, conforme planos em relação ao fluxo de injeção e analisadas por MEV. O plano exposto pela Figura 4.5b permite visualizar dispersão, distribuição e coletar medidas de diâmetros. O plano indicado na Figura 4.5a além do já citado permite visualizar a orientação das fibras.

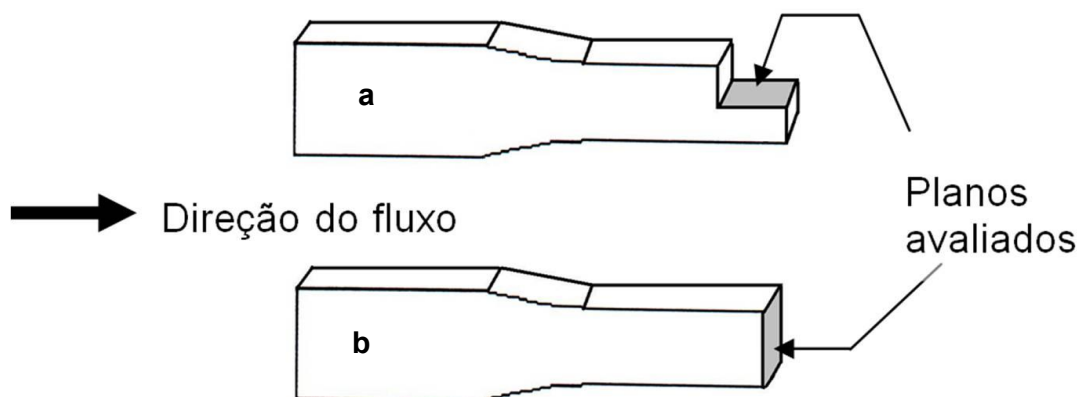


Figura 4.5. Planos observados no microscópio eletrônico de varredura: Paralelo e transversal ao fluxo de escoamento do fundido.

4.2.3 Caracterização química: extrativos, lignina, hemicelulose e celulose

Para homogeneização e comparação entre as doze variedades dos seus constituintes, todos os feixes de fibras passaram por moinho de facas Solab com peneira 30mesh e permaneceram acondicionados por 72 horas em estufas com circulação de ar, a 50°C, antes de qualquer procedimento. Em todos os momentos nos quais se efetuou o transporte das amostras, foi realizado com auxílio de dessecador contendo material dessecante. 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 α -celulose. Para a holocelulose os intervalos totais até a massa constante foram superiores a 24h.

Conforme norma Tappi T 204 cm-97 [83], 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 [84], 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 121°C e 1,1kgf./cm² 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 retirado os extrativos e com material seco, passou-se a caracterização da lignina, holocelulose e α -celulose.

A lignina foi isolada das fibras, por hidrólise ácida dos polissacarídeos, conforme norma TAPPI T13m-54 [85]. Amostras com aproximadamente 1,0g de fibra moída, seca e sem extrativos, foram maceradas por um minuto em erlenmeyer de 125 ml, com 20ml de solução 72% de H₂SO₄ (vol./vol), depois foi mantido sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. O erlenmeyer foi lavado com 540ml de água destilada e todo o material (560ml) 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 μ 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 H₂SO₄. Conforme norma TAPPI T13m-54 [85], uma fração da lignina é solubilizada na solução ácida. Os valores da absorbância retirados nos comprimentos 215 e 280 nm foram empregados na equação a seguir:

$$C\left(\frac{g}{l}\right) = \frac{4,53 * A_{215} - A_{280}}{300} \quad (4.1)$$

Com o valor da concentração da lignina solúvel presente na solução e o volume utilizado (560ml) 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.

O teor de holocelulose (carboidratos totais presente: α -celulose e hemicelulose) foi obtido conforme norma TAPPI T19m-54 [86], no qual a lignina é oxidada com cloro em meio ácido. Cerca de 3,0 gramas dos feixes de fibras secas e sem extrativos foram adicionados em erlenmeyer com 120ml 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 agitando e aquecido por mais 3 horas. Após 5 horas do início da reação foi resfriado o erlenmeyer com todo o seu conteúdo e passado por funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60 μ m de porosidade), lavando-se o material retido com água destilada. Já próximo da neutralização lavou-se com 20ml de metanol, seguida de mais água destilada até a neutralização do pH. O funil com material retido (holocelulose) foi secado em estufa a 50°C até massa ficar constante. A concentração de holocelulose é obtida pela diferença da massa inicial (3,0g) e a final.

Para o teor da α -celulose, foram seguidos os procedimentos da norma TAPPI T19m-54 [86]. Da holocelulose seca, obtida na etapa anterior, colocou-se 1g em um almofariz com 15ml de solução aquosa de NaOH (17,5%*m/vol.*). A amostra ficou na solução em repouso por 2 minutos, seguido de maceração com pistilo por 8 minutos. Foi adicionado mais 10ml de solução NaOH (17,5%*m/vol.*) e mantido em repouso por 20 minutos. Após esse descanso, foi adicionado 40ml de água destilada e a amostra foi vertida em funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60 μ m de porosidade). A amostra foi lavada com água destilada, seguido por lavagem com 200ml de solução com ácido acético, e mais lavagem com água destilada até obter pH neutro. O material retido foi seco. A concentração de α -celulose foi obtida da diferença da massa inicial e final. O teor de hemicelulose foi obtido pela diferença entre o teor de holocelulose e α -celulose.

4.2.4 Difração de raios X

Todas as 18 fibras foram avaliadas quanto ao índice de cristalinidade de celulose (I_c) por difração de raios X. As 18 amostras de fibras foram moídas e depositadas em porta amostras de alumínio. Os difratogramas foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600 com radiação Cu-K α , comprimento de onda $1,54 \times 10^{-10}$ m. As condições de medida foram 30kV, 30mA taxa de varredura de 2°min^{-1} , de 5 a 40° . Os difratogramas tiveram suas curvas obtidas deconvoluídas com auxílio do Origin 8.0 e o I_c foi calculado pela equação:

$$I_c(\%) = \left(\frac{1 - Aa}{At} \right) * 100 \quad (4.2)$$

onde Aa é o valor da área sobre a curva correspondente a porção amorfa e At é a soma total das áreas dos picos, inclusive da porção amorfa [87].

4.2.5 Ângulo Microfibrilar

A metodologia para medir o ângulo microfibrilar foi baseada no método desenvolvido por Leney [88]. Feixes de fibras foram embutidos em polietilenoglicol (PEG) 1500, e cortes histológicos com $5\mu\text{m}$ de espessura foram realizados na longitudinal (paralelo aos feixes) em micrótomo de deslize. Os cortes foram observados em microscópio Olympus BX 51 com adaptador para a polarização da luz e mesa giratória. Deve-se girar a mesa do microscópio ótico até a fibra obter intensidade de brilho máxima (Figura 4.6 à esquerda). Registrado o ângulo da mesa para a situação de brilho mais intensa, a mesa é rotacionada, reduzindo a intensidade da luz até a extinção (ou o mínimo possível). Nesta posição, as fibrilas estarão alinhadas com a luz polarizada, impedindo a passagem da luminosidade (Figura 4.6 à direita). A diferença entre os ângulos da mesa giratória, para os alinhamentos de máximo

brilho e impedimento da luz identificam o ângulo microfibrilar das fibrilas da camada S2 da parede secundária, em relação ao eixo da fibra. 30 amostras de fibras de cada variedade foram caracterizadas quanto ao ângulo microfibrilar.

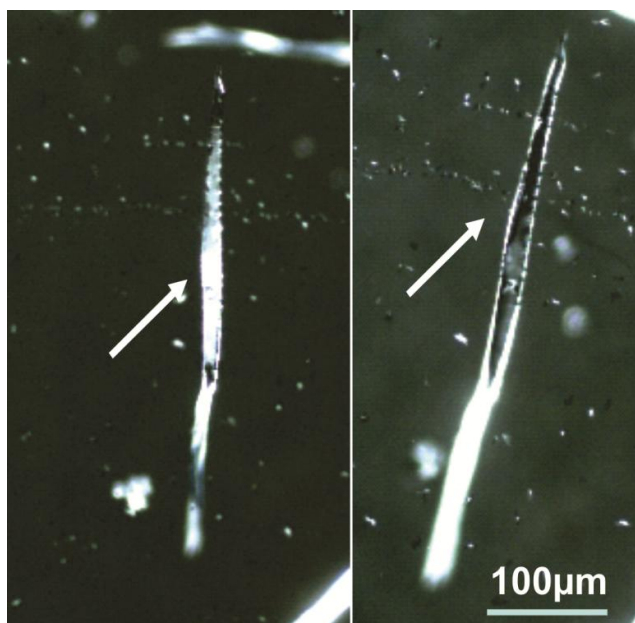


Figura 4.6. Fotomicrografia de microscópio óptico com luz polarizada apresentando procedimento de determinação do ângulo microfibrilar pela diferença entre o ângulo da mesa do microscópio para máxima exposição (à esquerda) e o ângulo da posição de extinção da luz (à direita).

4.2.6 Caracterização por termogravimetria (TG)

As termogravimetrias foram realizadas em atmosfera de ar sintético (60ml/min., com concentração em volume de 20% de O₂ e 80% de N₂), tentando se aproximar da atmosfera de processamento, a uma razão de aquecimento de 10°C min.⁻¹, em um equipamento Q500, marca TA Instruments.

4.2.6.1 TG das fibras

As amostras dos feixes de fibras foram cortadas com comprimentos entre 2 e 4mm, e as massas variaram entre 6 e 9mg.

4.2.6.2 TG do PLA e compósitos

As amostras foram retiradas dos corpos de prova injetados com massas variando entre 6,6 e 8,0mg.

4.2.7 Ensaio mecânicos de tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Emic, modelo DL 3000. Por esse ensaio foram obtidos a resistência à tração (σ), o módulo elástico (E), calculado através da lei de Hooke pela inclinação da secante na região linear à curva tensão-deformação, e os alongamentos na ruptura (ε).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} * 100\% \quad (4.4)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

sendo:

F =carga máxima suportada pelo corpo de prova (kN);

A_0 =área inicial do corpo de prova;

ΔL =variação do comprimento do corpo de prova;

L_0 =comprimento inicial.

4.2.7.1 Ensaios de tração dos feixes dos PALF's

Os feixes de fibras foram testados com velocidade de ensaio $5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme adaptação da ASTM D3379-75 [89]. Para cada uma das 18 variedades foram avaliadas 30 amostras. Os feixes de fibras foram fixados em uma tira de papel, com formato desenvolvido para este ensaio (vide Figura 4.7). 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. Do diâmetro médio foi calculada a área média de cada amostra, e esta área específica de uma determinada amostra foi utilizada para calcular suas propriedades mecânicas individualmente, para depois fazer as médias de cada variedade estudada.



Figura 4.7 Corpos de prova para ensaio de tração dos feixes de PALF.

4.2.7.2 Ensaios de tração do PLA e compósitos com PALF Potyra

Os corpos de prova moldados por injeção foram ensaiados em acordo com a norma ASTM D638-10 [90], sob velocidade de ensaio de $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os corpos de prova ficaram no mínimo 48 horas condicionados a 23°C e umidade relativa de 50%.

4.2.8 Teste prévios com fibra de curauá sob tratamentos alcalinos

Foram realizados testes com tratamentos alcalinos de fibras de curauá, fornecidas pela Pematec, sob variadas concentrações de NaOH conforme a Tabela 4.4, agitação e temperatura de 70°C, durante 1 hora, utilizando 25 ml de cada solução. Após tratamento as fibras de curauá foram lavadas em água até neutralização e secas a 40°C por 24 horas. Finalmente, foram moídas com peneira de malha 30 mesh para análises FTIR e DRX. A difração de raios X foi realizada para caracterizar o índice de cristalinidade de celulose (I_c). Foi utilizado difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600 com radiação Cu-K α (comprimento de onda: $1,54 \times 10^{-10}$ m). As condições de medidas foram: 30KV, 30mA com taxa de varredura de 2°/min., variando de 5 a 40°. O índice de cristalinidade de celulose (I_c) foi calculado pela subtração da área amorfa da área total das curvas $((I-Aa)/At) \times 100\%$. A espectroscopia de FTIR foi realizada em um Spectrum 1000 (Perkin Elmer), na faixa de 400–4000 cm^{-1} .

Tabela 4.4. Diferentes concentrações de NaOH dos tratamentos alcalinos da fibra de curauá.

Código	Concentração NaOH (%m/v)
Bruta	0
1%	1
2%	2
5%	5
10%	10

4.2.9 Testes prévios com fibra de curauá para avaliar interação com PLA

PLA Ingeo3251D foi utilizado como matriz. O PCL foi o CAPA 6500. Clorofórmio, anidrido maléico, peróxido de benzoíla, hidróxido de sódio e PVA (31000 a 50000g/mol), foram utilizados com pureza PA. O peróxido de hidrogênio estava em solução, sendo a quantidade corrigida em acordo com a metodologia. Conforme citado por Plackett [91], cada molécula de anidrido

maléico irá se ligar a uma unidade do PLA (mero), portanto tem-se a relação mássica de 98,06 de anidrido maléico para cada 72,065 de PLA. O peróxido é adicionado como iniciador e catalisador da reação, sendo adicionados 5% em massa seca de peróxido (peróxido de benzoíla ou peróxido de hidrogênio), em relação à massa da mistura PLA/anidrido maléico. O PLA foi criomicroonizado; o anidrido maléico e peróxido de benzoíla foram peneirados em malha de 355 μ m, para se evitar aglomerados. Mistura-se o PLA e anidrido maléico, adiciona-se clorofórmio, até obter uma solução de 30% massa/volume, por fim é adicionado o peróxido. O procedimento é realizado sob agitação até formar um gel espesso (aproximadamente 10 minutos). Após é levado para secar em estufa à 40°C por 24 horas.

Antes da utilização, as fibras de curauá e o PLA foram secos em estufa com circulação de ar a 40°C por 24 horas. Para preparação dos compósitos, as fibras foram moídas em moinho com grelha de 1,0cm de malha, marca KIE, modelo MAK 250.

Os compósitos foram processados com fração de 15% em massa de fibras de curauá conforme formulações apresentados na Tabela 4.5, em misturador interno HAAKE Rheomix 600 conectado a um reômetro de torque, 50 rpm, temperatura de 185 °C e tempo de mistura de 4 minutos.

Tabela 4.5. Nomenclaturas dos compósitos produzidos com fibra de curauá.

Materiais Processados	Nomenclatura dos compósitos
PLA	PLA Puro
PLA com 15% de fibra em massa	PLA 15%Fibra NC
80%PLA+5%PVA+15%fibra de curauá	PLA PVA 15%Fibra
85% de PLA/PCL (80%PLA+20%PCL)+15% de fibra de curauá	PLA PCL 15%Fibra
80%PLA+15%fibra de curauá+ 5%PLA-g-MA catalisado com H ₂ O ₂	PLA 15% Fibra 5% MaH
80%PLA+15%fibra de curauá+5%PLA-g-MA catalisado com peróxido de benzoíla	PLA 15% Fibra 5% MaB
PLA com 15% de fibra em massa, previamente tratada com NaOH (solução 1% <i>m/v</i>)	PLA 15% Fibra NaOH

As formulações foram prensadas à 185°C, com cargas de 3 e 6 toneladas, com intervalos de aplicação e relaxação de 5 segundos cada. Desses filmes prensados, foram retiradas amostras com larguras médias de 10 mm, comprimentos superiores a 100 mm e espessuras variando de 100 a 300µm. As amostras foram tracionadas em uma máquina de ensaios mecânicos universal Emic, modelo DL 3000, a taxa de 5mm*min⁻¹ do travessão.

4.2.10 Moagem dos feixes de PALF de Potyra

Foi realizada moagem dos PALF Potyra em moinho de facas para reciclagem de polímeros com grelha de 1,0cm de malha, marca KIE, modelo MAK 250.

4.2.11 Tratamento alcalino das PALF de Potyra

Feixes de PALF Potyra foram tratados em solução aquosa com 1% (m/vol.) de NaOH, sob aquecimento a 70°C e agitação, durante uma hora, na proporção de 100 gramas de PALF de Potyra seca, para cada litro de solução. Os feixes, após o tratamento, foram neutralizados sob água corrente, secos em estufa com circulação de ar por 48 horas a 50°C e caracterizados por difração por raios X, FTIR e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2.12 Produção dos concentrados de PALF de Potyra

Após os feixes de PALF de Potyra serem moídos, submetidos a tratamento em solução aquosa com 1% (m/vol.) de NaOH e secos, os feixes foram adicionados em proporção mássica de 1:1, com os grânulos de PLA

(condicionados previamente em estufa com circulação de ar, à 40°C por 48 horas), em um misturador de câmara interna conectado a reômetro de torque (HAAKE Rheomix 600), sendo processado com rotores de mistura (“*roller*”), girando (contra-rotacionais) a 50rpm, 185°C nas paredes da câmara, durante 2 minutos, formando compósitos prévios. Estes compósitos foram moídos em moinho marca KIE, modelo MAK 250 (grelha de 1cm de malha) para a produção de grânulos de compósitos com 50% em massa de PALF Potyra em PLA.

4.2.13 Reometria de torque: definição das concentrações de PALF extrudados e moldados por injeção.

A fim de se definir as frações de fibra de Potyra tratadas sob NaOH a serem adicionadas ao PLA, curvas de torque em função do tempo foram obtidas com auxílio de um reômetro de torque conectado a um misturador de câmara interna (HAAKE Rheomix 600), com rotores de mistura do tipo *roller*, girando (contra-rotacionais) a 50rpm e 185°C (paredes da câmara). Massas de 30g (total de PLA e PALF de Potyra moída e tratada) foram adicionadas ao reômetro, variando a fração em massa de PALF Potyra, de 0 a 90% (com incrementos de 10%) em relação à massa total. O torque de mistura foi retirado da média dos valores obtidos no intervalo de 6,5 a 7,0 minutos. Após definido as frações mássicas a serem processadas, as frações volumétricas foram calculadas utilizando a equação a seguir [92], com os valores das respectivas densidades do PLA e do PALF da Potyra tratada.

$$\phi_f = \frac{m_f / \rho_f}{\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{(1-m_f)}{\rho_m}} \quad (4.6)$$

Onde os termos m e ρ são a fração em massa e densidade, e os sufixos f e m são referentes à fibra e matriz de PLA, respectivamente.

4.2.14 Extrusão.

Grânulos de PLA foram misturados com os concentrados (50% em massa) de PALF da Potyra, nas proporções definidas com reômetro de câmara interna. Todas as matérias primas foram previamente secas em estufas com circulação de ar, a 50°C por 48 horas.

A extrusora utilizada foi um modelo de rosca dupla co-rotacional Baker & Perkins MP-19TC, com diâmetro (D) das roscas de 19 mm e com razão de comprimento (L) e diâmetro de 25:1, com cinco zonas de aquecimento. A alimentação dos grânulos de PLA e concentrados de fibra no PLA na extrusora foi realizada por dosador gravimétrico, marca Brabender, modelo DSR 28. O perfil das roscas apresenta dois blocos de discos de malaxagem com alta ação de mistura cisalhante separada por elementos de condução (Figura 4.8). A vazão de alimentação foi de 1kg/hora, e a velocidade da rosca foi 95rpm. As formulações foram extrudadas por matriz com um furo, resfriadas em banheira com água a temperatura ambiente e granulada para posterior injeção. Para as 7 formulações (PLA puro e todos os compósitos) foram mantidas as mesmas condições de processamento.

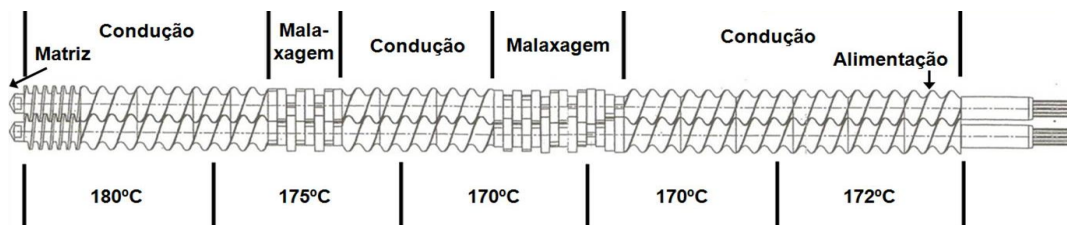


Figura 4.8 Perfil de rosca de extrusão utilizado para todas as formulações.

4.2.15 Moldagem por injeção.

As formulações extrudadas e granuladas foram secas a 50°C durante 48h, antes de serem moldadas por injeção. O molde utilizado possui cavidade para moldagem simultânea de um corpo de prova para ensaios de tração (tipo

1, conforme norma ASTM D 638 [90]) e um corpo de prova para HDT (13,18x3,2mm, conforme norma ASTM D648 [93]). Foi utilizada injetora automática Arbug 270V. Procurou-se manter as condições de processamento para todas as formulações para se evitar variações no processamento, direcionando a avaliação para a influência das características materiais envolvidas:

- Perfil de temperatura: zona 1 (alimentação)=172°C, zona 2=170°C, zona 3=170°C, zona 4=175°C, zona 5 (bico)=180°C;
- Volume de dosagem na injeção para corpos de prova: 28 cm³;
- Vazão volumétrica: 28 cm³/s;
- Pressão média de injeção no bico (medido pelo equipamento): 600 (PLA puro), 700 (Potyra 5%), 800 (Potyra 10%), 900 (Potyra 15%), 1000 (Potyra 20%), 1150 (Potyra 30%) e 1300bar (Potyra 40%);
- Força de fechamento do molde: 260KN;
- Pressão de recalque: 500bar;
- Velocidade de rotação da rosca: 12m/min;
- Tempo de recalque: 10s;
- Tempo de resfriamento: 25s;
- Tempo total do ciclo: 40s;
- Temperatura molde: 28 a 35°C.

Devido contração superficial durante resfriamento dos corpos de prova (“rechupe”), a pressão de empacotamento da formulação Potyra 40% foi aumentada para 900bar.

4.2.16 Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PLA e compósitos

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em equipamento marca TA Instruments, modelo Q100, para medição de fluxo de calor. As amostras foram retiradas dos corpos de prova injetados com massas variando entre 6,8 e 12,3mg, e. Inicialmente fez-se

equilíbrio da temperatura seguido por isoterma a -20°C . Aplicou-se aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 210°C , seguido de isoterma por um minuto. Não se ultrapassou a temperatura de 210°C para se evitar possíveis degradações da fibra ou polímero, e garantir que a temperatura de fusão do PLA foi ultrapassada, eliminando o histórico térmico e tensões internas advindos da moldagem por injeção. Seguiu-se então de resfriamento até -20°C à razão de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com posterior isoterma por um minuto, seguido de segundo aquecimento a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 210°C (Figura 4.9). Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), fusão (T_m), e as respectivas entalpias foram medidos do primeiro aquecimento (mantida características da moldagem por injeção), segundo aquecimento (o primeiro aquecimento permite relaxar e rearranjar a estrutura da amostra moldada para avaliação da influência material da adição da PALF Potyra no PLA), e do resfriamento (Figura 4.9). Sendo que os valores de entalpia foram corrigidos dos compósitos para a massa exclusiva de PLA presente em cada amostra.

Confrontando os valores de entalpia da fusão de um PLA 100% cristalino, foi determinado o grau de cristalinidade (X_C) do PLA puro e da fração de PLA presente nos compósitos em cada um dos dois ciclos de aquecimento realizados.

$$\%X_C = \{[\Delta H_1 - (\Delta H_2 + \Delta H_3)]/(\Delta H_0)\} * 100 \quad (4.7)$$

ΔH_1 é a entalpia referente ao pico de fusão (T_m), ΔH_2 e ΔH_3 são as entalpias do primeiro e segundo picos de cristalização à frio, e ΔH_0 a entalpia de fusão de um PLA 100% cristalino: $93,7\text{J/g}$ [24] (Figura 4.9).

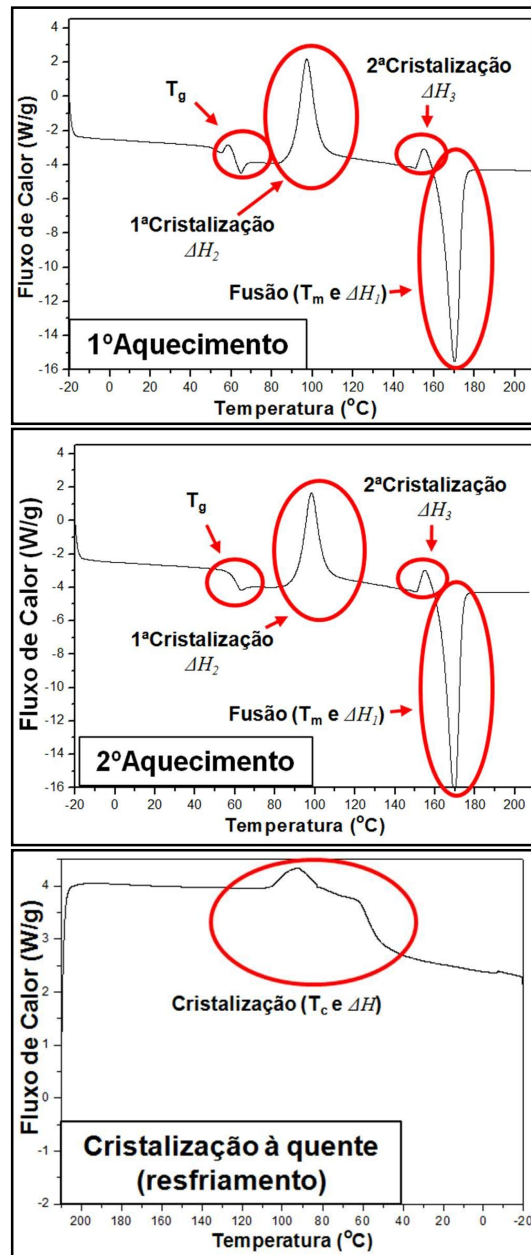


Figura 4.9. Exemplo de curvas obtidas por DSC para PLA100%.

4.2.17 Determinação do comprimento e diâmetros das fibras de abacaxis nos compósitos.

Para determinação dos comprimentos médios dos feixes de fibras e de fibras individualizadas, amostras foram retiradas de corpos de prova injetados, solubilizadas em diclorometano e depositadas sobre uma lâmina. As imagens foram coletadas em um microscópio ótico Leica modelo DMRXP com luz polarizada. Para determinação dos diâmetros dos feixes de fibras e das fibras, fotomicrografias obtidas por MEV foram utilizadas. As fotomicrografias obtidas por microscopia ótica (para comprimentos das fibras e feixes de fibras), como as obtidas por MEV (diâmetros das fibras e feixes de fibras), foram analisadas com auxílio do programa ImageJ 1.46, conseguindo-se medir os comprimentos e diâmetros dos feixes e fibras presentes nos compósitos.

4.2.18 Ensaio para definição da temperatura de deflexão térmica (HDT) das formulações

Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM D 648 [93]: posicionamento “*edgewise*” do corpo de prova (aplicação da carga na lateral (espessura)), tensão constante de 1,8MPa, aplicada no centro (“flexão sob três pontos”), razão de aquecimento de 2°C/min, sendo registrada a temperatura para uma deflexão de 0,25mm. Foi utilizado equipamento modelo HDT 3 Vicat, marca Ceast.

4.2.19 Ensaio para definição da resistência ao impacto das formulações

Os corpos de prova foram cortados dos corpos de prova injetados para HDT. O entalhe foi realizado em entalhadeira modelo 899, marca Tinius Olsen. Os corpos de prova foram condicionados e ensaiados conforme norma ASTM D256 (IZOD com entalhe) em equipamento modelo IT504, marca Tinius Olsen, com pêndulo de 1 Joule.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Análises espectroscópicas no infravermelho (FTIR) por transmitância foram realizadas para identificar os grupos funcionais químicos, característicos dos PALFs, confrontando os resultados das variedades entre si e os resultados obtidos de outros trabalhos e outras fibras. As PALF estudadas não foram submetidas a tratamentos químicos, resultando em espectros de FTIR com formatos similares entre si (Figura 5.1), e picos localizados no mesmo intervalo de números de onda, como também são similares aos de outras fibras vegetais [3; 73; 94].

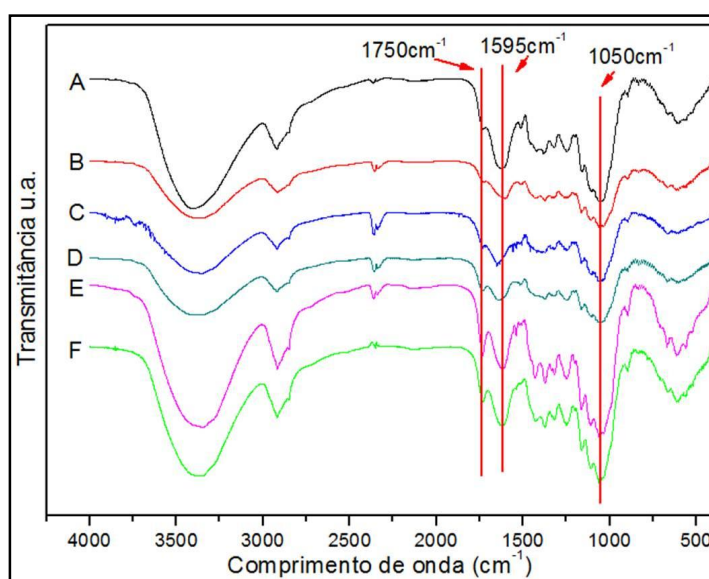


Figura 5.1 Exemplos de espectros FTIR para variedades estudadas.

A região entre 3200 e 3700 cm⁻¹ observada no espectro corresponde ao grupo hidroxila (OH). O pico com número de onda 2900 cm⁻¹, observado nos espectros, é atribuído ao estiramento assimétrico do CH e CH₂, ambos característicos de materiais orgânicos [73; 95]. O pico em 1750 e corresponde aos grupos acetil e ligações C=O, característicos da hemicelulose. Estes picos

são afetados pela presença de pectina, com picos em 1735 [96; 97]. Um pico da lignina é visualizado em 1595cm^{-1} devido vibrações no plano das ligações C=C do anel aromático [96]. A celulose foi evidenciada por pico na região de 1050cm^{-1} [73].

5.2 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura dos feixes de fibras das variedades de abacaxis

As fibras foram analisadas por MEV, possibilitando caracterizar os feixes e as microestruturas das fibras, assim como visualizar presença de contaminantes, defeitos superficiais, e possíveis pontos de ancoramento com as matrizes poliméricas. As fotomicrografias apresentadas neste são indicativas dos padrões observados para cada amostra visualizada das análises por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados das análises de MEV dos feixes de fibras e das fibras unitárias das dezoito variedades do BAG são apresentados nas Figura 5.2 até a Figura 5.5. Observaram-se aspectos morfológicos similares entre todas as variedades. Ambos os lotes de fibras (extraídos manualmente (Figura 5.2 a) e por máquina desfibradora (Figura 5.2 b)) apresentaram presença de mucilagem (resíduos da polpa e outras camadas das folhas), e também material ligante e outros componentes. No entanto o lote extraído por máquina desfibradora foi mais efetivo na separação dos feixes de fibras das respectivas folhas (mucilagem) (Figura 5.2).

Todas as amostras apresentaram feixes e fibras isolados, provavelmente devido aos baixos teores de lignina (material de união nos feixes) nas fibras provenientes do gênero *Ananas* [98] em comparação a outras fibras vegetais, e do manuseio e corte dos feixes em porções menores para preparação das amostras para microscopia (Figura 5.3 a Figura 5.5).

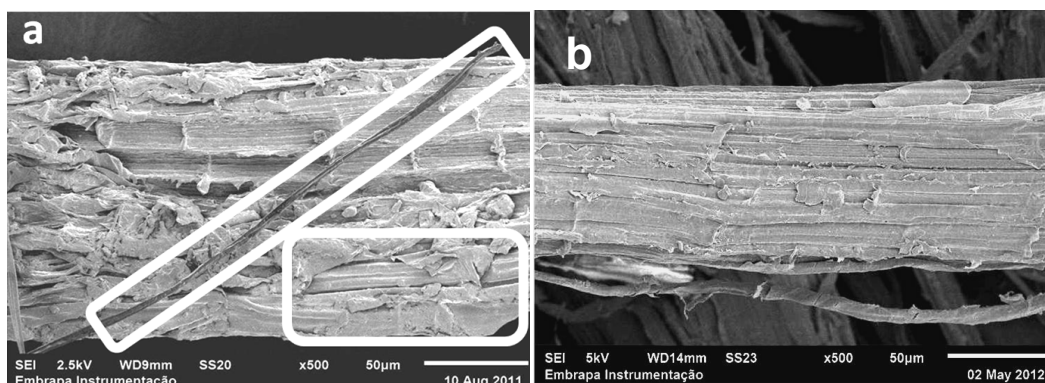


Figura 5.2 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras unidas da variedade B (extração manual). (b) Fotomicrografia de feixe com fibras unidas da variedade 9 (extração máquina decorticatora). Estruturas residuais da folha sobre o feixe de fibra (mucilagem) foram destacadas.

As fibras apresentaram rugosidades superficiais, inexistentes nas fibras sintéticas. Esta área devido a rugosidade, adicionado a área superficial da fibra, poderá servir de maior interação e ancoramento entre a fibra e a matriz polimérica, aumentando o efeito de reforço da fibra (Figura 5.4 e Figura 5.5).

A seção transversal das fibras apresentou variações dentro de cada amostra. Desde que todos PALFs são de fontes naturais, sem passar por um tratamento ou seleção, a variação entre fibras ou entre feixes é esperado. Além das variações de formato, as fibras apresentaram variações das medidas ao longo do comprimento, mas com transversais se mantendo inferiores a $10\mu\text{m}$.

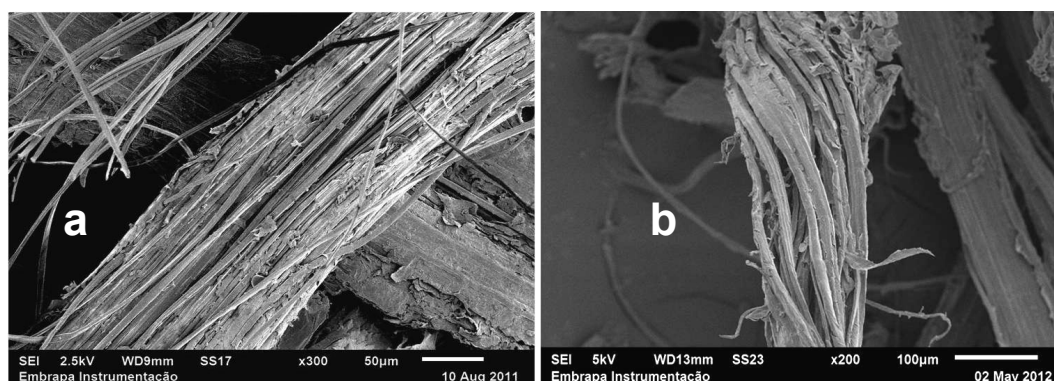


Figura 5.3 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade F. (b) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade 10.

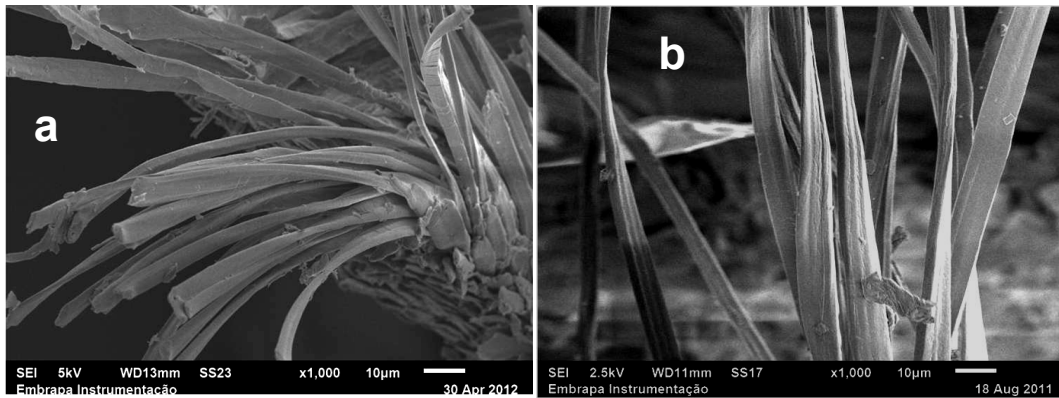


Figura 5.4 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade H exibindo variações de forma e medidas da secção transversal da fibra. (b) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade C.

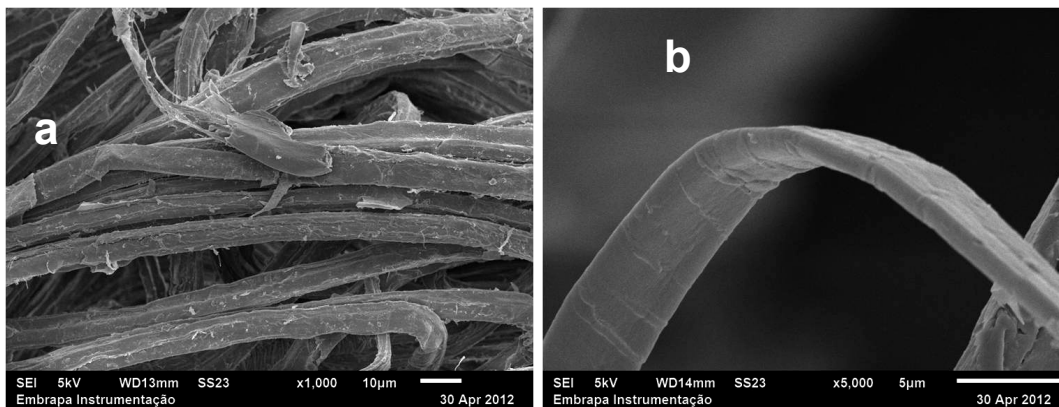


Figura 5.5 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras desunidas da variedade F. (b) Fotomicrografia de fibra da variedade 6.

Foram observadas fibras torcidas e fletidas (Figura 5.6), indicando que podem suportar deformações mecânicas provenientes dos fluxos de processos de moldagem por injeção e extrusão, minimizando a quebra e redução dos comprimentos das fibras. A estrutura conhecida como lúmen (canal oco) foi visualizada nas amostras criofaturadas e fixadas nos porta amostras na vertical, em relação ao eixo das fibras (Figura 5.7). As estruturas visualizadas foram similares as de outras fibras do gênero *Ananas* [13; 66].

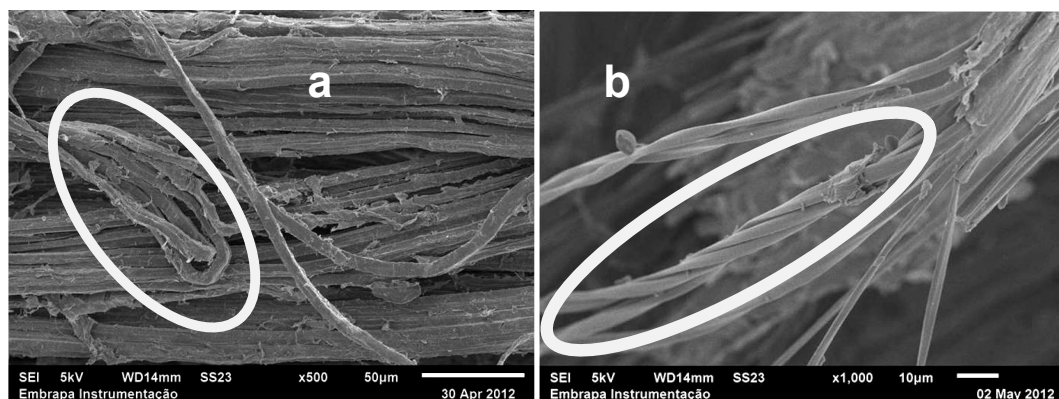


Figura 5.6. (a) Fotomicrografia de feixe com fibras da variedade 1 exibindo flexão. (b) Fotomicrografia de feixe da variedade 12 exibindo torção.

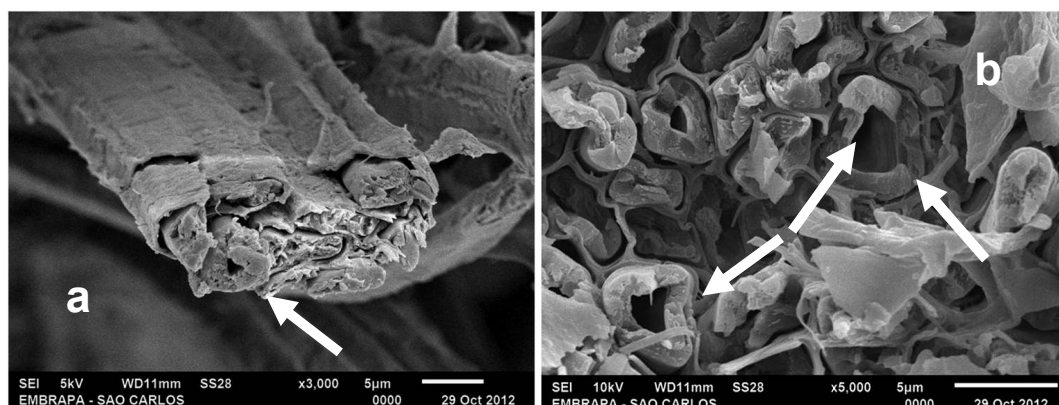


Figura 5.7 (a) Fotomicrografia de feixe da variedade 1 exibindo lúmen. (b) Fotomicrografia de feixe exibindo lúmen da variedade 5.

5.3 Caracterização química

Os feixes de PALF das variedades podem ser caracterizados como distintos entre eles em relação as suas composições químicas, devido variações dos valores médios para cada cultivar, dos teores de extrativos, lignina, celulose, hemicelulose e holocelulose obtidos, juntamente com os proporcionalmente pequenos desvios padrões (Tabela 5.1).

Os percentuais de extrativos variaram para os feixes estudados entre 4 e 9%, superior aos valores informados de 2,5 a 4% por Satyanarayana e colaboradores [98] para curauá e abacaxi comercial, indicando que o método

de extração adotado neste trabalho foi eficiente. A lignina solúvel variou de 0,5 a 1,6% e a lignina total variou de 23 a 52%. As variedades estudadas apesar de serem todos do gênero *Ananas*, apresentaram valores superiores aos citados por Correa [73] e Satyanarayana et al. [98] (7,5 a 12%), para outras variedades também do gênero *Ananas* (abacaxis comerciais e curauá). Os valores de celulose (66 a 76%), hemicelulose (7 a 16%) e holocelulose (77 a 88%) (Tabela 5.1), apresentaram valores iguais ou sutilmente inferiores aos apresentados por outros autores, para outras variedades de *Ananas* [73; 98]. A hemicelulose apresentou uma fração de 9 a 20% na constituição da holocelulose.

Tabela 5.1. Teores constituintes químicos das fibras.

Código	Extrativos (%)	Lignina			Holocelulose		
		Solúvel	Insolúvel	Total (%)	Celulose	Hemicelulose	Total (%)
1	8	1,0%	37%	38±1	70%	7%	77±3
2	9	1,6%	31%	33±1	70%	15%	85±6
3	7	0,9%	23%	24±6	72%	11%	83±3
4	8	0,9%	36%	37±1	71%	12%	83±1
5	8	1,0%	22%	23±2	73%	12%	85±5
6	6	0,5%	33%	33±5	76%	12%	88±0
7	6	0,8%	23%	24±3	72%	15%	87±10
8	6	1,0%	30%	31±1	72%	15%	87±0
9	7	1,0%	39%	40±4	66%	16%	82±2
10	7	0,7%	40%	41±1	68%	14%	82±4
11	4	0,7%	51%	52±2	70%	16%	86±2
12	8	0,9%	33%	33±1	67%	12%	79±10

5.4 Difração de raios X

Os difratogramas resultantes por raios X foram similares para os dezoito feixes de fibras de abacaxis estudados (Figura 5.8), como também similares a outros difratogramas de raios X de fibras de espécies vegetais como curauá, sisal e algodão, apresentados por outros autores [73; 99; 100]. Os picos observados são atribuídos às famílias de planos cristalinos advindos da

celulose, já que os outros constituintes presentes, não apresentam arranjo cristalino. Os valores encontrados para os picos de difração em 2θ e seus planos cristalográficos foram: 15° (001), 16° ($10\bar{1}$), 22° (002) e 35° (040) (Figura 5.8). Os valores observados para os picos observados são atribuídos aos planos da forma polimórfica de celulose I, conhecida como celulose nativa, devido ao fato de ser a forma da celulose encontrada em fontes naturais [5; 101; 102].

As fibras vegetais estudadas apresentaram índice de cristalinidade da celulose variando entre 48,7 a 78,7%, sendo de 48,7 a 64,4% para o lote no qual os feixes de fibras foram retirados manualmente, e de 61,0 a 78,7% para lote com extração dos feixes por máquina desfibradora (Figura 5.9). Associando e confirmando as observações das imagens por MEV, o método de extração por máquina desfibradora consegue retirar a mucilagem externa aos feixes das fibras (constituída principalmente de materiais amorfos), levando a um aumento no I_c .

Dentre os 18 acessos estudados 10 apresentaram valores de I_c superiores a 70%. Essa faixa é superior a outros trabalhos e fibras: para fibras de folhas de curauá comercial o I_c variou de 64 a 67% [73; 103]. Satyanarayana et al. [98] citam que o I_c do bagaço de cana de açúcar é 47% e o coco é de 43 a 44%. Conforme Martin [100] o sisal apresenta valores entre 58 a 61%. Já o algodão apresenta I_c valores 63 a 77% [99], próximos aos maiores valores obtidos para os PALFs estudados. Estes valores superiores de I_c são indicadores do melhor aproveitamento das propriedades mecânicas da celulose presente nas fibrilas, e por consequência as fibras com altos teores de I_c apresentarão maiores valores de resistência à tração e módulo elástico.

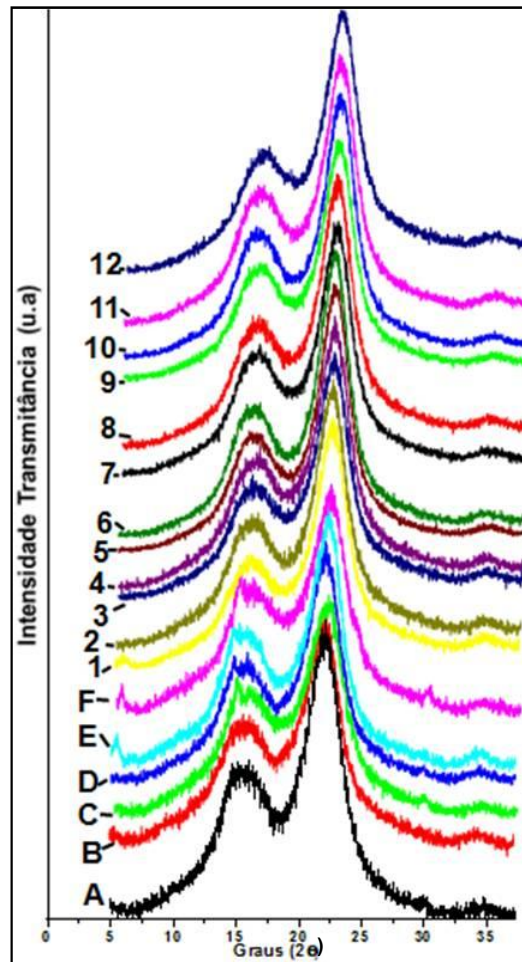


Figura 5.8 Difratomogramas de raios X dos 18 PALF estudados.

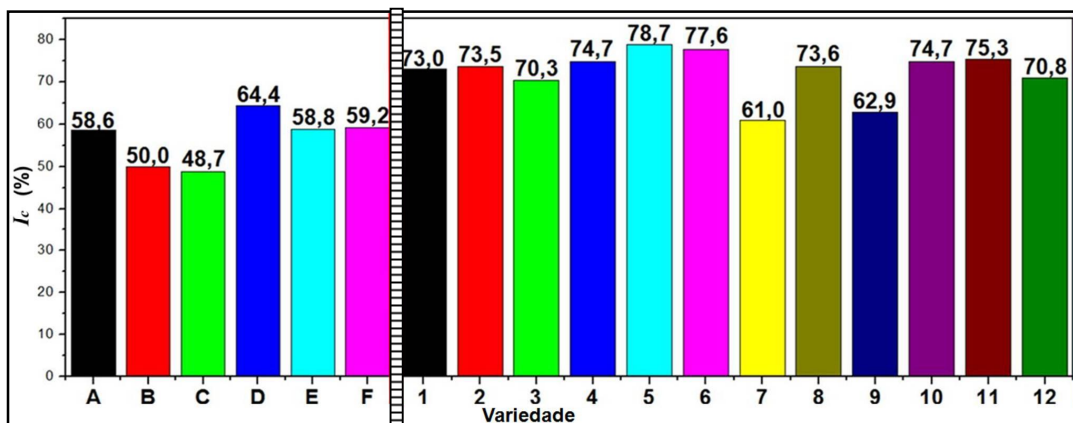


Figura 5.9 Índice de cristalinidade de celulose para as variedades estudadas. Linha vertical tracejada separa lote com feixes separado manualmente à esquerda. Lote com feixes separados por desfibradora à direita.

5.5 Ângulo microfibrilar

Os valores médios mensurados do A_m ficaram entre $5,6$ e $7,6^\circ$ (Tabela 5.2), considerados valores pequenos de ângulos microfibrilares, e inferiores aos citados por outros trabalhos [7; 98]: para abacaxi o A_m foi de 15° , e para fibras de outras espécies, os A_m variaram entre $6,2$ e 45° . É citado que valores altos de ângulos microfibrilares reduzem os valores de propriedades mecânicas das fibras vegetais [7; 8; 34]. Conforme Tipler e Mosca [104], nos cálculos vetoriais envolvendo forças, ângulos inferiores a 15° (aproximadamente $0,26$ radianos) apresentam na decomposição vetorial, forças de mesma intensidade entre a força aplicada e o vetor força decomposto. Portanto, para ângulos microfibrilares inferiores a 15° , tem-se o aproveitamento integral da resistência mecânica e módulo elástico da fibrila para a fibra vegetal. Dada esta característica, as fibras de folhas de abacaxi das variedades estudadas devem apresentar valores superiores de módulo elástico e resistência à tração em relação a outras fibras vegetais, em função dos seus respectivos menores ângulos microfibrilares, resultando em um maior aproveitamento das propriedades mecânicas da fibrila (Figura 5.10).

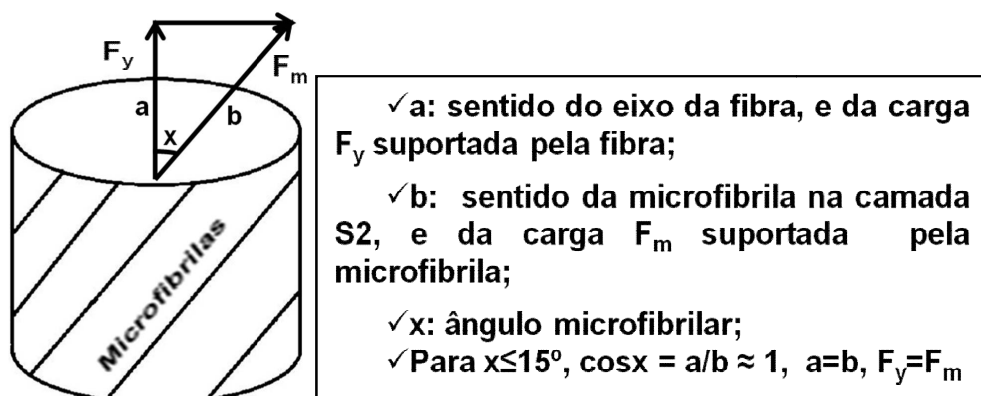


Figura 5.10. Análise da decomposição vetorial de forças na fibra em relação ao ângulo microfibrilar. À esquerda disposição em hélice da microfibrila na camada S2 da fibra. À direita: relação entre o ângulo microfibrilar e determinada propriedade no sentido do eixo da fibra.

Tabela 5.2 Ângulo microfibrilar das fibras estudadas.

Variedade	A_m
1	7,2±1,0
2	7,4±1,4
3	7,6±1,5
4	5,6±0,9
5	5,9±0,9
6	7,3±1,0
7	7,1±1,5
8	7,6±2,6
9	6,3±1,1
10	6,5±0,9
11	7,0±1,1
12	6,6±0,9

5.6 Caracterização por termogravimetria (TG) das fibras

Um dos objetivos deste trabalho é identificar fibras extraídas das folhas dos abacaxis, que possuam temperaturas oxidegradativas das fibras vegetais que possam suportar processamento polimérico, combinado valores superiores de módulo e resistência à tração. As temperaturas de processamento - extrusão e moldagem por injeção no caso deste trabalho - precisam ser inferiores as temperaturas oxidegradativas das fibras vegetais, evitando a degradação das fibras com consequente redução das desejadas altas resistências à tração e módulos elásticos [35-39; 105]. As curvas TG e DTG foram similares para todos os 18 PALFs, e similares com outros resultados apresentados em outros trabalhos de fibras lignocelulósicas nativas (Figura 5.11) [73; 99; 100; 106]. Dois pontos dos gráficos de TG são listados para servir de referência na utilização dos feixes de fibras em processamento de compósitos poliméricos, sob ação de temperatura elevada (Figura 5.11 “e”). O primeiro ponto de interesse é a temperatura de início de perda de massa por decomposição termooxidativa (IDT), a qual indica quando as fibras passam a sofrer degradação dos seus constituintes. Na curva TG, iniciando a análise a partir da temperatura ambiente é observado um decaimento de massa mais brusco não linear seguido de um decaimento linear com a temperatura – para o

caso das fibras não passarem por uma secagem mais rigorosa (neste trabalho os feixes de fibras foram mantidos a temperatura média de 23°C) – ou somente um decaimento linear se as fibras foram condicionadas a temperaturas superiores a ambiente. Toda esta faixa inicial da curva é referenciada à perda de massa referente à presença de voláteis (Figura 5.11 “e”). Após esta região de perda de voláteis, é observado um decaimento da massa de forma não linear com o aumento da temperatura (Figura 5.11 “e”). O primeiro ponto deste decaimento da massa de forma não linear com o aumento da temperatura é a temperatura para o início de perda de massa por decomposição termooxidativa (IDT). Associado à temperatura do IDT é apresentada a massa perdida até esta temperatura, pois indica o quanto de voláteis (inclusive umidade) será liberado dos feixes de fibras, reduzindo a massa do reforço fibroso a ser utilizado em compósitos. O outro ponto é a temperatura *onset* de oxidação (OOT), definida como a temperatura máxima de trabalho, ao qual pode ser submetida cada variedade de feixe de fibra, onde a degradação ainda não atingiu níveis suficientemente altos, a ponto de comprometer as propriedades mecânicas da fibra. A OOT é visualizada na região central da seção do gráfico de perda de massa com a temperatura, semelhante a um ombro (Figura 5.11 “e”).

Os valores de massa perdida da temperatura ambiente até a IDT ficaram entre 4 e 10,8% (Tabela 5.3). As temperaturas IDT e OOT dos feixes de fibras das 18 variedades ficaram entre 137 e 233, e 240 e 272°C (Tabela 5.3), respectivamente, apresentando valores superiores aos apresentados por outras fibras, como o sisal, com OOT de 208 a 223°C [100] e o algodão, que apresenta OOT de 186 a 241°C [99]. A temperatura *onset* de oxidação (OOT) pode ser utilizada como referência para limitar a temperatura de trabalho ao qual será submetida uma fibra. Os resultados obtidos indicam que as fibras estudadas apresentam alta estabilidade térmica, com temperaturas *onset* superiores às necessárias ao processamento de polímeros no estado fundido, indicando que todas as fibras estudadas podem ser utilizadas como reforço mecânico, em acordo com a temperatura para o processamento de compósito. Lembrando que para determinado polímero ou processamento, não é necessário a utilização de altas temperaturas (vide Tabela 2.1).

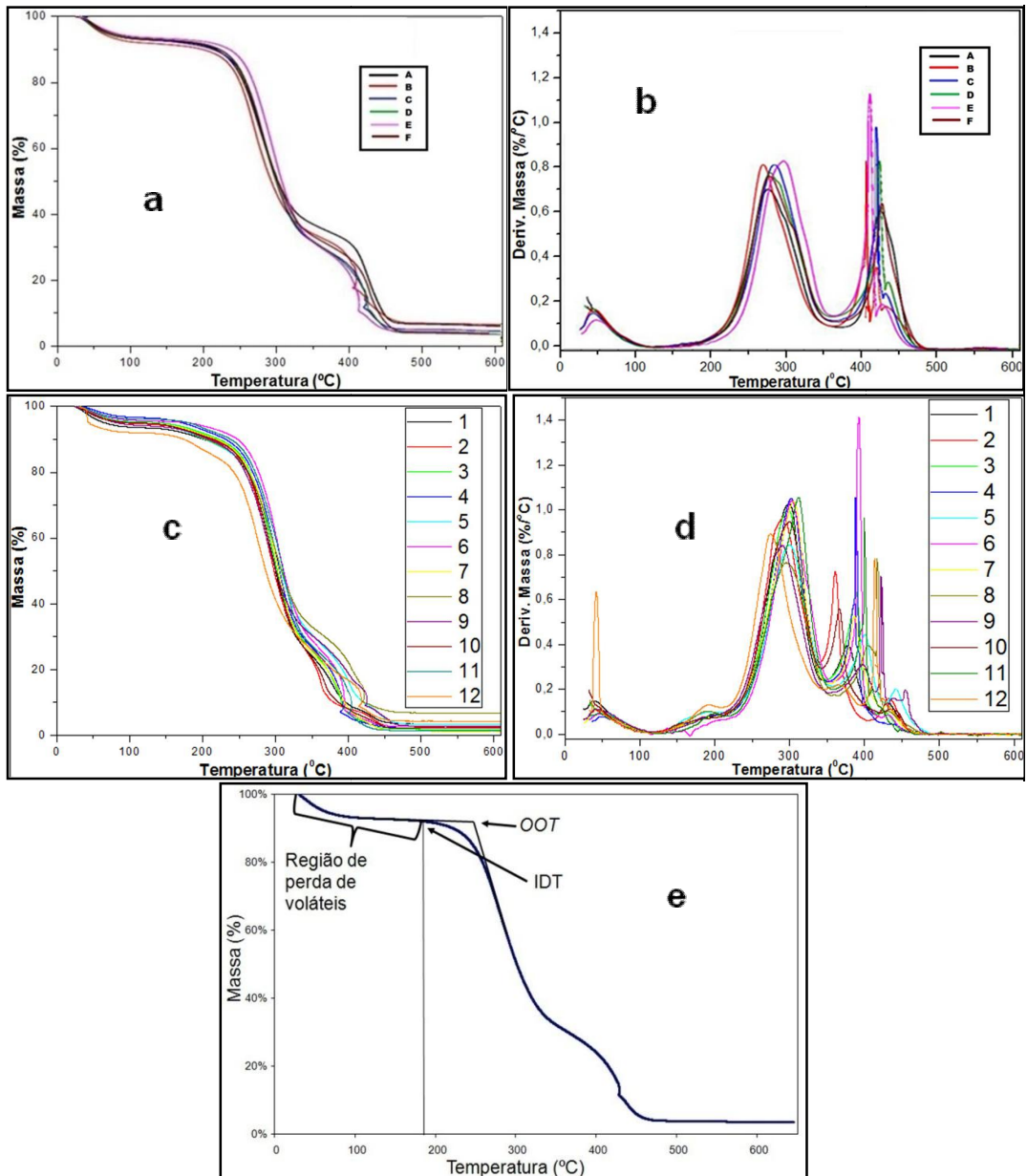


Figura 5.11. (a): Curvas TG do lote com feixes por extração manual. (b): curvas DTG do lote com feixes por extração manual. (c): Curvas TG do lote com feixes por extração por máquina. (d): curvas DTG do lote com feixes por máquina. (e): exemplo de curva TG exibindo os pontos IDT e OOT.

As curvas DTG (Figura 5.11 b e Figura 5.11 d), indicam uma primeira termooxidação percorrendo os intervalos de 207 a 353°C, indicando degradações da hemicelulose, extrativos (curva TG obtida com feixes de fibras

apenas picados), como celulose e lignina. A hemicelulose degrada na faixa de 150 a 350°C, a celulose de 275 a 350°C, e a lignina de 250 a 500°C [98; 107; 108]. Uma segunda região de termooxidação é observada nos intervalos de 341 a 488°C, creditado às decomposições da celulose e da lignina, já que os constituintes orgânicos com menor peso molecular já passaram por degradação [108].

Tabela 5.3 Resultados de termogravimetria dos feixes de PALF.

Variedade	IDT		OOT (°C)	Cinzas a 600°C (% m/m)
	Voláteis (% m/m)	Temperatura (°C)		
A	8,3	178	241	6,0
B	9,4	177	241	6,4
C	8,6	175	249	4,4
D	8,2	186	244	3,5
E	7,7	191	256	3,7
F	8,1	179	245	3,7
1	7,1	154	257	3,3
2	5,8	149	252	2,5
3	4,9	137	258	1,7
4	4,0	151	261	2,1
5	9,0	192	264	3,2
6	8,2	233	272	2,7
7	10,8	227	268	1,2
8	5,4	143	249	6,7
9	6,4	154	248	2,7
10	5,4	143	254	2,1
11	4,3	164	266	1,4
12	8,3	141	240	4,3

Os feixes de fibras das variedades 5, 6, 7 e 11 apresentaram os maiores valores de temperaturas tanto para IDT (164 a 233°C) e como para OOT (266 a 272°C). A variedade 6 apresentou os maiores valores de IDT e OOT. Em comparação com um curauá comercial, com utilização consolidada como reforço mecânico, a OOT ficou igual: 272°C para a variedade 6 e 273°C para o curauá comercial [73].

Os teores de cinzas variaram de 1,2 a 6,7%, indicando teores de inorgânicos presentes levemente superiores a de outras fibras, sendo inferiores apenas aos teores de cinzas das cascas de arroz (15-20%), que apresentam alto teor de sílica [98; 109]. Todos os feixes de fibras não tiveram variação de massa entre 500°C e 600°C (cinzas) (Figura 5.11 e Tabela 5.3).

5.7 Propriedades Mecânicas dos feixes fibrosos

Os feixes foram ensaiados para a avaliação das propriedades: resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico, permitindo avaliar o desempenho mecânico das PALF e a possibilidade de utilização como reforços mecânicos em compósitos poliméricos. Os ensaios de tração dos feixes apresentaram características frágeis: elevados valores de módulo elástico e resistência à tração em relação a outras fibras vegetais, com baixo alongamento. A Figura 5.12 exemplifica uma curva tensão em função do alongamento, com formato típico para os ensaios das doze variedades.

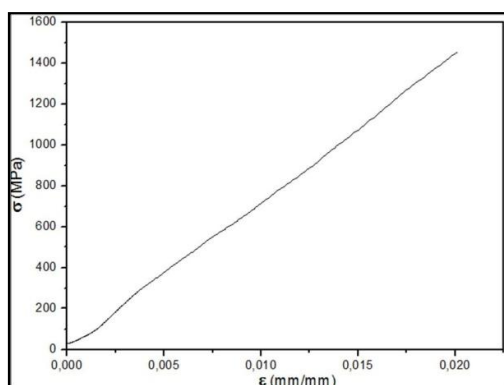


Figura 5.12. Exemplo de curva tensão-alongamento de PALF (variedade 6).

Os diâmetros médios dos feixes variaram de 35 a 96µm (Tabela 5.4), com grandes desvios padrões, comportamento comum para materiais naturais que não foram submetidos à seleção ou tratamentos. Foi observado que os feixes separados manualmente apresentaram tendência a terem os maiores

diâmetros médios (Figura 5.13). Corroborando com o observado por MEV, o método de separação dos feixes por máquina desfibradora foi mais eficiente na separação dos feixes de fibras de outros tecidos das folhas. Os valores são similares com resultados citados por outros autores, como 26 a 64 μ m para o curauá [103], e de 20 a 80 μ m para abacaxis comerciais [11].

Tabela 5.4. Resultados dos diâmetros dos feixes de fibras (ϕ), alongamento na ruptura (ϵ), Módulo elástico (E) e resistência à tração (σ_s).

Código	ϕ (μ m)	ϵ (mm/mm)	E (GPa)	σ_s (MPa)
A	68 \pm 8	0,021 \pm 0,005	42 \pm 10	683 \pm 215
B	66 \pm 24	0,017 \pm 0,006	26 \pm 10	376 \pm 184
C	96 \pm 30	0,020 \pm 0,014	15 \pm 8	212 \pm 176
D	55 \pm 15	0,022 \pm 0,016	38 \pm 16	574 \pm 275
E	71 \pm 25	0,021 \pm 0,009	37 \pm 24	544 \pm 250
F	64 \pm 19	0,018 \pm 0,005	52 \pm 23	691 \pm 336
1	73 \pm 23	0,031 \pm 0,026	37 \pm 18	629 \pm 312
2	55 \pm 24	0,023 \pm 0,006	51 \pm 14	1049 \pm 382
3	39 \pm 13	0,023 \pm 0,006	59 \pm 19	1092 \pm 414
4	45 \pm 17	0,021 \pm 0,004	59 \pm 17	1071 \pm 444
5	46 \pm 14	0,019 \pm 0,006	73 \pm 23	1231 \pm 508
6	37 \pm 10	0,019 \pm 0,005	86 \pm 17	1221 \pm 348
7	35 \pm 9	0,018 \pm 0,005	75 \pm 16	1100 \pm 366
8	37 \pm 18	0,021 \pm 0,006	76 \pm 21	1309 \pm 473
9	37 \pm 14	0,017 \pm 0,006	66 \pm 19	891 \pm 387
10	44 \pm 15	0,035 \pm 0,034	50 \pm 15	832 \pm 354
11	52 \pm 25	0,021 \pm 0,012	69 \pm 15	988 \pm 344
12	40 \pm 15	0,015 \pm 0,007	75 \pm 25	828 \pm 317

O alongamento até a ruptura obteve valores médios próximos, variando de 0,015 a 0,035 mm/mm (de 1,5 a 3,5%), com grandes desvios proporcionais (de 20 a 96% do desvio pela média), classificando os feixes de fibras, em termos do alongamento sob tração como similares. Outros trabalhos [11] citam que para abacaxis comerciais o alongamento varia de 0,8 a 1,6%, valores inferiores as médias obtidas. No entanto em relação aos valores de alongamento citados por Satyanarayana et al. [98], o curauá com alongamento na ruptura de 4,5 a 6%, e o abacaxi comercial variando de 2 a 3,2%. Os valores medidos neste trabalho ficaram similares para os abacaxis ou inferiores aos apresentados pelo curauá.

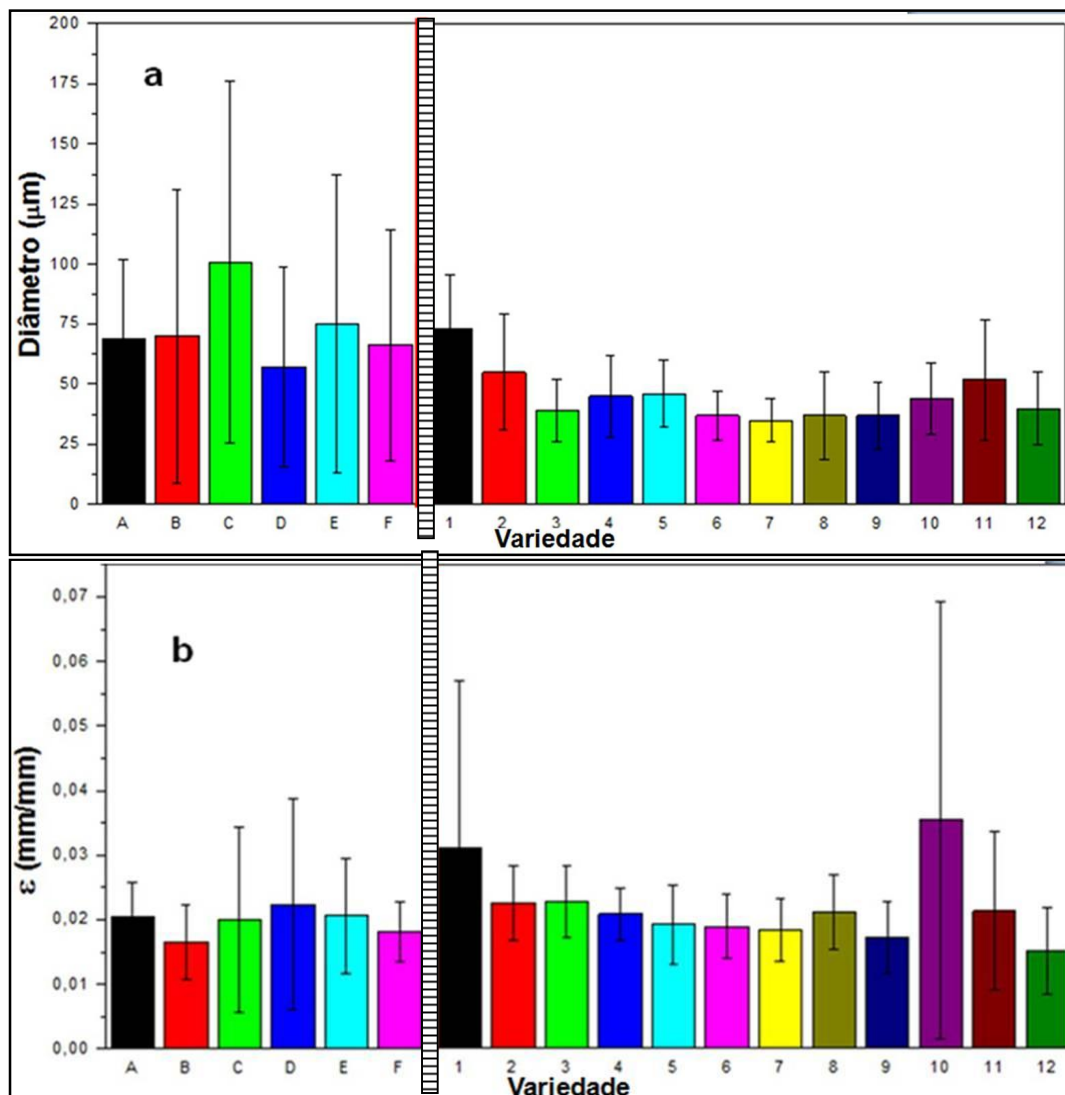


Figura 5.13. (a) valores dos diâmetros. (b) alongamento na ruptura dos feixes dos PALF estudados. Linha vertical tracejada separa método de extração dos feixes: manualmente à esquerda, e por desfibradora à direita.

Os módulos elásticos variaram entre 15 e 86GPa. O lote com extração manual dos feixes de fibras apresentou valores entre 15 a 52GPa, inferiores em relação ao lote com extração por máquina desfibradora, com valores de módulo elástico de 37 a 86GPa (Figura 5.14 "a"). A resistência à tração variou de 212 a 1309MPa. Os feixes de fibras extraídos manualmente apresentaram valores entre 212 a 691MPa. Os feixes de fibras extraídos por máquina desfibradora apresentaram valores superiores de resistência à tração: 629 a

1309MPa (Figura 5.14 “b”), em relação aos valores dos feixes extraídos manualmente. Os valores dos módulos elásticos e resistências à tração, além da variação inerente entre as variedades de abacaxis estudadas, podem ter influência dos valores dos respectivos valores médios dos diâmetros dos feixes, tendo uma influência inversa entre as propriedades mecânicas e a seção transversal. O incremento da seção transversal implica no aumento da ocorrência de defeitos concentradores de tensão [1; 7; 41; 43].

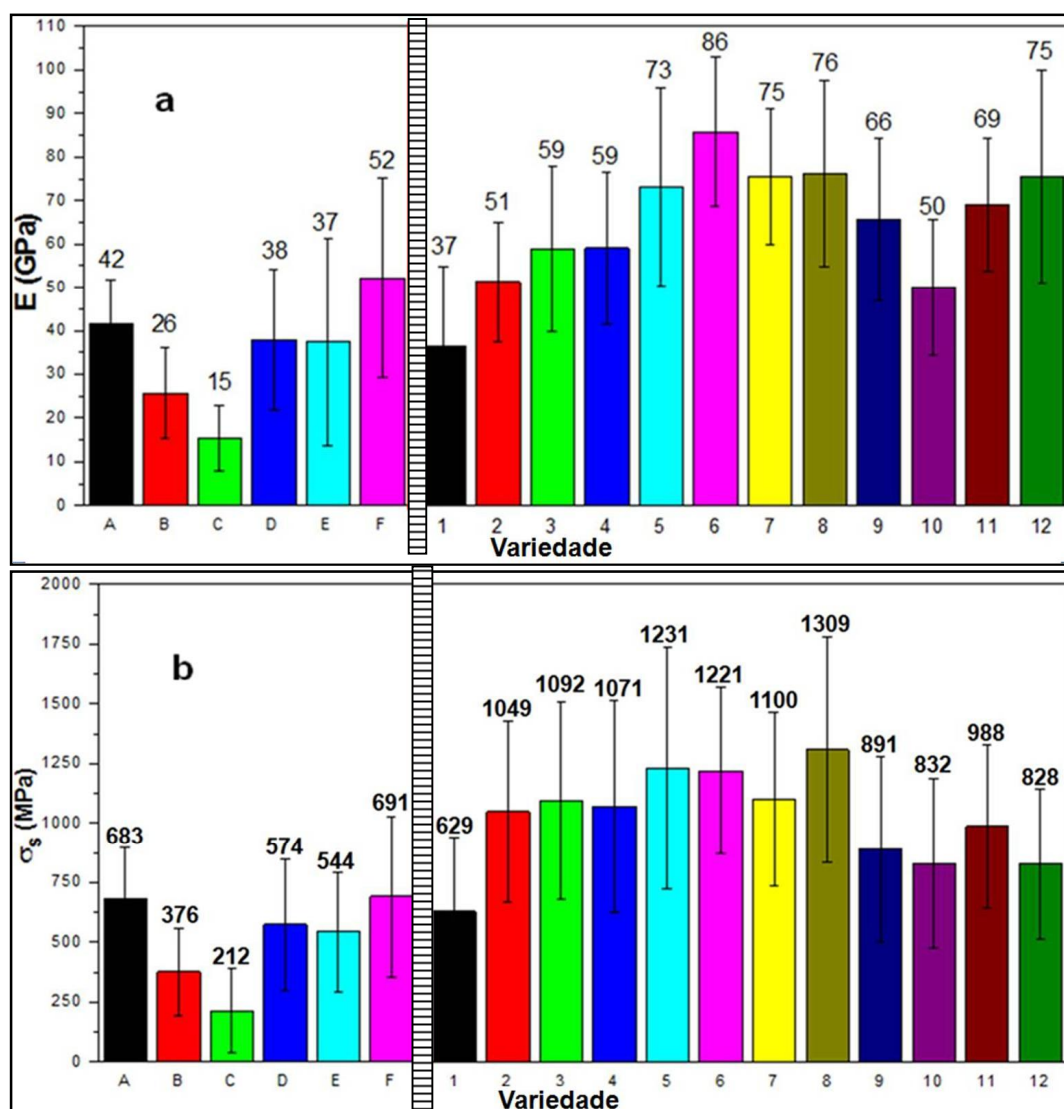


Figura 5.14. (a) valores dos módulos elásticos. (b) resistência à tração dos feixes dos PALF estudados. Linha vertical tracejada separa método de extração dos feixes: manualmente à esquerda, e por desfibradora à direita.

O curauá, fibra vegetal com utilização como reforço mecânico já consolidado [15], apresenta valores de resistência à tração na faixa de 87 a 310MPa, e módulo Young de 26,6 a 96,1GPa, citado por Tomczak e colaboradores [103], ou também para curauá, outros valores superiores de resistência à tração e módulo elástico: 1250 a 3000MPa, e 30 a 80GPa, conforme revisto por Satyanarayana et al. [98]. Os maiores valores de módulo elástico e resistência à tração apresentados pelos feixes de fibras dos abacaxis estudados estão dentro das faixas superiores de valores apresentados pelo curauá. Por outro lado os menores valores de módulo e resistência à tração obtidos pelos feixes estudados foram iguais ou superiores em relação a outras fibras vegetais como as de abacaxis comerciais (vide Tabela 5.5), e até mesmo podendo ser comparado diretamente com o módulo elástico da fibra de vidro de 72,5GPa.

Os altos valores de módulo elástico e resistência à tração, apresentados pelos feixes ensaiados indicam que, para estas propriedades mecânicas, qualquer um dos feixes de fibras dos 18 abacaxis avaliados pode ser utilizado como reforço mecânico, quando o objetivo é aumentar o módulo elástico ou a resistência à tração de um compósito em relação ao módulo elástico e resistência à tração da matriz polimérica (vide Tabela 2.1). Os feixes dos PALF B (módulo elástico de 26GPa e resistência à tração de 376MPa), e C (módulo elástico de 15GPa e resistência à tração de 212MPa), apresentaram valores satisfatórios para que os seus feixes de fibras, possam ser utilizados como reforço mecânico em compósitos poliméricos. Para a variedade B, ainda pode ser frisada a disponibilidade de fibras: trata-se de abacaxi comercial. De acordo com os dados da FAO, o Brasil plantou 60.653 hectares de abacaxizeiros em 2012 [46]. Cunha afirma que os agricultores no Brasil plantam entre 25.000 a 55.000 abacaxizeiros por hectare [110], densidades de plantio consideradas baixas. E conforme estudo de Aquino [111], cada abacaxizeiro apresenta entre 70 a 80 folhas, com 5% em massa seca de rendimento de feixes de fibra por folha. É possível estimar uma disponibilidade de PALF comercial em torno de 238.800 toneladas no Brasil em 2012.

Tabela 5.5 Propriedades mecânicas de fibras vegetais e sintéticas

Fibra	Resistência à tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Referência
Algodão	400	12	[98]
Coco	95-220	2,5-6	[98]
Juta	400-800	10-30	[98]
Rami	500-870	44	[98]
Sisal	324-630	17-22	[98]
Curauá	1250-3000	30-80	[98]
Abacaxi comercial	362-748	25-82	[98]
Óxido de alumínio	1380	379	[42]
Aramida (Kevlar 49)	3600-4100	131	[42]
Carbono	1500-4800	228-724	[42]
E - vidro	3450	72,5	[42]
Boro	3600	400	[42]
Carbeto de silício	3900	400	[42]
UHMWPE (Spectra 900)	2600	117	[42]
Abacaxis	212-1309	15-86	(este trabalho)

5.8 Correlações estrutura-propriedade para fibras de folhas de abacaxi

Os parâmetros composição química (lignina, celulose e holocelulose), diâmetro dos feixes das fibras e índice de cristalinidade da celulose foram correlacionados com as propriedades térmicas (IDT e OOT) e mecânicas (σ_s e E). Os gráficos são apresentados da Figura 5.15 até a Figura 5.21.

A resistência à tração apresentou um comportamento inversamente proporcional com o aumento da fração de lignina presente (Figura 5.15 “a”). Não foram notadas outras tendências entre as propriedades e o teor de lignina das fibras. A resistência à tração dos feixes de fibras apresentou tendência de aumento diretamente proporcional ao aumento dos teores de celulose nos feixes de PALF estudados (Figura 5.15 “b”), resultado em acordo com outras citações [1; 7; 30; 32], visto que a celulose apresenta maior resistência à tração, e a fibra é considerada um compósito, com fibrilas de celulose reforçando a matriz de lignina [31], quanto maior o teor de celulose a fibra apresentará maior valor de resistência à tração.

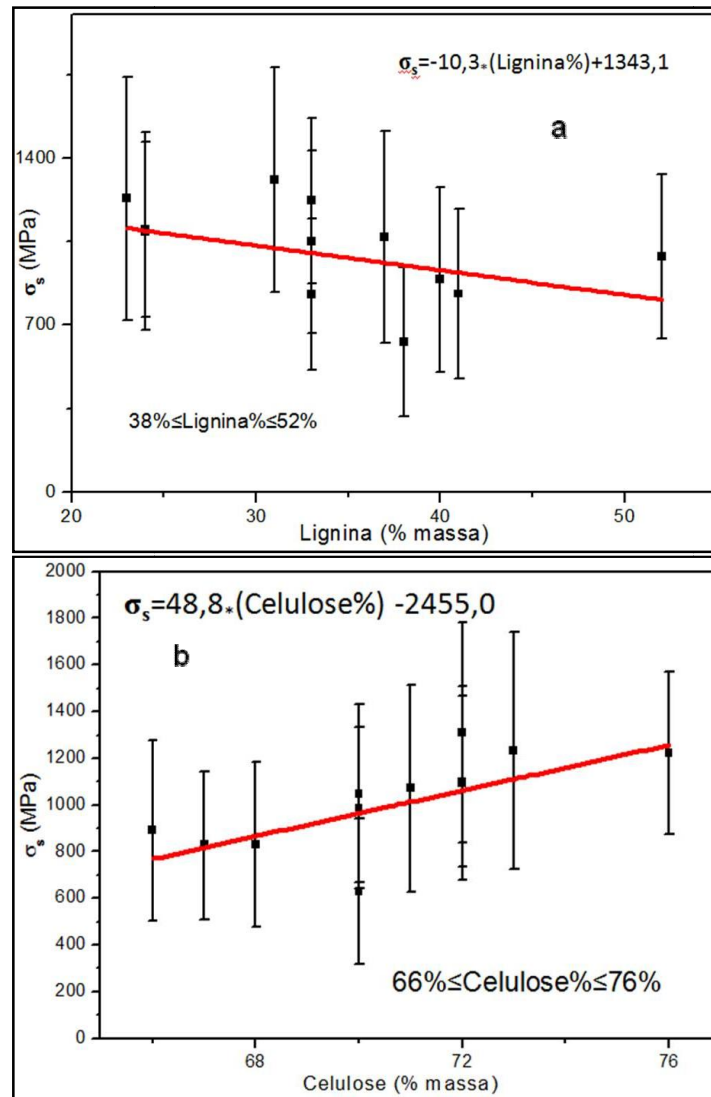


Figura 5.15. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): σ_s em função do teor de lignina, (b): σ_s em função do teor de celulose.

O módulo elástico apresenta tendência de incremento com o aumento do teor de celulose (Figura 5.16 “a”). Este comportamento fica mais característico com valores maiores de fração de celulose presente (a partir dos 70%). Este comportamento já foi observado e justificado por Mukherjee e Satyanarayana [7], e McLaughlin e Tait [1], sendo citado que o módulo elástico e a resistência à tração possuem uma relação direta com a quantidade de celulose na fibra vegetal. Utilizando-se da equação experimental obtida neste trabalho ($E=2,7 \text{ Celulose}\% - 127,2$) para o valor de 100% de celulose, obtém-

se um módulo elástico de 142,8GPa (vide final da reta obtida por regressão linear da Figura 5.16 “a”). Este valor é próximo do valor do módulo elástico do cristal nanométrico de celulose isolado, medido por Iwamoto et al. [112] via microscopia de força atômica, com valores de 145,2 ($\pm 31,3$) e 150,7GPa ($\pm 28,8$ GPa), ou 138GPa (pontos para 100% de celulose na Figura 5.16 “a”) conforme Nishino e colaboradores [70], validando-se a correlação da dependência do módulo elástico das fibras estudadas com o teor de celulose contido nelas.

O fato das propriedades apresentarem relação direta com o teor de celulose (ou inversa com o teor de lignina) vem a ser justificado pelo aspecto de que a fibra vegetal pode ser considerada um compósito, com as fibrilas de celulose sendo considerada reforços em uma matriz de lignina [31].

As temperaturas de degradação OOT (Figura 5.16 b) e IDT (Figura 5.17 a) apresentaram proporcionalidade aos teores de celulose. Conforme Kim e Eom [107], e Rachini et al. [108], a celulose apresenta temperaturas de início de degradação superiores em relação à lignina e hemicelulose. É esperado que ao reduzir os teores de lignina e hemicelulose, com aumento proporcional do teor de celulose, as temperaturas de degradação das fibras vegetais aumentem. Projetando o valor de 100% de celulose na equação de OOT = $2,6 * (\% \text{Celulose}) + 76$ (Figura 5.16), obtêm-se o valor de 336°C. Conforme citado em revisão por Satyanarayana e colaboradores [98], a temperatura de degradação da celulose é 323°C, conseguindo valores próximos.

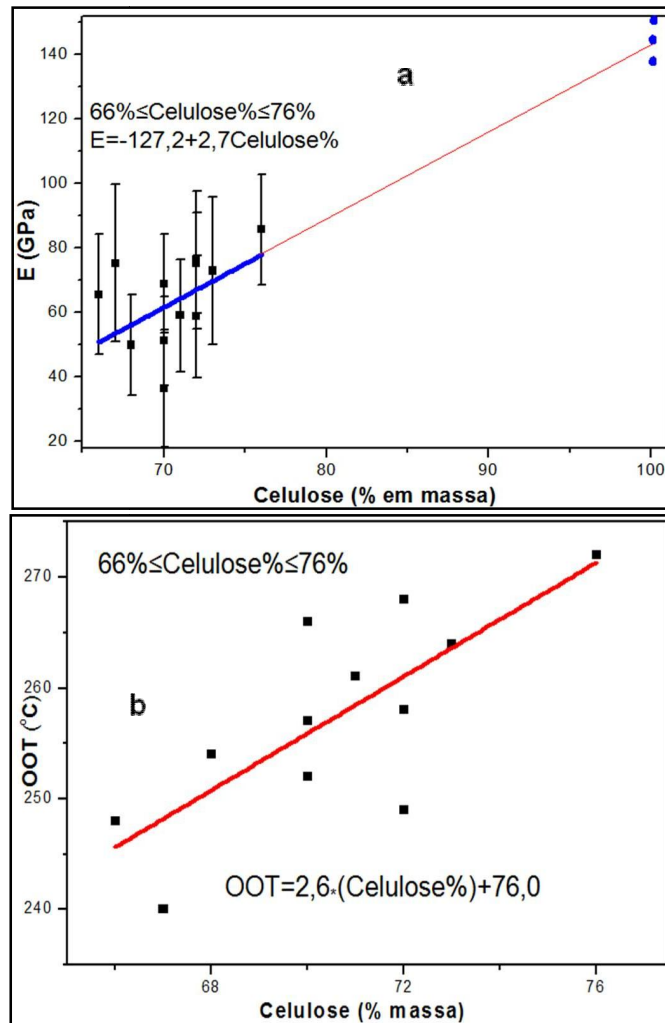


Figura 5.16. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): E em função do teor de celulose, (b): OOT em função do teor de celulose.

Ao se traçar gráficos do módulo elástico (Figura 5.17 b), resistência à tração (Figura 5.18 a), IDT (Figura 5.18 b) e OOT (Figura 5.19 a) em função da holocelulose, são observadas tendências proporcionais diretas, que devem ser atribuídas, pelo fato dos teores de holocelulose serem constituídos principalmente pelos teores de celulose, já que as pentoses (hemicelulose) apresentam menores participações da holocelulose total (de 9 a 20%).

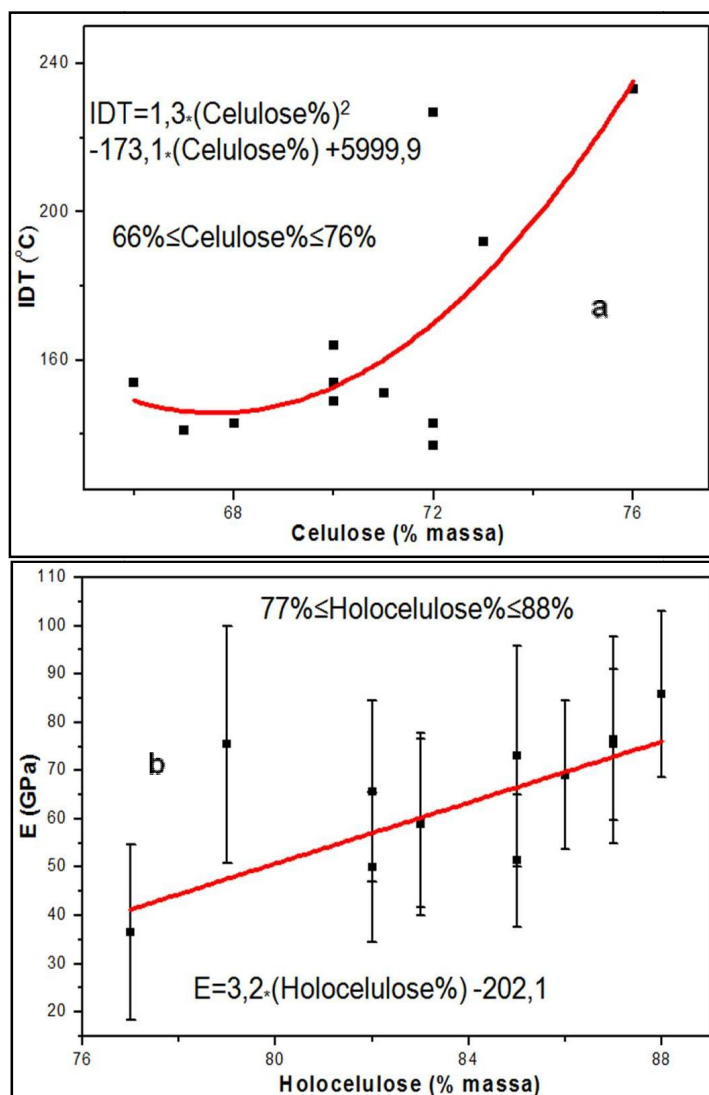


Figura 5.17. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): IDT em função do teor de celulose, (b): E em função do teor de holocelulose.

Os módulos elásticos (Figura 5.19 b) e resistências à tração (Figura 5.20 a) apresentaram relações inversas com o aumento do diâmetro dos feixes de fibras, comportamentos estes já observados em outro trabalho publicado somente com os 6 PALFs por extração manual [33] e confirmado por trabalhos de outros grupos com fibras do gênero *Ananas* [7; 103]. Conforme citado, a redução da seção transversal apresentará menor ocorrência de defeitos, implicando em maior aproveitamento dos valores máximos de módulo elástico e resistência à tração das fibras. Com a equação obtida do módulo elástico em

função do diâmetro para todos os feixes estudados, ($E=0,008 \cdot \text{Diâmetro}^2 - 2,036 \cdot \text{Diâmetro} + 137$) da Figura 5.19, substituindo os valores de diâmetro para $0,008$ e $0,020 \mu\text{m}$ (valores obtidos para a seção dos cristais de nanocelulose por Iwamoto e colaboradores [112]), obtêm-se valores de 137 GPa , novamente aproximando-se do apresentado por Iwamoto para cristais de nanocelulose [112], validando as medições e correlações.

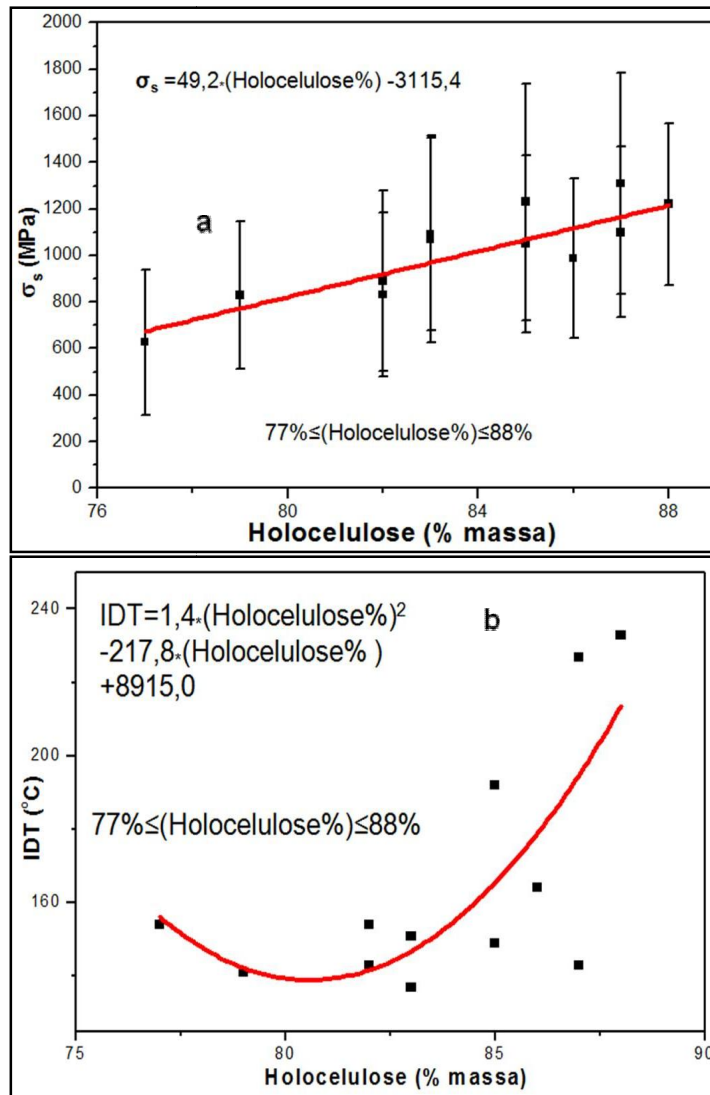


Figura 5.18. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): σ_s em função do teor de holocelulose, (b): IDT em função do teor de holocelulose.

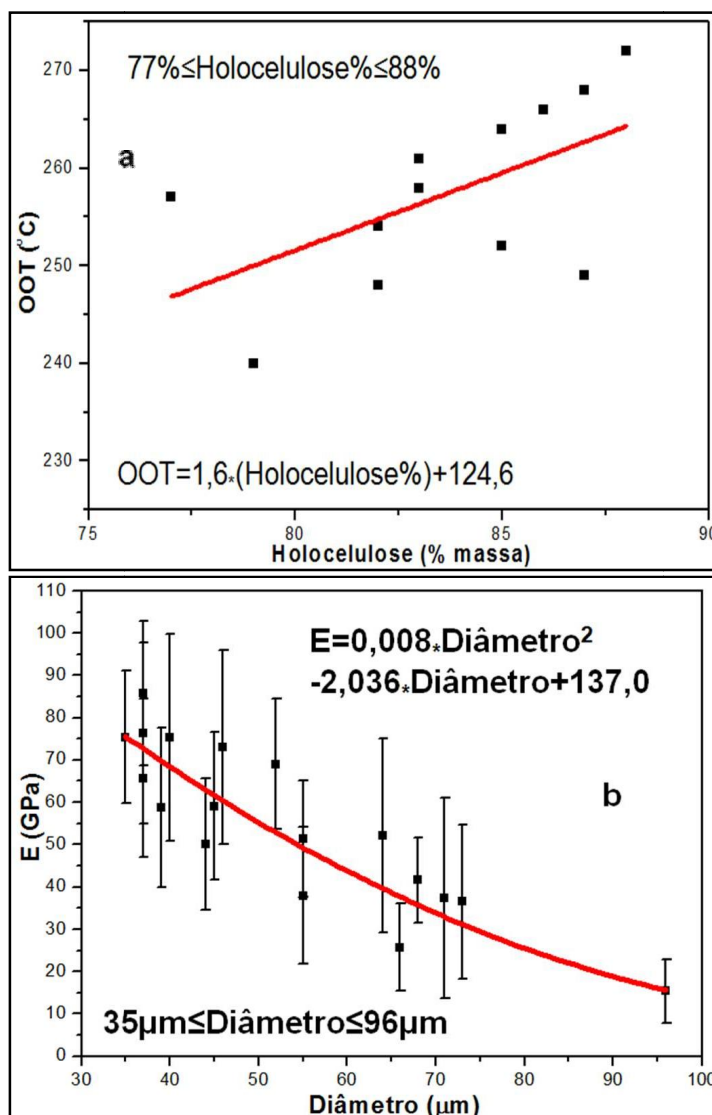


Figura 5.19. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): OOT em função do teor de holocelulose, (b): E em função do diâmetro dos feixes de fibra.

Também foram traçadas as propriedades dos feixes de fibras das 18 variedades em função do I_c : módulo elástico (Figura 5.20 b), resistência à tração (Figura 5.21 a) e OOT (Figura 5.21 b), onde foram observadas relações diretamente proporcionais com I_c . Para a OOT, a relação direta ficou mais nítida para altos valores de I_c (acima de 60%), confirmando que ao se buscar fibras vegetais com maiores valores das propriedades mecânicas e térmicas, é preciso encontrar variedades que possuam maiores teores de celulose

organizada tridimensionalmente: com maior percentual de I_c [5; 7; 33]. A obtenção de fibras vegetais com teores maiores de celulose cristalina levará a um aproveitamento dos valores teóricos da celulose cristalina, que conforme alguns autores, o módulo elástico é estimado em valores de 138 [70] a até 151GPa [112], e resistência à tração atingindo valores de 7,5 a até 7,7GPa [113].

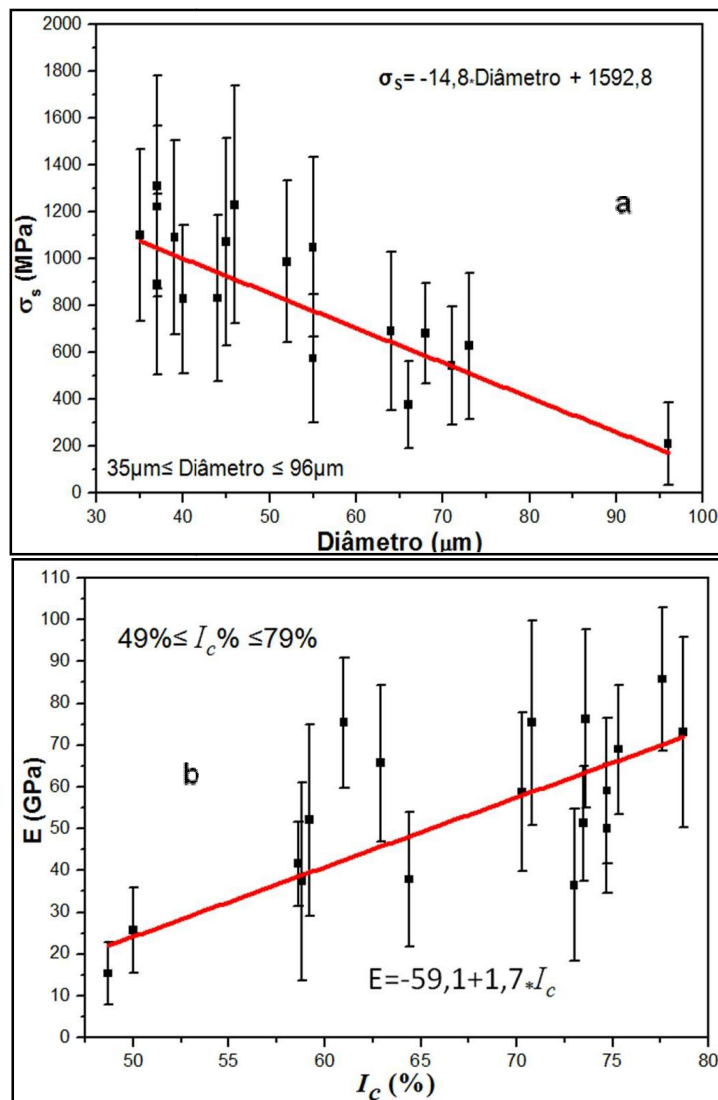


Figura 5.20. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): σ_s em função do diâmetro dos feixes de fibra, (b): E em função do I_c .

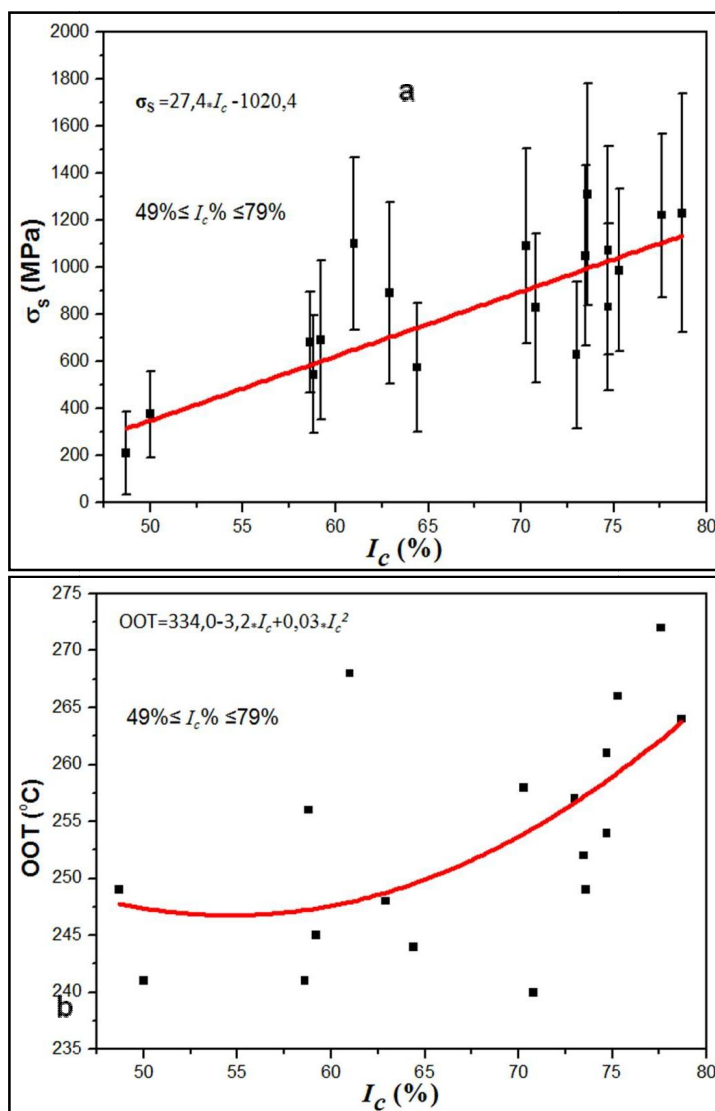


Figura 5.21. Propriedades em função de parâmetros das fibras. (a): σ_s em função do I_c , (b): OOT em função do I_c .

5.9 Metodologia para seleção de fibras para utilização como reforço

Após estudo dos feixes de fibras das 18 variedades de abacaxis, e prosseguimento com a produção de compósitos era necessário definir qual variedade forneceria fibras para a segunda etapa deste trabalho: utilização de fibras das folhas de um dado cultivar de abacaxizeiro, como reforço mecânico

em uma matriz polimérica biodegradável de PLA. Para isso foi estabelecido uma breve metodologia para seleção de qual fibra atenderia aos requisitos e poderia servir como reforço.

Conforme já citado, para se utilizar fibras vegetais como reforço mecânico em compósitos, um questionamento é a temperatura ao qual será produzido o compósito. O processamento do compósito não poderá ultrapassar a temperatura *onset* de oxidação (OOT) da fibra vegetal. Caso a fibra possua uma baixa OOT, deverá se escolher processamentos ou polímeros com baixas temperaturas requeridas. Outro aspecto a ser avaliado é que a resistência à tração desejada de um compósito (σ_c) com fibras é proporcional, dentre outros fatores, a resistência à tração da fibra (σ_s) e à fração da fibra presente no compósito (θ_f) ($\sigma_c \approx \sigma_s * \theta_f$) [41; 43]. Para atuar como reforço mecânico a fibra vegetal deverá apresentar resistência mecânica superior à da matriz polimérica, para justificar a sua utilização como reforço mecânico.

Neste trabalho, com objetivo em obter compósitos com alto desempenho mecânico, extrudados e moldados por injeção, com uma matriz de PLA, inicialmente foram agrupados os valores de OOT, σ_s , E e I_c dos feixes de fibras dos abacaxis estudados (vide Tabela 5.6), propriedades e parâmetros esses, considerados importantes para a fibra vegetal ser selecionada como reforço mecânico em um compósito com matriz de PLA, a ser extrudado, injetado e servir de formulação em itens estruturais.

Com intuito de se obter compósitos com aplicação técnica estrutural, com uma matriz de PLA (que já apresenta altos módulos elásticos e resistência à tração (Tabela 2.1)) a fibra deverá possuir valores mínimos de σ_s de 1.000MPa e OOT superior a 260°C. Utilizando os resultados obtidos neste trabalho para construir um gráfico das duas propriedades (σ_s e OOT) das PALFs, e traçando retas nos dois limites desejados (σ_s de 1.000MPa e OOT de 260°C), foram observadas 4 variedades que podem fornecer as fibras para atender aos requisitos necessários (números sublinhados na Figura 5.22), no quadrante 2: variedades 4, 5, 6 e 7.

Outra propriedade desejada à fibra é um superior valor de módulo elástico (E), e como o parâmetro estrutural, índice de cristalinidade da celulose

(I_c) apresentou relação diretamente proporcional com as propriedades desejadas dos feixes de fibras, foi gerado gráfico de E em função de I_c . Ao gráfico foram traçadas duas retas estabelecendo limites mínimos de 70GPa para E , 70% para I_c . Foram observadas que 4 variedades ficaram no quadrante 2, atendendo aos requisitos mínimos estabelecidos de módulo elástico e índice de cristalinidade (números sublinhados na Figura 5.23): 5, 6, 8 e 12. Ressalta-se que essa metodologia poderá ser empregada para outras condições de σ_s , OOT, E e I_c , pois neste trabalho foram delineados valores superiores de propriedades e parâmetro, com intuito de garantir compósitos com propriedades superiores ao do polímero puro, o PLA, que já possui valores superiores de resistência à tração e módulo elástico. Relembrando que as dezoito variedades são aptas para servirem de reforço mecânico e outras combinações de propriedades desejadas das fibras vegetais podem ser empregadas por essa metodologia, em que os limites mínimos sejam diferentes, levando em consideração a aplicação final, matriz polimérica e processamento do compósito.

Tabela 5.6 Valores de OOT, resistência à tração (σ_s), módulo elástico (E) e índices de cristalinidade da celulose (I_c) dos PALF estudados.

Código	OOT (°C)	σ_s (MPa)	E (GPa)	I_c (%)
A	241	683	42	58,6
B	241	376	26	50,0
C	249	212	15	48,7
D	244	574	38	64,4
E	256	544	37	58,8
F	245	691	52	59,2
1	257	629	37	73,0
2	252	1049	51	73,5
3	258	1092	59	70,3
4	261	1071	59	74,7
5	264	1231	73	78,7
6	272	1221	86	77,6
7	268	1100	75	61,0
8	249	1309	76	73,6
9	248	891	65	62,9
10	254	832	50	74,7
11	266	988	69	75,3
12	240	828	75	70,8

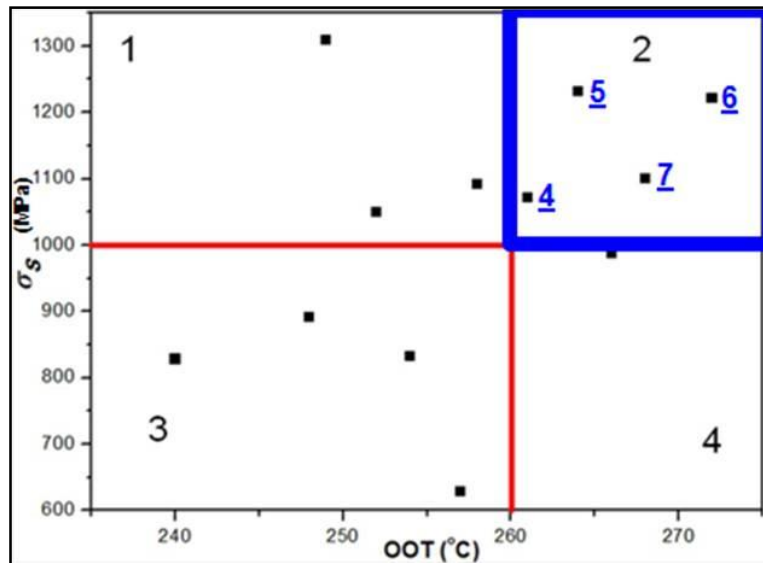


Figura 5.22. Metodologia para seleção das fibras para reforço mecânico, com indicação da resistência à tração (σ_s) e temperatura *onset* de oxidação (OOT) de cada cultivar estudado.

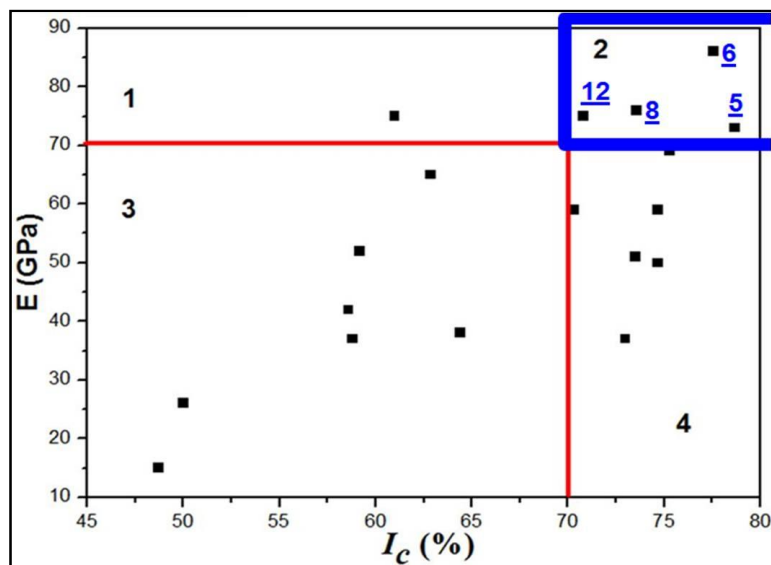


Figura 5.23. Metodologia para seleção das fibras para reforço mecânico, com indicação do módulo elástico (E) e índice de cristalinidade da celulose (I_c) de cada cultivar estudado.

Das duas seleções empregadas, observou-se que as variedades 5 e 6 atendem aos limites impostos. Devido disponibilidade imediata em quantidades

suficientes para realizar este trabalho, a variedade identificada como 5 (750 x 128 - PL01) foi utilizada como fornecedora de PALF para reforço mecânico na matriz de PLA. Essa variedade “5” possui plantações experimentais, em fazendas direcionadas para a venda de abacaxis ornamentais. Com esse estudo sobre a utilização das fibras como reforço mecânico, futuramente irá agregar mais uma utilização para esta variedade, e por consequência maior renda aos agricultores. Essa variedade já foi nomeada comercialmente pela Embrapa como “Potyra”, termo em Tupi com significado de “Flor” (Figura 5.24). Existe uma lenda na qual uma índia de nome Potyra (ou Potira), ao saber que o seu amado e bravo índio tinha morrido em batalha, passou a chorar copiosamente às margens de um rio. O deus Tupã, compadecido com o sofrimento da índia transformou suas lágrimas em lágrimas eternas. Essa lenda seria para justificar a presença de diamantes nos leitos de alguns rios [114].



Figura 5.24. Imagem da variedade Potyra.

5.10 Tratamentos alcalinos da fibra de curauá com NaOH

Foi estabelecido um compromisso de se conseguir compósitos utilizando feixes de fibras de Potyra e PLA, com a menor quantidade possível de materiais que possam retirar dos compósitos o seu “apelo ecológico”. Como de se ter procedimentos simples e de fácil reprodução, e que os compósitos apresentassem incremento de resistência à tração em relação ao PLA puro. Antes de processar os compósitos de PLA e feixes de PALF de Potyra, alguns ensaios prévios foram realizados e alguns limites foram estabelecidos para definição de metodologias na preparação, como as frações dos constituintes dos compósitos processados. Essa metodologia prévia à extrusão das formulações está detalhada no fluxograma da Figura 4.3.

Devido à quantidade estimada necessária de feixes de fibras para a produção de compósitos e testes prévios, decidiu-se realizar os testes prévios com fibras de curauá, devido similaridades, maior disponibilidade de matéria-prima e existência de bibliografia científica para comparações e recomendações.

O tratamento alcalino foi realizado com intuito de retirar constituintes amorfos, como desprender as unidades celulares (fibras) entre si, aumentando a área superficial, para maior interação das fibras com a matriz polimérica. Ao se retirar materiais amorfos presentes, espera-se um aumento do I_c . A concentração máxima de NaOH foi limitada em 10% (massa/volume): conforme Correa [73], para concentrações com 15%, difratogramas por raios X apresentaram picos referentes aos planos cristalográficos da celulose II. A celulose II apresenta valores inferiores de módulo elástico e resistência à tração em relação à celulose I, forma encontrada natureza (conhecida com “nativa”) [113].

Os valores de I_c das fibras de curauá, após tratamento, neutralização e secagem são apresentados na Tabela 5.7 e Figura 5.25. Observa-se uma relação diretamente proporcional de I_c com a concentração de NaOH. Observando as imagens por MEV (Figura 5.26), a redução da sujicidade e desfibramento dos feixes em fibras unitárias, a partir do 1%, não apresentaram

variações visuais substanciais. Nos espectrogramas obtidos por FTIR (Figura 5.26), também não se observou maiores variações nos picos observados acima do 1%. Ao final do ensaio foi medido o pH de todas as soluções: a solução “1%” apresentava pH 13, as demais soluções apresentavam pH 14; gerando mais resíduo, tempo e água para neutralizar as fibras das soluções. Considerou-se o tratamento com solução “1%” de NaOH satisfatório para retirar constituintes indesejados às fibras.

Tabela 5.7. Valores de I_c obtido para feixes de fibra de curauá tratamentos realizados com diferentes concentrações de NaOH.

Código	Concentração NaOH (%m/v)	I_c (%)
Bruta	0	67%
1%	1	77%
2%	2	79%
5%	5	87%
10%	10	89%

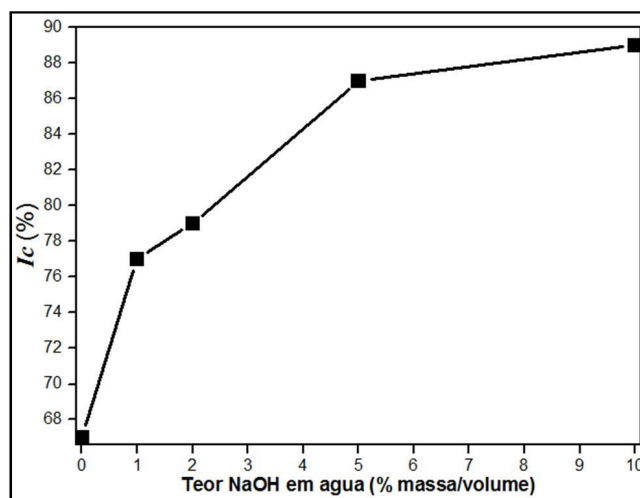


Figura 5.25. Índice de cristalinidade de celulose em função da concentração da solução de NaOH.

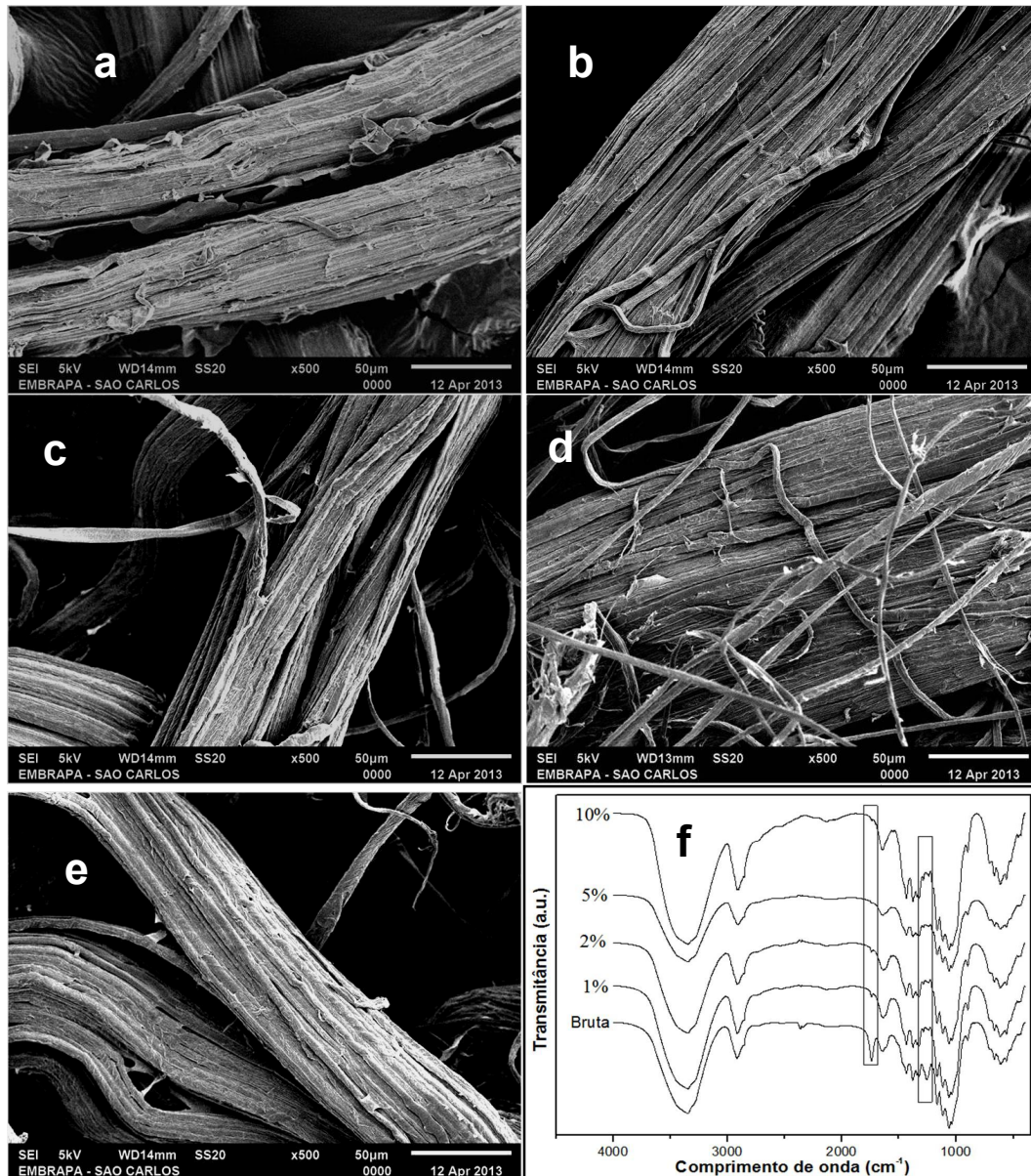


Figura 5.26. Resultados de tratamentos da fibra de curauá variando a concentração de NaOH. (a) Fotomicrografia PALF sem tratamento. (b) Fotomicrografia PALF tratado com solução de 1% NaOH. (c) Fotomicrografia PALF tratado com solução de 2% NaOH. (d) Fotomicrografia PALF tratado com solução de 5% NaOH. (e) Fotomicrografia PALF tratado com solução de 10% NaOH. (f) Espectros por FTIR.

5.11 Teste prévios com compósitos de fibra de curauá e com PLA

Foram repetidos procedimentos encontrados na bibliografia, de formulações que utilizaram fibras vegetais e conseguiram incremento na resistência à tração. Os procedimentos foram: tratamento alcalino da fibra [13], utilização de blendas com resinas que tenham interação com a fibra vegetal e o polímero com maior fração mássica, como o poli(álcool vinílico) (PVA) [115] ou poli(caprolactona) (PCL) [116]. Como foram produzidos e utilizados polímeros enxertados com substâncias bifuncionais como o anidrido maléico [91].

Os resultados dos ensaios mecânicos dos compósitos com fibra de curauá são apresentados na Tabela 5.8. Conforme trabalho prévio com compósitos de PLA e frações de 5 a 40% com fibras de curauá sem tratamento ou compatibilização [81], a fração com 15% em massa de fibras apresentou a maior resistência à tração dos compósitos, mas seu valor foi 4% inferior em relação à matriz de PLA pura. Dentre as formulações prévias com reforço de curauá avaliadas, os compósitos reforçados com fibras tratadas com NaOH apresentaram os maiores resultados de resistência à tração e módulo elástico, sendo o único que apresentou incrementos (8%) na resistência à tração em relação à matriz pura. O tratamento alcalino preparou a fibra para atuar como reforço mecânico efetivamente.

Tabela 5.8 Módulo elástico e resistência à tração dos compósitos com fibra de curauá.

Compósitos Processados	Módulo Elástico (GPa)	Resistência à Tração (MPa)
PLA Puro	1,89	34,62
PLA 15%Fibra Curauá NC	1,66	28,60
PLA PVA 15%Fibra Curauá	1,70	27,58
PLA PCL 15%Fibra Curauá	1,64	25,60
PLA 15%Fibra Curauá 5% MaH	2,24	31,14
PLA 15%Fibra Curauá 5% MaB	2,16	15,76
PLA 15%Fibra Curauá NaOH (1% <i>m</i> /vol.)	2,74	37,49

5.12 Tratamento alcalino das PALF de Potyra

Com os resultados prévios e promissores obtidos pelas fibras de curauá tratadas sob solução com 1% (m/vol.) e dos seus compósitos com PLA, resolveu-se fazer o mesmo tratamento com PALF de Potyra.

Foi observado que após o tratamento em 1% de NaOH com uma amostra da fibra Potyra, o I_c aumentou de 58% para 80%. A massa da fibra Potyra reduziu 31% após o tratamento alcalino. A densidade da fibra tratada obtida por picnometria à gás hélio foi $1,510 \pm 0,009 \text{g/cm}^3$, superior a densidade da fibra sem tratar ($1,410 \pm 0,009 \text{g/cm}^3$). Ao serem submetidos à caracterização química similar ao apresentado na metodologia do sub-capítulo 4.2.3, os feixes de PALF de Potyra tratados apresentaram redução de extrativos e hemicelulose, e uma aparente pequena redução do teor de lignina, em relação a feixes não submetidos ao tratamento com NaOH (Tabela 5.9). Pelo aumento de I_c , redução dos picos no FTIR, MEV (Figura 5.27), redução de massa, e caracterização química (Tabela 5.9) assumiu-se que o tratamento com 1% em NaOH foi satisfatório para preparar a fibra para utilização nos compósitos, conforme resultados obtidos de resistência à tração para compósitos com PALF de curauá tratado sob as mesmas condições.

Tabela 5.9. Comparativo dos teores constituintes químicos de PALF Potyra com e sem tratamento.

PALF Potyra	Extrativos (%)	Lignina			Holocelulose		
		Solúvel	Insolúvel	Total (%)	Celulose	Hemicelulose	Total (%)
Somente moída	15	0,9%	27%	28±1	73,0%	16%	89±3,6
Tratada em 1% NaOH	4	0,8%	23%	24±1	73,3%	7%	80±0,2

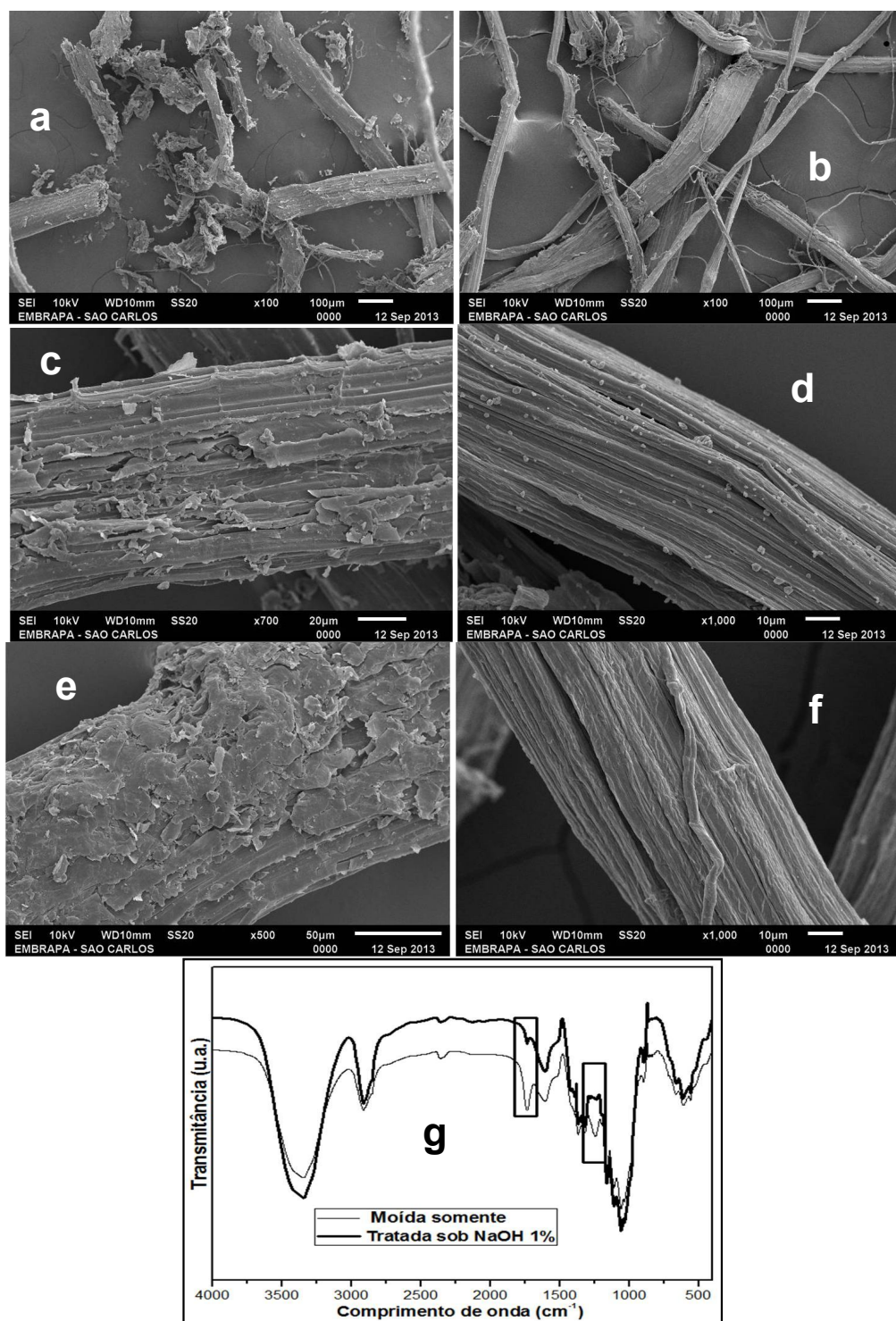


Figura 5.27. Resultados de tratamento com 1% de NaOH do PALF de Potyra: (a), (c) e (e) (à esquerda): Fotomicrografias PALF sem tratamento. (b), (d) e (f) (à direita): Fotomicrografias PALF tratado solução 1% NaOH. (g) Espectros de FTIR para PALF somente moído e com tratamento.

5.13 Alimentação contínua dos feixes de fibras na extrusora

Conforme revisão bibliográfica [38] e experiência obtida junto a grupo de processamento de polímeros da Embrapa Instrumentação, uma das dificuldades da utilização de fibras vegetais como reforço consiste em ter uma dosagem controlada em processamento contínuo, já que os feixes de fibras formam aglomerados volumosos com baixa densidade, dificultando o manuseio e controle durante alimentação. Como utilizar o feixe conforme recebido (Figura 5.28 “a”) ou picado com aproximadamente 3,0cm ou superior, consegue travar equipamentos (reômetro de câmara interna, extrusora e moinhos de bancada, por exemplo). Após moagem, os feixes de PALF Potyra ficaram com o aspecto apresentado na Figura 5.28 “b”.

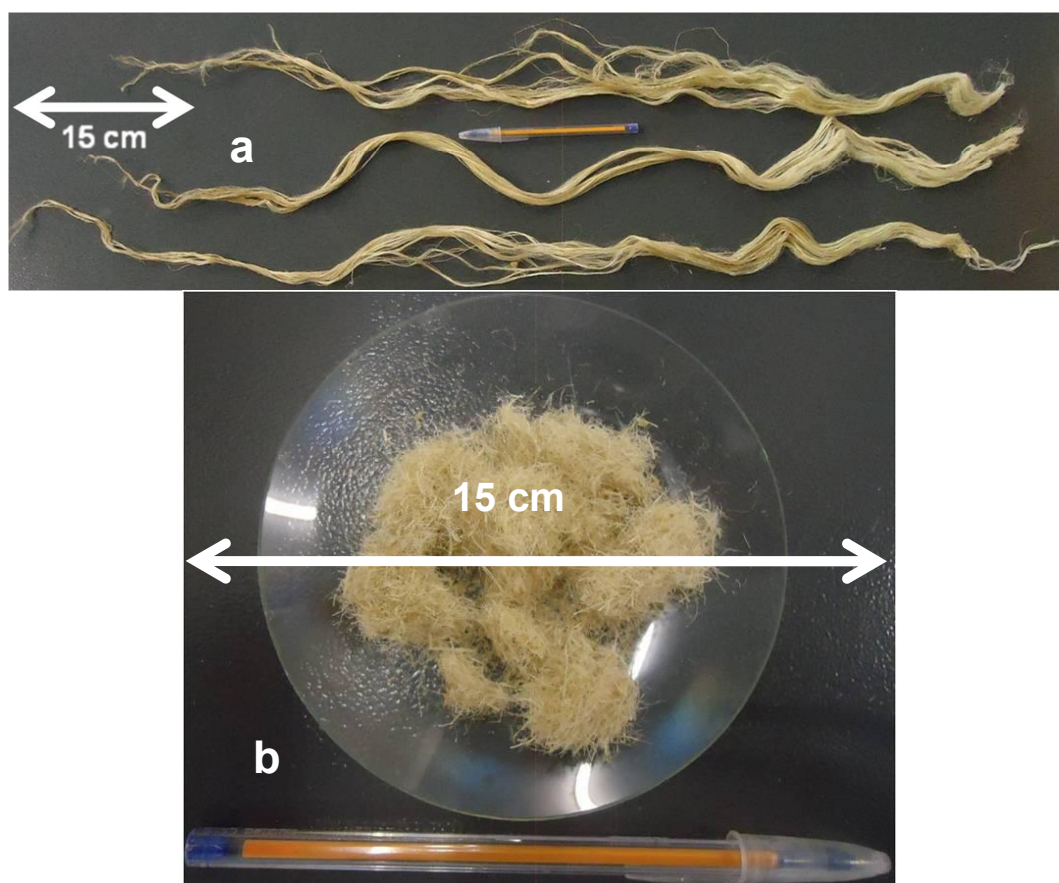


Figura 5.28. Feixes de fibra da folha do abacaxizeiro Potyra. “a”: somente retirados por máquina desfibradora. “b”: após moagem.

Os feixes moídos passaram por tratamento alcalino, secagem e foram utilizados na produção de compósitos prévios com 50% em massa com PLA. Após moagem, foram obtidos grânulos conforme apresentado na Figura 5.29. Este material granular com 50% em massa de PALF Potyra em PLA foi misturado com grânulos de PLA puro, de forma a obter as concentrações desejadas de reforço nos compósitos extrudados.

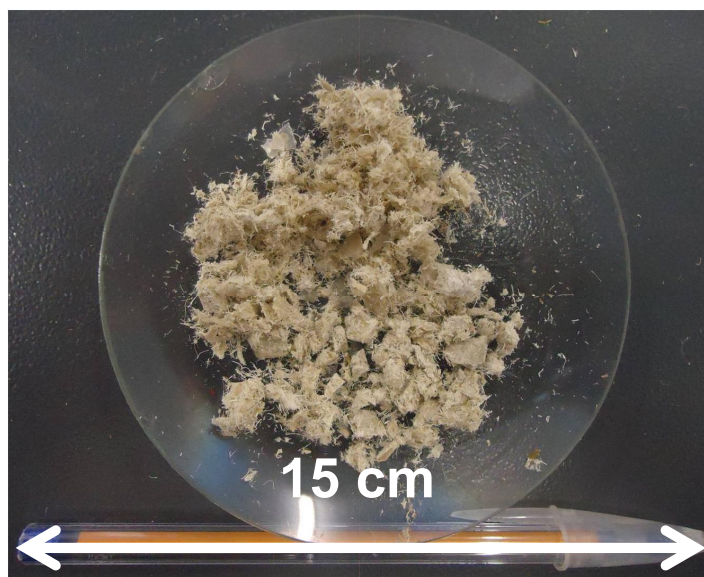


Figura 5.29. Grânulos concentrados de feixes de fibras das folhas de Potyra em PLA (50% concentração mássica).

5.14 Reometria de torque: definição das concentrações de PALF extrudados e moldados por injeção.

Os resultados obtidos auxiliaram na escolha das frações mássicas de fibras utilizadas como reforço e nas condições de processamento de extrusão e moldagem por injeção, ao se avaliar os parâmetros torque e tempo de equilíbrio, instabilidade (oscilações) do valor de torque e tempo mínimo de mistura, variando a fração de fibras no compósito.

O formato dos rotores (sem uma geometria simétrica) gera um complexo padrão de fluxos do polímero, nas direções radiais e axiais, e especialmente no

centro da câmara de mistura, onde as massas provenientes dos dois rotores para o centro são forçadas a se misturarem. É possível estimar uma faixa de taxas de cisalhamento durante o processamento dos materiais dentro da câmara de mistura do reômetro de torque, sendo o valor máximo da taxa de cisalhamento calculado para o menor espaço entre o rotor esquerdo e a parede da câmara. O menor valor da taxa de cisalhamento pode ser estimado para o maior espaço entre o rotor direito e a parede da câmara. O equipamento utilizado apresenta uma razão de velocidade de 3:2, o rotor à esquerda gira no sentido horário a 50rpm (velocidade angular $\omega_1=5/6s^{-1}$), e o rotor da direita gira em sentido anti-horário a 33,33rpm (velocidade angular $\omega_2=5/9s^{-1}$).

De acordo com as especificações do equipamento e a Figura 5.30:

Raio da câmara de mistura: $R_a=Da/2= 19,65\text{mm}$;

Raio maior do rotor: $r_1=18,2\text{mm}$;

Raio menor do rotor: $r_2=11,0\text{mm}$;

Espaço menor: $y_1=(R_a - r_1)=1,45\text{mm}$;

Espaço maior: $y_2=(R_a - r_2)=8,65\text{mm}$;

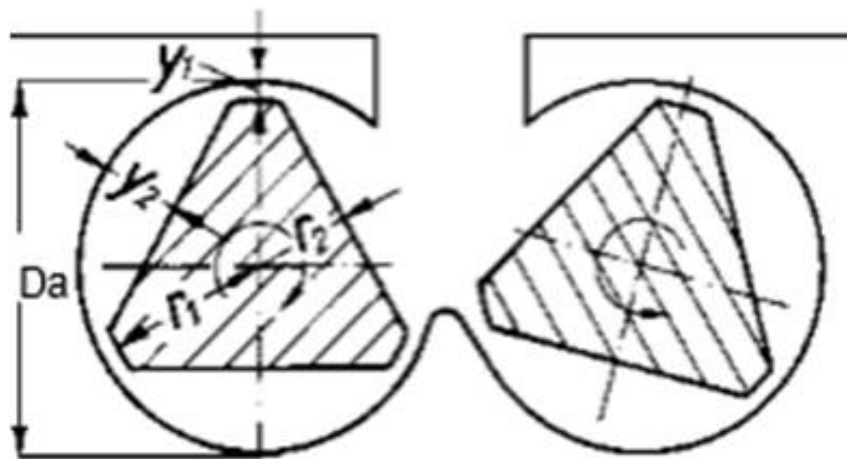


Figura 5.30. Seção transversal do interior da câmara de mistura de reômetro de torque com os respectivos rotores de mistura (adaptado de Schramm [117]).

Velocidade tangencial no rotor esquerdo com maior raio= $v_1=2\pi r_1\omega_1$;

$v_1=2\pi r_1\omega = 2\pi \cdot 18,2 \cdot (5/6) = 95,29\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$;

Maior taxa de cisalhamento= $v_1/y_1 = 95,29/1,45 = 65,7 \text{ s}^{-1}$.

Velocidade tangencial no rotor direito com menor raio= $v_2=2\pi r_2\omega_2$;

$$v_2=2\pi r_2\omega_2 = 2\pi \cdot 11,0 \cdot (5/9) = 38,40 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$\text{Menor taxa de cisalhamento} = v_2/y_2 = 38,40/8,65 = 4,44 \text{ s}^{-1}.$$

O PLA puro e os compósitos (de 10 a 90% em massa de PALF Potyra tratada) misturados na câmara interna sob 50rpm foram submetidos a uma faixa de taxas de cisalhamento entre 4,44 a $65,7 \text{ s}^{-1}$.

Os diagramas de mistura e fusão do PLA e compósitos de Potyra/PLA, sob análise de reometria de torque são apresentados nas Figura 5.31 “a” e “b”. Inicialmente são visualizados picos de torque devido os materiais serem alimentados à temperatura ambiente e o polímero se encontre sólido. Todas as composições tem os valores de torque reduzidos a tempos inferiores ou próximos a 2 minutos. Os valores de torque médio, medidos no intervalo de 6,5 a 7 minutos variaram de 0,3 a 9,3Nm para as formulações avaliadas, com o mínimo para o PLA 100% (0,3Nm), até um máximo com 80% em massa de fibra em PLA (9,3Nm), com posterior redução do valor de torque para 90% de fibra em massa (7,3Nm). Essa redução de torque pode ser creditada a um maior contato fibra-fibra. Com o aumento da fração da fibra, além do aumento do valor médio do torque, tem-se uma tendência direta de aumento da instabilidade no torque, caracterizada pelas grandes oscilações nas curvas, principalmente para concentrações a partir de 50% de fibra (Figura 5.31 “b”), que apresentaram desvios com valores superiores a 10% em relação aos respectivos valores médios (Figura 5.32 e Tabela 5.10). Como a fibra não funde, ela será uma fase sólida durante o processamento do compósito. Com maiores concentrações de fibra, a fase sólida ocasiona maiores oscilações e maiores valores médios de torque. A temperatura medida no interior da câmara também tem variações com a presença e aumento da fração de fibra. A temperatura média medida no intervalo de 6,5 a 7 minutos variaram de 181°C (PLA100%) a 197°C (compósito com 70% m/m de Potyra tratada) (Figura 5.32 e Tabela 5.10). O torque necessário para os rotores realizarem a mistura da massa fundida, indica que mais energia é necessária com o aumento da

concentração de fibra, e devido o arraste viscoso da massa fundida, mais calor é dissipado.

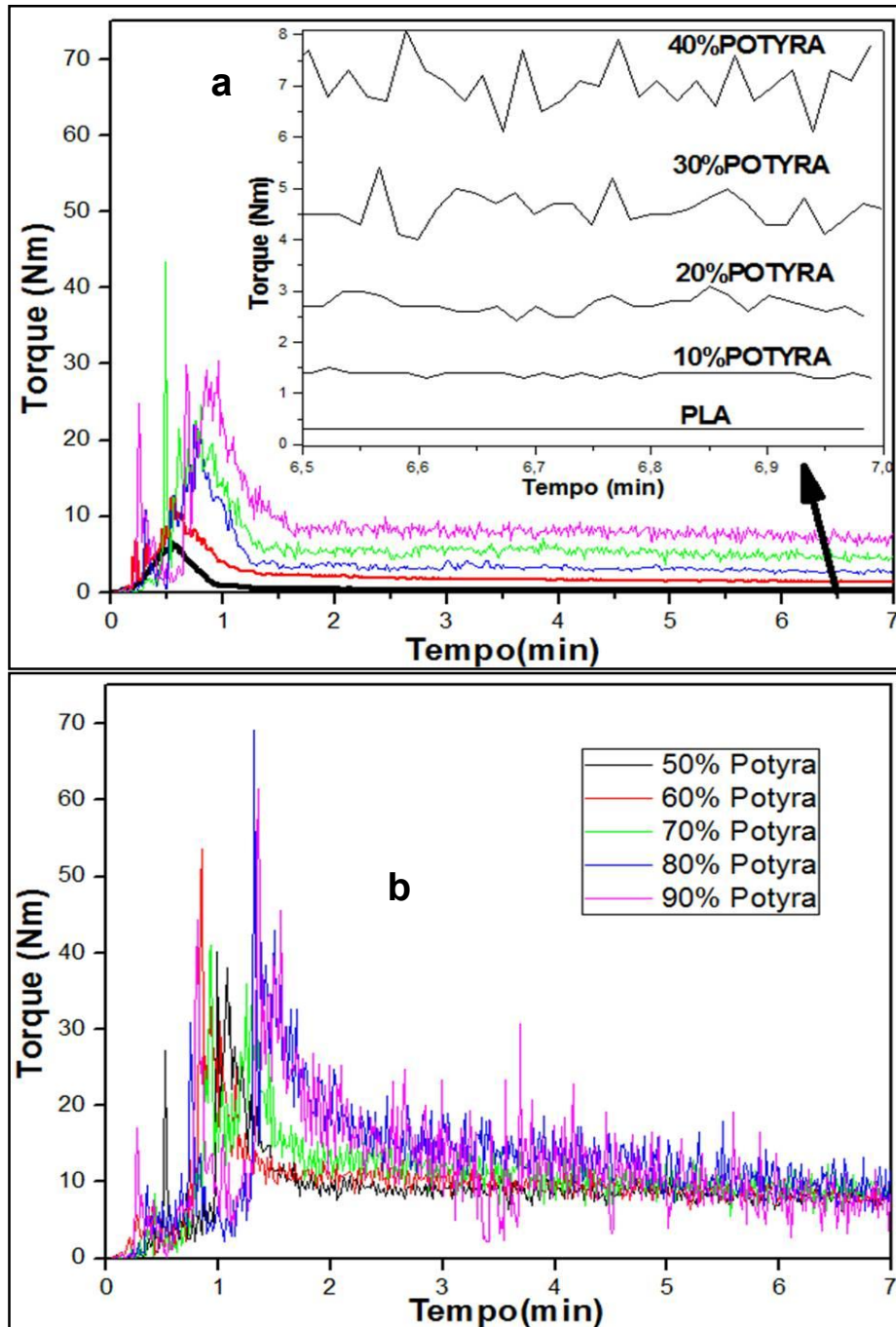


Figura 5.31. Diagramas torque-tempo obtidos em reômetro de torque: (a) PLA puro e compósitos contendo de 10 a 40% em massa de PALF Potyra. (b) compósitos contendo de 50 a 90% em massa de PALF Potyra em PLA.

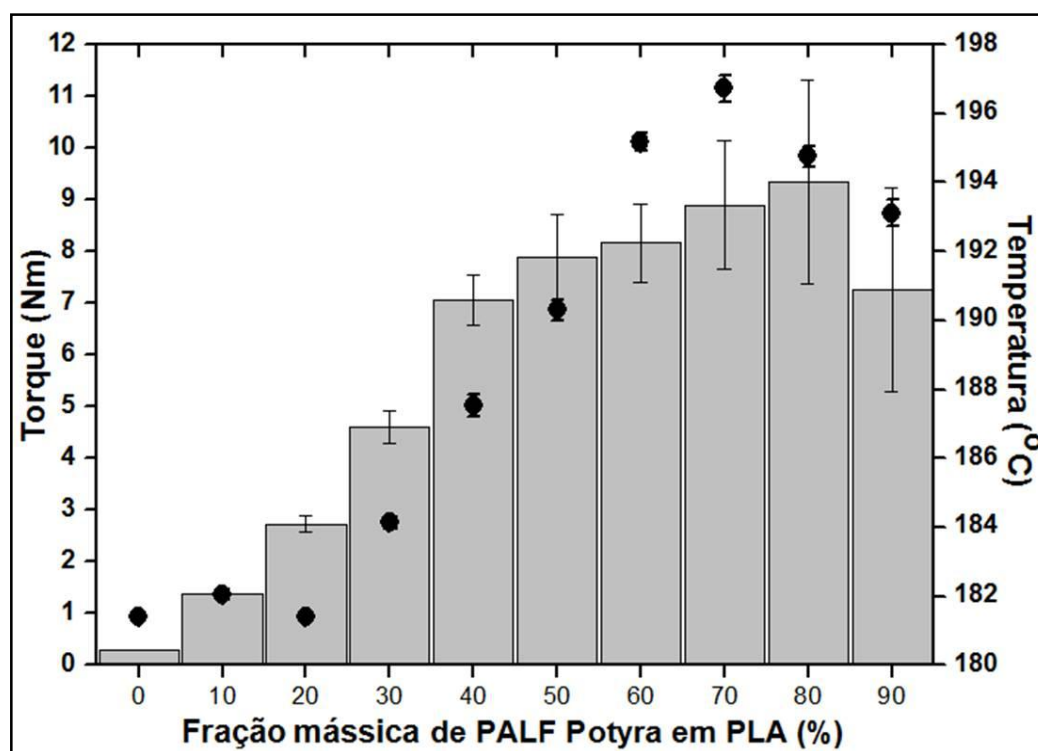


Figura 5.32. Variações do torque e temperatura médios de cada formulação, no intervalo de 6,5 a 7,0 minutos.

Tabela 5.10. Variações do torque e temperatura médios de cada formulação, no intervalo de 6,5 a 7,0 minutos.

Concentração de PALF Potyra (%m/m)	Torque (Nm)	Temperatura (°C)
0	0,3±0,0	181,4±0,1
10	1,4±0,1	182,0±0,1
20	2,7±0,2	181,4±0,1
30	4,6±0,3	184,1±0,2
40	7,1±0,5	187,5±0,3
50	7,9±0,8	190,3±0,3
60	8,2±0,7	195,2±0,3
70	8,9±1,3	196,7±0,4
80	9,3±2,0	194,8±0,3
90	7,3±2,0	193,1±0,4

As maiores oscilações (acima de 10% do valor médio do torque) e maiores valores de torque médio, com incrementos nas temperaturas indicam

que durante o processamento resultará em maiores tensões, aquecimentos excessivos e pressão em equipamentos de extrusão e injeção, conduzindo a degradação dos materiais, além de entupimentos e travamentos nos equipamentos. Considerando os resultados obtidos por reometria de torque, foram escolhidas para extrusão e moldagem por injeção, as formulações de 5, 10, 15, 20, 30 e 40% em massa de PALF Potyra para os compósitos. Essas frações foram convertidas para fração volumétrica (Tabela 5.11) utilizando as respectivas densidades do PLA ($1,26\text{g/cm}^3$) e do PALF da Potyra tratada ($1,51\text{g/cm}^3$), obtidas por picnometria à hélio.

Tabela 5.11. Nomenclatura dos materiais processados e suas respectivas frações mássicas e volumétricas (teórica).

Nomenclatura adotada para as formulações	Fração mássica		Fração volumétrica	
	PLA	PALF Potyra	PLA	PALF Potyra
PLA100%	100%	0%	100%	0,00%
Potyra5%	95%	5%	96%	4,21%
Potyra10%	90%	10%	92%	8,49%
Potyra15%	85%	15%	87%	12,84%
Potyra20%	80%	20%	83%	17,26%
Potyra30%	70%	30%	74%	26,35%
Potyra40%	60%	40%	64%	35,75%

A nomenclatura adotada será citada nas tabelas e discussões, quando for se referir a uma determinada formulação. Os gráficos de propriedades mecânicas e HDT serão gerados em função da fração volumétrica.

5.15 Termogravimetria (TG) do PLA e compósitos

O PLA puro e os compósitos com PALF de Potyra foram avaliados por termogravimetria para se conhecer o comportamento de perda de massa e degradação com a temperatura, além da influência da fibra nos compósitos sobre o comportamento termogravimétrico. A Figura 5.33 apresenta as curvas TG e DTG dos compósitos retirados de amostras moldadas por injeção. As

elipses nos gráficos indicam regiões onde as curvas se deslocaram em função da fração de PALF Potyra presente. E as setas indicam os sentidos do aumento da fração de PALF de cada curva. A massa perdida de voláteis aumenta com a fração de PALF de Potyra. Como ambos os materiais antes dos processamentos passaram por secagem, a massa de voláteis está associada à quantidade de umidade absorvida pela fibra vegetal [63]. As cinzas são referentes a componentes inorgânicos presentes [3; 30; 98].

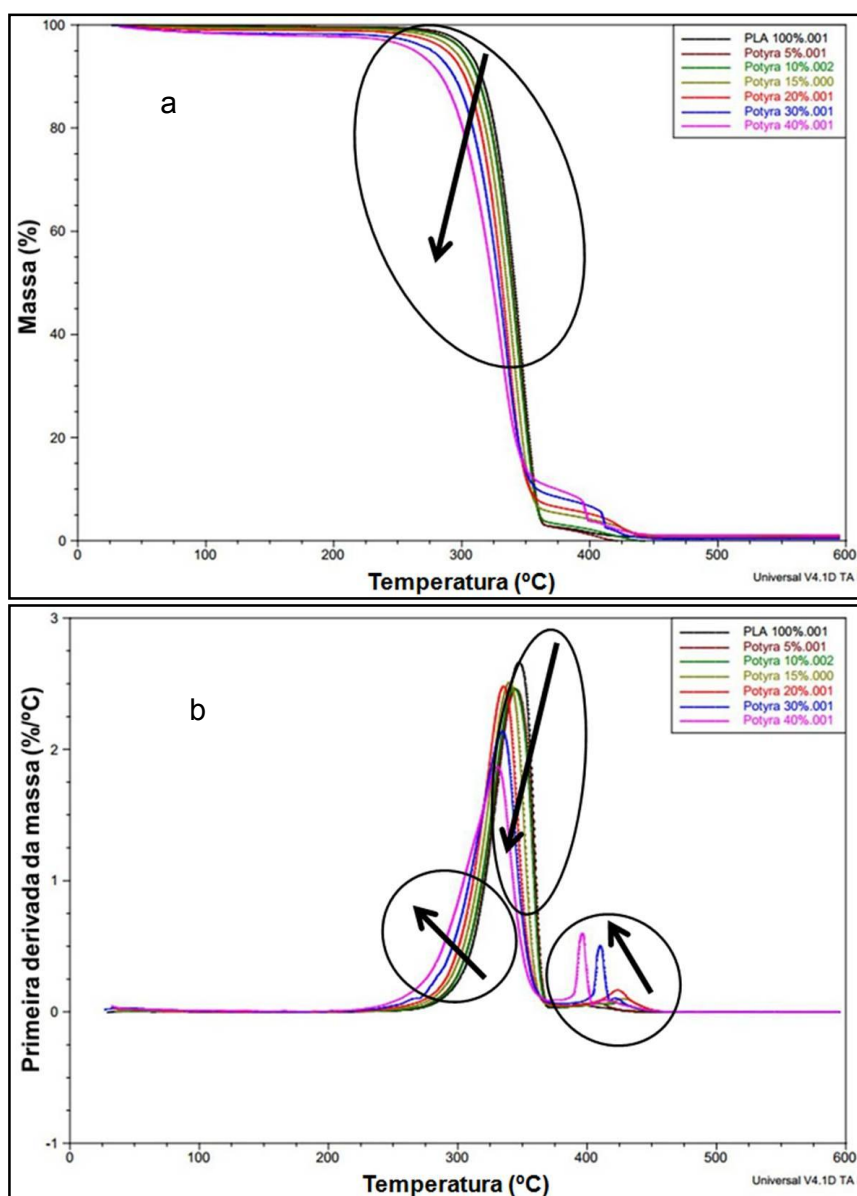


Figura 5.33. Curvas TG (a) e DTG (b) dos compósitos.

As temperaturas IDT e OOT são reduzidas com o aumento a fibra, variando da matriz pura de 242°C (IDT) e 322°C (OOT) para 215° (IDT) e 298°C (OOT), no compósito com 40% de PALF Potyra. Valores considerados ainda altos, já que PLA e compósitos com fibras foram submetidos a vários processos (mistura em câmara interna, extrusão e injeção). O primeiro pico da curva DTG (Figura 5.33 b), apresenta deslocamento para a esquerda, como uma redução da sua altura com a adição e o aumento da fração de PALF de Potyra, antecipando os eventos de degradação (Figura 5.33 “a” e Tabela 5.12). Com a adição e aumento da fração de PALF é visualizado um segundo pico a partir dos 380°C, nos compósitos, devido à degradação da lignina presente nas fibras [81; 99; 107].

Tabela 5.12. Resultados de termogravimetria

Código	IDT		OOT (°C)	Cinzas (%m/m)
	Voláteis (% m/m)	Temperatura (°C)		
PLA100%	0,5	242	322	0,9
Potyra5%	0,6	241	319	0
Potyra10%	0,9	249	318	0
Potyra15%	1,0	233	315	0,8
Potyra20%	1,2	223	311	0,6
Potyra30%	1,9	224	306	0,4
Potyra40%	2,4	215	298	1,1

5.16 Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PLA e compósitos

A adição de PALF de Potyra pode alterar a morfologia estrutural e o grau de cristalinidade da matriz de PLA utilizado, já que se trata de um polímero semicristalino, influenciando as propriedades mecânicas e alterando os eventos térmicos [27; 78; 118]. Neste trabalho foi realizada análise de DSC em todas as formulações, para avaliação da influência da adição da fibra sobre o PLA, caracterizando a temperatura de transição vítrea, os dois eventos observados de cristalização à frio, fusão e cristalização à quente. Como também foram

medidos as entalpias das duas cristalizações à frio, fusão e entalpia de cristalização à quente. Os valores de entalpia são corrigidos para a fração mássica de polímero contida efetivamente na amostra.

A curva obtida por DSC para PLA100% e todos os compósitos apresentaram no aquecimento uma transformação vítrea (T_g), duas cristalizações e uma fusão (vide Figura 4.9). No resfriamento temos um evento de cristalização. Para o primeiro aquecimento foram observadas reduções nos valores das temperaturas T_g (de 62 para 61°C), segunda cristalização (de 155 para 153°C), e na T_m (de 170 para 167°C) (Tabela 5.13 e Figura 5.34 "a"), com a adição e aumento da fração de PALF. Essas reduções estão dentro do desvio do equipamento e técnica ($\pm 2,0^\circ\text{C}$), inviabilizando uma discussão sobre esses resultados. Já a primeira cristalização (picos de 97 a 88°C) a temperatura teve redução com a fração de fibra. Provavelmente a presença de PALF, com o rápido congelamento da massa fundida após encher a cavidade do molde de injeção dificultou que as cadeias poliméricas pudessem se movimentar, organizando-se em arranjos estruturais. Na primeira cristalização, por estar a uma temperatura superior a T_g , as moléculas puderam se organizar para um estado mais estável. A entalpia da T_m teve aumento com a fração. Para se calcular o grau de cristalinidade do PLA presente em cada amostra à temperatura ambiente é necessário abater da entalpia de fusão, as entalpias referentes às duas cristalizações que ocorrem à frio (antes da fusão), para se obter a entalpia referente ao grau de cristalinidade do polímero à temperatura ambiente. A cristalinidade da matriz pura foi 14% no primeiro aquecimento. Com a adição de PALF teve um aumento, mantendo-se entre 17 e 18% para os compósitos com 5, 10 e 15% em massa de fibras. Para a formulação Potyra20% a cristalinidade reduziu para 12%, mas volta a subir para as formulações Potyra30% (15%) e atingindo o máximo de 21% de cristalinidade para Potyra40%.

A primeira corrida de aquecimento apresenta resultados com efeitos advindos da história termomecânica do processamento da moldagem por injeção: orientação devido ao fluxo durante enchimento e recalque, tensões

residuais e estruturas são congeladas antes de se reorganizarem para seu estado mais estável [119; 120].

Tabela 5.13. Temperaturas e respectivas entalpias relativas a cada transição térmica, e X_C para cada formulação, **no primeiro aquecimento**.

	Primeiro aquecimento							
	T_g	1 ^a Cristalização		2 ^a Cristalização		T_m		X_{crist}
	°C	°C	ΔH (J/g)	°C	ΔH (J/g)	°C	ΔH (J/g)	
PLA100%	62	97	27	155	3	170	43	14%
Potyra5%	61	93	25	154	4	169	45	17%
Potyra10%	61	93	26	154	4	170	47	18%
Potyra15%	62	91	28	153	3	169	47	17%
Potyra20%	62	90	31	153	4	168	46	12%
Potyra30%	62	89	31	153	3	168	49	15%
Potyra40%	61	88	27	153	3	167	50	21%

No segundo aquecimento as temperaturas da T_g (60 a 58°C), primeira cristalização (de 98 a 96°C), segunda cristalização (155 a 154°C) e T_m (de 170 a 167°C) apresentaram reduções dentro do desvio experimental ($\pm 2,0^\circ\text{C}$). Na primeira cristalização a entalpia teve uma redução mais nítida (de 25-27 para 11J/g) principalmente para maiores frações. A T_m teve a entalpia aumentada (de 43 a 49J/g) com aumento da fração de PALF (Tabela 5.14 e Figura 5.34 'b').

A cristalinidade aumentou com a fração de PALF no segundo aquecimento, principalmente para as frações com 20% ou mais, já que as macromoléculas de PLA passaram por uma etapa de maior mobilidade, e puderam se arranjar de forma organizada. As fibras atuam com agentes nucleantes, aumentando a fração cristalina total do PLA: de 15% para PLA sem adição de fibra, para até 38% de cristalinidade do PLA com 40% de PALF em massa. A fração cristalina total do polímero de cada formulação aumenta, e conforme Wu e colaboradores [118] as dimensões dos esferulitos do PLA

diminuem, o que justificaria na T_m , a temperatura apresentar uma redução e a entalpia aumentar.

Tabela 5.14. Temperaturas e respectivas entalpias relativas a cada transição térmica, e X_C para cada formulação, ***no segundo aquecimento***.

	Segundo aquecimento							X_{crist}
	T_g	1 ^a Cristalização		2 ^a Cristalização		T_m		
	°C	°C	ΔH (J/g)	°C	ΔH (J/g)	°C	ΔH (J/g)	
PLA100%	60	98	25	155	3	170	43	15%
Potyra5%	59	96	27	154	4	169	44	14%
Potyra10%	60	97	25	155	3	170	46	18%
Potyra15%	60	99	27	155	3	169	45	17%
Potyra20%	59	99	25	155	3	169	45	19%
Potyra30%	59	98	21	154	3	168	48	26%
Potyra40%	58	96	11	154	2	167	49	38%

Os valores da temperatura e de entalpia na cristalização a quente (resfriando amostra de 210 para -20°C) aumentam com a adição e aumento da fração de PALF de Potyra (Tabela 5.15). As fibras atuaram como agente nucleante, antecipando o início da cristalização do PLA e aumentando sua fração cristalina (Tabela 5.15 e Figura 5.34 “c”).

Tabela 5.15. Valores de temperatura e entalpia para resfriamento (cristalização à quente).

Formulação	T_c Cristalização Não-isotérmica (resfriamento)	
	°C	ΔH (J/g)
PLA100%	93	14
Potyra5%	92	12
Potyra10%	92	15
Potyra15%	94	15
Potyra20%	93	17
Potyra30%	94	25
Potyra40%	96	36

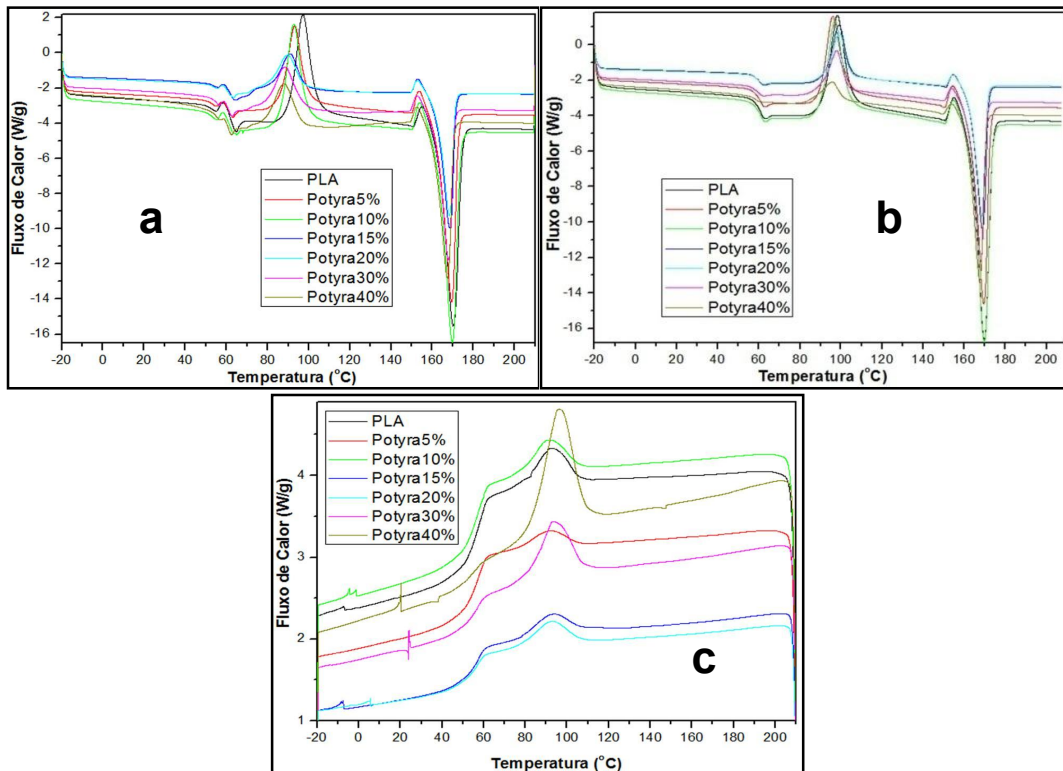


Figura 5.34. (a) Primeiro aquecimento, (b) segundo aquecimento e (c) resfriamento.

5.17 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura do PLA e compósitos

Os compósitos foram avaliados quanto à dispersão e distribuição das fibras na matriz polimérica, aspectos da interação matriz-fibra, orientação das fibras na matriz, diâmetros e comprimentos das fibras, pontos de degradação, contaminantes e vazios.

Os planos expostos pela criofatura da matriz de PLA 100% (Figura 5.35), como os compósitos de PALF de Potyra com PLA (Figura 5.36 e Figura 5.37) não apresentaram vazios ou contaminantes.

Todos os compósitos apresentaram tanto feixes de fibras (aglomerados) (em destaques nas Figura 5.36 e Figura 5.37) como fibras individualizadas. Sendo observado que a quantidade, os comprimentos e diâmetros médios dos

aglomerados (feixes) foram reduzindo com o aumento da fração de PALF de Potyra. Para os compósitos Potyra5% e Potyra10% foram observadas regiões com maiores e outras com menores concentrações de reforço. Os valores de torque médio para cada composição, obtidos pela reometria de torque, indicam que com o aumento da fração de PALF presente nos compósitos (na faixa de 5 a 40% mássico), resultará em um aumento de tensões cisalhantes devido aumento da viscosidade, durante os processamentos. Esse aumento de tensões de cisalhamento com a fração do reforço tem um maior efeito de dispersão (redução de aglomerados (feixes)) e distribuição - todas as regiões apresentam fibras e feixes para os compósitos - com maiores frações de PALF.

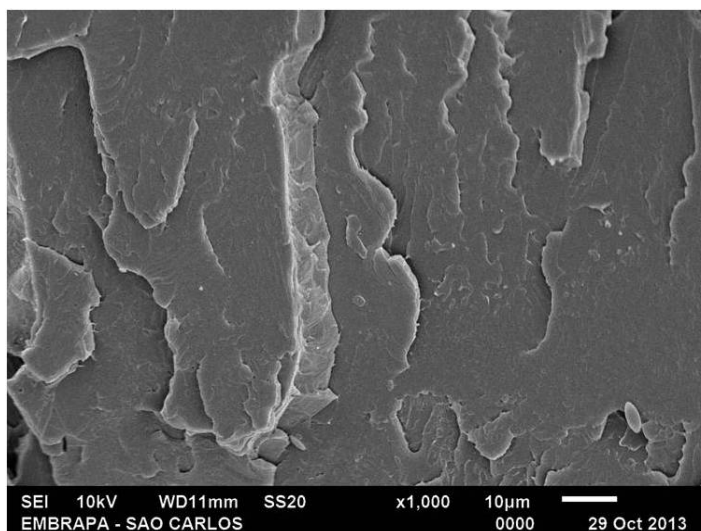


Figura 5.35. Fotomicrografia da superfície criofraturada de corpo de prova injetado de PLA puro.

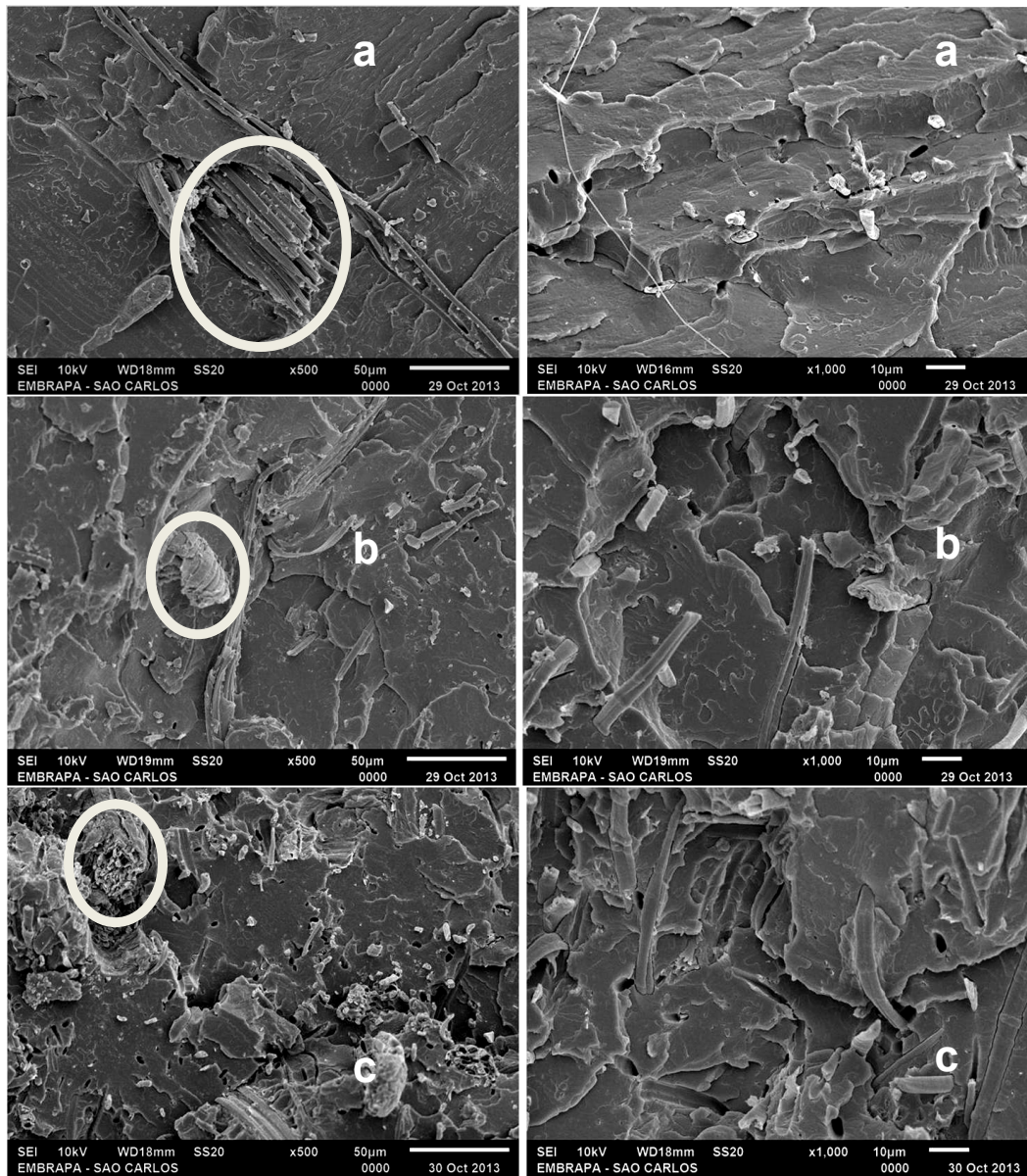


Figura 5.36. Fotomicrografia de compósitos: (a) 5% em massa de PALF. (b), 10% em massa de PALF. (c), 15% em massa de PALF.

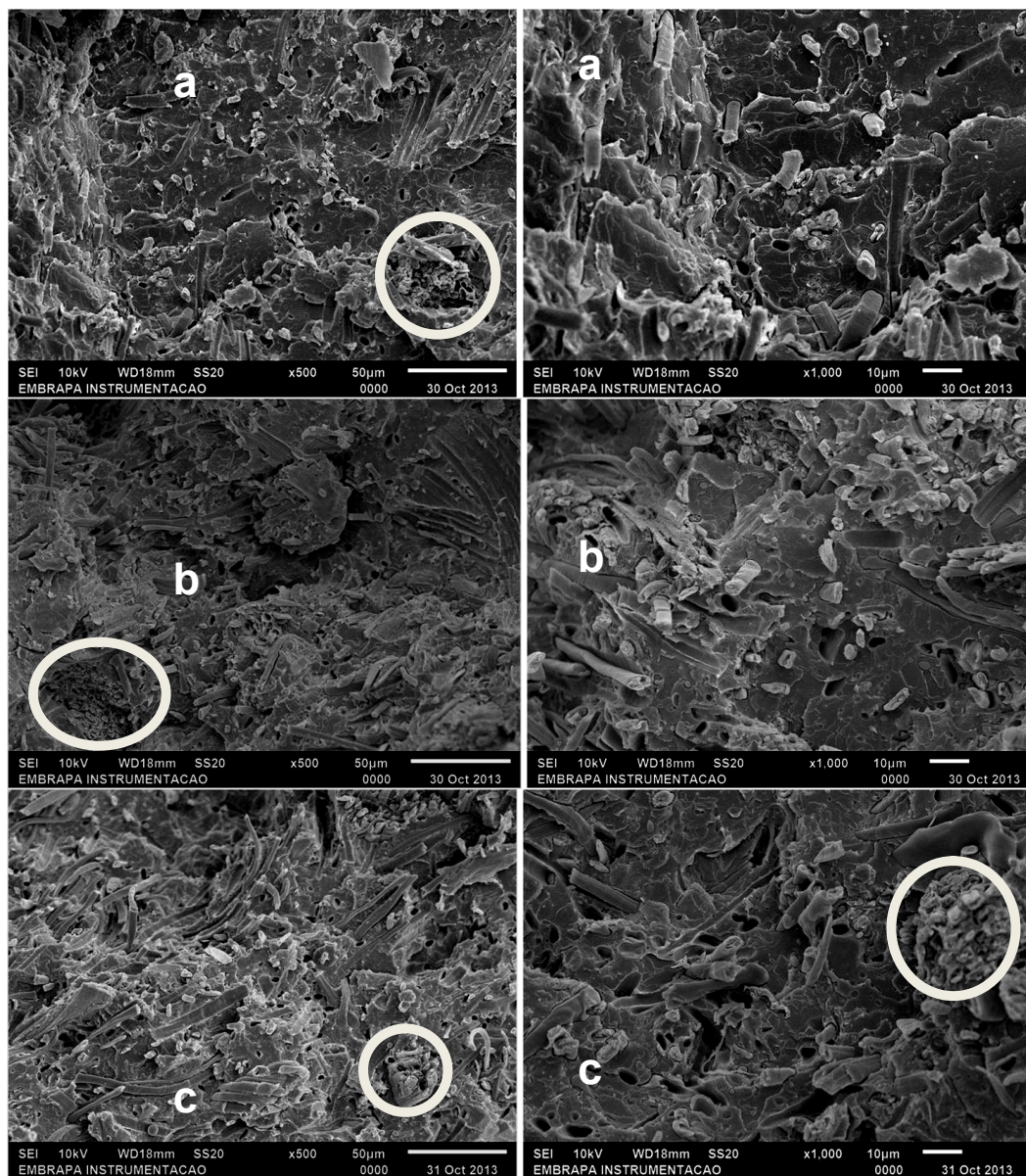


Figura 5.37. Fotomicrografia de compósitos: (a) 20% em massa de PALF. (b) 30% em massa de PALF. (c) 40% em massa de PALF.

Foram observados furos advindos do deslizamento da fibra em relação à matriz (“*pull-out*”) (Figura 5.36, Figura 5.37 e Figura 5.38), durante a criofratura para preparação das amostras. Para a existência de “*pull-out*” pode ser citado dois eventos, e que podem ser associados entre si:

1. Não ocorreu uma interação entre a matriz polimérica de PLA e as PALF de Potyra;

2. Conforme os resultados de DSC, a PALF atuou como agente nucleante, fazendo que a massa de PLA circundando as fibras apresente valores superiores de arranjo cristalino. Essa massa de PLA ao se cristalizar tem uma contração do volume, afastando-se e decolando da fibra.

Entretanto, ao se aproximar da região circundante às fibras são observados filamentos e massas poliméricas unidas às fibras vegetais, formando pontos de ancoramento, indicando que existe alguma interação entre o PLA e as fibras vegetais das folhas de Potyra nas condições empregadas (Figura 5.38), o que leva a transferência de cargas entre a matriz e a fibra vegetal, gerando efeito de reforçamento mecânico. Com o tratamento de NaOH, retiram-se ceras, hemicelulose e um pouco da lignina, conforme resultados apresentado pelo FTIR e caracterização química após tratamento do PALF de Potyra (Figura 5.27 Tabela 5.9), ocasionando em uma maior exposição das hidroxilas de celulose das fibras, como aumenta a rugosidade superficial e faz com que os feixes se dividam mais facilmente nas fibras celulares, aumentando a área de interação com a matriz polimérica.

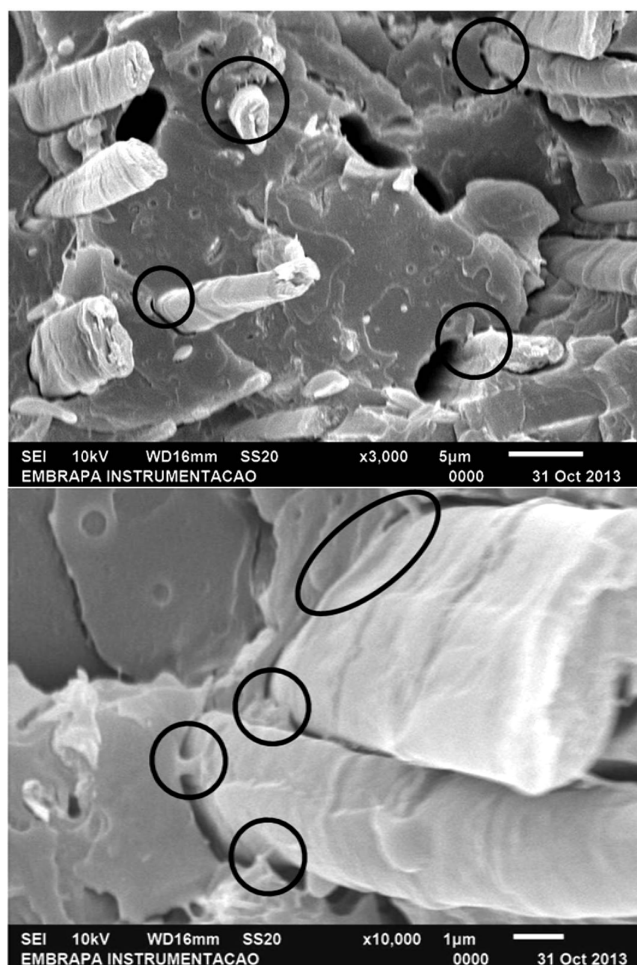


Figura 5.38. Fotomicrografias dos compósitos destacando pontos de adesão entre PLA e PALF de *Potyra* tratada com NaOH.

Buscou-se visualizar nos compósitos uma estrutura citada na literatura como “*skin-core*” para moldados por injeção, advindos do fluxo “*fountain flow*” [119-123], na qual o perfil de orientação dos reforços pode ser dividido em três regiões, sendo cinco camadas distribuídas ao longo da espessura, conforme ilustrado na Figura 5.39.

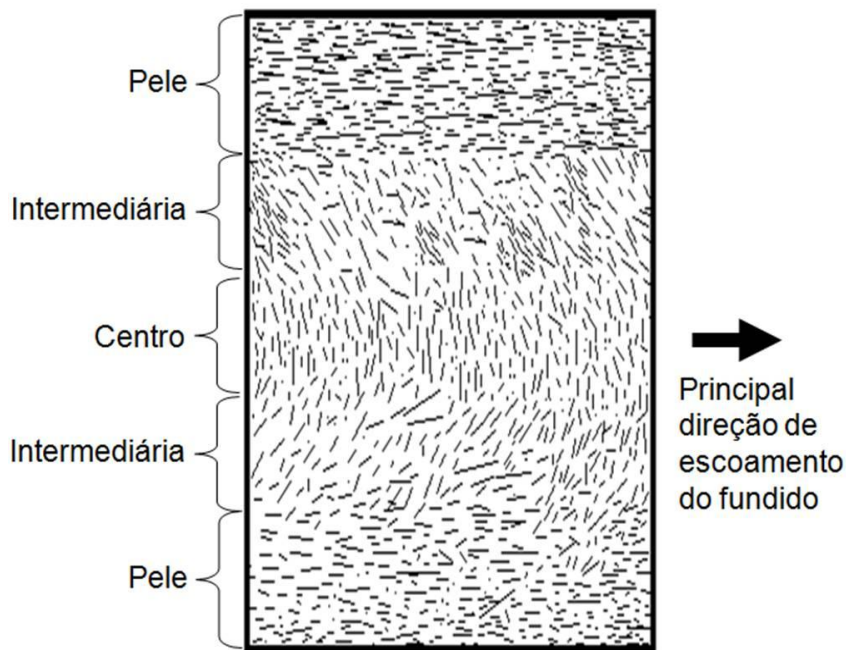


Figura 5.39. Representação esquemática do perfil de orientação de reforços ao longo da espessura do moldado por injeção de compósitos sem LS ou em regiões distantes da LS [121].

Devido flexibilidade da fibra (flexão e torção observados na Figura 5.6), essa estrutura de orientação de injetados não ficou tão visível, principalmente para os compósitos com frações até 15% mássica. A partir dos 20% em massa de PALF ficou mais perceptível esse tipo de estruturação advinda do processamento (Figura 5.40), indicando que os reforços (feixes de fibras e fibras unitárias) nos compósitos ficaram com a estrutura “skin-core”.

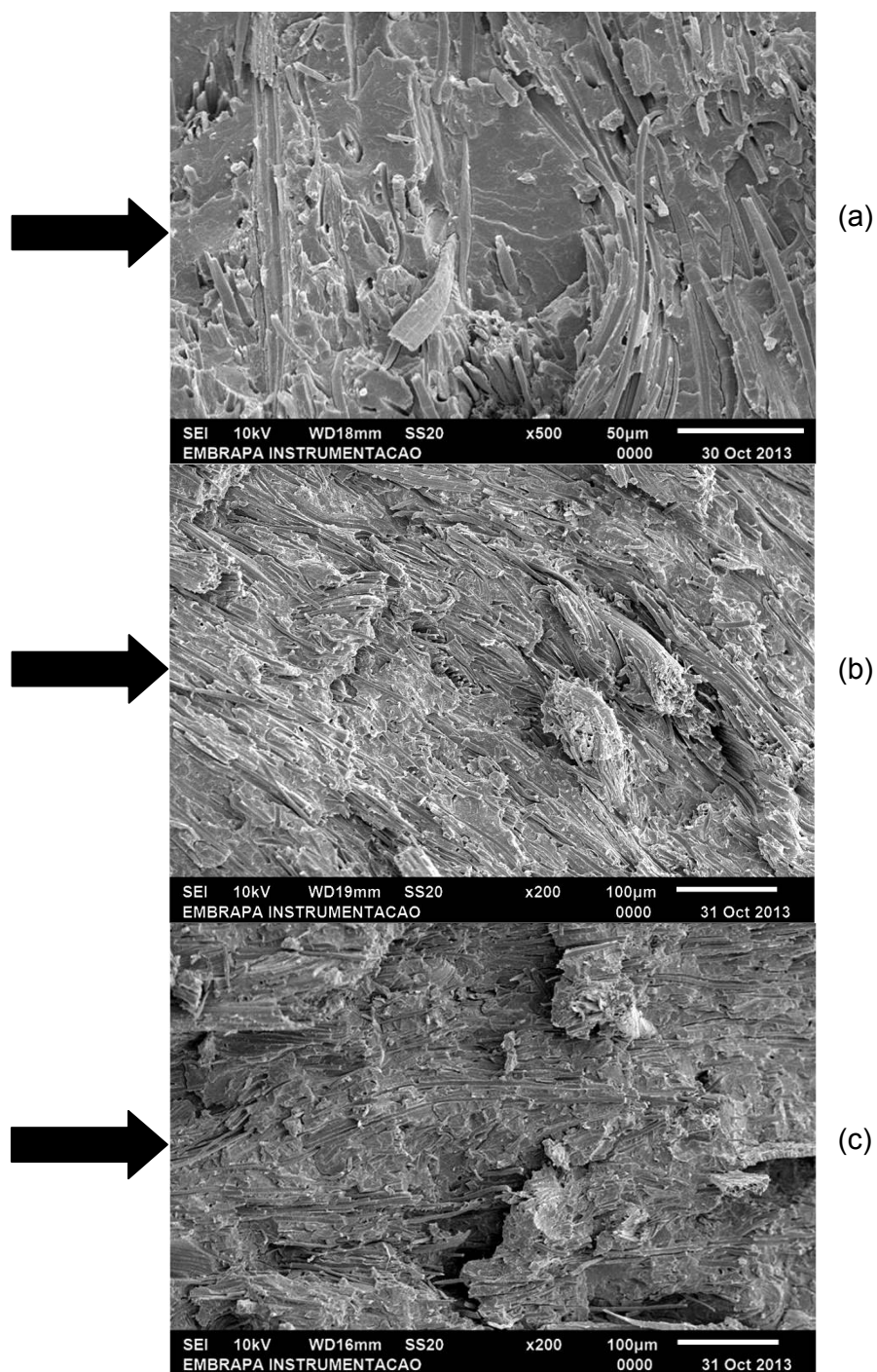


Figura 5.40. Fotomicrografias dos compósitos: (a) retirada da região “Centro” (ou “Core”) de Potyra20%. (b) retirada da região “Intermediária” de Potyra40%. (c) retirada da região “Pele” (ou “Skin”) de Potyra40%. Setas indicam sentido principal de escoamento do fundido durante preenchimento da cavidade do molde.

5.18 Medidas de comprimentos e diâmetros dos feixes de fibras e das fibras de Potyra nos compósitos

Para uma comparação com dados teóricos da micromecânica de compósitos, como discussão dos resultados, é necessário conhecer o comprimento (l_f) e diâmetro (d_f) das fibras (unidades celulares), como dos feixes de fibras, e as respectivas razões de aspectos (l_f / d_f). Os valores médios e os respectivos desvios padrões dos comprimentos e diâmetros das fibras e feixes de fibras de Potyra observados nos compósitos são apresentados na Tabela 5.16 e Figura 5.41. Os valores médios dos diâmetros das fibras variaram de 2,5 a 3,6 μm , e os comprimentos médios variaram de 98 a 137 μm . Os valores dos diâmetros médios e dos comprimentos médios para os aglomerados de fibras (feixes) variaram, respectivamente, de 19 a 29 μm , e de 994 a 601 μm . A distribuição dos valores medidos é larga, sendo identificado pelos desvios padrões, que em algumas situações, ultrapassam os valores médios, sendo justificado pela variação inerente a materiais naturais.

Foi verificado se existe tendências lineares entre os valores medidos de diâmetros e comprimentos das fibras e dos feixes de fibra, nos intervalos de 4,21 a 35,75% de concentração volumétrica de PALF de Potyra presente nos compósitos. Os ajustes de regressões lineares foram realizados com auxílio do Origin 8.0. Foi verificado se a significância do coeficiente angular da reta obtida (coeficiente de inclinação angular) atenderia para um P-valor menor que 0,1.

Para os diâmetros e comprimentos médios das fibras unitárias não se observou P-valores inferiores a 0,1, como o R² teve valores inferiores a 0,25. Estes valores de P-valor e R² indicam que não existem variâncias significativas, tampouco correlações lineares entre os diâmetros e comprimentos de fibra com a fração presente de fibra no compósito (Tabela 5.16 e Figura 5.41 “a” e “b”). Nas imagens obtidas por MEV dos compósitos não foram observadas fibras unitárias com a sua seção reduzida ou danificada após processamento. E conforme observado que as fibras podem suportar flexão e torção sem se romper (Figura 5.6), foram desconsiderados os valores médios de diâmetros e comprimentos diferenciados das fibras unitárias em

função da concentração presente nos compósitos e foi calculado um diâmetro médio de $3,1\pm 0,8\mu\text{m}$, e um comprimento médio de $111\pm 112\mu\text{m}$.

Tabela 5.16. Medidas de comprimentos e diâmetros dos feixes e fibras presentes nos compósitos.

Formulação	Diâmetro da fibra (d) (μm) (a)	Comprimento da fibra (l) (μm) (b)	Razão de aspecto da fibra (l/d)	Diâmetro do feixe (μm) (a)	Comprimento do feixe (μm) (b)	Razão de aspecto do feixe (l/d)
Potyra5%	$3,4\pm 0,9$	137 ± 128	-----	29 ± 13	994 ± 266	35
Potyra10%	$3,6\pm 0,6$	98 ± 77	-----	23 ± 14	892 ± 442	38
Potyra15%	$3,5\pm 0,7$	106 ± 88	-----	22 ± 4	669 ± 422	31
Potyra20%	$3,0\pm 0,7$	106 ± 97	-----	22 ± 11	738 ± 389	33
Potyra30%	$2,5\pm 0,7$	94 ± 145	-----	20 ± 15	674 ± 599	33
Potyra40%	$3,2\pm 0,8$	125 ± 114	-----	19 ± 11	601 ± 329	32
Média	$3,1\pm 0,8$	111 ± 112	36	-----	-----	-----

- a. Medido com imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.
 b. Medido com imagens obtidas por microscopia ótica.

Para os diâmetros e comprimentos médios dos feixes de fibras foram obtidos P-valores inferiores a 0,1 (0,08 para os diâmetros, e 0,02 para os comprimentos dos feixes de fibra). Os valores de R2 das regressões lineares das medidas em função da fração volumétrica de PALF de Potyra foram de 0,48 para o diâmetro e 0,74 para o comprimento dos feixes. Estes valores de P-valor e R2 indicam que existem variâncias significativas e correlações lineares entre os diâmetros e comprimentos dos feixes de fibra, com a fração presente de fibra no compósito (Tabela 5.16 e Figura 5.41 “c” e “d”). Para os feixes de fibras as tensões existentes durante o processamento foram suficientes para reduzir as medidas de comprimento e diâmetro. A quebra dos feixes de fibra na extrusão e injeção é induzida por dois tipos de interação: tensão flexural induzida no feixe pelo fluxo cisalhante do compósito fundido e pela tensão resultante da interação feixe-feixe (colisões, atrito e impedimento espacial) [119]. A causa mais frequente da quebra do feixe é devido à flexão provocada pela interação do feixe com o fluxo cisalhante do fundido. A tensão flexural crítica para a quebra dos feixes de fibra devido ao fluxo cisalhante é

proporcional ao produto $\gamma \cdot \eta \cdot L^2$, sugerindo que quanto maior o comprimento do feixe de fibra maior a probabilidade de quebra [124]. Outro aspecto da redução dos feixes pode ser explicado pelo comportamento reológico de polímeros carregados, onde é exposto que a viscosidade do compósito fundido é proporcional à fração volumétrica do reforço presente fazendo com que a tensão induzida sobre os feixes de fibra pelo fluxo do fundido aumente [119; 124; 125]. Aumentando a fração de reforço é obtido também um aumento da tensão resultante da interação entre feixes devido a maior probabilidade de contato entre eles.

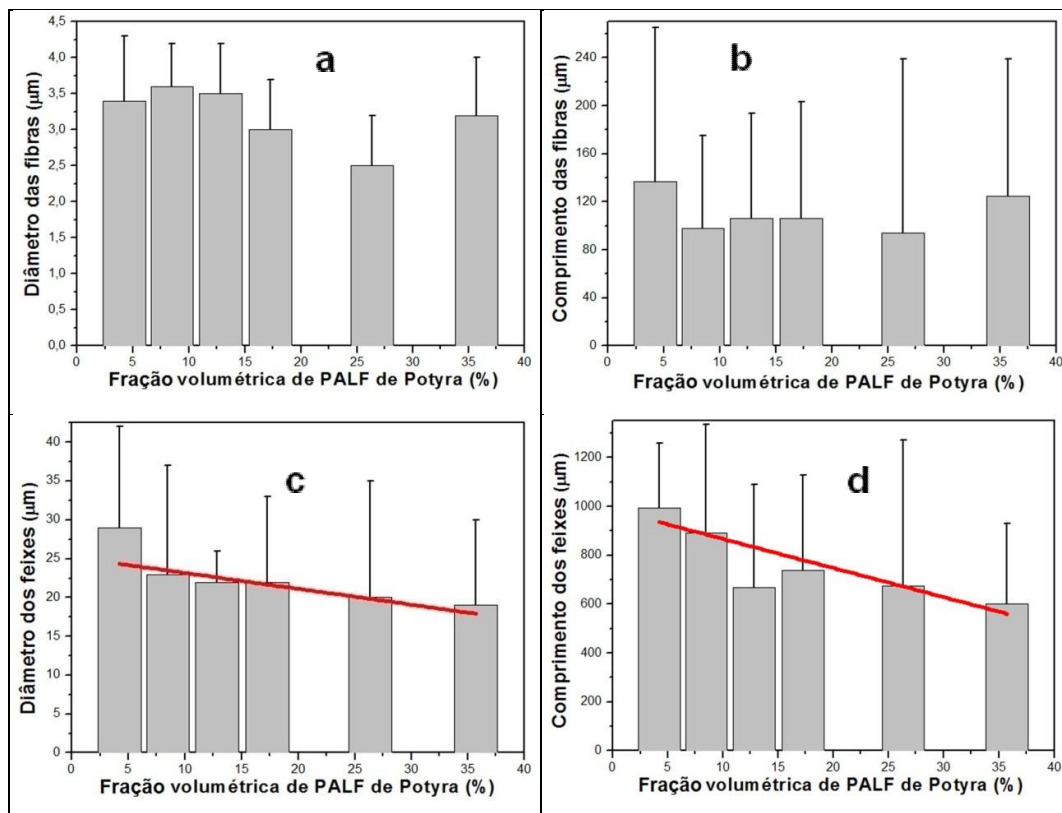


Figura 5.41. Valores médios para cada formulação: (a) diâmetros das fibras. (b) comprimentos das fibras. (c) diâmetros dos feixes. (d) comprimentos dos feixes.

5.19 Resultados das propriedades mecânicas (módulo elástico, resistência à tração, alongamento, resistência ao impacto) e termomecânica (HDT)

5.19.1 Comportamento tensão-deformação no ensaio de tração

Os ensaios mecânicos de tração permitem tanto avaliar o desempenho mecânico de cada formulação, como comparar com outros trabalhos publicados, como pela repetibilidade e exatidão dos resultados, bem como a facilidade de realização dos ensaios.

A Figura 5.42 apresenta curvas típicas de ensaios de tração para o PLA 100% e os compósitos estudados. O PLA 100% já apresenta um comportamento frágil. Com a adição e aumento da fração da fibra foi observado um aumento do módulo elástico. A resistência das formulações com 5 e 10% em massa de PALF de Potyra são inferiores ao PLA puro, mas com o aumento da fração de PALF adicionada, a resistência incrementa seus valores médios, e a partir de 15% em massa, já se tem resistência à tração com valores superiores ao da matriz pura.

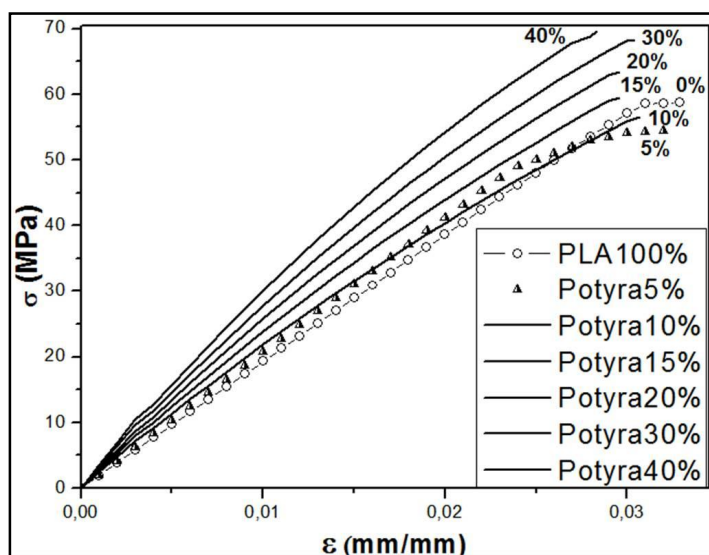


Figura 5.42. Gráficos das curvas tensão-alongamento do ensaio de tração para todas as formulações.

5.19.2 Resistência à Tração dos Compósitos

A resistência à tração da matriz de PLA 100% foi medida com um valor médio de 58,8MPa. Com a inclusão do PALF de Potyra nas frações de 5 e 10% em massa obteve-se uma leve redução nos valores de resistência à tração em relação à matriz pura, mas é observado um incremento na resistência à tração com o aumento da fração de PALF presente, e a partir dos compósitos com 15% em massa de PALF são obtidos valores superiores de resistência à tração em relação à matriz polimérica pura. Para a formulação Potyra40%, o valor médio de resistência de tração foi 69,6MPa, indicando que a PALF de Potyra apresentou características de reforço mecânico efetivo (Tabela 5.17 e Figura 5.43). Em um trabalho com compósitos de PLA e PALF de curauá, sem tratamento prévio [81], as resistências à tração para os compósitos ficaram inferiores em relação ao valor medido para o PLA puro (51,6MPa): de -21% (30% em fração mássica de PALF de curauá) a -4% (15% em fração mássica de PALF de curauá). Indicando que o tratamento, preparação prévia e processamentos deste trabalho foram suficientes para se conseguir um reforçamento mecânico, utilizando PALF de Potyra na matriz de PLA. Em outros trabalhos com fibras celulósicas em compósitos poliméricos moldados por injeção, Huda et al. [75] utilizando celulose extraída de jornal obtiveram um incremento de 8% da resistência à tração, sobre o valor obtido pelo PLA puro. Bax e Müssig [126] obtiveram incrementos maiores de resistência à tração em relação ao PLA 100%. Ao adicionarem 30% em massa de linho obteve 22% de incremento. E com 30% em massa de cordenka obteve 30% de incremento na resistência à tração em relação ao valor de PLA 100%. No entanto todos os valores absolutos de resistência à tração foram inferiores a 58MPa.

Na Figura 5.43 (e na Figura 5.44 até a Figura 5.47) aparecem linhas verticais tracejadas. Foram observados comportamentos de propriedade (resistência à tração, módulo elástico, percentual de alongamento na ruptura, resistência ao impacto e HDT) em função da faixa da fração de PALF Potyra presente no compósito. Discussão detalhada a cerca destas faixas de concentração será apresentada na seção 5.21.

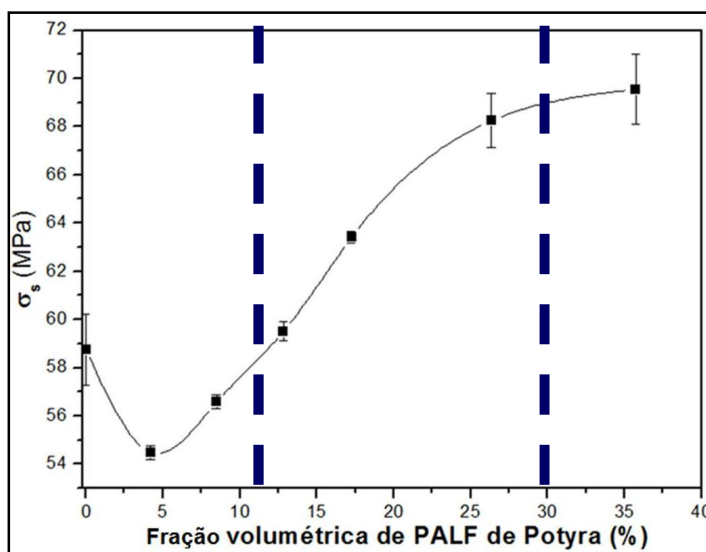


Figura 5.43. Resistência à tração, em função da concentração em volume do reforço, dos compósitos de PLA puro e compósitos reforçados com PALF de Potyra.

Tabela 5.17. Valores das resistências à tração para as formulações processadas.

Formulação	Resistência à Tração (MPa)
PLA100%	58,8±1,5
Potyra5%	54,5±0,3
Potyra10%	56,6±0,3
Potyra15%	59,5±0,4
Potyra20%	63,4±0,2
Potyra30%	68,2±1,1
Potyra40%	69,6±1,5

5.19.3 Módulo elástico sob tração dos compósitos

A adição dos PALF de Potyra tratadas à matriz de PLA aumentou o módulo elástico, e manteve uma relação direta com o aumento da fração de PALF. A matriz pura obteve um valor médio para o módulo elástico de 1,9GPa, o compósito Potyra40% obteve 3,5GPa, um incremento de 84% nesta propriedade (Figura 5.44 e Tabela 5.18). Outros trabalhos com moldados por injeção de PLA e reforço lignocelulósico, o módulo elástico apresenta

incrementos com o aumento da fração de reforço. Araújo e colaboradores obtiveram compósitos de PALF de curauá e PLA [81] e se observou um incremento no módulo elástico de 71% para compósito com 40% de PALF de curauá. Em outros trabalhos com compósitos moldados por injeção de PLA e fibras celulósicas, o módulo elástico sob tração obteve incrementos de 56 a 103% [75; 126].

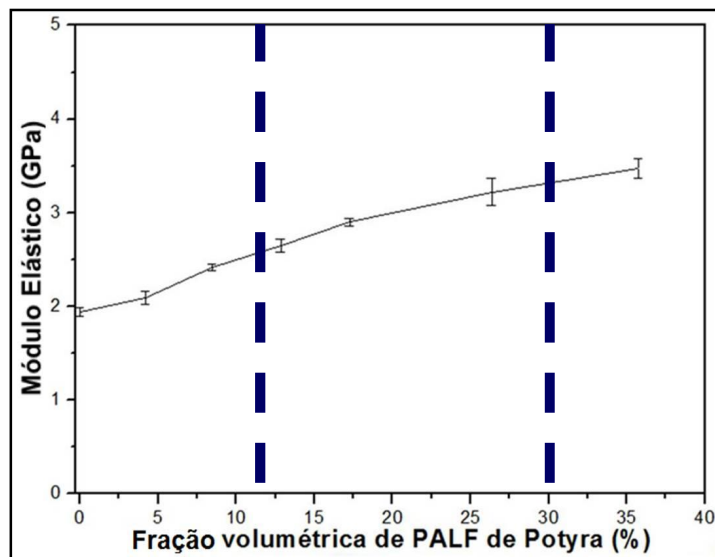


Figura 5.44. Módulo elástico sob tração, em função da concentração em volume do reforço, do PLA puro e compósitos reforçados com PALF de Potyra.

Tabela 5.18. Valores dos módulos elásticos para as formulações processadas.

Formulação	Módulo Elástico (GPa)
PLA100%	1,9±0,0
Potyra5%	2,1±0,1
Potyra10%	2,4±0,0
Potyra15%	2,6±0,1
Potyra20%	2,9±0,0
Potyra30%	3,2±0,1
Potyra40%	3,5±0,1

5.19.4 Percentual de alongamento na ruptura dos compósitos e matriz de PLA pura

O alongamento na ruptura variou de $3,3\pm 0,2\%$ (PLA 100%) para $2,8\pm 0,2\%$ para a formulação Potyra40% (Tabela 5.19). Considerando o incremento no módulo elástico e da resistência à tração com o aumento da fração de PALF Potyra nos compósitos, foi suposto que o alongamento na ruptura seria reduzido, mas os alongamentos se mantiveram no mesmo nível da matriz de PLA sem reforço (Figura 5.45), não se considerando que existam alterações no comportamento sob tração do PLA100% para os compósitos, sob o contexto do percentual do alongamento na ruptura.

Tabela 5.19 Percentual de alongamento na ruptura para as formulações ensaiadas sobre tração

Formulação	Alongamento na ruptura (%)
PLA100%	$3,3\pm 0,2$
Potyra5%	$3,2\pm 0,1$
Potyra10%	$3,1\pm 0,0$
Potyra15%	$3,0\pm 0,1$
Potyra20%	$3,0\pm 0,1$
Potyra30%	$3,0\pm 0,1$
Potyra40%	$2,8\pm 0,2$

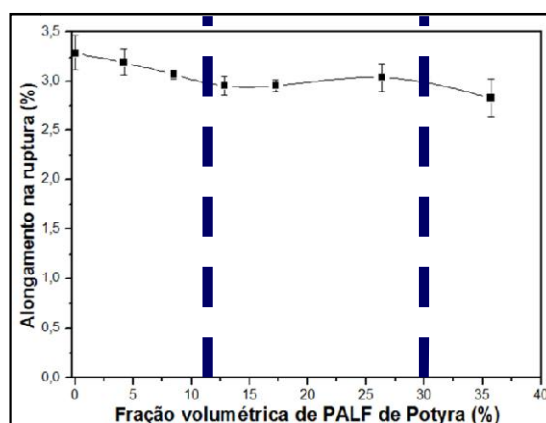


Figura 5.45. Alongamento na ruptura em função da concentração de PALF de Potyra.

5.19.5 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Conforme dados do fabricante [82], a matriz de PLA empregada apresenta valor de temperatura de deflexão térmica (HDT) de 55°C. Este valor limita seu emprego para utilizações estruturais nas quais sejam submetidas a temperaturas superiores ao ambiente [75]. Existem alguns caminhos para se aumentar a temperatura de distorção de um polímero, ao se trabalhar com compósitos: aumentar a temperatura de transição vítrea, aumento da cristalinidade e adição de reforços [75].

Foi observado um aumento da temperatura de distorção térmica com a presença e aumento da fração de PALF Potyra nos compósitos, atingindo um incremento de 5°C (10%) para os compósitos com 40% de PALF (Tabela 5.20 e Figura 5.46). O grau de cristalinidade do polímero teve variações mais severas após passar por fusão (vide resultados dos primeiro e segundo aquecimentos nos resultados de DSC), e como os ensaios de HDT foram realizados com amostras após moldagem por injeção, sem antes passar por um tratamento térmico, o incremento no HDT pode ser creditado, principalmente à característica reforçante das PALF da Potyra.

Tabela 5.20. Valores da temperatura de deflexão térmica (HDT) para formulações estudadas.

Formulação	HDT (°C)
PLA100%	52,1±0,1
Potyra5%	52,7±0,1
Potyra10%	53,6±0,1
Potyra15%	54,6±0,1
Potyra20%	55,6±0,1
Potyra30%	56,6±0,2
Potyra40%	57,1±0,3

Huda e colaboradores [75] obtiveram incremento de 16°C, com a adição no PLA de 30% em massa de fibras de celulose extraídas de jornal. Em outro trabalho do mesmo grupo, Huda et al. [69] aumentaram o HDT em 3°C, ao adicionar 40% em massa de fibras de madeira em PLA.

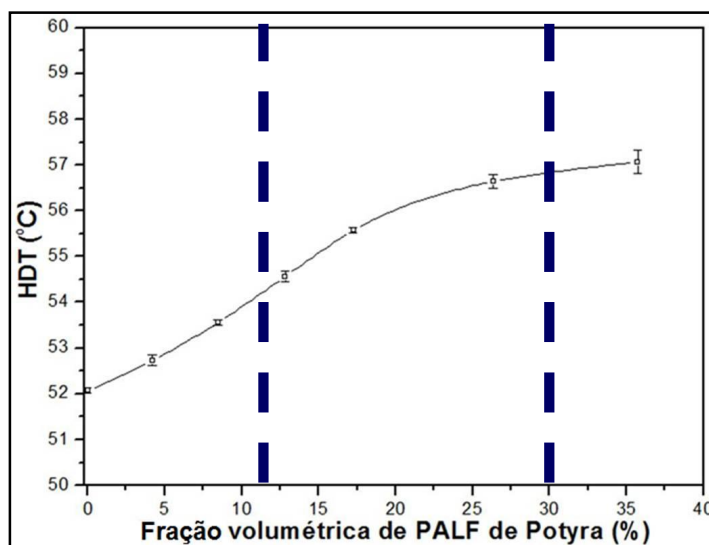


Figura 5.46. Valores da temperatura de distorção térmica para formulações estudadas.

5.19.6 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto serve para medir a energia necessária para a fratura e informar o comportamento característico de 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. O entalhe simula cantos vivos e outras características de peças comumente moldadas por injeção, ou defeitos estruturais, em componentes suscetíveis a impactos (choques mecânicos, quedas ou batidas) [42; 127].

Conforme dados do fabricante, o PLA utilizado apresenta valor de resistência ao impacto Izod com entalhe de 16J/m [82]. Observou-se que o PLA100% (extrudado e injetado) apresentou valor médio de 28J/m, valor superior ao 16J/m, citado pelo fornecedor. A adição de PALF de Potyra ao PLA apresentou um comportamento similar aos resultados de resistência à tração: inicialmente é observada uma redução dos valores de resistência ao impacto para as formulações Potyra5% e Potyra10%, em relação à matriz de PLA pura.

Este comportamento, provavelmente, advém da orientação, dispersão e distribuição para as formulações com menores frações. A partir das formulações com 15% em massa de PALF de Potyra é observado um incremento dos valores da resistência ao impacto em relação ao valor do PLA100%. A matriz de PLA pura obteve uma resistência de $2,57\text{kJ/m}^2$. A formulação com 40% em massa de PALF obteve $4,26\text{kJ/m}^2$, um incremento de 66% em relação à matriz pura, indicando que as fibras atuam como reforço eficientemente (Tabela 5.21 e Figura 5.47). Araújo et al. [81] ao adicionarem diferentes frações de PALF curauá ao PLA, obtiveram incrementos na resistência ao impacto sobre o PLA puro até a fração de 20% em massa de curauá (de 13 a 20% de aumento na resistência ao impacto), mas para frações superiores de curauá, não obteve incrementos. Bax e Müssig [126] realizaram ensaios de impacto do tipo Charpy sem entalhe, e tiveram incrementos na energia de impacto sobre o PLA puro ao se adicionar cordenka, mas tiveram reduções quando adicionaram linho. Huda e colaboradores [75] tiveram redução na resistência ao impacto com a adição de celulose obtida de jornal ao PLA, em relação à matriz pura.

No compósito reforçado com fibras, têm-se duas situações que podem favorecer o aumento a resistência ao impacto: quando se tem maior adesão, maior quantidade de energia é consumida para romper os reforços. Ou quando a adesão não é satisfatória, a trinca irá percorrer um trajeto maior devido à presença da fibra, desde que o eixo da fibra esteja orientado transversalmente ao caminho de propagação da trinca. Caso a adesão seja fraca, permitindo facilmente o desacoplamento das fibras, ou as fibras estão desacopladas, e orientadas favorecendo a propagação da trinca, mais frágil será o compósito. Em muitos compósitos que se consegue o aumento da resistência à tração é comum ter a redução da resistência ao impacto [41; 43]. Devido à interação entre a fibra e a matriz, dispersão e distribuição satisfatórias dos reforços (sendo incrementadas com o aumento da fração dos reforços) levaram os compósitos a incrementarem a resistência ao impacto com o aumento da fração de PALF Potyra.

Tabela 5.21. Resultados da resistência ao impacto para as formulações estudadas.

Formulação	Resistência ao Impacto	
	(J/m)	(kJ/m ²)
PLA100%	28±3	2,6±0,1
Potyra5%	26±1	2,5±0,1
Potyra10%	27±2	2,6±0,1
Potyra15%	32±1	3,0±0,1
Potyra20%	37±2	3,5±0,2
Potyra30%	42±2	4,0±0,1
Potyra40%	44±4	4,3±0,3

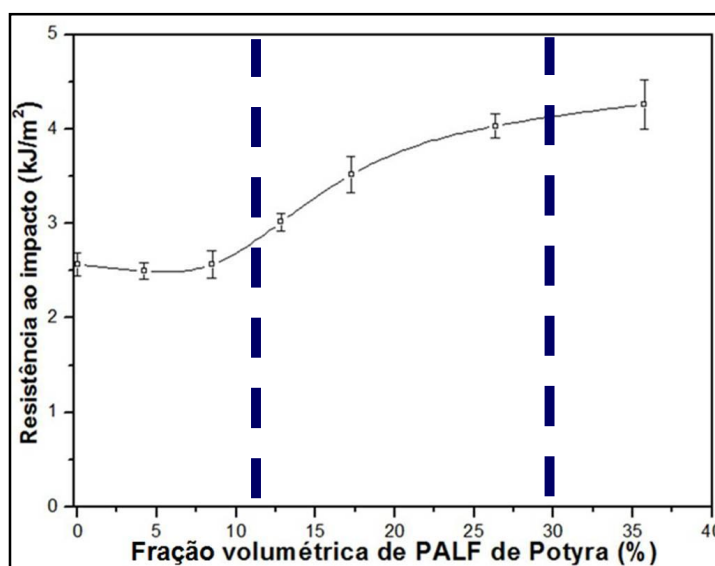


Figura 5.47. Resistência ao impacto em função da fração de PALF Potyra adicionada ao PLA.

5.20 Comparativo entre propriedades de tração medidas e teóricas (micromecânica de compósitos poliméricos reforçados com fibras curtas).

Procurou-se comparar os valores de módulo elástico e resistência à tração medida dos compósitos com valores teóricos, utilizando-se de equações da micromecânica de compósitos reforçados com fibras curtas.

5.20.1 Módulo de elasticidade para compósitos fibrosos

Foram utilizados os valores de 1,9GPa para o módulo elástico da matriz (E_m), e 73GPa para fibra Potyra (E_f). Como foram observados feixes de fibras e fibras unitárias nos compósitos, foram calculados os valores teóricos de módulo elástico, para a fibra como para os feixes de fibras. Os módulos elásticos com orientação aleatória calculados ficaram entre 2,8 e 10,9GPa (Tabela 5.22) utilizando os comprimentos e diâmetros médios medidos das fibras, e entre 2,8 e 10,7GPa (Tabela 5.23) com comprimentos e diâmetros médios medidos dos feixes. Os valores calculados ficaram superiores aos módulos medidos (2,1 a 3,5GPa) com a diferença entre o calculado e o medido aumentando com o incremento da fração de reforço. Os valores medidos de módulo elástico, inferiores aos calculados, podem ser explicados por existir distanciamento entre as condições ideais de contorno da teoria de micromecânica de compósitos (maior adesão interfacial entre matriz e reforço, distribuição e dispersão dos reforços, e orientação não preferencial dos reforços ao longo da matriz) e a morfologia observada por MEV. Observa-se que os módulos elásticos medidos estão com valores mais próximos dos valores teóricos calculados com orientação transversal dos reforços. Isto pode ser um indicativo de que a camada “Core” (Figura 5.40) foi predominante nos corpos de prova, com as fibras e feixes de fibras adotando na sua maioria, uma orientação transversal ao sentido do fluxo de injeção e da aplicação da força do ensaio de tração. Uma orientação que induz a menores valores de módulo elástico e resistência à tração. Contudo, a metodologia e materiais empregados, mostraram-se efetivos na produção de compósitos biodegradáveis para utilização sob solicitação mecânica, conforme incrementos observados no módulo elástico e resistência à tração com o incremento da fração de PALF Potyra nos compósitos, em relação à matriz de PLA100%.

Não existe diferença entre os módulos teóricos calculados para a aplicação de carga no sentido transversal à orientação para as fibras ou feixes, devido ao fato de se considerar o fator de geometria do reforço (ξ) com valor igual a dois para ambas as situações (fibra ou feixe de fibras). Não é notada

uma diferença significativa para os módulos longitudinais e aleatórios entre os calculados com fibra unitária ou com os feixes de fibras, devido o fator de geometria (ξ) ser calculado com a razão de aspecto (l/d), e não somente com o comprimento ou diâmetro. Para a fibra a razão de aspecto obteve valor de 36 e para os feixes a razão de aspecto variou de 31 a 38 (Tabela 5.16).

Tabela 5.22. Módulos elásticos obtidos teoricamente para diferentes orientações, utilizando diâmetro e comprimento médios das **fibras celulares** e módulo elástico medido experimentalmente.

Formulação	Módulo Elástico (GPa)			
	Calculado por Halpin-Tsai			Medido
	Longitudinal	Transversal	Aleatório	Aleatório
Potyra5%	4,0	2,2	2,8	2,1
Potyra10%	6,1	2,4	3,8	2,4
Potyra15%	8,3	2,7	4,8	2,6
Potyra20%	10,6	3,0	5,9	2,9
Potyra30%	15,6	3,8	8,2	3,2
Potyra40%	21,2	4,8	10,9	3,5

Tabela 5.23. Módulos elásticos obtidos teoricamente para diferentes orientações, utilizando diâmetros e comprimentos médios dos **feixes de fibras** e módulo elástico medido experimentalmente.

Formulação	Módulo Elástico (GPa)			
	Calculado por Halpin-Tsai			Medido
	Longitudinal	Transversal	Aleatório	Aleatório
Potyra5%	3,9	2,2	2,8	2,1
Potyra10%	6,1	2,4	3,8	2,4
Potyra15%	8,0	2,7	4,7	2,6
Potyra20%	10,4	3,0	5,8	2,9
Potyra30%	15,3	3,8	8,1	3,2
Potyra40%	20,6	4,8	10,7	3,5

5.20.2 Resistência à tração para compósitos fibrosos

O valor de resistência à tração da fibra (σ_s) (ou feixe de fibra) foi adotado o valor médio dos feixes de Potyra: 1231MPa (resistência à tração da variedade de abacaxi 5 (Potyra), conforme Tabela 5.4). O valor de σ'_m foi calculado graficamente, conforme Figura 2.4, para o alongamento na ruptura da fibra (0,01916mm/mm), obtendo o valor de 34,2MPa. Para o fator de correção do alinhamento dos reforços, k , foi utilizado o valor de 1/3 (distribuição aleatória em um só plano dos reforços), devido os resultados obtidos de módulo elástico teórico transversal ter se mostrado mais próximo dos valores dos módulos elásticos medidos por ensaio de tração. O PLA foi considerado material isotrópico, então G_m foi calculado como 713 MPa, a partir do valor de E_m (valor médio medido do módulo elástico da matriz (1,9GPa)) e ν , com valor de 0,36 [128].

A partir dos valores dos respectivos diâmetros de fibras e feixes de fibras, foram calculados os valores de l_c para cada formulação. E com os valores de l_c foram calculadas as respectivas resistências teóricas.

O valor do comprimento crítico (l_c) calculado pelo equacionamento de Rosen para a **fibra** vegetal foi de 29 a 71 μ m (Tabela 5.24). O valor do comprimento crítico (l_c) calculado pelo equacionamento de Rosen para os **feixes de fibras** foi de 180 a 655 μ m (Tabela 5.25). Em ambas as situações obtiveram-se uma relação inversamente proporcional do l_c com a fração de PALF de Potyra presente. Tanto para a fibra como para os feixes de fibras, os comprimentos médios medidos (l_f) foram superiores aos l_c calculados. Os valores da relação l_f / l_c para uma mesma formulação, como os valores calculados (pela equação 2.4) de σ_{cle} , foram similares entre o calculado para a fibra e para os feixes de fibras (vide respectivas colunas nas Tabela 5.24 e Tabela 5.25), novamente indicando que a razão de aspecto dos reforços (l/d) tem importância superior nos cálculos de micromecânica.

Tabela 5.24. Valores da fração volumétrica (ϕ_f), comprimento crítico (l_c) calculado por Rosen, comprimento médio das **fibras** de Potyra, (l_f), resistência à tração do compósito (σ_{clc}) calculado com o l_c obtido por Rosen e a resistência à tração medida do compósito (σ_{cm}).

Formulação	ϕ_f (%)	l_c Rosen (μm)	l_f medido (μm)	l_f / l_c	σ_{clc} (MPa)	σ_{cm} (MPa)
Potyra5%	4,21	71	111,4	1,6	45	54
Potyra10%	8,49	56		2,0	57	57
Potyra15%	12,84	48		2,3	71	60
Potyra20%	17,26	43		2,6	86	63
Potyra30%	26,35	35		3,2	116	68
Potyra40%	35,75	29		3,8	149	70

Tabela 5.25. Valores da fração volumétrica (ϕ_f), comprimento crítico (l_c) calculado por Rosen, comprimentos médios dos **feixes de fibras** de Potyra, (l_f), resistência à tração do compósito (σ_{clc}) calculado com o l_c obtido por Rosen e a resistência à tração medida do compósito (σ_{cm}).

Formulação	ϕ_f (%)	l_c Rosen (μm)	l_f medido (μm)	l_f / l_c	σ_{clc} (MPa)	σ_{cm} (MPa)
Potyra5%	4,21	655	994	1,5	44	54
Potyra10%	8,49	426	892	2,1	58	57
Potyra15%	12,84	340	669	2,0	69	60
Potyra20%	17,26	308	738	2,4	84	63
Potyra30%	26,35	232	674	2,9	115	68
Potyra40%	35,75	180	601	3,3	147	70

Os valores de comprimento superiores (l_f) aos comprimentos críticos (l_c) acrescentam mais uma justificativa aos incrementos nas propriedades de módulo elástico, resistência à tração, HDT e resistência ao impacto. Ao se ter reforços com comprimentos superiores ao comprimento crítico têm-se uma efetiva transferência das tensões da matriz para o reforço. Outro aspecto observado e que também confirma os comportamentos das propriedades (módulo elástico, resistência à tração, HDT e resistência ao impacto) terem incrementos conforme se aumenta a fração de reforço (fibras ou feixes de fibras), maior é a quantidade de reforços com comprimentos superiores aos seus respectivos l_c calculados (vide relação l_f / l_c nas Tabela 5.24 e Tabela

5.25), transferindo maiores valores de tensões entre reforço-matriz. Essa discussão é adicionada aos motivos pelos quais as formulações com maiores frações (15 a 40% em massa de PALF de Potyra), obtiveram valores de resistência à tração superiores aos do PLA puro.

Os valores teóricos de σ_{clc} (calculados pela “Regra das misturas”, utilizando l_c calculado pelo equacionamento de Rosen e os respectivos l_f medidos) ficaram entre 44 e 149MPa (os valores medidos ficaram entre 54 e 70MPa). A formulação Potyra5% teve seus valores teóricos de σ_{clc} inferiores às respectivas resistências medidas por ensaios de tração (σ_{cm}). A formulação Potyra10% teve seus valores teóricos de σ_{clc} iguais às resistências medidas por ensaios de tração. As formulações com maiores frações de PALF Potyra (de 15 a 40% em massa) apresentaram valores medidos de resistência à tração inferiores aos calculados. A teoria de Rosen [64], aplicada no cálculo do l_c , solicita orientação dos reforços no mesmo sentido da aplicação de carga (longitudinal). Conforme observado nas fotomicrografias por MEV e nos resultados dos módulos elásticos entre o teórico e o calculado pela micromecânica, conforme se aumenta a fração de reforço presente, a orientação dos reforços (fibras e feixes de fibras) se torna mais transversal à aplicação da força de tração, devido região “Core”, advinda do escoamento durante injeção do corpo de prova (Figura 5.40 “a”). Devido a maior orientação desfavorável dos reforços (transversal), as formulações com maiores concentrações apresentam seus valores medidos de resistência à tração inferiores aos calculados (σ_{clc}). Mas por outro lado, pode ser argumentado que as formulações produzidas neste trabalho atenderam em parte as condições de contorno para aplicação da teoria de micromecânica, já que os valores de módulo elástico, resistência à tração, resistência ao impacto e HDT, apresentaram incrementos com o aumento da fração do reforço de PALF Potyra adicionada ao PLA:

- ausência de defeitos advindos do processamento, ou presença de contaminantes e vazios;
- apresentaram dispersões e distribuições;

- e obtiveram acoplamento entre os reforços de PALF de Potyra e a matriz polimérica de PLA.

5.21 Discussão sobre os resultados mecânicos e termomecânicos

Os resultados de DSC (temperaturas e entalpias dos eventos, e grau de cristalinidade da matriz), não tiveram maior influência nos resultados, visto que na primeira rampa de aquecimento (quando as formulações estavam com os arranjos advindos da moldagem por injeção, e nas mesmas condições de ensaios), as variações de temperatura e entalpia entre as formulações não são suficiente para interferir nas propriedades avaliadas. E na segunda rampa de aquecimento as amostras já tinham passada por uma rampa de aquecimento anterior, não mantendo a mesma estrutura das amostras ensaiadas.

Não foi observado que as propriedades tivessem alguma relação com o grau de cristalinidade do PLA verificado para o primeiro aquecimento, visto que a organização do polímero estava submetida a tensões e arranjos do processo de moldagem por injeção das amostras. Para o grau de cristalinidade verificado para o segundo aquecimento (Tabela 5.14) observa-se existir um incremento com o aumento da fração de reforço presente. As propriedades também apresentaram incrementos nos valores com o aumento da fração. Mas devido o fato dos corpos de prova serem ensaiados sem passar por um tratamento térmico, que eliminasse a história termomecânica advinda do processo de moldagem por injeção, acredita-se que os reforços de PALF Potyra, a morfologia (adesão entre as fases, orientação, dispersão e distribuição) e as medidas dos reforços, para cada compósito tiveram uma contribuição maior nas propriedades apresentadas pelos compósitos produzidos.

Os gráficos das propriedades medidas em função da fração volumétrica dos reforços de Potyra apresentaram comportamentos em função da faixa da fração de reforço (da Figura 5.43 a Figura 5.47). Foram traçadas linhas tracejadas delimitando estas regiões. A primeira região, com teores de fração de zero a cerca de 12% (vol./vol.) já apresenta incrementos nos valores para

algumas propriedades, como o módulo elástico e HDT. Outras propriedades apresentam reduções, como resistência à tração e ao impacto. A dispersão, distribuição e o menor comprimento dos reforços (l_f) em relação ao comprimento crítico (relação l_f / l_c) (vide Tabela 5.24 e Tabela 5.25 na seção 5.21.2 a seguir) influenciaram na redução dos valores das resistências à tração e ao impacto, nesta primeira região de concentração de reforços (de zero a 12% em volume). Na segunda região: de 12 a 30% (vol/vol%), a presença e o incremento de feixes de fibra e fibra na matriz de PLA aumentaram as propriedades de módulo elástico, HDT, resistência à tração e ao impacto em relação à matriz de PLA. Como as formulações para esta faixa de concentração de reforços apresentaram melhores dispersão e distribuição, como proporcionalmente maiores comprimentos dos reforços (l_f) em relação ao l_c , o efeito de reforçamento foi mais efetivo com o aumento da fração de reforço adicionado ao PLA. Para a terceira região de concentração: acima de 30% em concentração volumétrica, observaram-se incrementos nas propriedades com o aumento da fração de reforço, mas com um crescimento inferior ao da região de concentração anterior (de 12 a 30% (vol/vol) de reforço). Indicando que para concentrações de reforço superiores a 30% (vol.), nas condições de moldagem e materiais empregados neste trabalho, ocorre uma saturação. A formulação Potyra30% é considerada (sob as condições e formulações estudadas) ser a mais adequada para melhor aproveitamento das propriedades avaliadas.

Apesar de alguns aspectos observados na morfologia, como uma não tão adequada distribuição e dispersão dos reforços (para as formulações com baixa fração de fibras) e uma não tão adequada interação entre matriz e PALF de Potyra, os compósitos apresentaram incrementos nos valores de módulo elástico, HDT, resistências à tração e ao impacto com entalhe, sem reduzir o percentual de alongamento na ruptura da matriz. Estes incrementos nas propriedades utilizando o PALF Potyra como reforço ampliam as possibilidades de utilização do PLA.

Podem ser citados alguns fatores que contribuíram para aumento de propriedade dos compósitos:

- O tratamento alcalino, em conjunto com a metodologia prévia para alimentação na extrusora e os processamentos utilizados, reduziram constituintes amorfos, auxiliaram na separação dos feixes em fibras unitárias e expôs superfícies rugosas (levando a uma maior proximidade com as moléculas de celulose), o que auxilia em uma maior interação química e mecânica entre polímero e fibras;

- A distribuição e dispersão foram satisfatórias, já que somente a resistência ao impacto da formulação Potyra5%, e a resistência à tração para Potyra5% e Potyra10% foram inferiores aos valores médios da matriz pura;

- Maior área de contato (fibras unidade celulares) e retirada de materiais da superfície (aumento da rugosidade), aumentando a interação mecânica;

- Foram observados regiões e filamentos do PLA aderidos as PALF de Potyra, formando pontos de transferência de tensões, e incrementando as propriedades medidas;

- A existência de ancoramento mecânico entre o reforço e a matriz;

- Suficientes comprimentos dos reforços (e por consequência suficientes razões de aspectos), para transferir tensões entre o polímero e reforços (comparação entre comprimentos teóricos e medidos são apresentados na próxima seção).

O PLA apresenta algumas limitações como a baixa temperatura de trabalho (HDT) e a baixa resistência ao impacto (para a maioria das opções de PLA ofertadas [82], e em algumas situações é citado o alto custo (cerca de US\$7,00/kg no Brasil para maioria dos tipos de PLA), frente a outras resinas como PP, PE e PET (valores médios em torno de US\$2,00 a US\$3,00/kg) [129]. Por outro lado, PLA é o polímero com maior produção industrial e consumo dentre os polímeros biodegradáveis, e o terceiro entre os de fonte renovável [130]. A adição do PALF Potyra consegue ampliar as utilizações comuns ao PLA, visto que conseguiu aumentar todas as propriedades: módulo elástico, resistência à tração, HDT e resistência ao impacto, e ainda manteve o percentual de alongamento nos mesmos níveis da matriz de PLA. E ainda tem a vantagem de que o custo estimado do PALF Potyra tratada será em cerca de

US\$2,00/kg, reduzindo os custos do compósito frente à matriz de PLA, tornando-o mais competitivo frente a outras resinas não biodegradáveis.

Considerando os custos e principalmente as propriedades apresentadas, o emprego de PALF Potyra em compósitos com PLA, sob as condições deste trabalho, mostrou-se ser um reforço efetivo na produção de compósitos biodegradáveis para utilização sob solicitação mecânica.

6 CONCLUSÕES

Fibras das folhas de abacaxi comercial e curauá já são conhecidas por possuírem propriedades adequadas para serem utilizadas com reforço mecânico. Mas não se explorou a diversidade genética do genus *Ananas*. Feixes de fibras de folhas de 18 diferentes variedades de abacaxis do Banco Ativo de Germoplasma de Abacaxis (Embrapa Mandioca e Fruticultura – Cruz das Almas – Bahia) foram caracterizados e avaliados comparativamente quanto ao potencial de utilização como reforçamento mecânico em compósitos poliméricos.

Os feixes de fibras foram retirados das folhas dos abacaxizeiros por dois diferentes métodos. Os feixes retirados por máquina desfibradora apresentaram, visualmente, menores quantidades de resíduos, e por apresentar menores diâmetros apresentaram maiores propriedades mecânicas, mostrando-se mais eficiente na separação dos feixes das folhas, em relação ao método manual.

Os ângulos microfibrilares das fibrilas da parede secundária S2 dos feixes de fibras extraídos das folhas das 18 variedades de abacaxis apresentaram valores entre 5,6 e 7,6°, valores considerados pequenos, o que significa um maior aproveitamento das propriedades da fibrila. O índice de cristalinidade da celulose variou de 48,7 a 78,7%, com 10 variedades apresentando valores superiores a 70%, considerados superiores em relação a outras fibras vegetais. Valores inferiores do ângulo microfibrilar e valores superiores do índice de cristalinidade de celulose apresentam melhor aproveitamento das propriedades da fibrila e celulose, com conseqüente maiores valores de resistência à tração e módulo elástico em relação a outras fibras vegetais, indicando que as fibras de abacaxis apresentam propriedades superiores e devem ser utilizadas como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

As propriedades mecânicas, juntamente com a termogravimetria, indicaram que os 18 PALF atendem requisitos para serem utilizados como reforço fibroso em compósitos poliméricos. Os valores médios do módulo

elástico variaram de 15 a 86GPa e da resistência à tração entre 212 e 1309MPa. A temperatura *onset* de termodegradação para os feixes variou entre 240 a 272°C. Todos os valores de propriedades mecânicas e térmicos são valores superiores em comparação a outras fibras vegetais. Mesmo os feixes de fibras de folhas de abacaxis que apresentaram os valores inferiores (variedades B e C), podem ser utilizados como reforços mecânicos.

Observaram-se correlações diretamente proporcionais entre as propriedades térmicas e mecânicas com o teor de celulose e com o índice de cristalinidade da celulose. As propriedades mecânicas apresentaram correlação inversamente proporcional com o teor de lignina e com o diâmetro dos feixes das fibras. Essas correlações fornecem indicadores para seleção direta e/ou para um programa de melhoramento genético do gênero *Ananas*, com intuito de se desenvolver plantas com fibras com propriedades direcionadas para aplicação como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

Dentre as 18 variedades de abacaxis foram selecionadas as fibras da variedade "5" (750 x 128 - PL01), nomeada por Potyra, por apresentarem combinações de superiores módulo elástico, resistência à tração, temperatura de degradação e índice de cristalinidade de celulose, para serem utilizadas com reforço mecânico com uma matriz de PLA.

Os PALF Potyra funcionaram como agente, aumentando o grau de cristalinidade do PLA de 15% para 38% em função da fração de fibra de Potyra presente, conforme observado no segundo aquecimento, na análise por calorimetria exploratória diferencial.

Através da microscopia eletrônica de varredura foram observados que todos os compósitos apresentaram feixes de fibras, como fibras individualizadas. Os reforços estavam distribuídos e dispersos, e com o aumento da fração de reforço presente, tanto a distribuição e dispersão foram qualitativamente incrementadas. Outra morfologia observada e que se mostrou mais definida com o aumento da fração dos reforços foi a orientação estruturada "*skin-core*" dos reforços. Os valores médios de diâmetro e comprimento das fibras unitárias foram 3,1 e 111µm, respectivamente, não

variando com o aumento da fração de reforço presente nos compósitos. Indicando que a fibra unitária suporta as tensões durante os processos de extrusão e injeção. Já os feixes de fibras tiveram os diâmetros e comprimentos médios reduzidos de 29 para 19, e de 994 para 601 μm respectivamente, em função da fração, indicando que os feixes de fibras são suscetíveis às tensões durante processamento. A razão de aspecto (l/d), tanto para os feixes de fibras, ou das fibras unitárias, não sofreram maiores alterações, mantendo-se entre 31 e 38.

Pela microscopia eletrônica de varredura foi observado “*pull-out*” das fibras, mas também foram observados pontos de adesão entre a matriz e fibras, o que confere transferência de cargas entre matriz e fibras, e efetiva o reforçamento do compósito com a utilização da fibra de Potyra.

O módulo elástico foi diretamente proporcional com a adição e aumento da fração de PALF de Potyra (tratada com NaOH) à matriz de PLA, atingindo um incremento de 79% nesta propriedade (de 1,9GPa do PLA 100%, para 3,5GPa no compósito com 40% em massa de PALF Potyra). A resistência à tração, resistência ao impacto com entalhe (Izod) e HDT também tiveram incrementos nos valores, como mantiveram a tendência direta com o aumento da fração de fibras nos compósitos. Para a resistência à tração o incremento foi de 59MPa para o PLA sem reforço, para 70MPa na formulação com 40% em massa de fibra de Potyra. O PLA 100% teve uma resistência ao impacto com entalhe (Izod) no valor de 2,57kJ/m², a formulação com 40% de massa de PALF Potyra obteve 4,26kJ/m², um incremento de 66%. E o HDT obteve um incremento de 10% nos compósitos, em relação aos valores da matriz de PLA pura. O alongamento na ruptura não teve redução com a adição e incremento das frações de PALF de Potyra presentes nas formulações, em relação à matriz pura. Observando os gráficos das propriedades medidas em função da fração volumétrica dos reforços de Potyra, observou-se que ter uma faixa ideal de concentração entre 15 e 30% mássica de PALF Potyra. Sendo recomendada a formulação com 30% em massa de PALF Potyra tratada a ser adicionada ao PLA.

Os resultados mecânicos indicam que o tratamento alcalino dos feixes de fibra, em conjunto com a metodologia na preparação dos compósitos conseguiram dispersar e distribuir os reforços (feixes de fibra e fibras unitárias), como fazer que os reforços mantivesse valores de comprimentos superiores aos comprimentos críticos (calculados por teoria de micromecânica), aumentando a interação com a matriz de PLA, atuando na transferência de forças, reforçando efetivamente os compósitos produzidos.

Os comprimentos (l_f) dos reforços foram superiores aos comprimentos críticos (l_c), calculados pela teoria de Rosen, para todos os compósitos. Observou-se que os valores médios dos reforços (l_f) foram relativamente maiores aos seus respectivos l_c (relação l_f / l_c), conforme se aumentava a fração de reforço. Uma das justificativas para que as resistências à tração e ao impacto nas formulações de menores concentrações apresentassem valores inferiores ao do PLA.

Valores teóricos de módulo elástico e resistência à tração calculados da micromecânica apresentaram diferenças devidas variações das condições de contorno e morfologias observadas nos compósitos, assim como reforçaram a necessidade de se manter maiores razões de aspectos (l/d) dos reforços com intuito de incremento no módulo elástico e resistência à tração.

Em resumo, a etapa de produção de compósitos confirmou que a fibra da folha do abacaxi Potyra atua eficientemente e deve ser utilizada como reforço mecânico, bem como a metodologia empregada neste estudo, apresentou resultados promissores no incremento do módulo elástico, resistência à tração, ao impacto e HDT, para a produção de compósitos moldados por injeção com uma matriz de PLA.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões de trabalhos de complementação à pesquisa realizada neste doutorado são apresentadas:

1) Investigar a obtenção de cristais de celulose da Potyra e a sua influência sobre as propriedades (mecânicas, térmicas e termomecânicas) em nanobiocompósitos com frações de até 5% em massa de reforço.

2) Avaliar a influência de variações de tratamentos e agentes de acoplamento nas propriedades de biocompósitos com fibras de abacaxis.

3) Estudar a produção de laminados com fibras de Potyra e PLA: fibras longas orientadas e fibras curtas desorientadas.

4) Realizar estudo das propriedades mecânicas e elétricas de compósitos de PLA com aplicação de polianilina sobre as fibras de Potyra.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MCLAUGHLIN, E.; TAIT, R. Fracture mechanism of plant fibres. **Journal of Materials Science**, v. 15, n. 1, p. 89-95, 1980. ISSN 0022-2461.
- [2] AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004. ISSN 0144-8617.
- [3] MARTINS, M. A.; KIYOHARA, P. K.; JOEKES, I. Scanning electron microscopy study of raw and chemically modified sisal fibers. **Journal of applied polymer science**, v. 94, n. 6, p. 2333-2340, 2004. ISSN 1097-4628.
- [4] JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites Part A: Applied science and manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 371-376, 2004. ISSN 1359-835X.
- [5] SAO, K.; SAMANTARAY, B.; BHATTACHERJEE, S. X-ray study of crystallinity and disorder in ramie fiber. **Journal of applied polymer science**, v. 52, n. 12, p. 1687-1694, 1994. ISSN 1097-4628.
- [6] LEO, 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 Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.**, p. 257-272, 2000.
- [7] MUKHERJEE, P.; SATYANARAYANA, K. Structure and properties of some vegetable fibres. **Journal of materials science**, v. 21, n. 1, p. 51-56, 1986. ISSN 0022-2461.
- [8] BOURMAUD, A.; MORVAN, C.; BOUALI, A.; PLACET, V.; PERRÉ, P.; BAILEY, C. Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 343-351, 2013. ISSN 0926-6690.
- [9] LUO, S.; NETRAVALI, A. Interfacial and mechanical properties of environment-friendly "green" composites made from pineapple fibers and poly

(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 15, p. 3709-3719, 1999. ISSN 0022-2461.

[10] MOHANTY, A. K.; TRIPATHY, P. C.; MISRA, M.; PARIJA, S.; SAHOO, S. Chemical modification of pineapple leaf fiber: graft copolymerization of acrylonitrile onto defatted pineapple leaf fibers. **Journal of applied polymer science**, v. 77, n. 14, p. 3035-3043, 2000. ISSN 1097-4628.

[11] REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **TRENDS in Biotechnology**, v. 23, n. 1, p. 22-27, 2005. ISSN 0167-7799.

[12] MARQUES, G.; GUTIERREZ, A.; DEL RIO, J. C. Chemical characterization of lignin and lipophilic fractions from leaf fibers of curaua (*Ananas erectifolius*). **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 4, p. 1327-1336, 2007. ISSN 0021-8561.

[13] HUDA, M. S.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Effect of chemical modifications of the pineapple leaf fiber surfaces on the interfacial and mechanical properties of laminated biocomposites. **Composite Interfaces**, v. 15, n. 2-3, p. 169-191, 2008. ISSN 1568-5543.

[14] LOPATTANANON, N.; PAYAE, Y.; SEADAN, M. Influence of fiber modification on interfacial adhesion and mechanical properties of pineapple leaf fiber-epoxy composites. **Journal of applied polymer science**, v. 110, n. 1, p. 433-443, 2008. ISSN 1097-4628.

[15] LEÃO, A. L.; MACHADO, I. S.; DE SOUZA, S. F.; SORIANO, L. Production of curauá (*Ananas Erectifolius* LB SMITH) fibers for industrial applications: characterization and micropropagation. **VI International Pineapple Symposium** 822, 2007. 227-238 p.

[16] CABRAL, J. R. S.; CASTELLEN, M. D. S.; SOUZA, F. V. D.; DE MATOS, A. P.; FERREIRA, F. Banco ativo de germoplasma de abacaxi. **Embrapa Mandioca e Fruticultura. Documentos**, 2004.

[17] AMARAL, J.; RAMALHO, E.; da SILVA, R. A.; de ALMEIDA, F. N.; SOUZA, F.; FERREIRA, C.. Caracterização molecular de abacaxizeiro visando o desenvolvimento de produtos tecnológicos biodegradáveis. Embrapa Mandioca e Fruticultura-Artigo em anais de congresso (ALICE): In:

CONGRESSO BRASILEIRO DE MELHORAMENTO DE PLANTAS, 6., 2011, Búzios. Panorama atual e perspectivas do melhoramento de plantas no Brasil:[anais]. Búzios: Sociedade Brasileira de Melhoramento de Plantas, 2011. 1 CD ROM., 2011. p.

[18] DE SOUZA, E. H.; SOUZA, F. V. D.; DE CARVALHO COSTA, M. A. P.; COSTA JR, D. S.; DOS SANTOS-SEREJO, J. A.; AMORIM, E. P.; DA SILVA LEDO, C. A. Genetic variation of the Ananas genus with ornamental potential. **Genetic Resources and Crop Evolution**, v. 59, n. 7, p. 1357-1376, 2012. ISSN 0925-9864.

[19] BOHLMANN, G. M. General characteristics, processability, industrial applications and market evolution of biodegradable polymers. **Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra Technology Ltd, Shawbury, UK**, p. 183-212, 2005.

[20] HASSAN, E.; WEI, Y.; JIAO, H.; HUO, Y. M. PLANT FIBERS REINFORCED POLY (LACTIC ACID)(PLA) AS A GREEN COMPOSITES: REVIEW. **International Journal of Engineering Science & Technology**, v. 4, n. 10, 2012. ISSN 0975-5462.

[21] DOMENEK, S.; COURGNEAU, C.; DUCRUET, V. Characteristics and Applications of Poly (lactide). **Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications**, p. 183-223, 2011. ISSN 1118164792.

[22] DUGAN, J. S. Novel properties of PLA fibers. **International Nonwovens Journal**, v. 10, n. 3, p. 29-33, 2001.

[23] HENTON, D. E.; GRUBER, P.; LUNT, J.; RANDALL, J. Polylactic acid technology. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Taylor & Francis, Boca Raton, FL**, p. 527-577, 2005.

[24] GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001. ISSN 1566-2543.

[25] LI, Y.; SUSAN SUN, X. Mechanical and thermal properties of biocomposites from poly (lactic acid) and DDGS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 1, p. 589-597, 2011. ISSN 1097-4628.

- [26] LEE, S.-H.; WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 1, p. 80-91, 2006. ISSN 1359-835X.
- [27] JANDAS, P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. Renewable resource-based biocomposites of various surface treated banana fiber and poly lactic acid: characterization and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 2, p. 583-595, 2012. ISSN 1566-2543.
- [28] FERRI, M. G. **Botânica: morfologia interna das plantas: anatomia**. NBL Editora, 1984. ISBN 8521300999.
- [29] SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- [30] ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors effecting fiber properties. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.**, p. 115-134, 2000.
- [31] JOSEPH, K.; MATTOSO, L. H. C.; TOLEDO, R. D.; THOMAS, S.; DE CARVALHO, L. H.; POTHEN, L.; JAMES, B. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.**, p. 159-201, 2000.
- [32] ROWELL, R. M.; ROWELL, J. **Paper and composites from agro-based resources**. CRC press, 1996. ISBN 1566702356.
- [33] SENA NETO, A. R.; 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. ISSN 0926-6690.
- [34] BLEDZKI, A.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in polymer science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999. ISSN 0079-6700.

- [35] SANADI, A. Natural fibers as fillers/reinforcements in thermoplastics. **Low Environmental Impact Polymers. Rapra Technology Ltd., Shawbury, Shrewsbury, Shropshire**, p. 105-139, 2004.
- [36] SHANKS, R.; HODZIC, A.; RIDDERHOF, D. Composites of poly (lactic acid) with flax fibers modified by interstitial polymerization. **Journal of applied polymer science**, v. 99, n. 5, p. 2305-2313, 2006. ISSN 1097-4628.
- [37] CHATTOPADHYAY, S. K.; KHANDAL, R. K.; UPPALURI, R.; GHOSHAL, A. K. Influence of varying fiber lengths on mechanical, thermal, and morphological properties of MA-g-PP compatibilized and chemically modified short pineapple leaf fiber reinforced polypropylene composites. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 6, p. 3750-3756, 2009. ISSN 1097-4628.
- [38] SAHEB, D. N.; JOG, J. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in polymer technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999. ISSN 0730-6679.
- [39] FAHIM, I. S.; ELHAGGAR, S. M. Reinforcement of Plastic Waste with Treated Natural Fibers. **Natural Resources (2158-706X)**, v. 3, n. 1, 2012. ISSN 2158-706X.
- [40] SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—an overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982-1021, 2009. ISSN 0079-6700.
- [41] AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; CHANDRASHEKHARA, K. **Analysis and performance of fiber composites**. John Wiley & Sons 2006.
- [42] CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering, An Introduction**: John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey 2007.
- [43] CHAWLA, K. **Composite materials: science and engineering, 1998**: Springer, New York.
- [44] BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 0080514081.

- [45] ENGELBERG, I.; KOHN, J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study. **Biomaterials**, v. 12, n. 3, p. 292-304, 1991. ISSN 0142-9612.
- [46] FAOSTAT-Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistical Database. Crops database. <http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/search/pineapple/E>. Acessado em out/2012.
- [47] MANETTI, L. M.; DELAPORTE, R. H.; LAVERDE, J. Metabólitos secundários da família bromeliaceae. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1885-1897, 2009.
- [48] SOUZA, F. V. D.; DOS S. CABRAL, J. R.; DE SOUZA, E. H.; DE J. SILVA, M.; SANTOS, O. S. N.; FERREIRA, F. R. Evaluation of F1 hybrids between *Ananas comosus* var. *ananassoides* and *Ananas comosus* var. *erectifolius*. **VI International Pineapple Symposium** 822, 2007. 79-84 p.
- [49] SANEWSKI, G. **Breeding Ananas for the cut-flower and garden markets**. VI International Pineapple Symposium 822, 2007. 71-78 p.
- [50] ASTM D6400-12. **Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities** 2012.
- [51] FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811, 2006. ISSN 0100-4042.
- [52] LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484-3504, 2009.
- [53] BUFFO, R. A.; WELLER, C. L.; GENNADIOS, A. Films from Laboratory-Extracted Sorghum Kafirin 1. **Cereal chemistry**, v. 74, n. 4, p. 473-475, 1997. ISSN 0009-0352.
- [54] CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1-9, 1998. ISSN 0009-0352.
- [55] JOHN, J.; TANG, J.; BHATTACHARYA, M. Processing of biodegradable blends of wheat gluten and modified polycaprolactone. **Polymer**, v. 39, n. 13, p. 2883-2895, 1998. ISSN 0032-3861.

- [56] ANDRADE, C. T.; SIMÃO, R. A.; THIRÉ, R. M.; ACHETE, C. A. Surface modification of maize starch films by low-pressure glow 1-butene plasma. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 4, p. 407-413, 9/21/ 2005. ISSN 0144-8617.
- [57] AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004. ISSN 1616-5195.
- [58] PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTIOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 1, p. 37-43, 1996. ISSN 1097-4628.
- [59] PLACKETT, D.; VAZQUEZ, A. Natural polymer sources. **Green composites: polymer composites and the environment. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC**, p. 123-153, 2004.
- [60] BIGG, D. Polylactide copolymers: effect of copolymer ratio and end capping on their properties. **Advances in Polymer Technology**, v. 24, n. 2, p. 69-82, 2005. ISSN 1098-2329.
- [61] ROSATO, D. V. An overview of composites. In: (Ed.). **Handbook of Composites**: Springer, 1982. p.1-14. ISBN 1461571413.
- [62] CHUNG, D. D. **Composite materials: science and applications**. Springer, 2010. ISBN 1848828314.
- [63] MOHANTY, A.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276, n. 1, p. 1-24, 2000. ISSN 1439-2054.
- [64] ROSEN, B. W. Mechanics of composite strengthening. Fiber Composite Materials. **American Society of Metals**. 1965.
- [65] GUTIERREZ, M. C.; DE PAOLI, M.-A.; FELISBERTI, M. I. Biocomposites based on cellulose acetate and short curauá fibers: effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 8, p. 1338-1346, 2012. ISSN 1359-835X.
- [66] DE OLIVEIRA TAIPINA, M.; FERRAREZI, M. M. F.; DO CARMO GONÇALVES, M. Morphological evolution of curauá fibers under acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1199-1207, 2012. ISSN 0969-0239.

- [67] IBRAHIM, N. A.; YUNUS, W. M. Z. W.; OTHMAN, M.; ABDAN, K.; HADITHON, K. A. Poly (lactic acid)(PLA)-reinforced kenaf bast fiber composites: the effect of triacetin. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 7, p. 1099-1111, 2010. ISSN 0731-6844.
- [68] OKSMAN, K.; SKRIFVARS, M.; SELIN, J.-F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 9, p. 1317-1324, 2003. ISSN 0266-3538.
- [69] HUDA, M. S.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Wood-fiber-reinforced poly (lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties. **Journal of applied polymer science**, v. 102, n. 5, p. 4856-4869, 2006. ISSN 1097-4628.
- [70] NISHINO, T.; HIRAO, K.; KOTERA, M.; NAKAMAE, K.; INAGAKI, H. Kenaf reinforced biodegradable composite. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1281-1286, 2003. ISSN 0266-3538.
- [71] OCHI, S. Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. **Mechanics of materials**, v. 40, n. 4, p. 446-452, 2008. ISSN 0167-6636.
- [72] LIU, W.; MISRA, M.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.. 'Green'composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation. **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2710-2721, 2005. ISSN 0032-3861.
- [73] CORRÊA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [74] MONTEIRO, S. N.; AQUINO, R. C. M. P.; LOPES, F. P.; CARVALHO, E. A.; D'ALMEIDA, J. R. M. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 197-203, 2006.
- [75] HUDA, M. S.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly

(lactic acid)(PLA) composites: a comparative study. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 11, p. 1813-1824, 2006. ISSN 0266-3538.

[76] SANTOS, P. A.; SPINACÉ, M. A.; FERMOSELLI, K. K.; DE PAOLI, M. A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 12, p. 2404-2411, 2007. ISSN 1359-835X.

[77] 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: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 8, p. 1811-1820, 2007. ISSN 1359-835X.

[78] TOKORO, R.; VU, D. M.; OKUBO, K.; TANAKA, T.; FUJII, T.; FUJIURA, T. How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 775-787, 2008. ISSN 0022-2461.

[79] SAWPAN, M. A.; PICKERING, K. L.; FERNYHOUGH, A. Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 9, p. 1189-1196, 2011. ISSN 1359-835X.

[80] HUDA, M. S.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 424-432, 2008. ISSN 0266-3538.

[81] ARAUJO, M. A. M. D.; 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**, 2014. ISSN 1548-0569.

[82] NATUREWORKS LLC. **Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet. Injection Molding Process Guide.**

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

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

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

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

- [87] 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, n. 10, p. 786-794, 1959. ISSN 0040-5175.
- [88] LENEY, L. A technique for measuring fibril angle using polarized light. **Wood and Fiber Science**, v. 13, n. 1, p. 13-16, 1981. ISSN 0735-6161.
- [89] ASTM D3379-75. **Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High Modulus Single Filament Materials** 1998.
- [90] ASTM D638-10. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics** 2010.
- [91] PLACKETT, D. Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 12, n. 3, p. 131-138, 2004. ISSN 1566-2543.
- [92] HULL, D.; CLYNE, T. **An introduction to composite materials**. Cambridge university press, 1996. ISBN 0521388554.
- [93] ASTM D648-07. **Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position** 2007.
- [94] TEIXEIRA, E. D. M.; CURVELO, A. A.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; GLENN, G. M.; MATTOSO, L. H. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 61-68, 2012. ISSN 0926-6690.
- [95] SGRICCIA, N.; HAWLEY, M.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1632-1637, 2008. ISSN 1359-835X.
- [96] GARSIDE, P.; WYETH, P. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy-Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. **Studies in Conservation**, v. 48, n. 4, p. 269-275, 2003. ISSN 0039-3630.
- [97] STUART, B. **Infrared spectroscopy**. Wiley Online Library, 2004. ISBN 0471238961.
- [98] SATYANARAYANA, K.; GUIMARÃES, J.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology,

properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007. ISSN 1359-835X.

[99] CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; PALADIN, P. D.; AGNELLI, J. A.; SILVA, O. R.; MATTOSO, L. H. Thermal stability and degradation kinetic study of white and colored cotton fibers by thermogravimetric analysis. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 415-419, 2009. ISSN 1388-6150.

[100] MARTIN, A. R. **Caracterização e modificação de fibras de sisal por plasma a frio visando aplicação em compósitos poliméricos biodegradáveis**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

[101] HERMANS, P.; WEIDINGER, A. Quantitative X-Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis. **Journal of Applied Physics**, v. 19, n. 5, p. 491-506, 2004. ISSN 0021-8979.

[102] BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. Research into the mercerization process of beech wood using the WAXS method. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, 2008. ISSN 1230-3666.

[103] TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III—Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 10, p. 2227-2236, 2007. ISSN 1359-835X.

[104] TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Physics for scientists and engineers**. Macmillan, 2007. ISBN 142920124X.

[105] KOZŁOWSKI, R.; WŁADYKA-PRZYBYLAK, M. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 6, p. 446-453, 2008. ISSN 1099-1581.

[106] SPINACE, M. A.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47-53, 2009. ISSN 0144-8617.

[107] KIM, H. J.; EOM, Y. G. Thermogravimetric Analysis of Rice Husk Flour for a New Raw Material of Lignocellulosic Fiber-Thermoplastic Polymer

Composites. **Journal of the Korean wood science and technology**, v. 29, n. 3, p. 9, 2001.

[108] RACHINI, A.; LE TROEDEC, M.; PEYRATOUT, C.; SMITH, A. Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere. **Journal of applied polymer science**, v. 112, n. 1, p. 226-234, 2009. ISSN 1097-4628.

[109] CARMONA, V. B.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, W. T. L.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 291-296, 2013. ISSN 0926-6690.

[110] CUNHA, G. D.; REINHARDT, D. Densidades de Plantio para a Cultura do Abacaxi. **Abacaxi em Foco, Cruz das Almas**, n. 29, 2004.

[111] AQUINO, M. S. D. **Desenvolvimento de uma desfribadeira para obtenção da fibra da folha do abacaxi**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

[112] IWAMOTO, S.; KAI, W.; ISOGAI, A.; IWATA, T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 9, p. 2571-2576, 2009. ISSN 1525-7797.

[113] MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

[114] **Contos e lendas de amor**. São Paulo: 1994.

[115] KIM, H. J.; TAKADA, Y.; TAKEMURA, K. Effect of surface modification on flexural properties of jute fiber green composites. **18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS**. Jeju - Korea 2011.

[116] CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; IMAM, S. H.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTIS, W. J.; WOOD, D. H.; MATTOSO, L. H. Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 8, p. 573-581, 2012. ISSN 0731-6844.

- [117] SCHRAMM, G.; HAAKE, G. **A practical approach to rheology and rheometry**. Haake Karlsruhe, 1994.
- [118] WU, J. H.; KUO, M. C.; CHEN, C. W.; CHEN, C. W.; KUAN, P. H.; WANG, Y. J.; JHANG, S. Y. (Crystallization behavior of α -cellulose short-fiber reinforced poly (lactic acid) composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 5, p. 3007-3018, 2013. ISSN 1097-4628.
- [119] MALLICK, P.; NEWMAN, S.; CHAPMAN, G. B. **Composite materials technology: processes and properties**. Hanser, 1990. ISBN 3446156844.
- [120] ADVANI, S. G. **Flow and rheology in polymer composites manufacturing**. Elsevier Science, 1994. ISBN 0444893474.
- [121] DE SENA NETO, A. R.; DE SOUSA, J. A. **Resistência de linha de solda em moldados por injeção de compósitos de polipropileno com talcos e fibra de vidro**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003
- [122] GOGOS, C. G.; TADMOR, Z. **Principles of polymer processing**. A Wiley-Interscience Publication, American, 1979.
- [123] TADMOR, Z. Molecular orientation in injection molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 18, n. 6, p. 1753-1772, 1974. ISSN 1097-4628.
- [124] PPATHANASIOU, T. D.; GUELL, D. C. **Flow-induced alignment in composite materials**. 1997.
- [125] LANDEL, R. F.; NIELSEN, L. E. **Mechanical properties of polymers and composites**. CRC Press, 1993. ISBN 0824789644.
- [126] BAX, B.; MÜSSIG, J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 7, p. 1601-1607, 2008. ISSN 0266-3538.
- [127] CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo, v. 430, 2004.
- [128] MOLDFLOW; NATUREWORKS. **MAT2238 NatureWorks PLA**. Australia p.34. 2007
- [129] Disponível em: <http://www.rededoplastico.com.br/cotacoes-de-materias-primas-do-plastico/>

[130] Disponível em: <http://polymerinnovationblog.com/bioplastics-what-is-the-market-size/>.