

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

**PRÉ-TRATAMENTO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEU USO  
EM ALTOS TEORES EM COMPÓSITOS COM POLIPROPILENO VIA MISTURA  
TERMOCINÉTICA**

Rafael Gouveia Lazarini

São Carlos

2020



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

**PRÉ-TRATAMENTO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEU USO  
EM ALTOS TEORES EM COMPÓSITOS COM POLIPROPILENO VIA MISTURA  
TERMOCINÉTICA**

Rafael Gouveia Lazarini

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

Orientador: José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88882.332699/2019-01

São Carlos

2020



## **DEDICATÓRIA**

Ao meu pai que, onde quer que esteja, sei que está orgulhoso.

A todos que fazem pesquisa neste mundo assombrado pelos demônios, que se lembrem: a ciência é uma vela no escuro nas horas mais tenebrosas.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2017).





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rafael Gouveia Lazarini, realizada em 19/02/2020:

  
Prof. Dr. José Manoel Marconcini  
EMBRAPA

  
Prof. Dr. Francis Kley Vieira Moreira  
UFSCar

  
Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto  
USP





## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. José Manoel Marconcini, a quem admiro, pela orientação, produtivas discussões, suporte pessoal e profissional e imensa sabedoria que agregaram tanto ao meu trabalho.

À minha família, em especial minha mãe, Sônia, e minha irmã, Raíssa, com quem pude contar com todo o apoio emocional, motivacional, financeiro e muitos outros, sem os quais não completaria esta jornada.

À minha amada companheira Marina, a quem tive a felicidade de encontrar no início dessa caminhada, sempre contando com seu carinho, suporte emocional nos momentos mais difíceis e apoio profissional e intelectual durante a pesquisa.

Aos amigos que a Embrapa me deu, Bruno, Ana Paula, Rafael, Laiza, Pedro, Carol e Sérgio, além de quem trilhou novos caminhos como José Alexandre, por toda amizade e confiança desde o período de estágio.

À Embrapa Instrumentação, pela infraestrutura e apoio à pesquisa, e seu pessoal, em especial aos técnicos Alice, Adriana, Joana, Godoy, Márcio, Paulinho, Mattêo, Silviane, Viviane e tantos outros.

Ao pessoal do DEMa/UFSCar, pelo apoio nas análises e infraestrutura de laboratório, em especial ao prof. Dr. Francys Moreira, pelas análises de DSC e imensas contribuições, e ao Dr. Cesar Beatrice, com as análises de reometria.

Aos amigos de casa e de turma, Gustavo, Miguel, Dan, Paulo, Marcelo, Julia, André e muitos outros.

Ao PPGCEM, pela oportunidade de desenvolver a pesquisa e cursar as disciplinas, e seu pessoal de excelência, com quem sempre pude contar com a ajuda.

A todos que fizeram parte dessa jornada e contribuíram com este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.



## RESUMO

Os resíduos agroindustriais da cana-de-açúcar geram mais de 200 milhões de toneladas anuais de bagaço, rico em fibras vegetais que têm potencial de uso em compósitos poliméricos. Novas rotas de processamento são necessárias para processar compósitos com teores acima de 50% m/m de fibras. O objetivo deste trabalho foi pré-tratar as fibras de bagaço *in natura* e incorporá-las ao polipropileno (PP) no desenvolvimento de compósitos com altos teores de fibra via mistura termocinética. As fibras foram submetidas a diferentes pré-tratamentos químicos, que melhoraram sua estabilidade térmica e aumentaram a cristalinidade. Os pré-tratamentos sequenciados com 0,25 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH foram realizados em escala piloto. Três tipos de PP foram investigados quanto à processabilidade e degradação, sendo o H201 escolhido para a formulação dos compósitos. Estes variaram quanto ao teor de fibra entre 50 e 80% m/m, e para os extremos, foram avaliados os efeitos do pré-tratamento nas fibras e do uso de SEBS-g-MA. De forma geral, os compósitos com 50 e 60% apresentaram morfologia tradicional de compósitos (matriz-interface-fibra), enquanto aqueles com 70 e 80% se assemelharam a compósitos aglomerados. A absorção de água variou entre 5 e 34%, aumentando com o teor de fibra. A cristalinidade da fase polimérica alcançou até 55%. A resistência à flexão e o módulo elástico em flexão atingiram 31 MPa e 2,4 GPa, respectivamente, tendendo a reduzir com o teor de fibra. Já a resistência ao impacto dos compósitos atingiu até 41 J.m<sup>-1</sup>. O pré-tratamento das fibras foi eficaz apenas nos compósitos com menor teor de fibras, melhorando a resistência à flexão. O SEBS-g-MA atuou como compatibilizante nos compósitos com 50 e 60% de fibras, enquanto serviu de modificador de impacto nos restantes. Em resumo, o trabalho mostrou a viabilidade da rota de processamento e boas propriedades finais dos materiais, comparáveis àqueles de uso em aplicações semelhantes (MDF, WPC e *particleboards*).

**Palavras-chave:** compósitos com altos teores de fibras; bagaço de cana-de-açúcar; fibras vegetais; mistura termocinética; polipropileno.



## ABSTRACT

### PRETREATMENT OF SUGARCANE BAGASSE FIBERS AND THEIR USE AT HIGH CONTENTS IN POLYPROPYLENE COMPOSITES BY THERMOKINETIC MIXING

Agroindustrial residue from sugarcane generate more than 200 million tons of bagasse annually, rich in plant fibers that can be potentially applied in polymer composites. New processing routes are required to process composites with fiber contents above 50% w/w. The objective of this work was to pre-treat *in natura* bagasse fibers and incorporate them to polypropylene (PP) at high contents in the development of composites via thermokinetic mixture. The fibers were subjected to different chemical pre-treatments, which improved their thermal stability and increased crystallinity. Pre-treatments with 0.25 mol.L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH were carried out on a large scale. Three grades of PP were investigated for their processability and degradation, with H201 being chosen for the composite formulation. These varied in fiber content between 50 and 80% w/w, and for the extremes, the effects of fibers pre-treatment and the use of SEBS-g-MA were evaluated. In general, composites with 50 and 60% showed a traditional composites morphology (matrix-interface-fiber), while those with 70 and 80% resembled agglomerated composites. The water absorption varied between 5 and 34%, increasing with fiber content. The crystallinity of the polymeric phase reached up to 55%. The flexural strength and the flexural modulus reached 31 MPa and 2.4 GPa, respectively, tending to decrease with fiber content. The impact strength of the composites reached 41 J.m<sup>-1</sup>. The pre-treatment of the fibers was effective only in composites with a lower fiber content, improving flexural strength. SEBS-g-MA acted as a compatibilizer in composites with 50 and 60% fibers, while it served as an impact modifier in the other ones. In summary, the work showed the viability of the processing route and good final properties of the materials, comparable to those used in similar applications, like MDF, WPC and particleboards.

**Keywords:** high fiber content composites; sugarcane bagasse; plant fibers; thermokinetic mixing, polypropylene.



## PUBLICAÇÕES

### Trabalhos publicados em anais de congressos

1. LAZARINI, R. G.; SIMÃO, J.A.; MARCONCINI, J. M. Desenvolvimento de Painéis Compósitos Biodegradáveis Utilizando Poli(ácido láctico) (PLA) com Altos Teores de Fibras de Curauá via Misturador Termocinético. In: *Anais do XX Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do MERCOSUL*, 2018. São Carlos, Brasil.
2. LAZARINI, R. G.; MARCONCINI, J. M. Avaliação da Degradação do Polipropileno Processado via Misturador Termocinético de Alta Intensidade. In: *Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15 CBPol)*, 2019, p. 4068-4072. Bento Gonçalves, Brasil.
3. LAZARINI, R. G.; MARCONCINI, J. M. Caracterização Estrutural de Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar Quimicamente Modificadas. In: *Anais do Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária*, 2019, p. 300-304. São Carlos, Brasil

x



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>5</b>
2.1 Compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras curtas .....	5
2.2 Fibras lignocelulósicas .....	11
2.3 Cana-de-açúcar .....	17
2.4 Pré-tratamentos superficiais de fibras vegetais.....	19
2.5 Agentes compatibilizantes.....	20
2.6 Polipropileno .....	22
2.7 Processamento via mistura termocinética de alta intensidade .....	23
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>27</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
4.1 Materiais utilizados.....	37
4.2 Metodologia.....	38

4.2.1	Obtenção e triagem das fibras de bagaço de cana-de-açúcar .....	39
4.2.2	Testes prévios, caracterização e seleção de pré-tratamentos químicos das fibras de bagaço de cana .....	40
4.2.3	Pré-tratamentos químicos das fibras em escala piloto .....	42
4.2.4	Estudos prévios do processamento e degradação do PP puro e seleção do tipo para formulação dos compósitos .....	47
4.2.5	Formulação e processamento dos compósitos.....	48
4.2.6	Caracterização dos compósitos.....	49
4.3	Análise estatística e comparativa e discussão dos resultados.....	53
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
5.1	Estudo prévio para seleção dos pré-tratamentos químicos das fibras .....	55
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
5.1.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	58
5.1.3	Difratometria de raios X (DRX) .....	59
5.1.4	Termogravimetria (TG) .....	61
5.2	Caracterização das fibras pré-tratadas em escala piloto .....	63
5.2.1	Rendimento dos processos .....	63
5.2.2	Caracterização químico-composicional .....	65
5.2.3	Características físicas e mecânicas das fibras .....	66
5.2.4	Características morfológicas e estruturais .....	67
5.2.5	Comportamento térmico (TG).....	69
5.3	Estudos prévios de degradação do PP e seleção do tipo .....	70
5.3.1	Índice de fluidez (MFI) .....	70
5.3.2	Reometria rotacional.....	71

5.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	73
5.4 Caracterização dos compósitos .....	74
5.4.1 Análise morfológica .....	74
5.4.2 Densidade e absorção de água .....	80
5.4.3 Propriedades térmicas .....	82
5.4.4 Propriedades mecânicas e termomecânicas .....	85
5.5 Análise estatística e discussão comparativa de propriedades .....	91
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>99</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>101</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>113</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição química, propriedades físicas e mecânicas de fibras vegetais selecionadas e principais fibras sintéticas. ....	16
Tabela 4.1: Dados sobre os tipos de polipropileno utilizados neste trabalho. ....	37
Tabela 4.2: Dados sobre o compatibilizante utilizado neste trabalho. ....	37
Tabela 4.3: Pré-tratamentos químicos realizados. ....	40
Tabela 4.4: Resumo das formulações dos compósitos. ....	48
Tabela 4.5: Nomenclatura e detalhamento das formulações de compósitos planejadas. ....	49
Tabela 4.6: Planejamento experimental para três fatores em dois níveis. ....	54
Tabela 5.1: Índices de cristalinidade das fibras para os diferentes pré-tratamentos. ....	60
Tabela 5.2: Propriedades térmicas das fibras de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratadas. ....	63
Tabela 5.3: Rendimento dos processos de pré-tratamento das fibras. ....	64
Tabela 5.4: Caracterização química das fibras antes e após o pré-tratamento. ....	65
Tabela 5.5: Propriedades físicas e mecânicas medidas das fibras a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e UR de $50 \pm 5\%$ . ....	66
Tabela 5.6: Principais parâmetros de estabilidade térmica das fibras. ....	70
Tabela 5.7: Variação do índice de fluidez (MFI) com o processamento. ....	70
Tabela 5.8: Densidade e absorção de água dos compósitos. ....	80
Tabela 5.9: Densidade calculada das fibras e frações de fibra nos compósitos. ....	81
Tabela 5.10: Propriedades térmicas selecionadas de TG e DSC dos compósitos. ....	83
Tabela 5.11: Propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos. ....	86
Tabela 5.12: Comparativo de propriedades entre compósitos selecionados e materiais de referência. ....	95



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de variação das tensões na fibra e na interface de acordo com a razão de aspecto da fibra .....	8
Figura 2.2: Modelo representativo da estrutura constituinte de uma célula vegetal. .	12
Figura 2.3: Estrutura química da celulose .....	12
Figura 2.4: Estruturas cristalinas da celulose tipos I <sub>β</sub> e II .....	13
Figura 2.5: Moléculas precursoras da lignina. ....	14
Figura 2.6: Estrutura de uma molécula hipotética de lignina .....	15
Figura 2.7: Classificação das principais fibras lignocelulósicas utilizadas em materiais compósitos .....	17
Figura 2.8: Estrutura química do SEBS-g-MA .....	21
Figura 2.9: Esquema da reação entre o SEBS-g-MA e a celulose .....	21
Figura 2.10: Estrutura química da unidade repetitiva do polipropileno .....	22
Figura 2.11: Câmara de mistura do equipamento Gelimat (seção longitudinal) .....	23
Figura 2.12: Representação esquemática do processo de mistura no equipamento tipo Gelimat .....	24
Figura 2.13: Representação esquemática da câmara do misturador Gelimat (seção transversal) .....	25
Figura 4.1: Resumo das atividades realizadas durante o projeto .....	39
Figura 5.1: Micrografia de uma fibra de bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> .....	55
Figura 5.2: Micrografias representativas de superfície de fibras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com soluções de ácido sulfúrico .....	56
Figura 5.3: Micrografias representativas de superfície de fibras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com soluções de hidróxido de sódio.....	57
Figura 5.4: Espectros no infravermelho das fibras pré-tratadas com solução ácida e alcalina . ....	58
Figura 5.5: Difractogramas de raios X obtidos para os diferentes pré-tratamentos em meio ácido e em meio alcalino. ....	59
Figura 5.6: Curvas TG e DTG das fibras pré-tratadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	61

Figura 5.7: Curvas TG e DTG das fibras pré-tratadas com NaOH. ....	61
Figura 5.8: Amostras das fibras sem pré-tratamento (FNT) e das fibras pré-tratadas (FT).....	64
Figura 5.9: Micrografia de fibra de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratada com 0,25 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 mol.L <sup>-1</sup> NaOH em escala piloto.....	67
Figura 5.10: Difractogramas de raios X das fibras antes e após pré-tratamento com 0,25 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 mol.L <sup>-1</sup> NaOH em escala piloto.....	68
Figura 5.11: Espectro de FTIR para as fibras antes e após pré-tratamento com 0,25 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 mol.L <sup>-1</sup> NaOH em escala piloto.....	69
Figura 5.12: Curvas de TG para as fibras antes e após pré-tratamento com 0,25 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 mol.L <sup>-1</sup> NaOH em escala piloto. ....	69
Figura 5.13: Variação de G' e G'' e viscosidade complexa com a frequência para o PP H107.....	72
Figura 5.14: Variação de G' e G'' e viscosidade complexa com a frequência para o PP H201.....	72
Figura 5.15: Variação de G' e G'' e viscosidade complexa com a frequência para o PP H503.....	72
Figura 5.16: Espectros de FTIR para os três tipos de PP pré e pós processamento	74
Figura 5.17: Micrografias representativas em magnificação de 150x da superfície de fratura dos compósitos .....	76
Figura 5.18: Micrografias destacando as diferenças na adesão interfacial .....	78
Figura 5.19: Micrografias destacando o colapso do lúmen .....	79
Figura 5.20: Efeito do teor de fibra na densidade e absorção de água dos compósitos. ....	81
Figura 5.21: Curvas TG dos compósitos até 155°C .....	82
Figura 5.22: Curvas DSC de aquecimento dos compósitos. ....	83
Figura 5.23: Efeito do teor de fibras na T <sub>onset</sub> e X <sub>c</sub> .....	85
Figura 5.24: Efeito do teor de fibras na resistência e no módulo elástico em flexão dos compósitos. ....	88



Figura 5.25: Comparativo do módulo elástico medido com modelos mecânicos de compósitos. ....	89
Figura 5.26: Efeito do teor de fibras na resistência ao impacto e HDT dos compósitos. ....	90
Figura 5.27: Efeitos dos tratamentos sobre a absorção de água, módulo em flexão, resistência ao impacto e resistência à flexão. ....	91
Figura 5.28: Gráfico de interação dos efeitos do teor de fibra e presença pré-tratamento das fibras na resistência à flexão média dos compósitos. ....	93
Figura 5.29: Gráfico de interação dos efeitos do teor de fibra e presença de SEBS-g-MA na resistência ao impacto média dos compósitos. ....	94
Figura A.1: Histograma de distribuição de comprimento das fibras de bagaço de cana-de-açúcar sem pré-tratamento (FNT) utilizadas nos compósitos. ....	111
Figura A.2: Histograma de distribuição de comprimento das fibras de bagaço de cana-de-açúcar com pré-tratamento (FT) utilizadas nos compósitos. ....	111
Figura B.1: Curvas TG completas do PP puro e dos compósitos. ....	113
Figura B.2: Curvas DSC do PP H201 puro. ....	113
Figura B.3: Curvas DSC de resfriamento dos compósitos. ....	114



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
ATR	Refletância Total Atenuada, do inglês <i>Attenuated Total Reflectance</i>
d	Diâmetro de fibra
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
$E_{2D}$ , $E_{3D}$	Módulo elástico para um compósito com fibras aleatoriamente dispostas no plano (2D) e no espaço
$E$ , $E_{cl}$ , $E_{ct}$	Módulo elástico e suas componentes nas direções longitudinal ( $E_{cl}$ ) e transversal ( $E_{ct}$ )
$E_c$ , $E_f$ , $E_m$	Módulo elástico do compósito ( $E_c$ ), da fibra ( $E_f$ ) e da matriz ( $E_m$ )
$E_f$	Módulo elástico em flexão do compósito
FT	Fibras pré-tratadas
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
FNT	Fibras sem pré-tratamento
HDT	Temperatura de distorção térmica, do inglês <i>Heat Distortion Temperature</i>
$I_c$	Índice de cristalinidade da celulose em uma fibra vegetal
iPP	Polipropileno isotático
$l$ , $l_c$	Comprimento e comprimento crítico de fibra
$l/d$ ou $L/D$	Razão de aspecto de fibra
MA	Anidrido maleico, do inglês <i>maleic anhydride</i>
$M_c$	Fração mássica do compósito
MDF	Painéis de madeira de média densidade, do inglês <i>medium density fiberboard</i>

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez, do inglês <i>melt flow index</i>
M <sub>m</sub>	Fração mássica da matriz polimérica
PP	Polipropileno
SEBS	Copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno
SEBS-g-MA	Copolímero de SEBS grafitizado com anidrido maleico
TG	Termogravimetria
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina
T <sub>onset</sub>	Temperatura <i>onset</i> de degradação térmica
V <sub>f</sub>	Fração volumétrica de fibra
V <sub>m</sub>	Fração volumétrica da matriz polimérica
WPC	Compósito plástico de madeira, do inglês <i>wood plastic composite</i>
X <sub>c</sub>	Índice de cristalinidade da fase polimérica
α	Nível de significância do teste estatístico
ΔH <sub>m</sub> , ΔH <sub>m</sub> <sup>0</sup>	Entalpia de fusão cristalina do polímero e seu valor teórico para um polímero 100% cristalino
ε, ε <sub>f</sub>	Deformação na ruptura e deformação na ruptura da fibra
ρ	Densidade
ρ <sub>c</sub> , ρ <sub>f</sub> , ρ <sub>m</sub>	Densidade do compósito, da fibra e da matriz polimérica
σ	Tensão, resistência à tração ou resistência à flexão
σ <sub>c</sub> , σ <sub>f</sub> , σ <sub>m</sub> '	Resistência à tração do compósito, da fibra e da matriz na ruptura
σ <sub>f</sub>	Resistência à flexão do compósito

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a produção de materiais compósitos é crescente. Estes são muito utilizados em setores como a indústria automobilística e de construção civil. Quando se aliam elementos de economia circular a esta produção, como o uso de coprodutos da agroindústria, no caso do bagaço de cana-de-açúcar, potencializa-se o avanço para sustentabilidade, em que os aspectos de matérias-primas de fontes renováveis e a ação ambiental são contemplados. O reaproveitamento de grandes volumes destes resíduos agroindustriais é essencial na medida em que seja possível propiciar a eles um novo ciclo de vida.

A otimização das propriedades e das técnicas de processamento de materiais estão entre os desafios que tem motivado inúmeros estudos nas últimas décadas. É nesse contexto que a utilização de modificadores naturais em compósitos termoplásticos, como aqueles com fibras vegetais, se encaixa [1; 2].

Em virtude de sua grande variedade de espécies vegetais disponíveis, o Brasil apresenta um grande potencial como fonte de biomassa. Diversas fibras naturais são produzidas em todo país, com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. As principais características vantajosas das fibras naturais são: biodegradabilidade, menor abrasividade que fibras sintéticas, baixa densidade e baixo custo quando comparadas com materiais similares nessa mesma área de aplicação [3]. As fibras naturais podem também ser denominadas fibras lignocelulósicas quando se leva em consideração que a maioria das fibras contém lignina, um polímero polifenólico natural [4], além da celulose. Desta forma, as fibras vegetais são, em si, compósitos naturais.

Uma matéria-prima abundante e com potencial de uso para obtenção de compósitos são as fibras de bagaço de cana-de-açúcar. No Brasil, a estimativa de produção da safra de cana-de-açúcar 2019/2020 é 642,7 milhões de toneladas, das quais quase 30% resulta no bagaço como subproduto, sendo que grande parte deste material é utilizado na cogeração de energia elétrica e térmica [5]. Outra aplicação que tem ganhado espaço nos últimos anos é a produção de etanol de segunda geração, a partir da hidrólise da celulose do bagaço e posterior fermentação dos açúcares obtidos. Porém, há ainda grandes volumes excedentes de bagaço e perdas deste por fermentação no armazenamento, que poderiam ser utilizados como matéria-prima na manufatura de novos materiais.

Compósitos poliméricos termoplásticos reforçados com fibras vegetais se tornaram uma alternativa àqueles reforçados com fibra de vidro, por exemplo, desde a década de 90 [6; 7]. O reforço de polímeros com fibras é um dos métodos mais comuns atualmente de se desenvolver novos materiais. O preço das fibras sintéticas e a necessidade de aplicar recursos renováveis e não poluentes têm levado os pesquisadores a optarem gradativamente pelo uso de fibras vegetais [8].

Em aplicações comerciais nos dias atuais, a quantidade de reforço nos compósitos termoplásticos geralmente limita-se a cerca de 50% em massa devido à grande dificuldade de processamento por técnicas convencionais, como a extrusão, de altos teores de fibra. Existem pouquíssimos estudos de compósitos reforçados com fibras naturais com quantidades maiores que 75% em massa [9].

A incompatibilidade devido à natureza polar e hidrofílica inerente às fibras lignocelulósicas e a característica apolar do polipropileno (PP), utilizado nesse estudo, é um dos desafios na pesquisa desses materiais, podendo resultar em compósitos com baixa eficiência na transferência de tensões, já que a adesão entre a matriz e o reforço não é eficiente. A incorporação eficiente de fibras lignocelulósicas em matrizes não polares tem sido objeto de estudos extensivos, onde a utilização de agentes de acoplamento ou compatibilizantes e mesmo o tratamento superficial das fibras são propostas por vários autores [10; 11]. Dentre os principais, se destacam os pré-tratamentos químicos com álcalis e ácidos fortes, com função de limpeza das fibras bem como aumento da rugosidade superficial, podendo alterar a composição química das mesmas.

Atualmente, há uma preocupação ambiental com os compósitos de madeira com polímeros termofixos na produção de painéis aglomerados, laminados e compensados, como o MDF (*medium density fiberboard*) e o MDP (*medium density particleboard*), uma vez que alguns componentes das principais resinas que agem como adesivos, como as de ureia-formaldeído (UF) e fenol-formaldeído (PF), podem liberar voláteis tóxicos tanto durante a produção quanto durante o uso [12].

Neste cenário, a viabilização tecnológica de painéis compósitos de matriz polimérica com altos teores de fibras vegetais surge como uma alternativa de potencial produto com propriedades físicas e mecânicas similares aos painéis de madeira conhecidos, como MDF e MDP, mas de baixo custo e de viés sustentável, agregando à proposta mais um componente ambiental ao evitar produtos tóxicos, tanto para os trabalhadores, quanto aos usuários. Uma vez que se espera obter, para tais compósitos, propriedades equivalentes às de painéis de madeira e processo de produção em grande escala, há a possibilidade de substituição destes na indústria moveleira, por exemplo.

Desta forma, o **objetivo** deste trabalho foi obter painéis de compósitos de polipropileno com altos teores de fibras de bagaço de cana-de-açúcar (a partir de 50% em massa) moldados por compressão, formulados via misturador termocinético de alta intensidade, sendo o aprimoramento desta rota de processamento um dos avanços pretendidos com esta pesquisa.

Aliados ao objetivo geral, os **objetivos específicos** deste trabalho foram: avaliar o efeito dos pré-tratamentos das fibras na eficiência de incorporação à matriz polimérica; avaliar a degradação do polipropileno e sua adequação ao processo de mistura termocinética; processar eficientemente compósitos com teores de fibras de bagaço de cana-de-açúcar entre 50 e 80% em massa; avaliar qualitativamente a morfologia, absorção de água, densidade e propriedades mecânicas dos materiais obtidos, comparando com referências; e verificar o efeito da composição, da presença de um compatibilizante e dos pré-tratamentos das fibras nas propriedades mecânicas por meio de planejamento experimental e análise estatística dos dados obtidos nas caracterizações.





## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 Compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras curtas**

Os compósitos poliméricos são constituídos por ao menos dois macroconstituintes: uma matriz, normalmente uma fase polimérica, e um agente de reforço ou de preenchimento. Os componentes dos compósitos não se misturam completamente nem formam solução sólida, formando uma interface bem definida entre eles. Um compósito é normalmente desenvolvido para obter características e propriedades específicas que não podem ser alcançadas pelos componentes em separado [13].

A matriz atua transferindo tensões para o agente de reforço. Os reforços podem ser encontrados como materiais particulados, lamelares ou na forma de fibras (contínuas ou descontínuas). A interface é definida como a superfície de acoplamento entre a matriz e o reforço, sendo uma descontinuidade de dimensão finita no material, onde as propriedades do material mudam de um lado para o outro. As propriedades da interface regem as propriedades dos compósitos [14].

O conhecimento da interface matriz-reforço é determinante para se prever ou explicar o comportamento e as propriedades de compósitos. Alguns fatores determinam a intensidade das interações na interface, como a rugosidade da fibra ou partícula, molhabilidade e tipo de ligação (física e/ou química) entre matriz e fibra. No caso de matrizes poliméricas hidrofóbicas e fibras hidrofílicas, aspectos de adesão desses constituintes são ainda mais importantes. A força da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para a transmissão de tensão aplicada. A transferência de tensões ocorre pela deformação por cisalhamento da matriz na região ao redor da interface. Dada uma tensão aplicada, essa ligação fibra-matriz cessa nas extremidades da fibra, produzindo um padrão de deformação da matriz [15].

Alguns fatores do reforço influenciam as propriedades dos materiais compósitos, como geometria, tamanho, distribuição, orientação e a fração

volumétrica. Em compósitos reforçados com fibras, para que se tenha um nível de tensão máxima na fibra, o comprimento da fibra deve ser maior ou igual a um valor crítico conhecido como comprimento crítico da fibra ( $l_c$ ), melhor discutido posteriormente [16]. A razão de aspecto ( $l/d$ ) é outro fator importante. As chamadas fibras longas, com  $l/d > 100$ , conseguem suportar praticamente todo o esforço mecânico ao qual a interface está submetida. A orientação das fibras na matriz também é determinante. Quando o processo envolve o fluxo, como no caso de injeção e extrusão, a orientação acontece, de modo que as propriedades mecânicas medidas no sentido de orientação das fibras são maiores, formando um material anisotrópico. Assim, para compósitos de fibras contínuas unidirecionais são esperadas melhores propriedades mecânicas na direção paralela às fibras do que para aqueles de fibras curtas aleatoriamente dispostas (que são materiais isotrópicos), caso do presente trabalho. Os modelos teóricos apresentados posteriormente dão uma ideia do efeito dessas variáveis nas propriedades dos compósitos.

De modo geral, os mecanismos de falha que podem ocorrer durante a fratura de um compósito reforçado com fibras são: a ruptura das fibras, a deformação e o trincamento da matriz, o deslocamento das fibras, o deslizamento interfacial seguido da ruptura das fibras (*pullout*) e ainda o efeito denominado de ponte de fibras (*fiber bridging*), onde as superfícies de uma trinca são interligadas por fibras. Vários destes mecanismos podem atuar simultaneamente durante o processo de fratura de um compósito. Obviamente, a importância de cada mecanismo no processo de fratura dependerá do teor de fibras incorporado, do tipo de carregamento aplicado e da orientação das fibras na matriz [17].

Ressaltados os fatores que influenciam sobre as propriedades dos compósitos poliméricos reforçados com fibras, alguns modelos teóricos foram desenvolvidos para prever as propriedades mecânicas, especialmente o módulo elástico e a resistência à tração, destes materiais. Eles buscam relacionar como as principais propriedades das fases fibra e matriz interferem nas propriedades finais dos compósitos. Todos estes modelos levam em conta algumas premissas,

tais como: adesão total na interface matriz-fibra; ausência de defeitos estruturais do compósito (vazios, trincas, outras fases etc.); boa distribuição e dispersão das fibras ao longo da matriz [18].

A previsão mais simples é aquela dada pela chamada “regra das misturas”, que nada mais é do que uma média ponderada das propriedades da matriz e da fibra por suas frações volumétricas. Assim, o módulo elástico pode ser dado por:

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (2.1)$$

onde  $E_c$ ,  $E_f$  e  $E_m$  são os módulos elásticos do compósito, da fibra e da matriz, respectivamente, e  $V_f$  é a fração volumétrica de fibra presente no compósito.

Já a resistência à tração pode ser dada por:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (2.2)$$

onde  $\sigma_c$  e  $\sigma_f$  são as resistências à tração do compósito e da fibra, e  $\sigma'_m$  é a resistência à tração da matriz no alongamento de ruptura da fibra [16].

Essas equações são especialmente válidas para compósitos contendo fibras longas e unidirecionais, sendo estas propriedades previstas para a direção paralela às fibras. Porém, no caso de fibras curtas, como já citado, existe um comprimento (bem como um diâmetro) crítico acima do qual a tensão transferida da matriz para a fibra é máxima na região central desta. A equação de Kelly e Tyson faz o equilíbrio de forças existente na interface matriz-fibra, dada abaixo:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau_y} \quad (2.3)$$

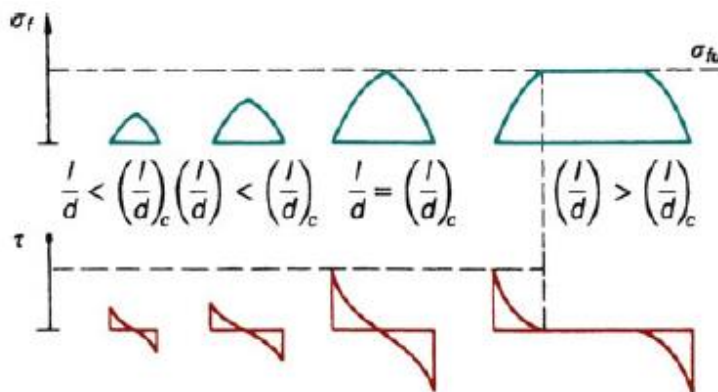
onde  $l$  e  $d$  são o comprimento e o diâmetro da fibra, respectivamente, com  $\left(\frac{l}{d}\right)_c$  sendo a razão de aspecto crítica, e  $\tau_y$  é o menor valor entre a resistência ao cisalhamento na interface ou a resistência ao cisalhamento da matriz.

Considerando agora que, para fibras curtas, a tensão varia ao longo de seu comprimento, convém se calcular a tensão média transferida para a fibra,  $\bar{\sigma}_f$ . Fixando um diâmetro de fibra  $d$ , através de integração se obtém:

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_f \left(1 - \frac{1 - \beta}{1/l_c}\right) \quad (2.4)$$

onde  $l_c$  é o comprimento crítico da fibra e  $\beta$  é o “coeficiente de transferência de tensão”. Para materiais idealmente plásticos,  $\beta = 0,5$  [16].

Na prática, três cenários são observados ao se comparar o comprimento  $l$  da fibra com o comprimento crítico ( $l_c$ ): caso  $l < l_c$ , não há reforço, pois a tensão não é suficiente para quebrar a fibra, sendo assim, outros mecanismos, como a fratura da matriz e o arrancamento da fibra (*pullout*), podem ocorrer; quando  $l = l_c$ , a tensão pode ser suficiente para atingir a tensão de fratura da fibra, no centro da mesma; por fim, se  $l > l_c$ , há reforçamento e aumento de resistência do compósito, pois a máxima tensão é atingida na região central da fibra. A fig. 2.1 mostra estes comportamentos através do padrão de distribuição de tensões de tração na fibra ( $\sigma_f$ ) e de cisalhamento na interface matriz-fibra ( $\tau$ ) em função da razão de aspecto da fibra ( $\frac{l}{d}$ ).



**Figura 2.1:** Esquema de variação das tensões na fibra e na interface de acordo com a razão de aspecto da fibra [16].

Quanto maior o comprimento da fibra, maior a região de máxima tensão transmitida de forma uniforme na região central da fibra, isto é, a resistência do compósito aumenta assintoticamente de forma que, quando  $l \gg l_c$ , a resistência se torna praticamente equivalente à de fibras contínuas. Uma razão  $l/l_c$  igual a 1, por exemplo, transfere 50% da máxima tensão possível, enquanto para uma razão igual a 50, esse valor sobe para 99%.

Por fim, a orientação das fibras deve ser levada em conta na predição da resistência mecânica. Um fator  $K$  pode ser introduzido para considerar esse

alinhamento preferencial ou a aleatoriedade das fibras presentes no compósito. Na literatura são comumente atribuídos:  $K = 1$ , para fibras totalmente orientadas;  $K = 1/3$ , para fibras aleatoriamente dispostas no plano; e  $K = 1/6$ , para fibras aleatoriamente dispostas no espaço [19].

Assim, introduzindo o coeficiente  $K$  no termo correspondente às fibras na eq. 2.2, bem como substituindo nesta o valor de  $\sigma_f$  pelo valor médio dado na eq. 2.4, com  $\beta = 0,5$ , chega-se a uma equação derivada da regra das misturas, porém mais completa, dada pela eq. 2.5.

$$\sigma_c = K\bar{\sigma}_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (2.5)$$

Esta equação prevê a resistência à tração de um compósito de fibras curtas, levando em conta a orientação e o comprimento crítico destas, e é válida quando as fibras têm comprimento maior do que o crítico ( $l > l_c$ ). Caso contrário, o termo da contribuição das fibras entre parênteses é substituído pela resistência da interface, de acordo com a eq. 2.3 [19].

Já em relação ao módulo elástico, o modelo empírico mais usado e universalmente aceito é o de Halpin-Tsai. Trata-se de um modelo simples, mas com satisfatória precisão quando utilizado para compósitos de fibras curtas orientadas na direção do carregamento. Sua expressão é dada pela eq. 2.6.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi\eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad (2.6)$$

onde  $\eta$  é um fator que correlaciona os módulos da matriz e da fibra, conforme a eq. 2.7.

$$\eta = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + \xi} \quad (2.7)$$

O termo  $\xi$  é um fator empírico ligado a geometria e distribuição das fibras, estando diretamente ligado ao tipo de módulo que se está analisando. O módulo elástico do material compósito como um todo tem dois valores limites: um valor máximo, o módulo longitudinal,  $E_{cl}$ , atingido com as fibras alinhadas à direção de carregamento; e um valor mínimo, o módulo transversal,  $E_{ct}$ , alcançado com as fibras alinhadas perpendicularmente à direção de carregamento. A eq. 2.6 pode

ser usada para calcular quaisquer módulos, desde que se conheça o valor de  $\xi$ . Em especial, para calcular  $E_{cl}$  há dependência das dimensões da fibra, com  $\xi = 2l/d$ , enquanto para  $E_{ct}$ ,  $\xi = 2$ , um valor constante independente da geometria do reforço [20].

Portanto, a partir dos valores limite do módulo elástico, pode-se calcular o valor teórico do módulo elástico de um compósito com fibras curtas de orientação aleatória no plano (2D),  $E_{2D}$ , dado pela eq. 2.10, ou quando as fibras estão dispostas no espaço (3D), o módulo,  $E_{3D}$ , é dado pela eq. 2.11 [21].

$$E_{2D} = \frac{3}{8} E_{cl} + \frac{5}{8} E_{ct} \quad (2.10)$$

$$E_{3D} = \frac{1}{5} E_{cl} + \frac{4}{5} E_{ct} \quad (2.11)$$

Como alternativa ao modelo de Halpin-Tsai, existe o modelo de Cox, desenvolvido para papel e compósitos celulósicos há mais de seis décadas. Este modelo leva em conta altos teores de fibras aglutinadas por um adesivo, assemelhando-se mais aos compósitos propostos nestes estudos [22]. Para fibras isotrópicas curtas dispostas aleatoriamente, tal modelo desconsidera as propriedades mecânicas da matriz, levando em conta apenas o módulo elástico ( $E_f$ ) e a fração volumétrica na fibra ( $V_f$ ). O módulo para fibras dispostas bi e tridimensionalmente são dados pelas eq. 2.12 e 2.13.

$$E_{2D} = \frac{E_f V_f}{3} \quad (2.12)$$

$$E_{3D} = \frac{E_f V_f}{6} \quad (2.13)$$

O comprimento crítico da fibra,  $l_c$ , é estimado por Rosen [23] a partir dos módulos de elasticidade em tração da fibra ( $E_f$ ) e de cisalhamento da matriz ( $G_m$ ), bem como da fração volumétrica de fibra no compósito ( $V_f$ ), conforme a eq. 2.14.

$$\frac{l_c}{d} = 1,15 \frac{(1 - \sqrt{V_f})}{\sqrt{V_f}} * \sqrt{\frac{E_f}{G_m}} \quad (2.14)$$

Por fim, mas de extrema importância, é a análise da interação entre fibra e matriz na interface, do ponto de vista da adesão entre elas. No caso de matrizes hidrofóbicas e fibras hidrofílicas, caso deste trabalho, não há boa molhabilidade

entre as fases devido às diferentes naturezas químicas, existindo uma alta energia interfacial. Esta interação pode ser melhorada pelo uso de agentes de acoplamento, como os silanos. Muito usados em fibras de vidro, eles recobrem a fibra previamente e deixam sua superfície reativa com a matriz. Há ainda os agentes compatibilizantes, que aumentam a afinidade pela inserção de grupos polares na matriz hidrofóbica.

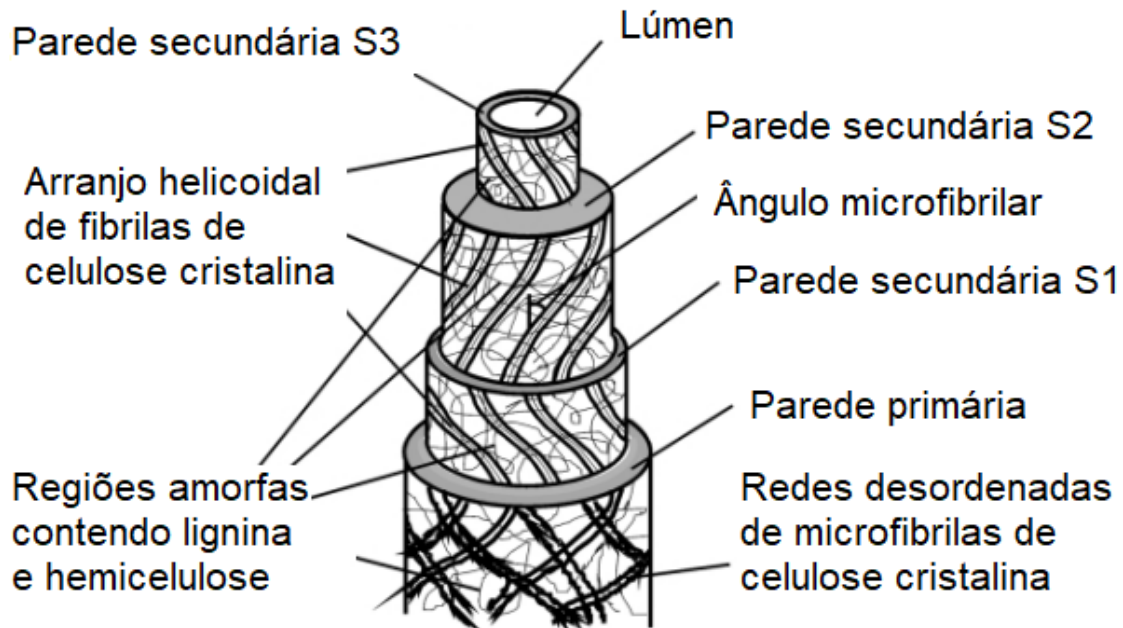
Além da molhabilidade, outro fator que pode aumentar a adesão entre fibra e matriz é a rugosidade da interface, determinada principalmente pela superfície da fibra. Tratamentos químicos podem ser feitos previamente na fibra para que sua superfície fique mais rugosa [16].

Neste trabalho, foram estudadas ambas as estratégias, uso de agentes compatibilizantes e tratamentos superficiais da fibra, de modo a se buscar melhor adesão na interface. Os conceitos básicos sobre estes temas estão discutidos mais à frente.

## **2.2 Fibras lignocelulósicas**

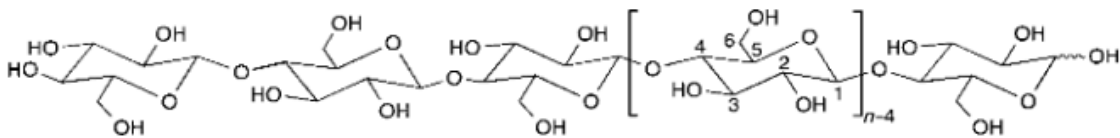
As fibras lignocelulósicas, mais conhecidas como fibras vegetais, são classificadas de acordo com a espécie de origem e de que região da planta é extraída (folhas, fruto, caule etc.). Elas são compostas basicamente por três macroconstituintes: celulose, lignina e hemicelulose.

Uma célula vegetal de uma fibra é composta por paredes primária, secundárias (S1, S2 e S3) e terciária (ou lamela média), além do lúmen. A fig. 2.2 mostra um esquema desta estrutura. Seu diâmetro é da ordem de 25  $\mu\text{m}$ , e suas paredes são formadas de camadas de estruturas fibrilares de celulose semicristalina em uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina. Estas fibrilas, por sua vez, são constituídas de microfibrilas com espessura de aproximadamente 20 nm, formadas por cadeias de celulose cristalina com espessura de 0,7 nm e comprimento de poucos micrômetros [24].



**Figura 2.2:** Modelo representativo da estrutura constituinte de uma célula vegetal. Adaptado de [25].

A celulose é o principal constituinte estrutural das fibras, sendo responsável pela estabilidade e resistência destas. Trata-se de um polissacarídeo de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sendo sua unidade repetitiva composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4. A fig. 2.4 mostra a estrutura química da celulose. Essa unidade repetitiva é conhecida como celobiose, propensa a formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, havendo forte tendência de se cristalizar [26; 27].

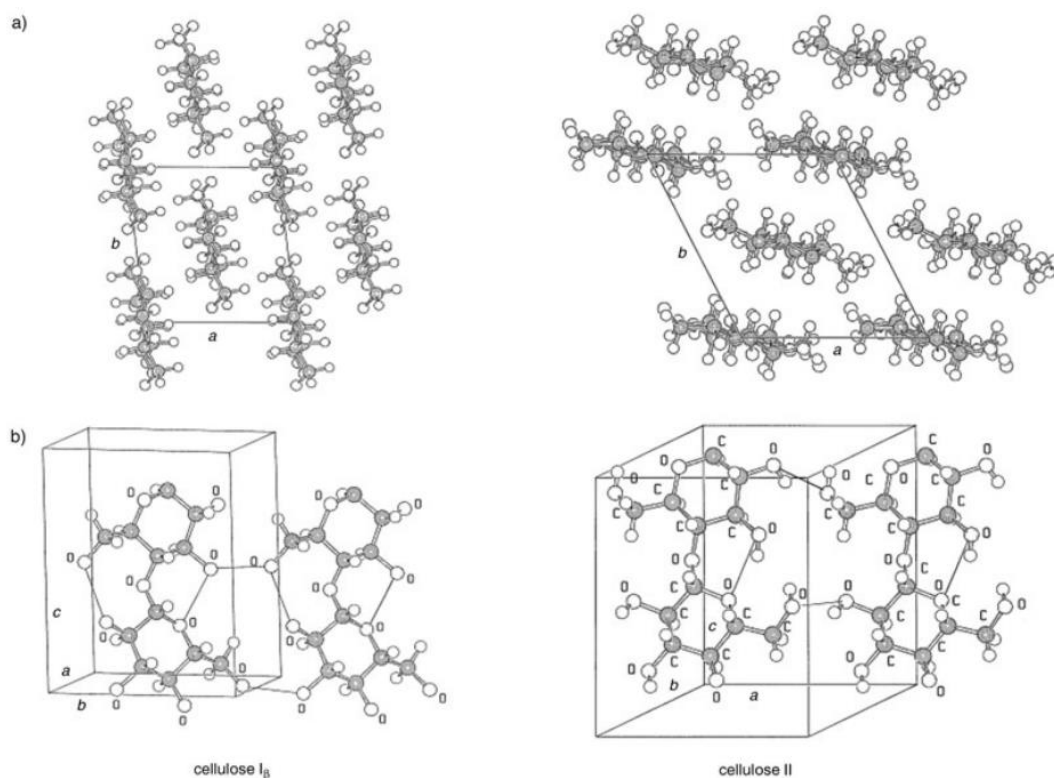


**Figura 2.3:** Estrutura química da celulose [26].

Existem diversas estruturas cristalinas para a celulose nativa, dependendo da espécie da planta, do tipo de biossíntese, entre outros fatores. A celulose tipo I é a estrutura mais comum na natureza, sendo que existem dois polimorfos que coexistem naturalmente,  $I_\alpha$  (triclínica) e  $I_\beta$  (monoclínica). Além delas, existe a



celulose tipo II, cuja estrutura monoclínica é mais estável termodinamicamente e pode ser obtida através de tratamento em solução aquosa fortemente alcalina (mercerização). A fig. 2.5 mostra as estruturas cristalinas das celulosas tipo I $\beta$  e II. Ainda existem outras formas de celulose (tipos III e IV) em condições instáveis, de menor relevância no contexto de fibras lignocelulósicas [28].



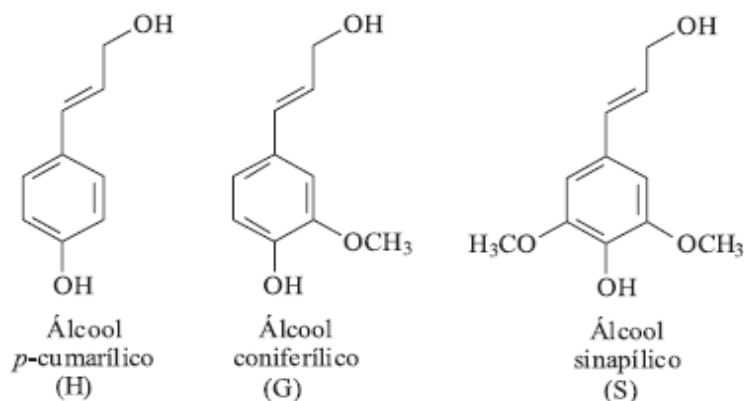
**Figura 2.4:** Estruturas cristalinas da celulose tipos I $\beta$  e II em: a) projeção da célula unitária ao longo plano ab; b) projeção da célula unitária ao longo dos planos (100) (celulose I $\beta$ ) e (010) (celulose II) [29].

A hemicelulose consiste de diferentes monossacarídeos (de baixa massa molar) ligados entre si presentes nas camadas primária e secundária da célula vegetal. É composta por algumas classes de açúcares, tais como pentoses, hexoses e ácidos urônicos, nesta em ordem de ocorrência, podendo ser considerado um heteropolissacarídeo. Dentre as unidades mais comuns estão xilose, arabinose, glicose, manose, galactose e ácido glicurônico.

Apesar de ser composta por açúcares, como a celulose, a hemicelulose é totalmente amorfa, e liga-se tanto à celulose quanto à lignina. A combinação de celulose e hemicelulose corresponde, em geral, a 65-70% da massa seca da planta e é chamada de holocelulose. A hemicelulose é bastante hidrofílica, o que contribui para o aumento da flexibilidade e o intumescimento das fibras [30; 31].

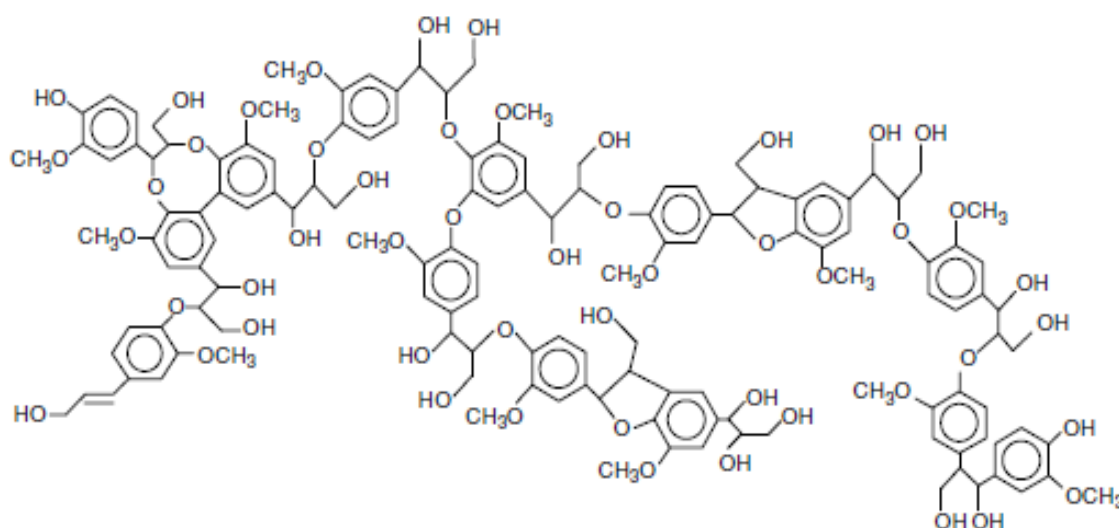
A lignina é uma macromolécula amorfa, aromática, distribuída pela parede secundária da célula [32]. É um material mais hidrofóbico que a celulose, com estrutura ramificada e reticulada, podendo ser classificada como um polifenol, e têm função de promover rigidez à parede celular da planta.

Durante o crescimento da planta, a lignina se forma a partir de unidades precursoras que vão se ligando quimicamente. Os monômeros que inicialmente formam a lignina são chamados álcoois cumarílicos e consistem em moléculas de fenilpropano, sendo diferenciadas por substituições metoxílicas no anel aromático. São eles os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico, conforme a fig. 2.6. Estes, por sua vez, se polimerizam e originam as unidades precursoras denominadas *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), respectivamente. Estas unidades se ligam por ação enzimática para formar as macromoléculas de lignina sem construir uma estrutura cristalina [33].



**Figura 2.5:** Moléculas precursoras da lignina [33].

A lignina, após a celulose, é o material orgânico de origem vegetal mais abundante, fornecendo rigidez e dureza às plantas unindo as células umas às outras, além de reduzir fortemente a permeabilidade devido a seu caráter mais hidrofóbico. Sua composição varia muito entre as espécies, e uma estrutura é normalmente semelhante ao modelo dado na fig. 2.7. A proporção entre os precursores é determinante para as propriedades mecânicas da planta e varia entre grupos de plantas diferentes.



**Figura 2.6:** Estrutura de uma molécula hipotética de lignina [34].

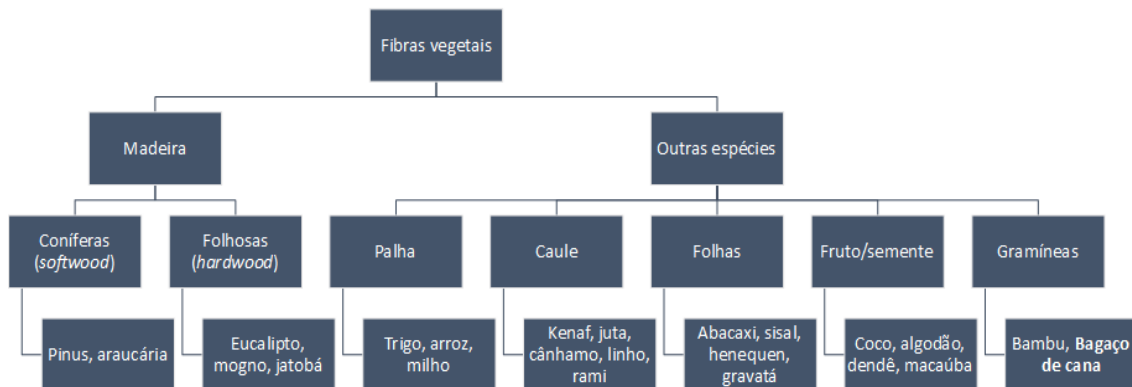
As fibras lignocelulósicas diferem consideravelmente suas propriedades mecânicas entre espécies, pois fatores ambientais, como condições climáticas e de plantio, modo de extração e nutrientes presentes no solo determinam a estrutura morfológica da planta e suas características, como comprimento e ângulo microfibrilar das fibras (ângulo entre as fibrilas de celulose em S<sub>2</sub> e a direção paralela à parede celular), e, principalmente, a proporção de celulose, lignina e hemicelulose. Há algumas décadas, fibras lignocelulósicas vêm sendo utilizadas como reforços em matrizes termoplásticas e termorrígidas em larga escala, permitindo aproveitar ainda mais o potencial agrícola do país [8]. A tabela 2.1 apresenta um resumo das principais propriedades físico-mecânicas bem como composição dos macroconstituintes de algumas fibras lignocelulósicas

encontradas no Brasil, além de outras fibras muito utilizadas na fabricação de compósitos. Uma ampla variedade de fibras é atualmente extraída e utilizada na indústria de materiais compósitos, como mostra a classificação feita na fig. 2.8. Um amplo espectro de propriedades é obtido ao se explorar as diversas espécies e partes das plantas utilizadas.

**Tabela 2.1:** Composição química, propriedades físicas e mecânicas de fibras vegetais selecionadas e principais fibras sintéticas. Fonte: próprio autor.

Fibra	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicel. (%)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	Preço (US\$/kg)	Ref.
Algodão	85 – 90	-	5,7	1,51	5,5	287	7	4	[8]
Bagaço de cana	40 – 44	20 – 23	26 – 29	0,3 – 0,5	27,1	222	1,1	0,02	[5; 8]
Coco	36 – 43	20 – 45	0,2	1,4 – 1,5	4	175	30	0,3 – 0,5	[35; 36]
Curauá	71 – 74	8 – 11	21	0,92	30 – 80	1250	4,5 – 6	0,6	[30; 36]
Dendê	43 – 65	13,2	17 – 33	0,7 – 1,5	1	65	12,3	ND	[37]
Gravatá	57,5	28,5	14,1	ND	50	580	1,7	ND	[38]
Juta	64,4	12	11,8	1,45	26,5	393	1,5	0,6	[8; 36]
Linho	64,1	16,7	2	1,5	27,6	345	2,7	1 – 2	[8; 36]
Rami	68,6	13,1	2	1,5	61,4	400	3,6	0,7	[8; 36]
Ráquis Macaúba	39,8	30,8	18,9	ND	28,5	422	2	ND	[39; 40]
Sisal	65,8	12	9,9	1,3	9,4	511	2	0,9	[8; 36]
Vidro (E)	-	-	-	2,5 – 2,6	72	3500	2 – 5	2	[41]
Vidro (S)	-	-	-	2,4 – 2,5	86	4500	3 – 4	20	[41]
Carbono (HTS)	-	-	-	1,8	240	4900	1,5 – 2	40 – 60	[41]
Aramida (K49)	-	-	-	1,45	120	2800	2 – 3	30 – 50	[41]

ND: dados não disponíveis



**Figura 2.7:** Classificação das principais fibras lignocelulósicas utilizadas em materiais compósitos. Adaptado de [34].

### 2.3 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma de gramínea da classe das monocotiledôneas, originária da Ásia e cultivada em regiões tropicais e subtropicais do Brasil desde o início do século XVI. Ao longo dos anos, foram sendo modificadas e entrecruzadas diversas espécies e subespécies, de modo que hoje os cultivares são compostos basicamente de híbridos multiespecíficos [42].

A anatomia da cana é relativamente simples, dividida em partes subterrâneas (raízes e rizomas) e aéreas (colmo, folhas e flores). O colmo é o caule típico das gramíneas (com nós aparentes), e no caso da cana-de-açúcar, é preenchido pelo caldo rico em açúcar. A planta atinge entre 3 e 5 metros de altura. Do ponto de vista histológico, dois tecidos do caule da cana-de-açúcar são de maior relevância: o córtex (casca) e os tecidos parenquimatosos e do floema (medula). O córtex é basicamente composto por fibras lignocelulósicas rígidas com função de sustentação da planta, enquanto as células da medula têm caráter não fibroso e são responsáveis pelo transporte de nutrientes e armazenamento do suco rico em sacarose [43].

Atualmente, a extração do caldo da cana-de-açúcar consiste em um processo essencial para a produção de açúcar e etanol, dois produtos de grande

importância da indústria agrícola no Brasil. Porém, devido ao alto volume de produção, há geração de grande resíduo para as indústrias sucroalcooleira, conhecido como bagaço [44]. Este, por sua vez, é formado por dois principais componentes quanto ao tipo de tecido: a medula e a fibra, conforme já mencionados, derivados do interior e do exterior do caule, respectivamente. As fibras do bagaço de cana tem uma densidade aparente entre 0,4 e 0,9 g.cm<sup>-3</sup> [45], razão de aspecto relativamente alta ( $L/D \approx 70$ ) e alta expansão volumétrica sob intumescimento, além de boa rigidez, compondo cerca de 60% do bagaço. Já a medula têm formato irregular, com baixa razão de aspecto e menor resistência mecânica, sendo aproximadamente 40% da massa de bagaço [46].

Hoje o principal destino do bagaço de cana é a queima para geração de energia térmica e elétrica, e já é possível tornar as usinas autossustentáveis em termos energéticos. Com isso, outra aplicação que tem ganhado espaço é a produção de etanol de segunda geração (ou etanol celulósico), produzido a partir da fermentação de açúcares provenientes da hidrólise da celulose do bagaço de cana por rota química ou enzimática. Por fim, aplicações do bagaço em materiais compósitos também surgem como alternativa, conforme os trabalhos citados na revisão bibliográfica, graças ao excedente de bagaço gerado no país [42].

Assim como toda biomassa, a composição química do bagaço da cana-de-açúcar pode ser quantificada em celulose, hemicelulose e lignina, além de extrativos (ácidos graxos, ceras e proteínas) e cinzas (sais e óxidos inorgânicos) e água. Um estudo com 60 amostras de cultivares de cana-de-açúcar típicos do sudeste e do nordeste brasileiro mostra que os constituintes da biomassa seca se dividem, em média, em 42,2% de celulose, 21,6% de lignina, 27,6% de hemicelulose, 5,6% de extrativos e 2,8% de cinzas [47]. A razão celulose/lignina próxima a 2:1 é típica da cana-de-açúcar.

O grau de polimerização da celulose do bagaço de cana fica no intervalo entre 1000-2000 [48], com a massa molar ponderal média variando de 130000 a 360000 g.mol<sup>-1</sup> e um índice de cristalinidade na faixa de 45-60% [41]. Além disso, a hemicelulose do bagaço de cana tem massa molar baixa, próxima a 7000 g.mol<sup>-1</sup>, contendo primariamente xilose (55%), glicose (20%), arabinose (11%) e

manose (4%) [49]. Já a lignina presente no bagaço é rica em siringil (S), com uma razão média S:G:H de 60:38:2 [46]. Por fim, o conteúdo de cinzas do bagaço da cana é constituído basicamente por sílica (cerca de 80%), com teores entre 2 e 10% de óxidos de alumínio, ferro, potássio e cálcio, além de outros sais e óxidos em menor quantidade.

As propriedades mecânicas típicas das fibras do bagaço de cana-de-açúcar são bastante variáveis e ainda carecem de estudos aprofundados. Como referência, o módulo elástico, a resistência à tração e o alongamento na ruptura estão, em média, próximos a 27 GPa, 220 MPa e 1%, respectivamente, conforme a tabela 2.1.

#### **2.4 Pré-tratamentos superficiais de fibras vegetais**

A transferência de tensão da matriz para fibra depende diretamente das características de superfície das fibras utilizadas. Em muitos estudos, as fibras vegetais são submetidas a pré-tratamentos superficiais com agentes modificadores adequados, aumentando a molhabilidade das fibras pela matriz. Como resultado, a dispersão e as propriedades mecânicas são melhoradas. Os tipos de modificações químicas ou físicas das superfícies das fibras são feitos de acordo com o tipo de matriz polimérica [10; 11].

O pré-tratamento alcalino de fibras lignocelulósicas em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), também conhecido como mercerização, provoca uma diminuição do grau de agregação das fibras, podendo resultar em benefícios consideráveis para utilização das mesmas como agentes de reforço em compósitos. As fibras se desagregam devido ao enfraquecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas vizinhas, o que resulta em um rearranjo dos feixes de fibra, aumentando a superfície de contato e facilitando a adesão à matriz. As fibras, após o tratamento alcalino, tornam-se mais ásperas, o que favorece seu ancoramento na matriz polimérica [50].

A mercerização exerce grande influência sobre a lignina, removendo-a consideravelmente da estrutura lignocelulósica, além de solubilizar uma fração desta. Também ocorre solubilização de parte das polioses (hemicelulose) [51].

A composição química da biomassa é alterada de acordo com a concentração de álcali utilizada e a severidade do tratamento. Ainda, a fibra mercerizada pode ter seu diâmetro e suas propriedades mecânicas reduzidas caso a estrutura cristalina da celulose da fibra mude parcialmente de celulose I para celulose II, fato que ocorre especialmente em soluções com concentrações acima de 5% m/m de NaOH [52].

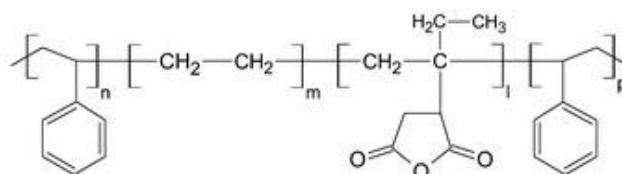
Já o pré-tratamento ácido tem como objetivo romper a estrutura lignocelulósica por meio da solubilização dos carboidratos em meio ácido. Este age reduzindo o grau da cristalinidade e o grau de polimerização da celulose, bem como separando as polioses. Dependendo da severidade do tratamento, a celulose e a hemicelulose são fortemente reduzidas a monossacarídeos. Este tratamento é extensamente utilizado na indústria do etanol de segunda geração, pois promove grande aumento da digestibilidade da celulose nas etapas posteriores. Geralmente os ácidos utilizados são o sulfúrico, o clorídrico e o fosfórico [42].

## **2.5 Agentes compatibilizantes**

Um dos métodos mais efetivos de se incorporar fibras lignocelulósicas em polímeros termoplásticos apolares é a utilização dos chamados agentes compatibilizantes. O compatibilizante deve interagir fortemente através de ligações covalentes ou secundárias (como ligações de hidrogênio) com a superfície do reforço, devendo conter uma quantidade suficiente de grupos funcionais para reagir com as hidroxilas disponíveis na superfície das fibras vegetais [53]. Além disso, deve haver alguma compatibilidade com a matriz polimérica de forma a não se segregar totalmente como uma outra fase (interfase).



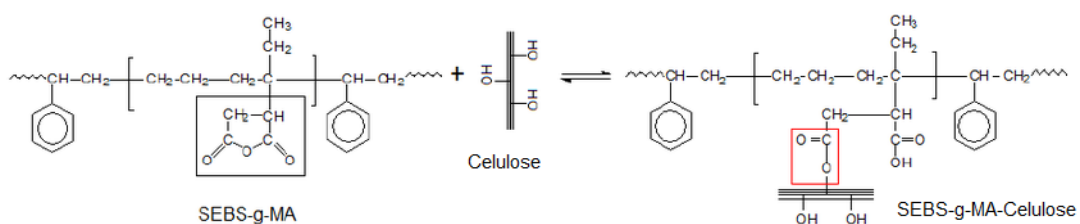
O copolímero em bloco de estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS) (fig. 2.9) é um elastômero termoplástico, muito utilizado como modificador de impacto em blendas poliméricas. O SEBS é obtido a partir da hidrogenação do estireno-butadieno-estireno (SBS). Por não apresentar insaturações, o SEBS é mais estável à degradação que o SBS, pouco sofrendo reações de reticulação durante o processamento. O SEBS modificado (ou funcionalizado) com anidrido maleico (SEBS-g-MA) foi utilizado no presente trabalho como agente de compatibilização e modificador de impacto em blendas e compósitos [54; 55].



**Figura 2.8:** Estrutura química do SEBS-g-MA [55].

A reação de funcionalização, também chamada de graftização ou de enxertia, tem sido muito utilizada para modificar as propriedades de elastômeros, ampliando suas aplicações. A modificação pode ser realizada através da funcionalização no estado fundido, em solução ou no estado sólido. Atualmente, um dos métodos mais utilizados é no estado fundido. O anidrido maleico é o monômero mais utilizado na funcionalização de elastômeros, justamente por ser um agente altamente eletrofílico, sofrendo reações rápidas com grupos fortemente nucleofílicos [56].

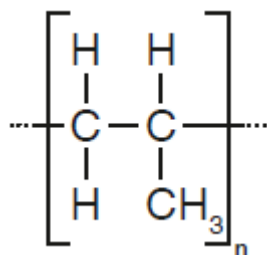
A compatibilização ocorre entre o grupo anidrido maleico enxertado e as hidroxilas da celulose presentes nas superfícies das fibras vegetais, conforme mostra o esquema da fig. 2.10.



**Figura 2.9:** Esquema da reação entre o SEBS-g-MA e a celulose. Adaptado de [55].

## 2.6 Polipropileno

Os polipropilenos (PP) são uma classe de termoplásticos *commodities* polimerizados por reação em cadeia radicalar do propileno, com massa molar geralmente entre 80.000 e 500.000 g.mol<sup>-1</sup>. Sua estrutura química é mostrada na fig. 2.11. Quando sintetizado na presença de catalisadores estereoespecíficos, que formam complexos de coordenação intermediários, pode ser produzido o PP isotático (iPP), cujas propriedades mecânicas são superiores aos de configurações atática e sindiotática. A sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e sua temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) estão em torno de -20°C e 170°C, respectivamente [57]. Sua densidade típica é por volta de 0,90 g.cm<sup>-3</sup>, dependendo do grau de cristalinidade [58].

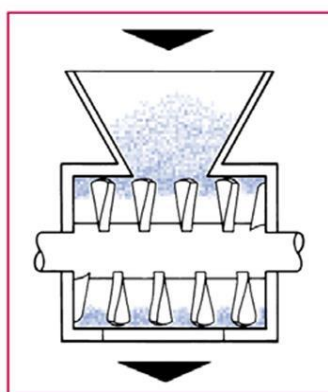


**Figura 2.10:** Estrutura química da unidade repetitiva do polipropileno [57].

As propriedades de polímeros semicristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante o processamento. Como é um polímero semicristalino com alto potencial de cristalização, podendo chegar a cerca de 70% de cristalinidade, possui boas propriedades mecânicas específicas e dureza dentre os polímeros *commodities*. Os fatores que mais influenciam na cristalinidade do polímero são a massa molar e sua distribuição, a taticidade e a morfologia estrutural [59]. Para tipos comerciais típicos, o módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento estão, respectivamente, em torno de 1,1–1,6 GPa, 30–40 MPa e 100–600% [60]. Além disso, têm tipicamente um módulo elástico em flexão e uma resistência à flexão de 1,4 GPa e 35 MPa, respectivamente [58].

## 2.7 Processamento via mistura termocinética de alta intensidade

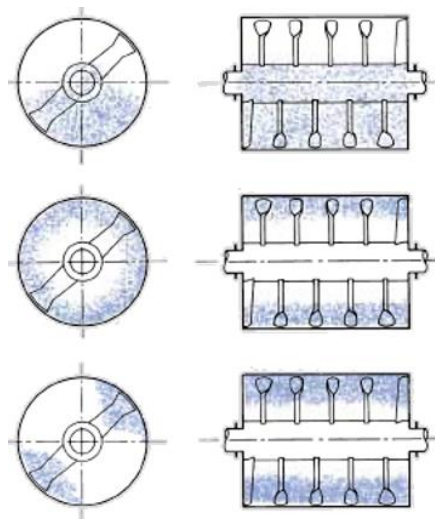
O processamento utilizado no presente trabalho, denominado ao longo do texto por mistura termocinética, utiliza um misturador de alto cisalhamento do que tem uma câmara de mistura fechada, onde se encontra um eixo central giratório com pás que alcançam rotações de até 5000 rpm, conforme a representação da fig. 2.12 [61]. O calor é gerado pelo atrito interno dos materiais no interior da câmara, e desse material com as paredes da câmara e as pás de mistura, convertendo energia mecânica em térmica por fluxo de arraste. Trata-se de um processo em batelada sem controle externo de temperatura.



**Figura 2.11:** Câmara de mistura do equipamento Gelimat (seção longitudinal) [61].

Quando o material processado atinge a sua temperatura de processamento dentro da câmara, programada pelo operador e/ou monitorada em tempo real, a massa fundida é descarregada para evitar possível degradação térmica do material. O ciclo de mistura pode ser manual ou automatizado de forma a permitir que cada batelada receba a mesma quantidade de trabalho e exposição térmica em todos os ciclos. Um ciclo de aquecimento típico dura entre 30 e 90 segundos, em média. Um esquema do ciclo de mistura de material no equipamento é dado na fig. 2.13. Durante um ciclo de mistura o equipamento exige, em termos de potência, cerca de 900 W por quilograma de produto, sendo que processos convencionais como extrusão e injeção consomem de 1300 a 2600 W [61].

Esta rota de processamento gera alguns problemas, tais como: janela curta de tempo e temperatura adequados para a mistura efetiva entre polímero e fibra (caso ambos sejam adicionados simultaneamente), fazendo com que o polímero nem sempre tenha tempo de fundir antes da degradação da fibra; altas taxas de cisalhamento e temperaturas, levando à degradação do polímero, que por sua vez gera menores massas molares e menores viscosidades, ocasionando piores propriedades mecânicas finais; processo não-isotérmico, de modo que as análises reológicas não conseguem prever completamente o comportamento do polímero; e a ausência de modelos para o fluxo no misturador termocinético que gera grande imprevisibilidade na determinação de parâmetros de processo.



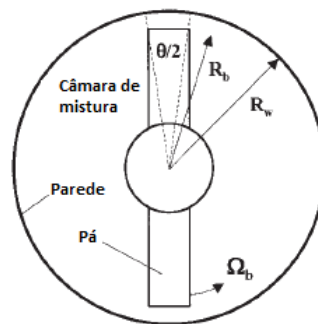
**Figura 2.12:** Representação esquemática do processo de mistura no equipamento tipo Gelimat. Adaptado de [61].

Gopakumar e Pagé [62] fizeram um modelo esquemático (fig. 2.13) da câmara de um misturador Gelimat idêntico ao utilizado neste trabalho e equacionaram o fluxo, resolvendo o sistema para encontrar a tensão de cisalhamento (eq. 2.15) e a taxa de cisalhamento (eq. 2.16) em função da distância até o centro da câmara de mistura para um polímero pseudoplástico que segue a lei das potências.

$$\tau_r = \frac{T}{\theta r^2 L} \quad (2.15)$$

$$\dot{\gamma}_r = \frac{(2/n)\Omega_b r^{-2/n}}{R_w^{-2/n} - R_b^{-2/n}} \quad (2.16)$$

Onde:  $\tau_r$  é a tensão de cisalhamento, enquanto  $T$  é o torque,  $\theta$  é o ângulo das pás,  $L$  é o comprimento da câmara,  $r$  é a distância do centro da câmara,  $\dot{\gamma}_r$  é a taxa de cisalhamento,  $n$  é o índice de pseudoplasticidade,  $\Omega_b$  é a velocidade radial da pá,  $R_w$  e  $R_b$  são os raios da câmara e na ponta da pá, respectivamente.



**Figura 2.13:** Representação esquemática da câmara do misturador Gelimat (seção transversal). Adaptado de [62].

Frenken e colaboradores [63] equacionaram o tempo de mistura para um polímero fundir ou amolecer em um misturador termocinético (eq. 2.17).

$$t_f = \frac{\left[ \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \Delta H_f \right] W_p}{C_D \pi^3 \omega^3 \rho D n \left[ r_1^4 - \left( r_1^2 - \frac{W_p}{\rho \pi L} \right)^2 \right]} \quad (2.17)$$

Onde:  $t_f$  é o tempo para atingir a  $T_m$  (para polímeros semicristalinos) ou a  $T_g$  (para amorfos),  $W_p$  é a massa total de polímero e  $\rho$  é sua densidade no estado sólido,  $C_D$  é um coeficiente geométrico do fluxo de arraste,  $D$  é o diâmetro das pás,  $n$  é o número de pás e  $\omega$  sua frequência de rotação,  $C_p$  é o calor específico do polímero e  $\Delta H_f$  é sua entalpia de fusão,  $r_1$  é o raio e  $L$  é o comprimento da câmara.

Há grande dificuldade de se encontrar na literatura uma abordagem reológica para processamento de compósitos, especialmente para altos teores de fibras vegetais. Diversos estudos [7; 64; 65; 66] mostram que a viscosidade da matriz polimérica influencia diretamente na molhabilidade, e

conseqüentemente, no acoplamento da fibra à matriz, afetando diretamente as propriedades mecânicas. Além de polímeros de baixa viscosidade terem maior facilidade em molhar as fibras, para teores altos de fibras eles terão mais facilidade em fluir por entre os feixes de fibras. Porém, viscosidades do fundido muito baixas indicam menores massa molares médias e módulo elástico, o que prejudica o mecanismo de transferência de tensões e reduz as propriedades mecânicas finais do compósito. Além disso, a altíssima taxa de cisalhamento do processo por si só já reduz bruscamente a viscosidade [62].

O polipropileno, neste ambiente termomecânico, está sujeito à degradação devido às altas temperaturas e ao intenso cisalhamento. O modo principal de degradação do PP no processamento via mistura termocinética é por cisão de cadeia. A iniciação ocorre via quebra homolítica da ligação C-H gerando radicais livres, enquanto a propagação dessa reação pode levar à cisão- $\beta$  (em ambiente sem oxigênio) ou à auto-oxidação (na presença de oxigênio), degradando as cadeias poliméricas [67].

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos mostram que fibras lignocelulósicas, como sisal, kenaf e cânhamo, possuem potencial para substituir as fibras de vidro como reforço em compósitos para aplicações específicas [68; 69]. Além disso, a análise do ciclo de vida de fibras vegetais indica que, de fato, a produção de fibras vegetais e uso como reforço causa menores impactos ambientais que a produção e uso de fibras de vidro [70]. Satyanarayana e colaboradores [8], em um trabalho de revisão, estudaram as propriedades, disponibilidade, perspectivas de uso e morfologia de várias fibras naturais disponíveis na biodiversidade brasileira por meio de dados consolidados da literatura.

O tratamento alcalino ou mercerização, já descrita na seção anterior, leva a desfibrilação, ou seja, quebra um feixe de fibras maior em feixes menores, reduzindo o diâmetro e aumentando a razão de aspecto (L/D) das fibras, bem como levando a uma topografia da superfície mais áspera, o que resulta em uma melhor adesão interfacial entre fibra/matriz.

Soleimani e colaboradores [71] utilizaram uma solução de 5% de NaOH durante 3 h para alcalinizar fibras de linho e produzir compósitos com PP/PP-g-MA via extrusão. Os resultados obtidos indicaram aumento significativo nas propriedades mecânicas nos compósitos com 15% m/m de fibras tratadas em presença de 5% de PP-g-MA em relação ao PP puro, principalmente resistência à flexão (de 44 para 51 MPa e módulo elástico em flexão (de 1,0 para 1,5 GPa).

A cana-de-açúcar é uma espécie extensivamente cultivada no Brasil, e seu bagaço é fonte abundante de matéria-prima. Encontrar novas aplicações para o bagaço da cana-de-açúcar é de grande interesse para a indústria de açúcar e álcool, pois se trata do maior resíduo do setor, tendo sido cada vez mais utilizado como reforço em compósitos poliméricos [8; 72].

Ramaraj [73] estudou compósitos de PP reforçados com fibras bagaço de cana-de-açúcar, processados via extrusão, com 5, 10, 15 e 20% de fibras e moldados por injeção. As fibras foram tratadas por 24 h em solução aquosa de NaOH 1% v/v e lavadas com solução de ácido acético 1% v/v. Com o aumento

da porcentagem de reforço na matriz algumas propriedades mecânicas tiveram ligeiro aumento médio, porém não significativos. A resistência à flexão passou de 23,7 MPa, do PP puro, para 26,8 MPa no compósito com 20% de fibras. Já a resistência ao impacto passou de 10,5 para 13,3 J.m<sup>-1</sup>, enquanto a temperatura de deflexão térmica (HDT) subiu de 45,5 para 66,5°C. Por outro lado, a resistência a tração e a deformação diminuíram.

Vilay e colaboradores [74] utilizaram dois tratamentos distintos para as fibras de bagaço. As fibras foram tratadas com solução de 1% de NaOH por 3 h e solução de 1% de ácido acrílico por 1 h e então utilizadas como reforço para matriz de poliéster insaturado. Observou-se que o alongamento na ruptura, a resistência à tração e o módulo elástico em tração foram menores para as fibras sem pré-tratamento, intermediários para aquelas tratadas com NaOH e maiores para as tratadas com ácido acrílico, dado que os pré-tratamentos promoveram desfibrilação e achatamento do lúmen das células do bagaço da cana-de-açúcar. Além disso, os compósitos com as fibras pré-tratadas diminuíram a absorção de água, uma vez que a adesão na interface fibra-matriz foi melhorada substancialmente. Com isso, observou-se que os compósitos com fibras pré-tratadas tiveram suas propriedades progressivamente melhoradas com o aumento do teor de fibra, bem como aqueles contendo fibras pré-tratadas com ácido acrílico apresentando desempenho superior àqueles contendo fibras pré-tratadas com NaOH. Por fim, o pré-tratamento das fibras aumentou o módulo de armazenamento e a temperatura de transição vítrea.

Cerqueira e colaboradores [75] estudaram a incorporação de 5 a 20%, em massa, de fibras do bagaço de cana em PP, as quais passaram por pré-tratamento com solução 10% ácido sulfúrico e 1% de hidróxido de sódio, com os compósitos sendo processados por um misturador termocinético a 5250 rpm. Os compósitos processados foram moídos e injetados em corpos de prova. Observou-se que o pré-tratamento superficial das fibras aumentou as propriedades mecânicas dos compósitos. Em relação ao PP puro, o compósito com 20% m/m de fibras teve um aumento de 45% na resistência ao impacto (de



36 para 53 J.m<sup>-1</sup>), 32% de aumento na resistência à flexão (de 28 para 37 MPa) e 33% de aumento no módulo elástico em flexão (de 0,9 para 1,2 GPa).

A matriz polimérica é de grande importância na determinação das propriedades finais dos compósitos. Suas propriedades são ditadas fortemente por sua massa molar. Qiu e colaboradores [76] estudaram a influência de diferentes massas molares ponderadas médias ( $\overline{M}_w$ ) do polipropileno em compósitos reforçados com 30% m/m, de celulose cristalina (93% de cristalinidade). Três tipos de PP isotático (iPP) foram utilizados, com  $\overline{M}_w = 250000, 340000$  e  $580000$  g.mol<sup>-1</sup>. Os compósitos foram processados em um misturador de câmara interna, utilizando PP-g-MA como compatibilizante. A conclusão dos autores é de que o PP com maior massa molar, por ter maior resistência mecânica, também é mais eficaz na transferência de tensões, portanto seus compósitos tem maior resistência do que aqueles contendo PP de menor massa molar.

O elastômero termoplástico de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) graftizado com anidrido maleico (MA) tem sido extensivamente utilizado como agente compatibilizante para compósitos de matriz poliolefínica e como modificador de impacto, conferindo propriedades diferenciadas a esses materiais e estendendo suas aplicações.

Oksman & Lindberg [54] estudaram os efeitos do SEBS-g-MA nas propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e 40%, em massa, de fibra de madeira, variando o teor de SEBS-g-MA entre 2 e 10% em massa. Notou-se que 4% de SEBS-g-MA foi o valor ótimo para melhorar a resistência à tração, enquanto para resistência ao impacto, alongamento na ruptura, e módulo elástico houve estabilização ou crescimento pouco significativo em teores acima de 4%.

Wu e colaboradores [77] avaliaram a utilização de 10% m/m, de SEBS-g-MA como compatibilizante em compósitos de PP reforçados com 10% m/m de fibras de madeira. Houve um aumento significativo, de cerca de 100%, na resistência ao impacto dos compósitos com a presença do SEBS-g-MA em relação aos compósitos sem compatibilizante.

Guo e Wang [78] variaram a quantidade de SEBS-g-MA (2, 4, 6, 8 e 10%, em massa) na formulação de compósitos de PP com pó de madeira, mantendo a razão de 60/40 (PP/pó de madeira), em massa, e verificaram que diferentes teores do agente compatibilizantes influenciam de forma significativa nas propriedades mecânicas e morfológicas finais do material. Com 10%, em massa de SEBS-g-MA o módulo elástico do compósito aumentou, porém, a resistência à tração diminuiu. A formulação com 8% de SEBS-g-MA foi a que apresentou os maiores valores de propriedades mecânicas de tração e impacto, corroborados pela medição de valores maiores de  $\tan \delta$  via DMTA. A melhor interação entre PP e o pó de madeira também foi verificado na formulação com 8% de elastômero com anidrido maleico.

Em todo estudo em ciência dos materiais, a relação estrutura-propriedade-processamento é fundamental. Os trabalhos anteriores deram um panorama da influência da composição, estrutura e presença de compatibilizantes e tratamentos químicos dos materiais utilizados nas propriedades finais obtidas. Cabe lembrar que o processo de mistura termocinética de alta intensidade, utilizado neste presente trabalho para o processamento dos compósitos, é pouco conhecido e, portanto, o entendimento físico e mecânico do processo é muito pouco estudado.

Gopakumar e Pagé [62] fizeram uma representação esquemática do equipamento (Gelimat) e uma modelagem matemática inicial do fluxo para este mesmo processo ao trabalhar com nanocompósitos de PP contendo montmorilonita. Considerou-se um comportamento não-newtoniano, pseudoplástico do polímero utilizado. Utilizando dimensões reais, um polímero com índice de pseudoplasticidade  $n = 0,5$  e rotação de 4000 rpm, estima-se que na parede da câmara de mistura as taxas de cisalhamentos podem superar  $10000 \text{ s}^{-1}$ , sendo a taxa média entre a pá e a parede de cerca de  $9400 \text{ s}^{-1}$ , provendo uma grande eficiência de mistura dispersiva e velocidades suficientes para que o atrito gere calor suficiente para fundir o polímero em alguns minutos. No trabalho em questão, a resistência à tração dos nanocompósitos foi superior

para aqueles processados no misturador termocinético em relação aos processados em extrusora de rosca dupla.

Em alguns trabalhos foram produzidos compósitos poliméricos com fibras vegetais utilizando misturadores termocinéticos e/ou de alto cisalhamento semelhantes ao utilizado neste projeto. Park e Balatinecz [79] compararam duas técnicas de mistura de compósitos com 30%, em massa, de fibra de madeira de serragem em matriz de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) com 5% de PEBDL graftizado com anidrido maleico: um moinho planetário com rolos dispostos em forma de círculo de alta velocidade e um misturador termocinético de alto cisalhamento (Gelimat). Os resultados indicaram resistência à tração e flexão e módulo elástico equivalentes para os compósitos processados por ambos os equipamentos.

Bledzki e colaboradores [80] avaliaram três técnicas de processamento para compósitos de PP reforçados com 50% em massa de fibras de madeira, e podendo ou não conter 5% em massa de compatibilizante PP-g-MA: moinho com dois rolos, um misturador de alta velocidade e uma extrusora dupla rosca. Os resultados obtidos indicaram que o modo mais eficaz de mistura, com melhores valores de resistência mecânica e módulo elástico em geral, foi a extrusão. Porém, em especial para os compósitos com compatibilização, a diferença de propriedades entre os extrudados e os processados em misturador foi mínima, enquanto os misturados em moinho tiveram desempenho inferior.

Luz e colaboradores [81] preparam compósitos de PP contendo 10 e 20% celulose e celulignina (fibras sem hemicelulose) de bagaço de cana em um misturador termocinético a 5250 rpm. A partir das fibras do bagaço, foram obtidas celulose e celulignina por meio processos de tratamento alcalino e de explosão a vapor, respectivamente. Foi estudado o efeito do tipo de fibra e da presença de um tratamento de acetilação das fibras. Constatou-se que a acetilação das fibras pré-tratadas, apesar de reduzir a quantidade de hidroxilas superficiais e aumento de rugosidade superficial, reduz as propriedades dos compósitos quando comparadas às daqueles com fibras não acetiladas. Entre estas, aquelas contendo fibras no teor de 20% tiveram maiores valores de módulo elástico e

resistência à flexão. Os compósitos com 20% de celulose e 20% de celulignina obtiveram aumentos de 90 e 85% em seus módulos elásticos (de 1150 para 2200 e 2100 MPa), respectivamente, e aumentos de 14 e 34% na resistência à flexão quando comparados ao PP puro (de 25,4 para 35,5 e 34,0 MPa).

Mulinari e colaboradores [82] utilizaram um misturador termocinético MH-50H e rotação de 5250 rpm para preparar compósitos de PEAD reforçados com 10% de celulose de fibra de bagaço de cana, com e sem modificação superficial com óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), para depois moer e injetar os materiais. As fibras sofreram pré-tratamentos consecutivos com soluções de ácido sulfúrico 10% v/v e hidróxido de sódio 1% m/m. Os compósitos que não sofreram modificação superficial mantiveram o alongamento na ruptura e a resistência à tração no mesmo patamar, mas tiveram aumento de 23% no módulo elástico. Já os compósitos modificados com  $ZrO_2$  tiveram ganhos de 68% em módulo elástico (de 732 para 1233 MPa) e 1081% na resistência à tração (de 1,5 para 18,2 MPa).

Os compósitos termoplásticos com altos teores de fibras lignocelulósicas ainda carecem de quantidade e profundidade de estudos, uma vez que começaram a ser estudados de fato há poucas décadas. Nesse âmbito, o foco maior é dado a compósitos utilizando pó de madeira e derivados na produção de painéis. A seguir é feito um resumo dos trabalhos publicados no tema.

Jam e Behravesch [83] estudaram a moldagem por injeção de compósitos com 70% (em massa) de pó de madeira em matriz de polietileno de alta densidade. Os resultados indicaram a dificuldade de fluidez do material com 70% de pó de madeira, com baixos valores de índice de fluidez (MFI), fazendo com que o molde não fosse preenchido de forma completa e peças irregulares foram obtidas. E ainda, altos valores de absorção de umidade foram relatados no estudo.

Chaharmahali e colaboradores [84] avaliaram a obtenção de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado com 60, 70 e 80%, m/m, de resíduo moído de painéis particulados de média densidade (MDP) com objetivo de comparar as propriedades mecânicas destes compósitos com painéis comerciais (MDF e MDP). As principais propriedades mecânicas medidas dos

painéis, obtidos via extrusão dupla rosca e moldagem por compressão, foram o módulo de flexão, a resistência à flexão e a resistência ao impacto sem entalhe. O módulo em flexão alcançou 3000 MPa para os materiais com 70% de MDF. Já a resistência à flexão e a resistência ao impacto alcançaram maiores valores nos compósitos com 60% de MDF (23 MPa e 350 J.m<sup>-1</sup>). No geral, as propriedades dos compósitos superaram os valores dos painéis comerciais de MDP e ficaram próximas aos de MDF.

Histrov e colaboradores [85] estudaram o comportamento reológico, por meio de reometria capilar, na extrusão de compósitos de polietileno de alta densidade e diferentes teores de pó de madeira (25, 50, 60 e 70%, em peso) e os defeitos do extrudado obtido. Observou-se que, para os compósitos com 70% de pós de madeira o aumento da taxa de cisalhamento fez com que a superfície do extrudado apresentasse menos defeitos, com uma aparência mais uniforme.

Sanadi e colaboradores [9] estudaram a incorporação de 85% de fibras de cânhamo em PP e PP-g-MA como compatibilizante, utilizando um misturador termocinético de alta intensidade para misturar a 5000 rpm de rotação, sendo os compósitos moldados por compressão a quente. Foram avaliados os efeitos do tipo de PP utilizado (homo ou copolímero, diferentes índices de fluidez), do tipo de PP-g-MA (índice de fluidez e fração de anidrido maleico enxertada), da quantidade, em massa, de PP-g-MA na formulação do compósito e da pressão de prensagem. De modo geral, os melhores resultados quanto à resistência à flexão e módulo elástico em flexão foram obtidos utilizando PP homopolímero, PP-g-MA com maior índice de fluidez e fração de anidrido (1000 g/10 min e 1,2%, respectivamente), 5% em massa de PP-g-MA e maior pressão de prensagem (5,5 MPa). As propriedades mecânicas obtidas foram equiparáveis ou superiores aos painéis MDF disponíveis comercialmente, de modo geral, perdendo apenas em relação à resistência ao impacto, em que se sugere a utilização de SEBS-g-MA como compatibilizante.

Sanadi e Caufield [86] avaliaram o acréscimo de glicerina (1, 2 e 4%, em massa) como auxiliar de processo no processamento de compósitos com 85%, em massa, de fibras de cânhamo, 10% de PP e 5% de PP-g-MA como

compatibilizante. A pequena quantidade de glicerina utilizada aumentou significativamente a janela de processamento (temperaturas entre a necessária para fusão e mistura adequada e a degradação das fibras) dos compósitos, sendo o valor de 2%, em massa, o valor ótimo obtido para resistência à flexão e módulo elástico em flexão. Estas propriedades mecânicas obtidas são comparáveis as propriedades de painéis de madeira comerciais (60% de fibras, em massa), porém os compósitos mostraram ter maior estabilidade dimensional em ensaios dinâmico-mecânicos (DMTA).

Simão e colaboradores [87] estudaram compósitos de PP com 75% em massa de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, em que se buscou determinar o efeito de um pré-tratamento das fibras em solução de NaOH 1% m/m e a presença de compatibilizante SEBS-g-MA (7% m/m). Os materiais foram misturados em um reômetro de torque e prensados a quente. Por análise de FTIR, observou-se um aumento na intensidade do pico a  $3330\text{ cm}^{-1}$  correspondente a grupos OH que foram atribuídos ao aumento da superfície das fibras e à extração da lignina e hemicelulose causados pelo tratamento alcalino. Essa maior exposição das fibras foi observada por MEV, o que melhorou a sua rugosidade e facilitou a adesão interfacial com o polímero. Notou-se um aumento de 119% na resistência ao impacto (de 26 para  $57\text{ J.m}^{-1}$ ) dos compósitos com fibras pré-tratadas e compatibilizante em relação ao PP puro, porém a resistência à flexão teve redução de 43% (de 37 para 21 MPa) e o módulo em flexão teve queda de 62% (de 1,3 para 0,5 GPa). Tais fatos se devem ao caráter elastomérico do SEBS-g-MA e à má dispersão das fibras devido ao baixo cisalhamento do misturador utilizado.

O mesmo autor [37] também estudou o efeito dos compatibilizantes SEBS-g-MA e PP-g-MA (5% em massa) em compósitos de PP contendo 75% e 85% em massa de fibras de dendê processados via mistura termocinética. A adição de SEBS-g-MA aumentou a resistência ao impacto dos compósitos em ambas as concentrações de fibra: 44,5% para os compósitos com 75% de fibras (de 17,3 para  $25,0\text{ J.m}^{-1}$ ) e 5,7% para aqueles com 85% de fibras (de 22,8 para  $24,1\text{ J.m}^{-1}$ ) em relação às formulações sem SEBS-g-MA. Já a adição de PP-g-MA

resultou em ganhos significativos no propriedades em flexão dos compósitos com 75% de fibras: 39% no módulo elástico em flexão (de 1,28 para 1,78 GPa) e 104% na resistência à flexão dos compósitos (de 8,5 para 17,3 MPa). Uma conclusão a que os autores chegam, já discutida anteriormente, é de que compósitos com teores tão altos de fibras não podem ser tratados como compósitos típicos de matriz polimérica com fibra, mas sim comparáveis compósitos de fibras ou particulados aglomerados por uso de adesivos.

De modo geral, a área de compósitos com fibras lignocelulósicas está bem estabelecida com diversos trabalhos que mostram a vantagem destas fibras sobre as fibras de vidro do ponto de vista de sustentabilidade e equivalência em propriedades. Os tratamentos químicos com álcali forte (mercerização) em geral contribuem com melhoria de propriedades mecânicas, mesmo que de forma discreta. Os tratamentos ácidos ainda não tem conclusões significativas dado que poucos estudos foram feitos, especialmente com bagaço de cana-de-açúcar.

Quanto à matriz polimérica, as poliolefinas têm se mostrado viáveis na produção de compósitos com fibras vegetais. A influência da massa molar sobre as propriedades finais é conhecida, e o uso de compatibilizante elastomérico já se mostrou eficaz em diversos estudos, especialmente no ganho em resistência ao impacto.

A área de compósitos com altos teores de fibras lignocelulósicas ainda carece de estudos na literatura. Contudo, destacam-se os estudos de compósitos de madeira. Para estes, o processamento se mostrou de fundamental importância, haja vista a necessidade do alto cisalhamento no processo de mistura. Ainda, compósitos com matriz termoplástica mostraram-se potenciais substitutos àqueles de matriz adesiva termofixa.

Dessa forma, observa-se que há lacunas na literatura e potencial de avanço na ciência de materiais compósitos termoplásticos com altos teores de fibras vegetais desde que o método de processamento seja eficiente.

Neste estudo, o uso do bagaço de cana como insumo é uma forma de aumentar a vida útil da matéria-prima orgânica e baratear o produto; ao mesmo

tempo, uma matriz termoplástica poliolefínica permite que o compósito seja reciclado facilmente após o consumo ou então utilizado como fonte energética sem uso de processos químicos e/ou liberação de compostos tóxicos, como é o caso dos compósitos que utilizam resinas termofixos.

Assim, baseado em fatores sustentáveis e econômicos, entende-se que a pesquisa de compósitos de polipropileno com altos teores de fibras de bagaço de cana-de-açúcar seja interessante na obtenção de novos materiais compósitos.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados estão divididos em três categorias: o polipropileno (PP), como matriz termoplástica; o SEBS-g-MA, como compatibilizante; e o bagaço da cana-de-açúcar, cujas fibras foram separadas para serem incorporadas ao polipropileno.

Inicialmente, foram avaliados três tipos de PP isotático (iPP) homopolímero, da Braskem: PP H107, H201 e H503, cujas propriedades principais fornecidas pelo fabricante estão resumidas na tabela 4.1. Os três tipos foram analisados reologicamente de forma a selecionar aquele mais adequado às condições de processamento dos compósitos.

**Tabela 4.1:** Dados sobre os tipos de polipropileno utilizados neste trabalho.

Propriedade	H107	H201	H503
Densidade	0,905 g.cm <sup>-3</sup>	0,905 g.cm <sup>-3</sup>	0,905 g.cm <sup>-3</sup>
Módulo elástico em flexão	1550 MPa	1400 MPa	1300 MPa
Tensão de escoamento	38 MPa	35 MPa	35 MPa
Deformação no escoamento	8%	10%	11%
Resistência ao Impacto Izod	20 J.m <sup>-1</sup>	20 J.m <sup>-1</sup>	30 J.m <sup>-1</sup>
HDT a 0,455 MPa	57°C	57°C	55°C
Índice de Fluidez a 230°C/2,16 kg	80 g/10 min	20 g/10 min	3,5 g/10 min

Quanto ao copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno graftizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA), foi utilizado o tipo FG1901G, da Kraton<sup>TM</sup>, cujas principais informações fornecidas pelo fabricante estão contidas na tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Dados sobre o compatibilizante utilizado neste trabalho.

Propriedade	SEBS-g-MA FG1901G
Densidade	0,91 g.cm <sup>-3</sup>
Tensão de escoamento	34,5 MPa
Alongamento no escoamento	500%

Razão mássica estireno/etileno-butileno	30/70
Fração de anidrido maleico	1,7 ± 0,3%
Índice de Fluidez a 200°C/5 kg	5 g/10 min

---

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi gentilmente cedido pela Usina Ipiranga Agroindustrial, com sede em Descalvado/SP, após o processo de moagem da cana, para ser posteriormente tratado.

## 4.2 Metodologia

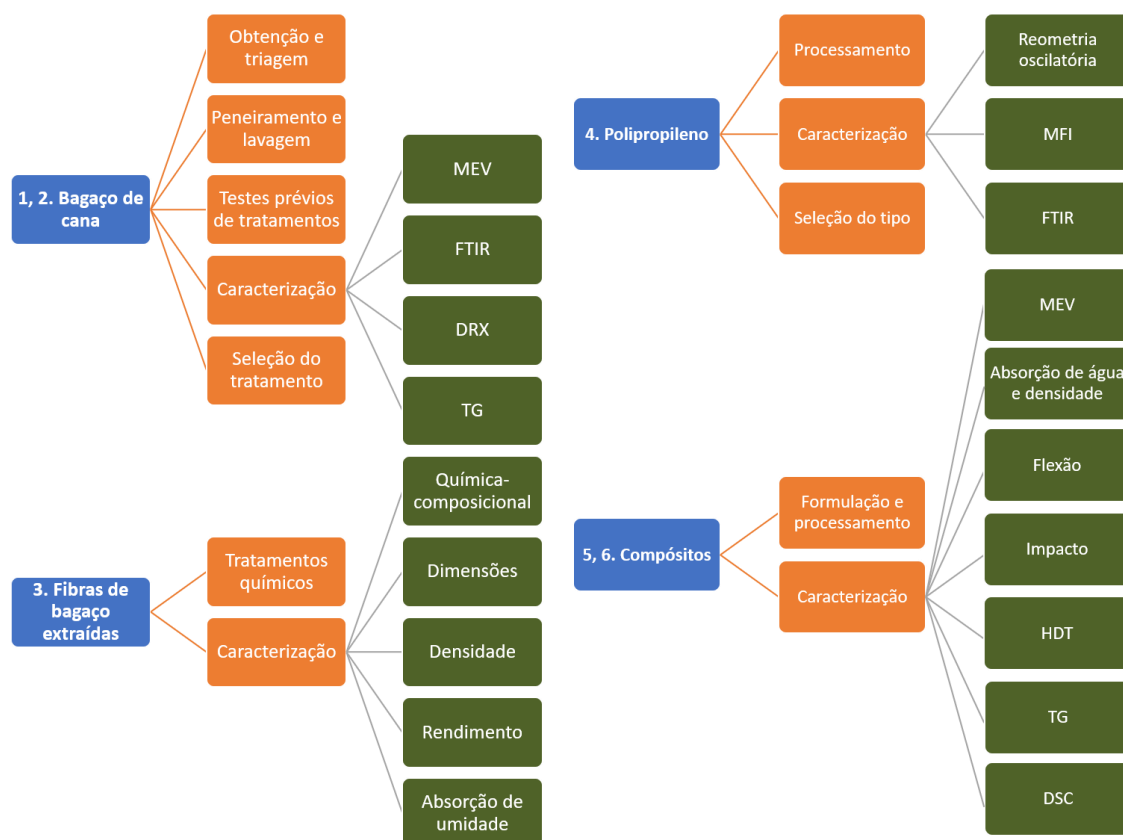
O presente trabalho foi iniciado com a obtenção do bagaço de cana-de-açúcar junto a uma usina sucroalcooleira. Foram feitas as caracterizações das fibras do bagaço e estudados os pré-tratamentos, detalhados a seguir, de forma a melhorar a compatibilização. Na sequência, os materiais foram formulados, atentando-se à dispersão e distribuição bem como a adesão das fibras ao polímero. Por fim, foram determinadas as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos, procurando-se correlacionar à sua composição, estrutura e processamento.

De forma resumida, o projeto foi dividido em seis etapas:

- i.* Obtenção, peneiramento, lavagem e armazenamento do bagaço de cana;
- ii.* Testes prévios de tratamentos, caracterização das fibras de bagaço sem pré-tratamento e pré-tratadas e seleção do tratamento químico;
- iii.* Pré-tratamentos químicos das fibras de bagaço em larga escala e caracterização;
- iv.* Processamento dos tipos de PP, avaliação da degradação e seleção;
- v.* Formulação, processamento e caracterização dos compósitos;
- vi.* Discussão dos resultados, análise estatística e comparativa de propriedades.

A fig. 4.1 mostra um organograma resumindo as principais atividades realizadas durante esta pesquisa de mestrado. No primeiro nível hierárquico

estão os materiais utilizados, no segundo nível estão os processos e, no terceiro, as caracterizações realizadas.



**Figura 4.1:** Resumo das atividades realizadas durante o projeto.

#### 4.2.1 Obtenção e triagem das fibras de bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, após recebido da usina de origem, foi peneirado de modo a se separar a fibra da medula e de outros possíveis resíduos do processo de moagem. Conforme método do CTBE [88], a fração rica em fibras é aquela retida em peneiras de 16 a 40 mesh. Devido à indisponibilidade de equipamento, o método usado foi uma adaptação do referido, onde se considerou a fração de fibra aquela que passou por uma peneira de 5 mesh e foi retida em uma peneira de 18 mesh. A fração retida na peneira de 5 mesh, denominada fração de grossos, foi adicionada à fração de fibras, e a que passou pela peneira 18 mesh, denominada fração medula, foi

descartada devido ao seu baixo potencial de reforço mecânico. As fibras foram então lavadas com água quente (60 a 70°C), na proporção 20:1 fibra/água (em massa), e posteriormente secas em estufa de circulação de ar a 60°C por 24 h e armazenadas.

#### 4.2.2 Testes prévios, caracterização e seleção de pré-tratamentos químicos das fibras de bagaço de cana

A fim de se determinar os pré-tratamentos químicos adequados para as fibras de bagaço a serem incorporadas aos compósitos, testes prévios foram feitos realizando uma varredura de concentrações de soluções ácidas e alcalinas de forma a se selecionar uma solução ácida e uma alcalina que gerassem o melhor balanço risco-benefício para as características desejadas às fibras. Cerca de 5 g de fibras foram separadas para cada pré-tratamento realizado conforme indica a tabela 4.3. Foram utilizados como reagentes químicos ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) da Sigma-Aldrich (pureza de 95-98%) e hidróxido de sódio (NaOH) da Synth (pureza de 98%).

**Tabela 4.3:** Pré-tratamentos químicos realizados.

Tipo de pré-tratamento	Nome da amostra	Concentração	
<i>Fibra sem pré-tratamento</i>	NT	-	-
<i>Pré-tratamentos ácidos</i> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	H1	1,33% v/v	0,25 mol.L <sup>-1</sup>
	H3	2,66% v/v	0,5 mol.L <sup>-1</sup>
	H5	5,33% v/v	1,0 mol.L <sup>-1</sup>
	H11	10,66% v/v	2,0 mol.L <sup>-1</sup>
<i>Pré-tratamentos alcalinos</i> (NaOH)	Na1	1% m/v	0,25 mol.L <sup>-1</sup>
	Na2	2% m/v	0,5 mol.L <sup>-1</sup>
	Na4	4% m/v	1,0 mol.L <sup>-1</sup>
	Na8	8% m/v	2,0 mol.L <sup>-1</sup>

Cada amostra então foi adicionada à solução correspondente ao pré-tratamento na proporção de 20:1 solução/fibra (em massa), permanecendo em agitação por 1 h a 60°C. Em seguida, as fibras foram lavadas com água destilada

até neutralização. Por fim, os materiais foram novamente secos em estufa a 60°C por 24 h.

Para as caracterizações de FTIR, DRX e TG, as fibras foram moídas em moinho de facas até tamanhos de 30 mesh de modo a facilitar e reduzir ruídos nos sinais obtidos as análises.

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras vegetais, recobertas com ouro, foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM6510 operado a 10 kV, possibilitando visualizar a estrutura e morfologia das fibras, buscando avaliar o efeito dos tratamentos na superfície das fibras quanto à rugosidade, desfibrilação etc.

#### Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), no modo de Refletância Total Atenuada (ATR), de triplicatas de amostras de cada tratamento das fibras vegetais em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000, com 64 varreduras por amostra, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , para observação das modificações dos grupos funcionais antes e após os tratamentos químicos.

#### Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das fibras puras e tratadas foram obtidos em um difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD6000), operando a 30 kV/30 mA, conduzidos à temperatura ambiente e com ângulos  $2\theta$  entre 5 e 40°, com velocidade de varredura de 1° $\text{min}^{-1}$ . Os índices de cristalinidades da celulose ( $I_c$ ) das fibras vegetais foram obtidos utilizando-se o método de Segal et al. [89], que se baseia na medida da intensidade da reflexão do plano cristalino 002 em  $2\theta \approx$

22,5°, normalizada pelo mínimo de referência em  $2\theta \approx 18^\circ$ . O índice de cristalinidade é dado pela eq. 4.1.

$$I_c = \frac{(I_2 - I_1)}{I_2} * 100\% \quad (4.1)$$

onde  $I_1$  é a intensidade do mínimo de difração na região amorfa e  $I_2$  é a intensidade do máximo de difração (plano 002).

Além disso, buscou-se avaliar uma possível mudança de fase da celulose tipo I para celulose tipo II após o tratamento das fibras por meio do deslocamento ou surgimento de um novo pico cristalino no difratograma.

### Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica das fibras vegetais tratadas e sem tratamento foi avaliada por termogravimetria (TG), utilizando-se um equipamento TGA Q500 da TA Instruments nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético; fluxo 60 mL/min; taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalo de temperaturas de 40 a 600°C. A temperatura inicial de degradação térmica ( $T_{onset}$ ) foi determinada através da curva TG pelo método das tangentes (interseção das retas tangentes da linha base com a do evento de decomposição).

#### *4.2.3 Pré-tratamentos químicos das fibras em escala piloto (pré-industrial)*

Após a condução dos testes prévios e análise dos resultados, foram selecionados um tratamento alcalino e um tratamento ácido para serem realizados sequencialmente, em escala cem vezes maior de forma a tratar quantidade de fibras suficientes para a formulação dos compósitos. Conforme os resultados da seção 5.1, os tratamentos escolhidos foram H1 e Na1 (0,25 mol.L<sup>-1</sup>). O rendimento dos processos foi calculado. Foram utilizados 10 L de solução para cada 500 g de fibras a serem tratadas (razão líquido/sólido 20:1).

Para cada batelada, as fibras foram submetidas aos seguintes passos: foram adicionadas à solução alcalina Na1 (NaOH 0,25 mol.L<sup>-1</sup>) sob agitação

manual por 1 h a 60°C; retiradas da solução alcalina e lavadas com 10 L de água; adicionadas a solução ácida H1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 mol.L<sup>-1</sup>) nas mesmas condições do processo anterior; retiradas da solução ácida e lavadas com 10 L de água; adicionadas a 10 L de solução de ácido cítrico 0,35% m/v (0,017 mol.L<sup>-1</sup>, pH = 2,5) e deixadas em repouso por cerca de 72 h para neutralização; secas em estufa a 80°C por 24 h e armazenadas para as posteriores caracterizações e para a formulação dos compósitos. O ácido cítrico foi utilizado na neutralização devido ao seu caráter de ácido fraco, porém aliado à dissociação de três hidroxilas, para correção do pH das fibras, bem como às suas propriedades antioxidantes.

As caracterizações a seguir foram feitas de modo a se comparar as propriedades das fibras pré-tratadas (FT) incorporadas aos compósitos com as fibras sem pré-tratamento (FNT). As fibras pré-tratadas em escala piloto, além das caracterizações a seguir, foram caracterizadas igualmente aos testes prévios por MEV, FTIR, DRX e TG, conforme 4.2.2. Novamente, as fibras utilizadas nas análises de FTIR, DRX e TG, bem como na análise químico-composicional, foram moídas em moinho de facas até tamanhos de 30 mesh.

#### Caracterização químico-composicional

A caracterização química relativa à composição dos macroconstituintes das fibras do bagaço de cana-de-açúcar foi feita seguindo diretrizes gerais dadas pelas normas TAPPI. Adaptações foram feitas no sentido de facilitar a metodologia a ser aplicada à cana-de-açúcar, uma espécie de gramínea, dado que as normas são direcionadas à madeira de árvores coníferas e folhosas (gimnospermas e angiospermas). Na determinação de extrativos, cinzas e lignina também foram utilizados métodos desenvolvidos pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBr) [90; 91].

Inicialmente, as fibras do bagaço de cana foram homogeneizadas e quarteadas para que amostras em triplicata fossem separadas para serem secas em estufa até massa constante e terem seu teor de umidade inicial determinado.

Esse teor deve ser menor ou igual a 10% para as análises seguintes. As amostras então foram moídas em moinho de facas em peneira tamanho  $\geq 20$  mesh ( $\leq 0,8$  mm). O teor de cinzas totais foi determinado por queima das fibras em cadinho de porcelana aquecido em mufla até  $575^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  conforme TAPPI T211 om-02 [92].

Amostras de bagaço *in natura* tiveram seu teor de extrativos a partir de adaptação da norma TAPPI T204 cm-97 [93], inserindo um cartucho de papel com as fibras em extrator Soxhlet, utilizando uma mistura de ciclohexano-etanol 1:1 v/v por 8 h e água por mais 24 h. O material após extração foi filtrado e pesado, determinando a concentração de extrativos ( $E$ ) removida. As amostras livres de extrativos foram então submetidas à determinação dos teores de lignina e carboidratos.

Para determinação de lignina, baseado na norma TAPPI T222 om-98 [94], as fibras foram submetidas a hidrólise ácida, em banho termostático a  $30^{\circ}\text{C}$ , utilizando 3 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72% v/v por 1 h com agitação ocasional, e em seguida diluindo para 87 mL de solução (4% v/v). Cada amostra foi autoclavada a  $121^{\circ}\text{C}$  por 1 h e filtrada em cadinho de placa porosa n°. 2. Os filtrados foram reservados e as fibras lavadas até a água atingir pH neutro. Os sólidos remanescentes foram secos a  $105^{\circ}\text{C}$  por 12 h e acondicionados em dessecador. Os cadinhos contendo os sólidos foram então aquecidos em mufla até  $575^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}$ , e a partir das cinzas estruturais foi calculado o teor de lignina insolúvel ( $L_i$ ) como sendo a massa perdida na queima. Uma alíquota (cerca de 1 mL) foi retirada do filtrado, teve seu pH ajustado a 12 utilizando  $\text{NaOH}$   $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e diluída por um fator de cerca de 10 ( $fd = 10$ ) para ser submetida a espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis), tendo medida sua absorbância em 215 ( $A_{215}$ ) e 280 nm ( $A_{280}$ ). A partir destas, calculou-se a concentração (em g/L) de acordo com a eq. 4.2 e, em seguida, o teor de lignina solúvel ( $L_s$ ).

$$C_{LS} = 4,53 \frac{(A_{215} - A_{280})}{300} * fd \quad (4.2)$$



O teor de holocelulose (carboidratos totais) foi obtido conforme norma TAPPI T19 m-54 [95], no qual a lignina é oxidada com cloro em meio ácido. Cerca de 3 g de fibras secas e sem extrativos foram adicionados a um erlenmeyer contendo 120 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. A suspensão foi vedada e mantida sob agitação a 70°C durante 5 h. Após uma hora e após duas horas decorridas do início da agitação, foram adicionados mais 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Após as cinco horas da reação, o erlenmeyer foi resfriado e seu conteúdo filtrado em funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60  $\mu\text{m}$  de porosidade), lavando-se o material retido com água destilada. Próximo da neutralização, o material foi lavado com 20 mL de metanol, seguida de mais água destilada até a neutralização. O funil com material retido (holocelulose) foi seco em estufa a 50°C até massa constante. A concentração de holocelulose foi obtida pela diferença entre massa inicial e final.

Para o teor da  $\alpha$ -celulose, foram seguidos os procedimentos da norma TAPPI T19m-54 [95]. Da holocelulose seca, obtida anteriormente, cerca de 1 g foi colocado em um almofariz contendo 15 mL de solução aquosa de NaOH 17,5% m/v. A amostra ficou na solução em repouso por 2 minutos, seguido de maceração com pistilo por 8 minutos. Foi adicionado mais 10 mL de solução alcalina e mantido em repouso por 20 minutos. Após esse descanso, foi adicionado 40 mL de água destilada e a amostra foi vertida em funil de vidro com placa sinterizada (40 a 60  $\mu\text{m}$ ). A amostra foi lavada com água destilada, seguido por 200 mL de solução com ácido acético 20% v/v, e nova lavagem com água destilada até neutralização. O material retido foi seco, e o teor de  $\alpha$ -celulose foi obtida da diferença entre massa inicial e final. O teor de hemicelulose foi obtido pela diferença entre o teor de holocelulose e  $\alpha$ -celulose.

### Comprimento médio

Para a determinação da distribuição de comprimento, amostras das fibras foram dispostas em substrato escuro de modo a não ficarem sobrepostas, com

auxílio de uma lupa, e então fotografadas com uma câmera. As imagens digitalizadas foram analisadas com auxílio do software ImageJ, sendo realizada a contagem e as medidas de comprimento das fibras, utilizando os plugin Ridge Detection utilizando cerca de 200 fibras. Foram plotadas as curvas de distribuição de tamanhos e calculados os valores médios.

### Densidade

A densidade aparente das fibras de bagaço de cana ( $\rho_f$ ), tratadas e não tratadas, foram determinadas através de picnometria utilizando óleo de soja comercial como fase líquida, devido à sua estabilidade de absorção pela estrutura lignocelulósica. A densidade do óleo de soja ( $\rho_{\text{óleo}}$ ) foi também determinada via picnometria e seu valor utilizado para o cálculo da densidade das fibras, conforme a eq. 4.3.

$$\rho_f = \frac{m_{am} * \rho_{\text{óleo}}}{m_{am} + m_{pic,\text{óleo}} - m_{pic,am}} \quad (4.3)$$

onde  $m_{am}$  é a massa de amostra de fibra,  $m_{pic,\text{óleo}}$  é a massa do picnômetro com óleo e  $m_{pic,am}$  é a massa do picnômetro com óleo contendo a amostra.

### Diâmetro médio e propriedades mecânicas em tração

As fibras pré-tratadas e não tratadas, foram acondicionadas em temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade de  $50 \pm 5\%$ . Foram medidos os diâmetros de 10 fibras com micrômetro e posteriormente estas foram submetidos a um ensaio de tração em um texturômetro TA XT Plus, da Stable Micro Systems. Utilizou-se uma célula de carga de 50 kgf, velocidade de 1 mm/min de ensaio e distância inicial entre garras de 10 mm. Com estes dados, foram calculados o diâmetro médio amostral, bem como resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico em tração das fibras.

#### *4.2.4 Estudos prévios do processamento e degradação do PP puro e seleção do tipo para formulação dos compósitos*

Cerca de 150 gramas de cada um dos tipos de PP foi processado num misturador termocinético Bühler Gelimat® 2.5 a 3000 rpm por  $120 \pm 10$  s, para que a temperatura da câmara de mistura atingisse  $200^\circ\text{C}$ . Após a mistura, o fundido foi descarregado e prensado a 50 bar em uma prensa hidráulica aquecida a  $150^\circ\text{C}$  por 5 min. Finalmente, o material foi cortado e picotado para posteriores caracterizações. A partir dos resultados discutidos na seção 5.3, selecionou-se o tipo H201 como aquele com melhor balanço de propriedades para a formulação dos compósitos, isto é, aquele em que se observou maior redução de viscosidade com degradação termo-oxidativa de menor intensidade.

#### Reometria rotacional

Para cada tipo de PP foi feito um ensaio de reometria rotacional de placas paralelas em regime oscilatório, a  $200^\circ\text{C}$ , com amplitude de deformação de 5% (determinada pelo regime viscoelástico linear), varrendo frequências angulares de 0,1 a 100 rad/s, com medidas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) e da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ). Buscou-se correlacionar tais parâmetros com a massa molar e distribuição de massas molares, indicando a existência de degradação durante o processamento.

#### Índice de Fluidez (MFI)

A análise da fluidez dos materiais foi feita em triplicata para cada tipo de PP segundo a norma ASTM D1238 [96], utilizando 2,16 kg a  $230^\circ\text{C}$ , em um medidor de fluidez (plastômetro) Ceast. Buscou-se comparar o aumento de fluidez entre os tipos após processamento, indicativo de degradação, bem como certificar o índice de fluidez nominal fornecido dos materiais virgens.

### Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais “virgens” e processados foram analisados em triplicata por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), no modo de refletância total atenuada (ATR), com 64 varreduras entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Avaliou-se a degradação após processamento qualitativamente através da comparação da intensidade de bandas de 1800 a 1560  $\text{cm}^{-1}$  para o grupo carbonila (estiramento da ligação C=O) e 1194 a 1120  $\text{cm}^{-1}$  como referência (modo vibracional C-H do  $\text{CH}_3$ ).

#### 4.2.5 Formulação e processamento dos compósitos

Foram preparados compósitos em diferentes composições quanto ao teor de fibras, fazendo uma varredura entre 50 e 80%, em massa, com intervalos de 10%, utilizando as fibras sem pré-tratamento e sem compatibilizante. Além disso, para as composições de 50% e 80% de fibras, também foram processados compósitos com as fibras pré-tratadas e com agente compatibilizante SEBS-g-MA em proporção de 5%, em relação à massa total do compósito, conforme mostra a tabela 4.4. A tabela 4.5 mostra detalhadamente as formulações que foram feitas e suas respectivas nomenclaturas adotadas a partir de então como referência na discussão dos resultados. Foi fixado o volume total do compósito pré-processamento em 420  $\text{cm}^3$ , baseado nos valores de densidade do PP e das fibras.

**Tabela 4.4:** Resumo das formulações dos compósitos.

Teor de fibras		50%	60%	70%	80%
Fibras sem pré-tratamento (FNT)	<i>Sem SEBS-g-MA</i>	x	x	x	x
	<i>Com SEBS-g-MA, 5% m/m</i>	x			x
Fibras pré-tratadas (FT)	<i>Sem SEBS-g-MA</i>	x			x
	<i>Com SEBS-g-MA, 5% m/m</i>	x			x

As formulações foram obtidas em um misturador termocinético de alta intensidade Gelimat® com capacidade de 2,5 L. Inicialmente, apenas as fibras foram adicionadas ao equipamento e misturadas a frequências de 2500 rpm durante cerca de 1 minuto, de modo a fornecer energia para desaglomerá-las e dispersá-las na câmara de mistura, finalizando após a observação de um pico de temperatura indicativo do término da absorção de calor pelo material.

Em seguida, o misturador foi resfriado enquanto se adicionou o polipropileno. O material foi então processado a frequências de 4500 rpm por tempo suficiente até a temperatura na câmara atingir 200°C. Em seguida, as misturas obtidas foram imediatamente moldadas por compressão em molde retangular de 20 x 14 cm aquecido a 150°C em uma prensa hidráulica à pressão de 50 bar (5 MPa) por 10 minutos.

**Tabela 4.5:** Nomenclatura e detalhamento das formulações de compósitos planejadas.

<b>Formulação (PP/SEBS-g-MA/Fibra)</b>	<b>PP (% m/m)</b>	<b>SEBS-g-MA (% m/m)</b>	<b>Fibra de bagaço (% m/m)</b>	<b>Tratamento das fibras</b>
<b>50/0/50NT</b>	50	0	50	Não
<b>50/0/50T</b>	50	0	50	Sim
<b>45/5/50NT</b>	45	5	50	Não
<b>45/5/50T</b>	45	5	50	Sim
<b>40/0/60NT</b>	40	0	60	Não
<b>30/0/70NT</b>	30	0	70	Não
<b>20/0/80NT</b>	20	0	80	Não
<b>20/0/80T</b>	20	0	80	Sim
<b>15/5/80NT</b>	15	5	80	Não
<b>15/5/80T</b>	15	5	80	Sim

#### 4.2.6 Caracterização dos compósitos

Após o processamento, dois painéis de cada formulação foram separados para a extração de amostras e corpos de prova para os ensaios e caracterizações subsequentes. Para os corpos de prova de flexão, HDT e impacto, os painéis foram cortados em serra de fita nas dimensões aproximadas

especificadas pelas normas em que se basearam os ensaios. Amostras para DSC e TG foram cortadas a partir do centro dos painéis, enquanto amostras de MEV foram obtidas da região de fratura de corpos de prova de flexão após ensaiados.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fotomicrografias de amostras recobertas com ouro da superfície de fratura criogênica do centro dos corpos de prova dos compósitos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM6510, operando a 10kV. Verificou-se a morfologia dos materiais obtidos, levando-se em consideração a morfologia da interface e aspectos de molhabilidade e adesão entre fibra e polímero. Também foi avaliada a continuidade da fase polimérica, demonstrando se há comportamento de compósito ou de painel aglomerado.

### Densidade e absorção de água

Inicialmente, de posse dos dados de densidade das fibras pré-tratadas e não tratadas (seção 4.2.3), do PP e do SEBS-g-MA (seção 4.1), utilizando a regra das misturas (eq. 4.4), foi calculado o valor teórico da densidade dos compósitos.

$$\rho_c = \rho_m V_m + \rho_f V_f \quad (4.4)$$

A seguir, dois corpos de prova de cada formulação foram cortados em paralelepípedos de aproximadamente 10 x 10 x 4 mm e tiveram suas dimensões e massa anotadas e, com isto, suas densidades calculadas ( $\rho_c$ ). Estes foram deixados em repouso em água por 24 h a 25°C e tiveram seu teor de absorção de água e inchamento calculados pela diferença em relação à massa e à espessura iniciais, respectivamente.

Com os valores reais medidos e conhecendo a densidade da matriz polimérica ( $\rho_m$ ) e as frações mássicas ( $M_m$  e  $M_f$ ), aplicou-se a eq. 4.5 e calculou-

se então a densidade da fibra no compósito. Por fim, a fração volumétrica da fase fibra ( $V_f$ ) e matriz ( $V_m$ ) foram calculadas pelas eq. 4.6. Cabe ressaltar que tais cálculos não preveem a presença de vazios, que, se existirem, foram computados na densidade e fração da fase fibra.

$$\rho_{f,calc} = \frac{\rho_c * \rho_m}{\rho_m - M_m * \rho_c} * M_f \quad (4.5)$$

$$V_{f,calc} = \frac{M_f / \rho_{f,calc}}{M_f / \rho_{f,calc} + M_m / \rho_m} \text{ e } V_{m,calc} = 1 - V_{f,calc} \quad (4.6)$$

### Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica do PP H201 virgem e dos compósitos obtidos foi avaliada por TG, em um equipamento TGA Q500 da TA Instruments. Os eventos de decomposição térmica foram analisados buscando se observar a cinética e as origens das perdas de massa. Cada amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de ar sintético com vazão de 60 mL/min e de gás inerte de 40 mL/min na balança.

### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram feitas medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PP H201 virgem e dos compósitos em um equipamento DSC Q2000 da TA Instruments. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio, sendo feitos os seguintes aquecimentos e resfriamentos consecutivos: resfriamento até -20°C; aquecimento de -20°C até 200 °C a 10°C/min; isoterma de 1 minuto; resfriamento de 200°C até -20°C a 10°C/min.

A partir do DSC foram calculados os índices de cristalinidade,  $X_c$ , da fase polimérica em cada formulação onde estavam presentes a partir da eq. 4.7.

$$X_c = \frac{\Delta H_f * M_c}{\Delta H_f^0 * M_m} \times 100\% \quad (4.7)$$

onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra,  $M_c$  é a fração em massa do compósito restante a 140°C (após evaporação de água e voláteis),  $M_m$  é a fração mássica do polímero no compósito e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia calor de fusão para o polímero com cristalinidade teórica de 100% (igual a 165 J/g conforme [59]). Também foram avaliadas possíveis mudanças na temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ) causadas pela variação no teor de fibra presente nos compósitos.

### Ensaio mecânico de flexão em 3 pontos

Para os ensaios de flexão em três pontos foram utilizados 6 corpos de prova para cada amostra dos compósitos, de dimensões 127,0 x 12,7 x 3,0 ± 1,0 mm, à temperatura ambiente (22±3°C), com os corpos de prova tendo sido previamente acondicionados em umidade de 52±3% por 24 h. O PP H201 puro não foi possível de ser ensaiado, sendo utilizadas suas propriedades fornecidas pelo fabricante como referência para comparações.

Utilizando-se uma máquina universal de ensaios EMIC DL3000, avaliou-se a tensão, deformação e módulo elástico seguindo a norma ASTM D790 [97]. Foram utilizadas a razão  $L/h = 16$  e velocidade de ensaio de 2 mm/min. Foram calculados a resistência a flexão ( $\sigma_f$ ), a deformação na ruptura ( $\varepsilon_f$ ) e o módulo elástico tangente em flexão ( $E_f$ ), segundo as equações 4.8 a 4.10.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^3} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6hf}{L^2} \quad (4.9)$$

$$E_f = \frac{d\sigma_f}{d\varepsilon_f} = \frac{L^3}{4bh^3} \frac{dP}{df} \quad (4.10)$$

onde  $P$  é carga aplicada,  $L$  é o espaçamento entre os suportes,  $b$  e  $h$  são a largura e altura do corpo de prova, respectivamente, e  $f$  é a deflexão do corpo de prova. Ainda,  $dP/df$  é a inclinação da curva força-deflexão do ensaio na região de comportamento elástico linear (deformação menor que 0,2%).

Os resultados do módulo elástico em flexão foram comparados aos modelos mecânicos de Halpin-Tsai e de Cox (equações 2.10 a 2.14) com o



auxílio do software aberto MECH-Gcomp, desenvolvido pelo Grupo de Materiais Compósitos e Nanocompósitos (GCOMP) do LAPOL/UFRGS.

#### Ensaio de impacto Izod

Os ensaios de impacto Izod com entalhe foram realizados segundo a norma ASTM D256 [98], em que 6 corpos de prova de cada formulação dos compósitos foram considerados para os cálculos do valor médio de resistência ao impacto. Novamente, o PP H201 não foi possível de ser ensaiado, sendo utilizadas suas propriedades fornecidas pelo fabricante como referência para comparações. Os corpos de prova foram obtidos nas dimensões 63,5 x 12,7 x 4,0 mm.

#### Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica, ou temperatura de distorção ao calor (*“heat distortion temperature” – HDT*), é um parâmetro termomecânico para determinar a qual temperatura um dado material atinge dada deformação sob carga constante (podendo indicar temperaturas adequadas de uso e aplicação do material quando em solicitação de flexão) dos compósitos foi avaliada. Utilizou-se um equipamento HDT-Vicat Ceast, de acordo com a norma ASTM D648 [99], com tensão de 1,82 MPa até que se atingisse uma deflexão de 0,25 mm na fibra mais externa do corpo de prova posicionado “em pé” (*edgewise*). Os ensaios foram feitos em triplicata. O PP H201 puro não foi possível de ser ensaiado, sendo utilizadas suas propriedades fornecidas pelo fabricante como referência para comparações.

### **4.3 Análise estatística e comparativa e discussão dos resultados**

De modo a avaliar o efeito do tratamento das fibras e da presença de compatibilizante, além do teor de fibra, uma análise estatística se fez necessária. Para isto, foi feito um planejamento experimental com três fatores em dois níveis

(2<sup>3</sup>): teor de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, presença de SEBS-g-MA e presença de pré-tratamento ácido e alcalino das fibras. De posse destes dados, uma análise de variância (ANOVA) foi feita de forma a detectar os efeitos significativos de cada fator. A tabela 4.6 mostra um resumo do planejamento experimental.

**Tabela 4.6:** Planejamento experimental para três fatores em dois níveis.

Fatores	Níveis	
	<i>Baixo (-)</i>	<i>Alto (+)</i>
<b>Teor de fibras (%)</b>	50	80
<b>Pré-tratamento da fibra</b>	Fibras sem pré-tratamento	Fibras pré-tratadas
<b>Presença de SEBS-g-MA</b>	Sem SEBS-g-MA	Com SEBS-g-MA

As propriedades compiladas dos compósitos foram comparadas a materiais equivalentes e de possível substituição, como MDF, MDP e painéis compensados, obtidos em dados de literatura (artigos e handbooks). Por fim, comparou-se os resultados com um material de referência, compósitos de polipropileno com fibras de vidro, que apesar de não apresentarem fibras vegetais, são extensamente utilizados industrialmente.

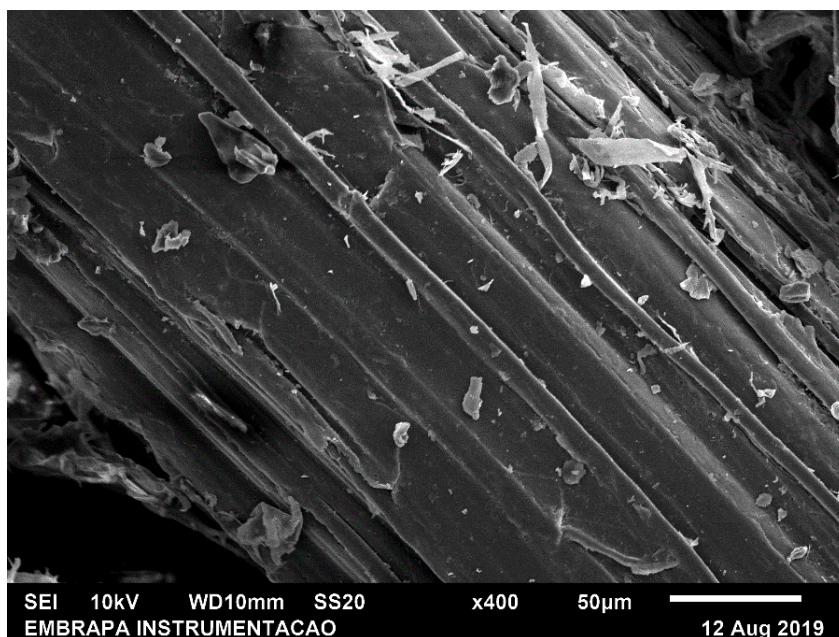
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo prévio para seleção dos pré-tratamentos químicos das fibras

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

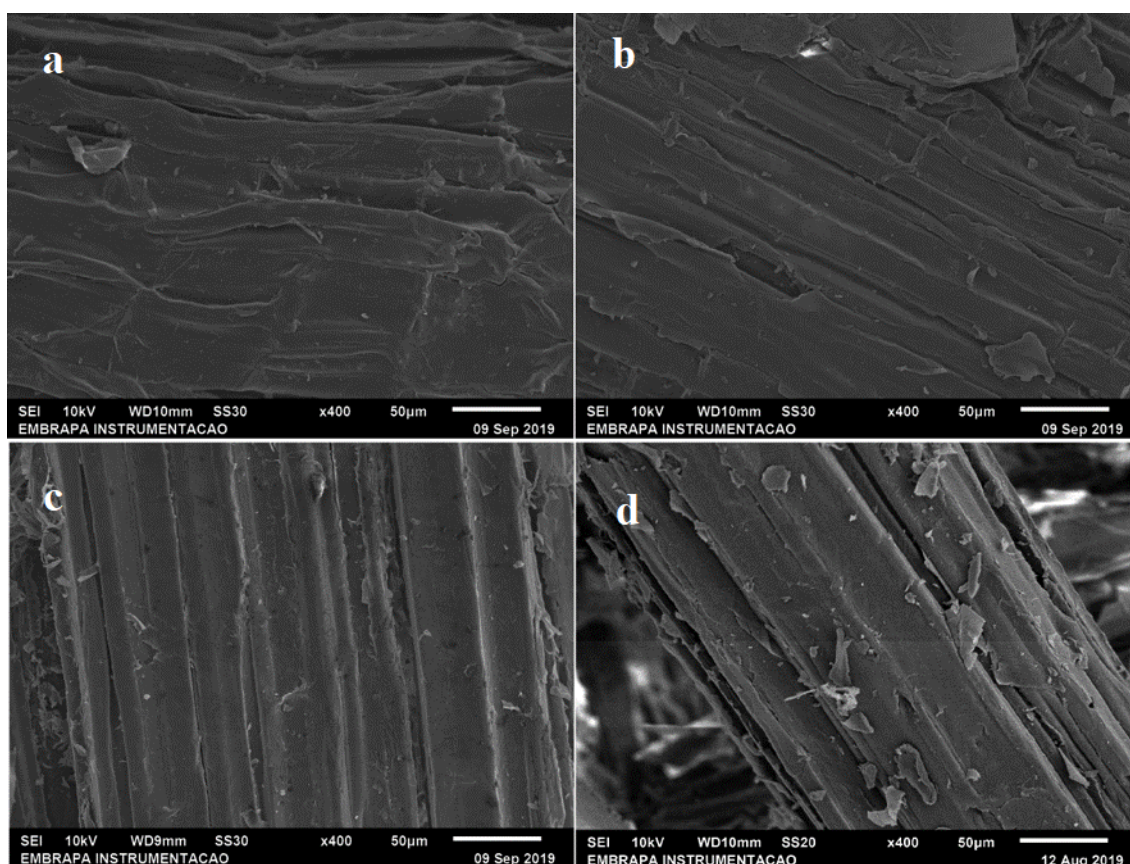
As fibras de bagaço de cana-de-açúcar foram analisadas por MEV, permitindo visualizar características morfológicas da superfície e comparar os efeitos dos diferentes tratamentos químicos aplicados. Cabe salientar que a denominação “fibra” aqui utilizada, a rigor, se refere a um feixe de fibrilas agregadas em uma morfologia fibrosa.

A fig. 5.1 mostra uma superfície de uma fibra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* representativa, possibilitando visualizar as diversas fibrilas que a constituem, o que gera certa rugosidade e irregularidade no formato. É possível ainda observar partículas aderidas à superfície, que podem ser tanto espécies inorgânicas, como partículas minerais, quanto orgânicas, como cutículas (ceras foliares).



**Figura 5.1:** Micrografia de uma fibra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

Na fig. 5.2 estão as superfícies de fibras pré-tratadas com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em diferentes concentrações. A princípio, não são perceptíveis grandes mudanças na morfologia superficial da fibra com o aumento da concentração de ácido. A rugosidade característica não se altera de forma significativa, e, para as concentrações mais baixas, houve maior tendência de aglomeração das fibrilas, o que acarretou em um aumento aparente do feixe de fibras.

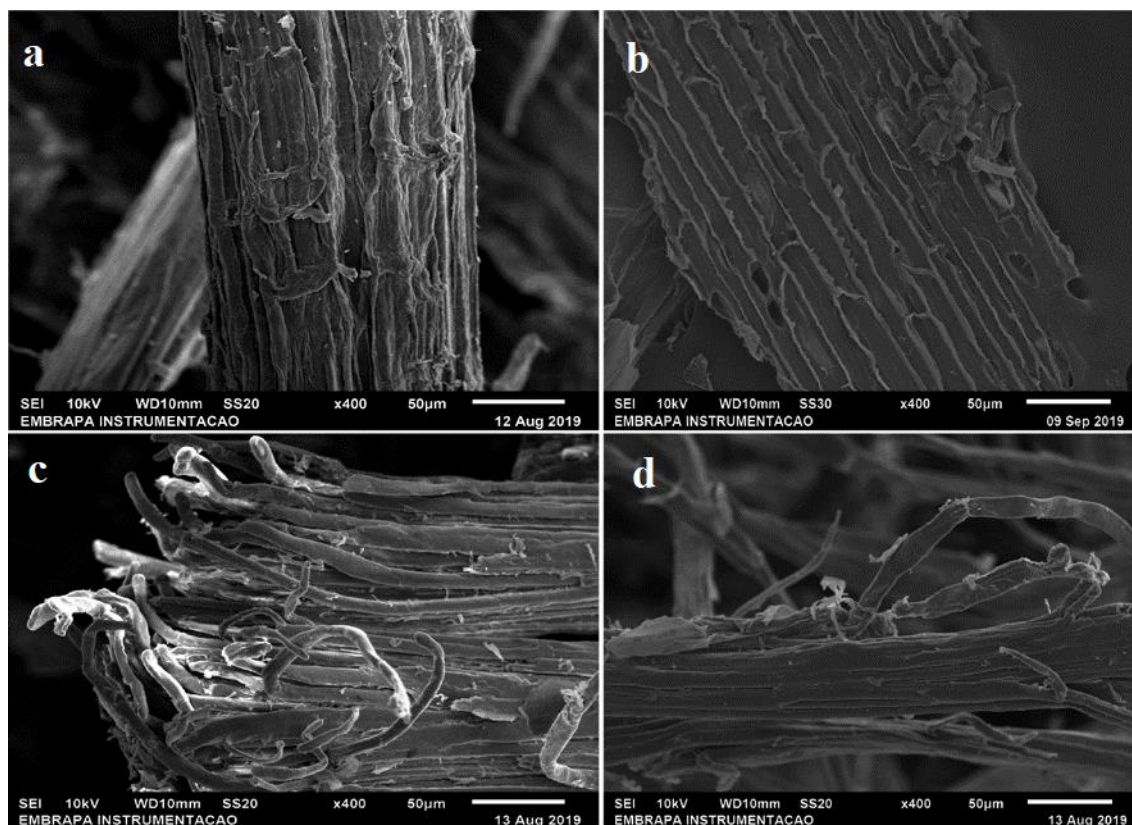


**Figura 5.2:** Micrografias representativas de superfície de fibras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com soluções de ácido sulfúrico em concentração de (a)  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ; (b)  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ ; (c)  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  e (d)  $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A fig. 5.3 mostra as fibras pré-tratadas com soluções de NaOH em diferentes concentrações. É possível notar o aumento de rugosidade progressivo com o aumento da concentração de solução alcalina. Como esperado, o processo de mercerização da fibra ocorre removendo boa parte da lignina das

fibras, expondo as fibrilas e seus contornos e, com isso, aumentando a área superficial da fibra. Isso gera um aumento de rugosidade superficial juntamente a uma maior exposição de grupos hidrofílicos da celulose, como está discutido a seguir.

Para concentrações mais altas, de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  em diante, é iniciado um processo de desagregação e desfibrilação, que resulta em redução do diâmetro médio das fibras, porém favorece a formação de agregados e polpas devido ao alto caráter hidrofílico proporcionado, sendo indesejável para aplicações em compósitos.



**Figura 5.3:** Micrografias representativas de superfície de fibras de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratadas com soluções de hidróxido de sódio em concentração de (a)  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ; (b)  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ ; (c)  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  e (d)  $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ .

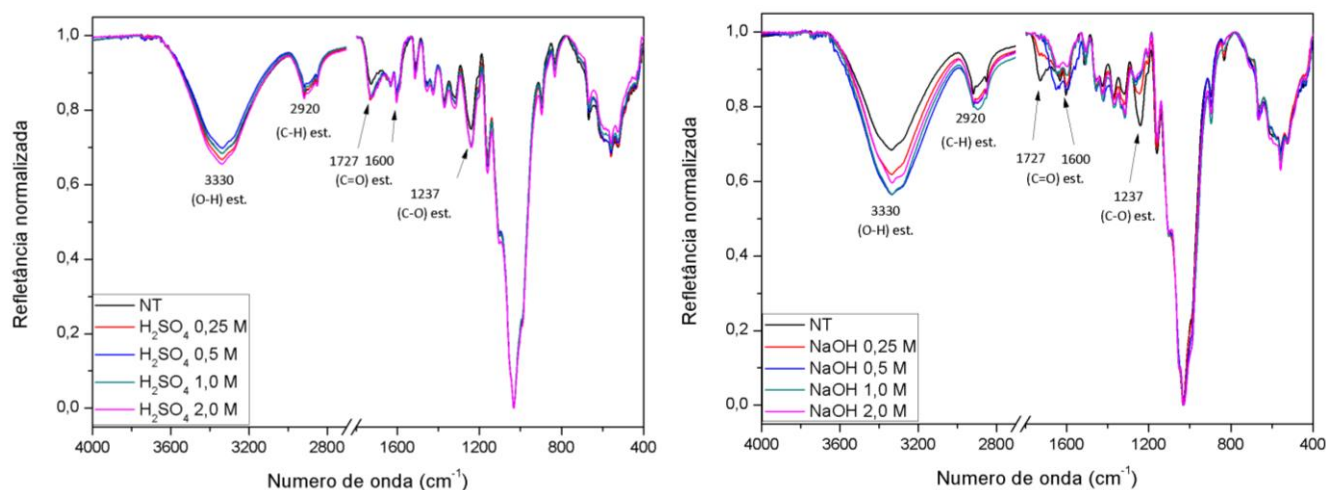
Dessa forma, é notado que o tratamento ácido não resulta em grandes mudanças na morfologia da fibra, enquanto o tratamento alcalino em baixas



quantidades aumenta a rugosidade da superfície da fibra, o que é favorável à incorporação de matriz termoplástica.

### 5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Por meio de análise espectroscópica, é possível avaliar qualitativamente o efeito dos tratamentos nos grupos funcionais presentes nas fibras através dos espectros no infravermelho, mostrados na fig. 5.4, devido ao cuidado no preparo de amostras com superfícies iguais. As principais bandas e os modos vibracionais de ligações químicas a que estas se referem estão indicados.



**Figura 5.4:** Espectros no infravermelho das fibras pré-tratadas com solução ácida (esq.) e alcalina (dir.).

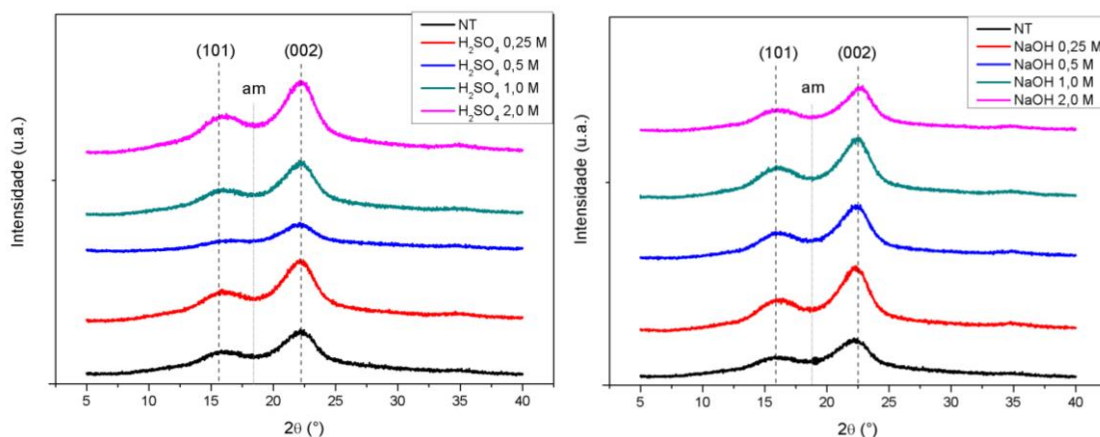
Para os espectros das fibras pré-tratadas com ácido, poucas bandas possuem variações evidentes. As bandas na região de 3330 e de 2920  $\text{cm}^{-1}$  tiveram pequenos aumentos gradativos com o aumento da concentração. Já nos espectros das fibras que sofreram tratamentos alcalinos, mudanças químicas são mais perceptíveis. Há aumento considerável na intensidade da banda a 3330  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento da concentração de álcali, o que mostra uma maior exposição de grupos hidroxila da celulose na superfície das fibras promovido pela remoção da lignina e extrativos. Além disso, reduções significativas nas bandas a 1727 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes a ligações C=O de aldeídos

conjugadas e não conjugadas, mostram remoção de hemicelulose e lignina, respectivamente. Por fim, a banda a  $1237\text{ cm}^{-1}$  correspondente a ligações C-O de ésteres alquila-arila é fortemente reduzida com o aumento da concentração de hidróxido, o que evidencia novamente a remoção de lignina da estrutura lignocelulósica das fibras [87].

Não havendo grande diferença nos resultados de FTIR entre as concentrações, a indicação de escolha para os dois tipos de pré-tratamento foi a daqueles de menores concentrações ( $0,25\text{ mol.L}^{-1}$ ) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

### 5.1.3 Difractometria de raios X (DRX)

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar podem ser representadas por uma matriz de lignina, amorfa, ligada a fibrilas de celulose por meio da hemicelulose. A celulose, por sua vez, é semicristalina, sendo possível observar sua estrutura cristalina (tipo I) via difração de raios X. Os difratogramas das fibras de bagaço de cana estão apresentados na fig. 5.5.



**Figura 5.5:** Difractogramas de raios X obtidos para os diferentes pré-tratamentos em meio ácido (esq.) e em meio alcalino (dir.).

Com base nestas análises, é possível detectar duas reflexões mais intensas, correspondentes aos planos 002 e 101 nos ângulos de  $22,4^\circ$  e  $15,5^\circ$ , aproximadamente [26]. Ainda se observam sutis reflexões em  $35^\circ$  referentes ao

plano 040. Tanto para os tratamentos ácidos quanto para os básicos não há diferença significativa em questões estruturais em relação à fibra não tratada. Não é possível notar, a princípio, deslocamentos, surgimentos e desaparecimento de planos cristalinos. Mesmo para pré-tratamentos alcalinos de maior concentração não se observou alteração da estrutura da celulose do tipo para o tipo II.

Porém, é possível notar um aumento na diferença de altura entre as reflexões cristalinas e o halo amorfo, o que indica um aumento na cristalinidade total da fibra. A tabela 5.1 mostra os índices de cristalinidade calculados.

**Tabela 5.1:** Índices de cristalinidade das fibras para os diferentes pré-tratamentos.

Pré-tratamento	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	I <sub>c</sub> (%)
<i>NT</i>	-	52,6
<i>Ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</i>	0,25	58,6
	0,5	59,2
	1,0	58,6
	2,0	57,5
<i>Básico (NaOH)</i>	0,25	62,1
	0,5	62,7
	1,0	64,2
	2,0	63,8

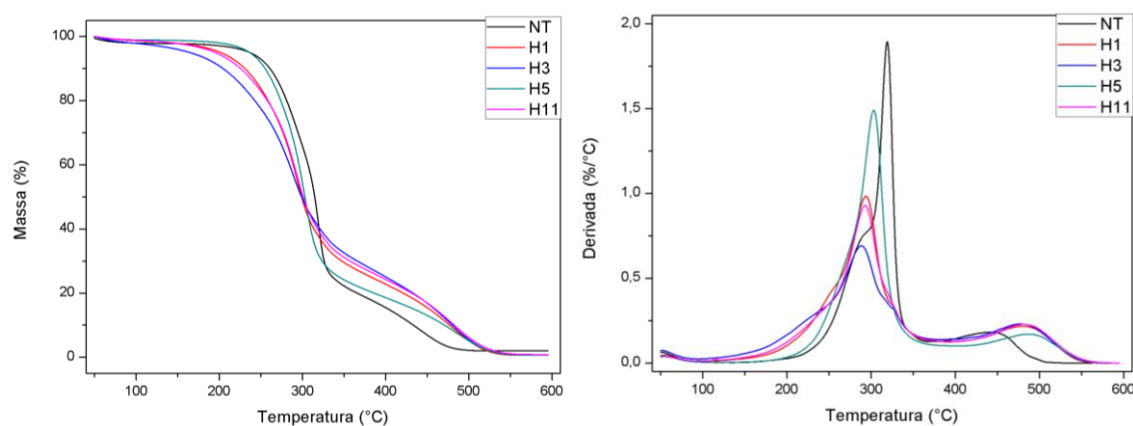
Conforme esperado, os tratamentos ácidos aumentaram a cristalinidade das fibras, uma vez que sua ação principal é a hidrólise de carboidratos (isto é, hemicelulose e a fração amorfa da celulose), atingindo valores próximos entre si, com máximo absoluto na concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. A partir de altas concentrações, a hidrólise pode ocorrer também na fase cristalina da celulose. Além disso, os tratamentos alcalinos também elevaram o índice de cristalinidade, mais acentuadamente que os tratamentos ácidos, dado que removem grande parte da lignina, que é amorfa, aumentando a fração de cristais de celulose no total da amostra. Novamente, o índice de cristalinidade aumentou com a concentração de NaOH, atingindo seu máximo absoluto em 1,0 mol.L<sup>-1</sup>.



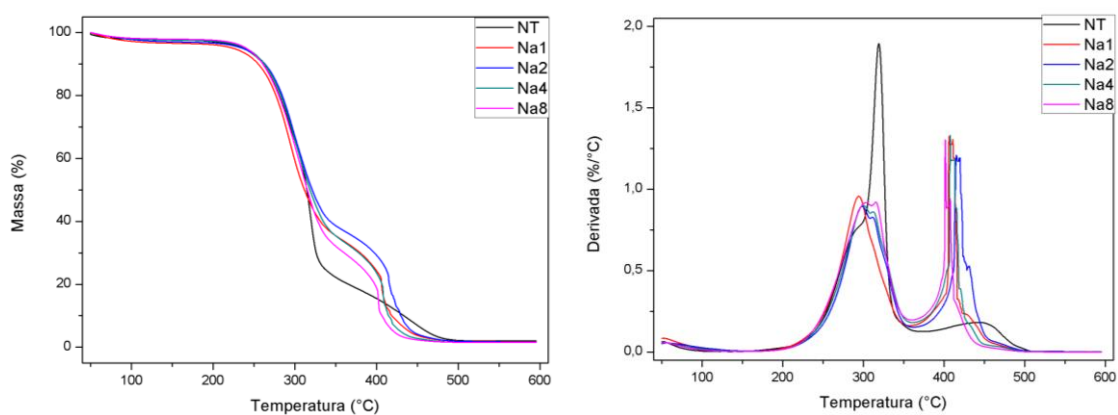
Dado que as diferenças de índice de cristalinidade entre os diferentes níveis do tratamento foram muito pequenas, a escolha pelos pré-tratamentos ácido e alcalino de menor concentrações ( $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ) é reforçada.

#### 5.1.4 Termogravimetria (TG)

As fibras foram analisadas quanto à estabilidade térmica em atmosfera oxidativa de forma a analisar o efeito dos tratamentos químicos na decomposição termo-oxidativa da biomassa. A fig. 5.6 mostra as curvas de termogravimetria e suas derivadas para os tratamentos ácidos e a fig. 5.7 mostra as mesmas para os tratamentos alcalinos, com a fibra não tratada como referência em ambas.



**Figura 5.6:** Curvas TG e DTG em ar sintético das fibras pré-tratadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 5.7:** Curvas TG e DTG em ar sintético das fibras pré-tratadas com  $\text{NaOH}$ .

Como o bagaço de cana apresenta teores altos de celulose, hemicelulose e lignina, os eventos térmicos de decomposição se sobrepõem, principalmente no intervalo entre 250 e 350°C. De modo geral, até pouco acima de 100°C ocorre a evaporação de água e outras pequenas moléculas orgânicas, entre 200 e 500 °C a decomposição dos macroconstituintes (celulose, hemicelulose e lignina) e os resíduos são materiais inorgânicos, principalmente óxidos metálicos. Entre os componentes orgânicos, a hemicelulose é o componente que tem sua decomposição termo-oxidativa iniciada em menor temperatura (cerca de 180°C), enquanto a lignina tem sua oxidação ocorrendo a temperaturas até cerca de 400°C [100; 101].

Nota-se que, com o aumento da concentração dos tratamentos ácidos, a cinética de decomposição da fibras torna-se mais lenta, estendendo o evento até próximo aos 550°C. Tal comportamento pode ser devido a possível hidrólise de polissacarídeos da hemicelulose e fase amorfa da celulose, facilitando a degradação.

Nos tratamentos alcalinos, até próximo de 300°C, o comportamento térmico da fibra sem pré-tratamento é semelhante ao das fibras pré-tratadas. Acima disso, ao se aumentar a concentração de álcali na solução dos tratamentos, o evento de decomposição com máximo em 300°C é diminuído, mas aumenta-se a intensidade do evento próximo aos 400°C. Dado que a mercerização remove grande parte da lignina, uma hipótese é que houve separação parcial entre os eventos de decomposição dos polissacarídeos (primeiro pico de DTG), e da decomposição da lignina e dos eventuais produtos de degradação dos carboidratos (segundo pico) residuais do primeiro evento.

A tabela 5.2 resume os principais parâmetros extraídos das curvas de termogravimetria das fibras sem pré-tratamento e das fibras pré-tratadas. Não se observa tendência de alteração na  $T_{\text{onset}}$  com os tratamentos. Já os tratamentos alcalinos, de forma geral, melhoraram a resistência à oxidação das fibras. Os valores de  $T_{\text{onset}}$  ficaram próximos aos 265°C para todos os pré-tratamentos, acima daqueles para as fibras fibra sem pré-tratamento e desejáveis para o processamento posterior.

**Tabela 5.2:** Propriedades térmicas das fibras de bagaço de cana pré-tratadas.

Pré-tratamento	Voláteis a 120°C (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	Cinzas (%)
NT	2,31	256	2,04
H1	2,50	240	0,63
H3	2,77	228	0,67
H5	1,48	261	0,63
H11	1,92	245	0,85
Na1	3,62	260	1,80
Na2	3,63	266	1,69
Na4	2,77	268	1,50
Na8	2,56	264	1,54

Do ponto de vista da estabilidade térmica das fibras, o pré-tratamento ácido que promoveu maior T<sub>onset</sub> foi o H5, enquanto as fibras pré-tratadas com álcali ficaram na mesma faixa.

A partir das caracterizações morfológicas, estruturais e térmicas, a escolha dos pré-tratamentos a serem realizados em escala piloto se baseou no melhor balanço de propriedades em todos estes parâmetros. Considerando que os tratamentos mais brandos propiciaram boa rugosidade superficial sem gerar desfibrilação excessiva nas fibras, aumentaram o índice de cristalinidade e ainda geraram melhoria na estabilidade térmica satisfatória (T<sub>onset</sub> acima de 240°C), os tratamentos escolhidos foram H1 e Na1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 mol.L<sup>-1</sup> e NaOH 0,25 mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente). Além da facilidade e melhor risco-benefício de se trabalhar com soluções menos concentradas, buscou-se um equilíbrio na estequiometria para facilitar o processo de neutralização das fibras no processo escalonado, haja vista a quantidade substancial de resíduo gerado na próxima etapa.

## 5.2 Caracterização das fibras pré-tratadas em escala piloto

### 5.2.1 Rendimento dos processos

O processo de pré-tratamento das fibras do bagaço de cana-de-açúcar para incorporação nos compósitos foi realizado em escala cem vezes maior do que os pré-testes para determinação dos parâmetros. Trabalhou-se com uma massa inicial de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* próxima a 10 kg. O rendimento de todas as etapas do processo está detalhado na tabela 5.3, tanto para as fibras pré-tratadas (FT) quanto para as não pré-tratadas quimicamente (FNT). Dado que as formulações intermediárias (60 e 70% de fibra, em massa) utilizaram apenas fibras sem pré-tratamento, estas foram obtidas em maior quantidade. De modo geral, o processo foi bem-sucedido, conseguindo tratar quantidades acima do padrão de laboratório com rendimento satisfatório sem a necessidade de uso de reatores ou equipamentos industriais e com pouca geração de resíduos, neutralizados durante o próprio processo.

**Tabela 5.3:** Rendimento dos processos de pré-tratamento das fibras.

Etapa	Massa total (kg)	R <sub>total</sub> (%)	R <sub>fibras</sub> (%)
In natura (antes do peneiramento)	10,18	100,00	–
Fração fibra (após peneiramento)	6,12	60,12	100,00
Fibras após lavagem e secagem	5,84	57,53	95,42
Fibras totais após pré-tratamentos	5,54	54,42	90,52
<i>Fibras sem pré-tratamento (FNT)</i>	3,58	35,17	58,49
<i>Fibras pré-tratadas (FT)</i>	1,96	19,29	32,03

A fig. 5.8 mostra o aspecto visual das fibras após todo o processo de triagem, antes (FNT) e após os pré-tratamentos (FT), anterior ao processamento.



**Figura 5.8:** Amostras das fibras sem pré-tratamento (FNT) e das fibras pré-tratadas (FT)

### 5.2.2 Caracterização químico-composicional

A tabela 5.4 mostra os resultados da caracterização dos macroconstituintes das fibras do bagaço de cana-de-açúcar após os pré-tratamentos consecutivos em escala piloto. Inicialmente é perceptível que o balanço de massas para as fibras sem pré-tratamento não está equilibrado, enquanto o das fibras pré-tratadas está coerente. Os teores de cinzas são semelhantes para ambos.

**Tabela 5.4:** Caracterização química das fibras antes e após os pré-tratamentos.

Componente (%)	Fibras sem pré-tratamento	Fibras pré-tratadas (FT)
	(FNT) (%)	(%)
Celulose	42,1 ± 0,5	54,0 ± 0,1
Hemicelulose	39,4 ± 0,6	31,3 ± 0,1
<i>Holocelulose</i>	81,6 ± 0,3	85,2 ± 0,1
Lignina insolúvel	21,6 ± 0,1	7,1 ± 0,4
Lignina solúvel	2,2 ± 0,1	2,1 ± 0,4
<i>Lignina total</i>	23,8 ± 0,2	9,2 ± 0,5
Cinzas	2,4 ± 0,1	2,4 ± 0,5
TOTAL	107,8 ± 0,7	96,8 ± 0,4

As fibras sem pré-tratamento apresentam valores semelhantes aos reportados na literatura [8; 47], com exceção ao teor de hemicelulose, que está acima da média. Não foram encontrados razões aparentes para este fenômeno, podendo ser algum fator da fisiologia da planta específica utilizada no trabalho ou algum viés na metodologia. Este aumento na hemicelulose gera um aumento no teor de holocelulose, que por sua vez, pode distorcer os valores totais e comprometer o balanço de massas.

Já as fibras pré-tratadas apresentam um balanço de massas próximo a 100%, em que se destaca o baixo teor de lignina, removida em grande parte pelo processo de mercerização. O teor de hemicelulose está dentro do esperado, enquanto o teor de celulose aumenta em relação ao total. De modo geral, a maior quantidade de celulose gera mais grupos hidroxilas livres, o que aumenta a reatividade das fibras, mas também sua hidrofiliabilidade. Pode-se avaliar que o

teor de extrativos das fibras é elevado, porém tal fato pode ser devido a absorção de moléculas durante os tratamentos químicos que não foram removidos durante a lavagem, neutralização e secagem das fibras.

### 5.2.3 Características físicas e mecânicas das fibras

A tabela 5.5 mostra um resumo das principais propriedades físicas e mecânicas das fibras pré-tratadas e sem pré-tratamentos. As dimensões das fibras não variaram consideravelmente após o tratamento, o que é positivo. As curvas de distribuição de comprimentos das fibras está no apêndice A.

O grau de agregação das fibras devido ao caráter mais hidrofílico, que poderia aumentar o diâmetro médio, não ocorreu. Da mesma forma, a razão de aspecto (L/D) das fibras manteve-se, na média, muito próxima a 100, que é um valor de referência para que fibras tenham potencial de reforço em compósitos [16].

**Tabela 5.5:** Propriedades físicas e mecânicas medidas das fibras a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5\%$ .

Propriedade	Fibras sem pré-tratamento (FNT)	Fibras pré-tratadas (FT)
Comprimento médio (mm)	$23 \pm 10^a$	$21 \pm 10^a$
Diâmetro médio (mm)	$0,24 \pm 0,06^a$	$0,22 \pm 0,09^a$
Razão de aspecto	96	95
Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$0,44 \pm 0,02^a$	$1,1 \pm 0,7^b$
pH	$5,43 \pm 0,07^a$	$5,40 \pm 0,01^a$
Módulo elástico (GPa)	$10,0 \pm 5,8^a$	$7,9 \pm 5,4^a$
Resistência à tração (MPa)	$209,6 \pm 134,5^a$	$179,7 \pm 100,6^a$
Alongamento na ruptura (%)	$2,5 \pm 1,6^a$	$2,8 \pm 1,3^a$

Valores médios após teste de diferenças significativas com ANOVA. Médias que não compartilham uma mesma letra diferem significativamente pelo teste de Tukey com  $\alpha = 0,05$ .

A densidade aparente das fibras fornece valores para comparação e estimativa da fração volumétrica nos compósitos posteriormente. Porém, é importante ressaltar que, devido ao lúmen volumoso característico das células

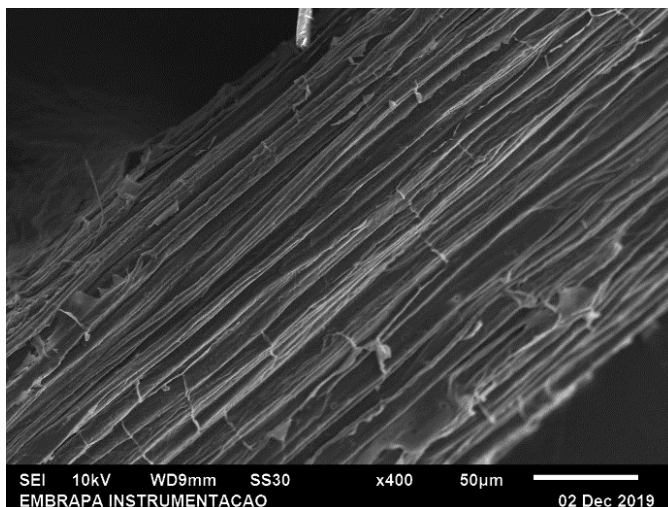
de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, a densidade real das fibras é muito maior do que a aparente. Como conclusão geral, nota-se uma densificação significativa das fibras após o tratamento, que pode ser devido ao colapso do lúmen, reduzindo o volume total de cada fibrila.

O pH das fibras em suspensão em água destilada foi medido, de modo a garantir que estas estivessem condições apropriadas para o processamento, bem como garantir que as fibras pré-tratadas foram neutralizadas. As fibras têm um pH levemente ácido em relação à água ( $\text{pH} = 6,20 \pm 0,08$ ).

Quanto às propriedades mecânicas em tração das fibras, os valores estão inferiores aos da literatura, que obtiveram resistência à tração de 222 MPa, módulo elástico de 27,1 GPa e alongamento na ruptura de 1,1% [102]. As fibras foram ensaiadas conforme normas de condicionamento em umidade constante, e não necessariamente secas, o que pode ter diminuído a rigidez destas.

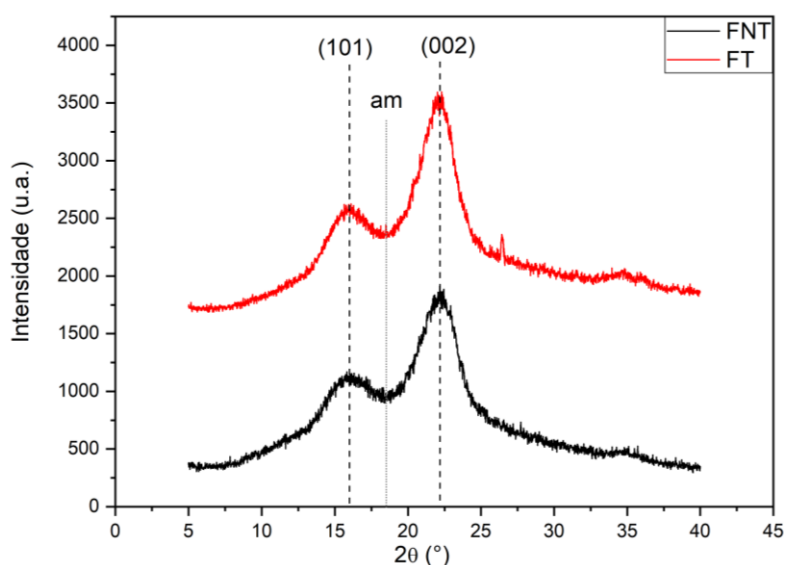
#### 5.2.4 Características morfológicas e estruturais

Uma fibra após os pré-tratamentos químicos sucessivos (FT) em escala piloto, de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , pode ser visualizada na fig. 5.9. Nota-se que a superfície tem aspecto mais livre de impurezas, mesmo tendo sua rugosidade mais evidente, expondo as fibrilas e aumentando a área superficial.



**Figura 5.9:** Micrografia de fibra de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratada com  $0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$  em escala piloto.

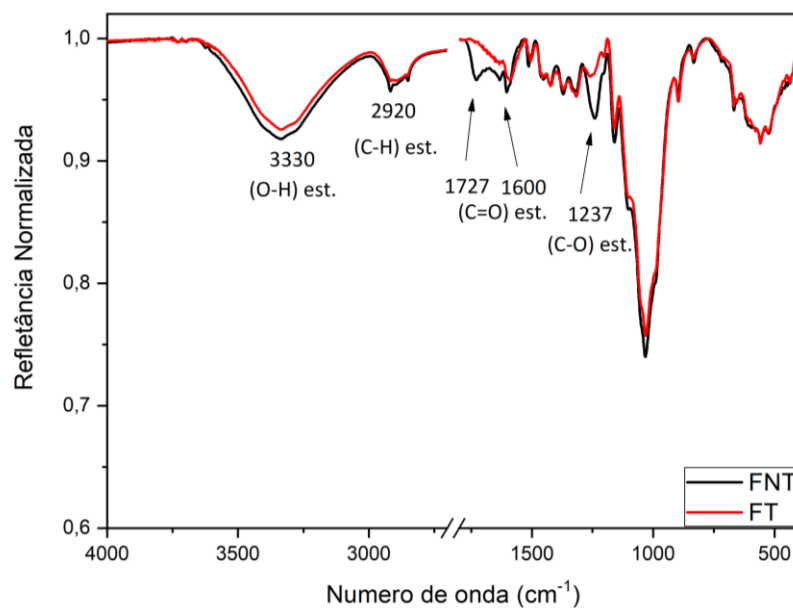
Os difratogramas para as fibras pré-tratadas (FT) e sem pré-tratamento (FNT) estão apresentados na fig. 5.10. Não há mudanças estruturais evidentes, sendo perceptíveis apenas os planos (101) e (002) e o halo amorfo da celulose tipo I conforme mencionado anteriormente. O índice de cristalinidade calculado para as fibras sem pré-tratamento foi de 52,6%, enquanto para as fibras pré-tratadas aumentou para 60,6%.



**Figura 5.10:** Difratogramas de raios X das fibras antes e após pré-tratamento com 0,25 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 mol.L<sup>-1</sup> NaOH em escala piloto.

Já a fig. 5.11 mostra os espectros de infravermelho para as fibras pré e pós tratamentos. A refletância foi normalizada entre as amostras (com base na banda de referência a 1120 cm<sup>-1</sup>), permitindo visualizar um leve aumento na banda em 3330 cm<sup>-1</sup>, referente a grupos -OH, devido ao aumento relativo da celulose em relação ao total da biomassa, bem como reduções significativas nas bandas de 1727 e 1237 cm<sup>-1</sup>, referentes a grupos C=O e C-O, respectivamente, relativos à redução da lignina durante o processo de mercerização [40].

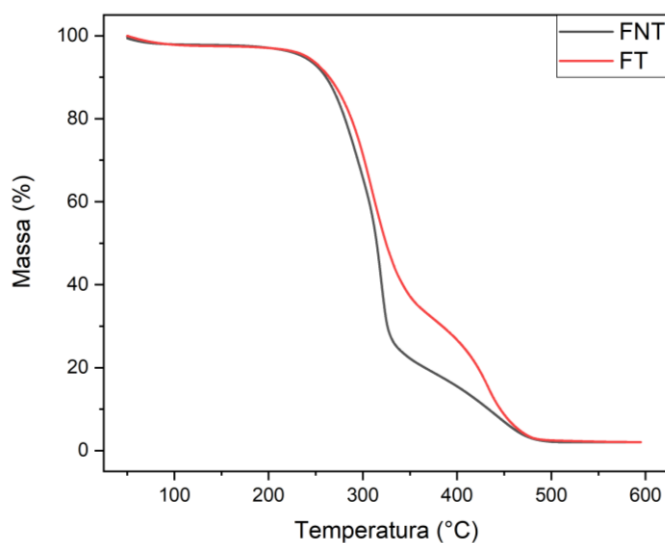




**Figura 5.11:** Espectro de FTIR para as fibras antes e após pré-tratamento com  $0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  +  $0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$  em escala piloto.

### 5.2.5 Comportamento térmico (TG)

A fig. 5.12 mostra uma comparação das curvas de termogravimetria das fibras pré-tratadas e sem pré-tratamento.



**Figura 5.12:** Curvas TG em ar sintético para as fibras antes e após tratamento com  $0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  +  $0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$  em escala piloto.

.Nota-se uma boa interação entre os tratamentos, de forma que foram obtidas as vantagens de cada pré-tratamento evidenciadas na seção 5.1.4. Em comparação com as fibras sem pré-tratamento, aquelas que passaram por pré-tratamentos tiveram uma cinética de decomposição relativamente mais lenta, mas também provavelmente devido à diferença composicional entre ambas.

A tabela 5.6 resume os principais dados extraídos das curvas TG das fibras. A temperatura de início e onset de degradação aumentaram significativamente para as fibras pré-tratadas, o que garante a estabilidade térmica destas durante o processamento dos compósitos. O teor de voláteis e cinzas estão consistentes com a análise composicional citada na seção 5.2.2.

**Tabela 5.6:** Principais parâmetros de estabilidade térmica das fibras.

Propriedade	Fibras sem pré-tratamento (FNT)	Fibras pré-tratadas (FT)
Voláteis (%)	2,31	3,07
$T_{onset}$ (°C)	256	272
Cinzas (%)	2,31	2,29

### 5.3 Estudos prévios de degradação do PP e seleção do tipo

#### 5.3.1 Índice de fluidez (MFI)

A tabela 5.7 mostra os valores de índice de fluidez (MFI) para os três tipos de PP pré e pós-mistura. Inicialmente, verifica-se que as medidas de MFI do material virgem são consistentes com o valor nominal fornecido pela fabricante.

**Tabela 5.7:** Variação do índice de fluidez (MFI) dos tipos de PP com o processamento.

Tipo de PP	MFI nominal (g/10 min)	MFI virgem (g/10 min)	MFI processado (g/10 min)	Aumento no MFI (%)
H107	80,0	76,2 ± 6,0	369,4 ± 14,0	384%
H201	20,0	20,9 ± 0,6	290,1 ± 7,1	1288%
H503	3,5	3,2 ± 0,3	40,3 ± 5,6	1159%

De modo geral, o que se observa é um expressivo aumento no MFI de todas as amostras após o processamento, indicando uma forte redução da viscosidade dos polímeros, que, por sua vez, é diretamente proporcional à massa molar. Logo, apenas pelo MFI é possível inferir uma brusca redução de massa molar atrelada à cisão de cadeia do PP. Ainda nota-se que, proporcionalmente, o tipo de PP de maior fluidez sofreu menor efeito do processamento do que os demais, cujos MFI foram aumentados em dez vezes.

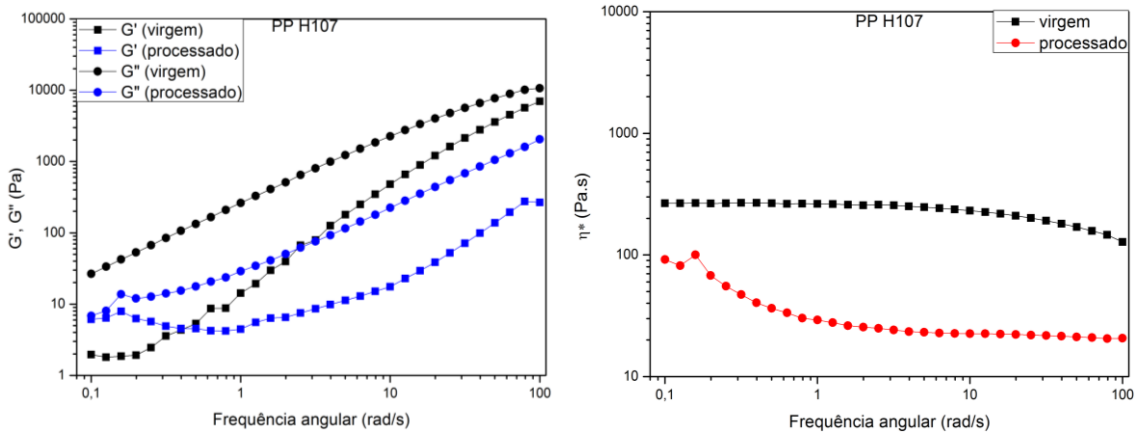
### 5.3.2 Reometria rotacional

As figs. 5.13 a 5.15 mostram os gráficos de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ), bem como a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência obtidos na reometria de placas paralelas em regime oscilatório.

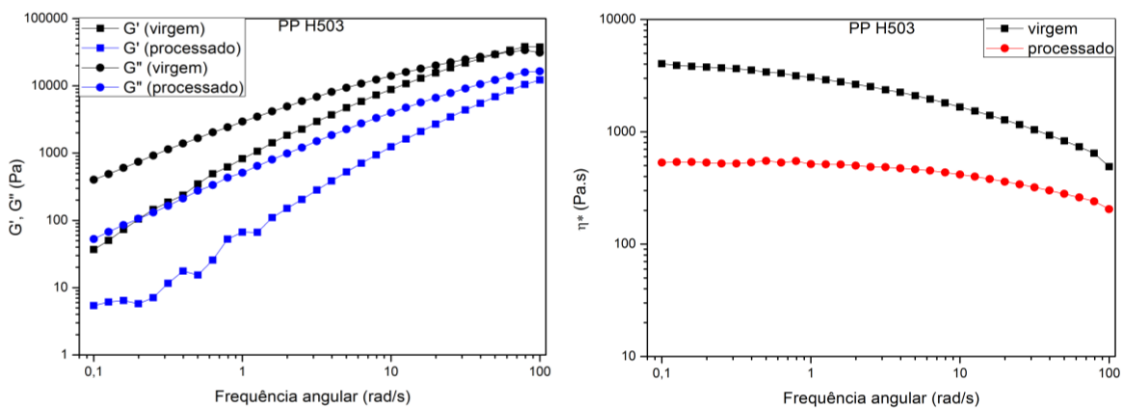
Algumas relações conhecidas permitem inferir quanto à massa molar média e à distribuição de massa molar dos polímeros em questão. A primeira relação diz respeito ao ponto de cruzamento entre  $G'$  e  $G''$ : se este se desloca para maiores frequências (move-se para a direita), indica-se uma redução da massa molar, e se o valor absoluto em que esses módulos se cruzam é reduzido (move-se para baixo), indica-se uma distribuição de massa molar (DMM) mais larga. A segunda associação é dada entre a viscosidade a zero cisalhamento ( $\eta_0$ ) e a massa molar ponderal média ( $\overline{M_w}$ ), segundo a relação dada pela eq. 5.1:

$$\eta_0 = K \cdot \overline{M_w}^a \quad (5.1)$$

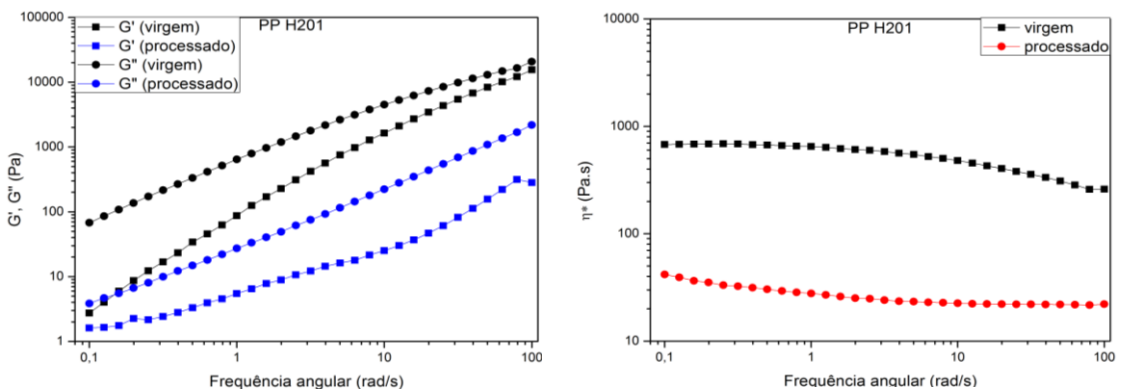
Onde  $K$  e  $a$  são constantes para determinado polímero, sendo que  $a$  varia entre 3,4 e 3,6 para massas molares acima da crítica para emaranhamentos [103]. Além disso, observa-se claramente um platô newtoniano para todos os polímeros virgens, porém o tipos de PP com maior índice de fluidez, após processados, não apresentam o platô bem definido.



**Figura 5.13:** Variação de  $G'$  e  $G''$  (esq.) e viscosidade complexa (dir.) com a frequência para o PP H107.



**Figura 5.14:** Variação de  $G'$  e  $G''$  (esq.) e viscosidade complexa (dir.) com a frequência para o PP H201.



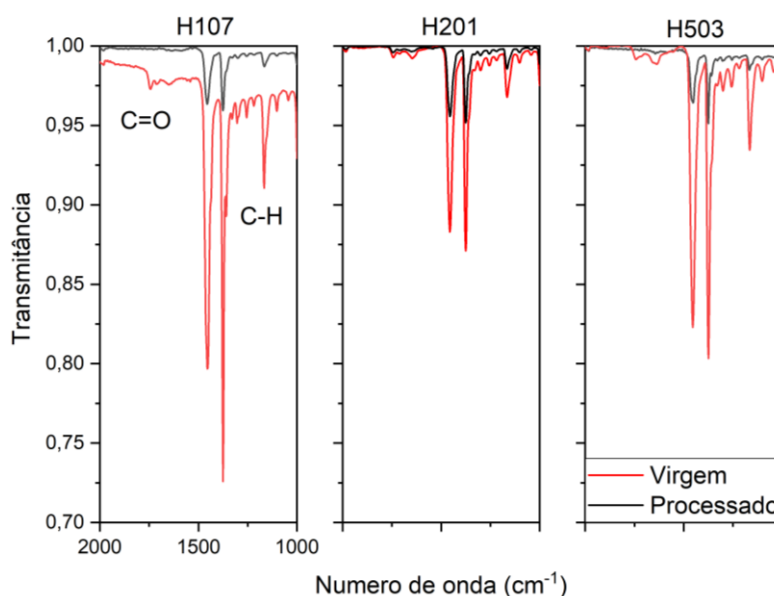
**Figura 5.15:** Variação de  $G'$  e  $G''$  (esq.) e viscosidade complexa (dir.) com a frequência para o PP H503.

Inicialmente, se vê que os pontos de cruzamento de  $G'$  e  $G''$  dos materiais estão em frequências próximas ou acima do limite do ensaio, mesmo para materiais virgens, porém uma extrapolação mostra que esse cruzamento se desloca para a direita em todos os casos após o processamento, indicando uma redução na massa molar. Além disso, para todos os tipos de PP, os valores de  $G'$  e  $G''$  reduziram, como era esperado, logo os pontos de cruzamento se deslocam para baixo, indicando alargamento na DMM, o que é consistente com degradação do PP por cisão de cadeia. Ademais, ao se utilizar a relação da eq. 5.1, admitindo  $K$  constante, sabemos que uma redução pequena de massa molar promove uma forte redução de viscosidade em termos relativos. Com isso, comparando inicialmente os três materiais virgens, infere-se que o tipo de menor fluidez, H503, tem massa molar média maior que o dobro do PP de menor fluidez, H107. Porém, a análise do PP antes e após o processamento é qualitativa devido à já citada dificuldade de identificação de um platô newtoniano, e, portanto, de  $\eta_0$ . Logo, verifica-se que apenas a massa molar do tipo H503 é reduzida em cerca de metade, enquanto que para os outros tipos pode-se estimar reduções de ordens similares.

Por fim, pode ser feita uma melhor estimativa da taxa de cisalhamento próxima à parede da câmara de mistura a partir da eq. 2.12 utilizando os dados obtidos nos ensaios reométricos. Considerando as dimensões medidas do equipamento  $R_w = 69$  mm e  $R_b = 66$  mm, um índice de pseudoplasticidade ( $n$ ) igual a 0,6, e a rotação utilizada  $\Omega_b = 100\pi$  rad/s (3000 rpm), chega-se ao valor de  $7604$  s<sup>-1</sup> na ponta das pás e de  $6556$  s<sup>-1</sup> na parede da câmara, sendo a média de aproximadamente  $7000$  s<sup>-1</sup>, um valor muito elevado para um polímero ser submetido por tempos superiores a um minuto e em altas temperaturas. Assim, era esperada uma degradação termo-oxidativa intensa.

### 5.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A fig. 5.16 mostra o espectro de FTIR para os três tipos de PP analisados: H107, H201 e H503.



**Figura 5.16:** Espectros de FTIR para os três tipos de PP pré e pós processamento.

A partir da figura, é nítido o aumento na intensidade das bandas referentes aos grupos carbonila nos três tipos de PP após o processamento. Dentre os três tipos, o H107 aparenta ser o mais suscetível à degradação termo-oxidativa durante o processo de mistura termocinética.

Analisando os resultados, buscou-se um balanço entre viscosidade adequada ao processamento sem haver degradação estrutural comprometedoras às propriedades na seleção do tipo de PP a ser utilizado. Assim, considerando que seu MFI foi o que mais aumentou durante o processamento, mas tendo pouco aumento visível nos grupos carbonila e ainda mantendo sua viscosidade em um intervalo apropriado para incorporação nas fibras de bagaço de cana, o tipo H201 foi o escolhido para a formulação e preparação dos compósitos.

## 5.4 Caracterização dos compósitos

### 5.4.1 Análise morfológica

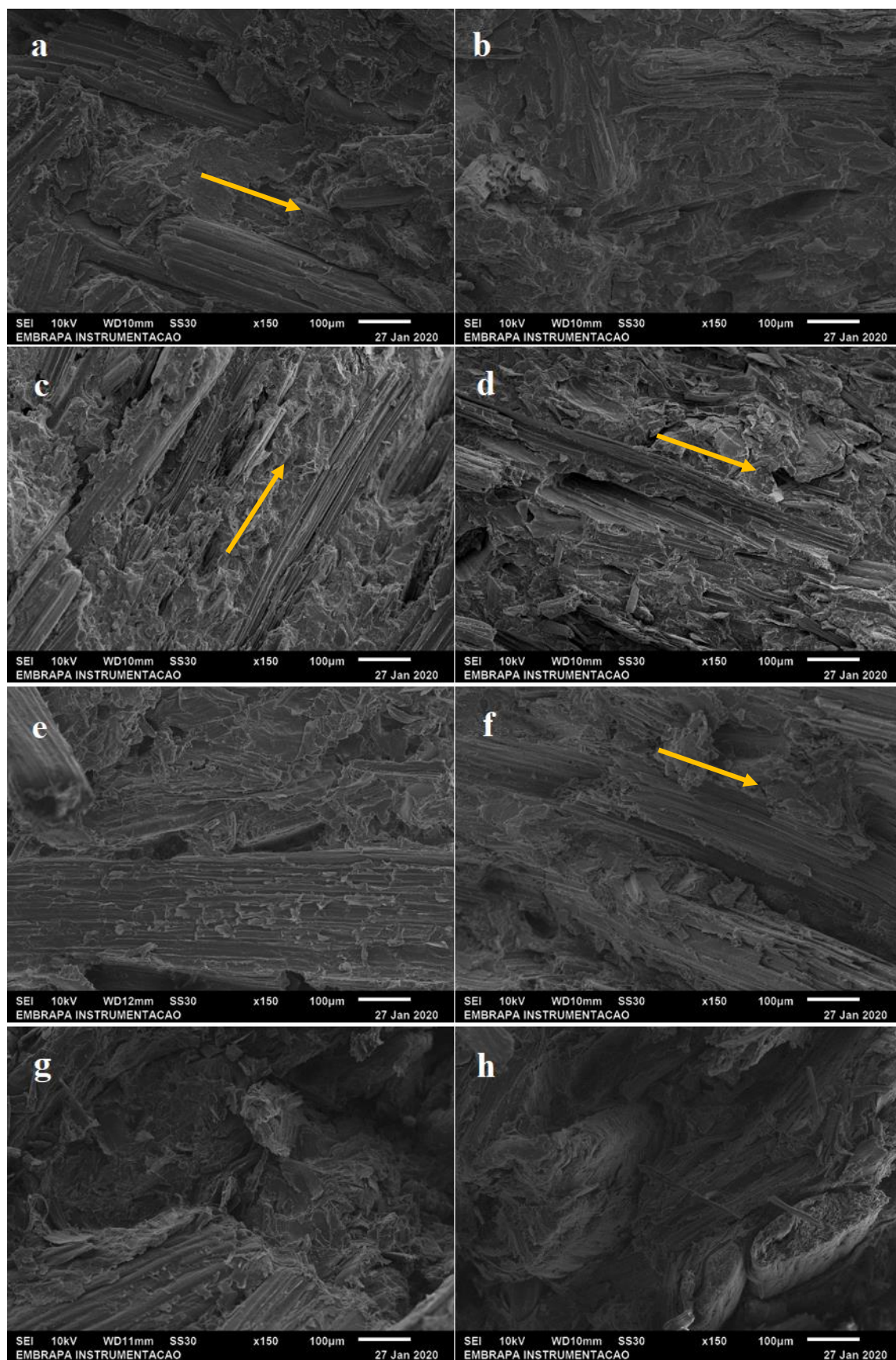
A partir de imagens de MEV, foram observadas amostras de cada uma das formulações fraturadas criogenicamente em relação à morfologia, interface e

arranjo estrutural dos materiais. A fig. 5.17 mostra micrografias em baixa magnificação de modo a mostrar a estrutura de fases de cada amostra.

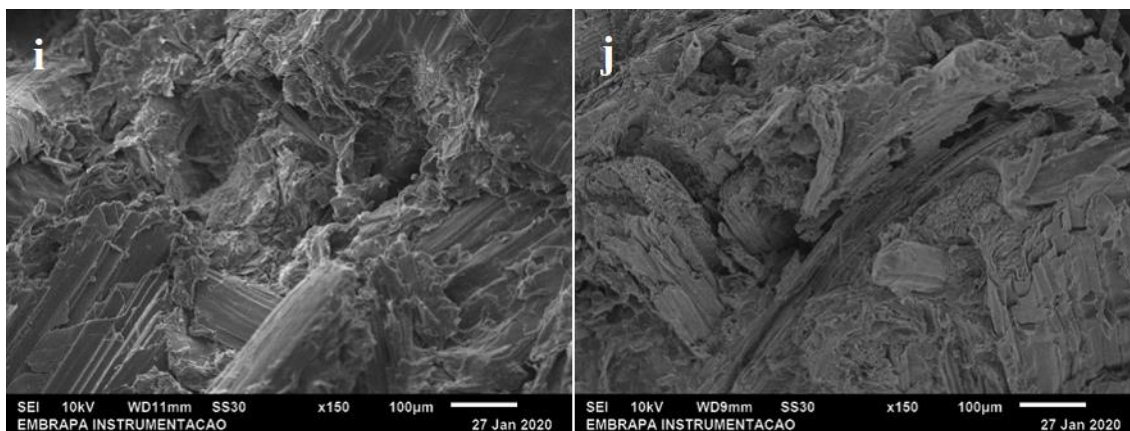
É perceptível nas amostras com 50% de fibra que existe uma estrutura típica de compósito, isto é, contendo uma matriz de PP e as fibras de bagaço de cana atuando como reforço. A interface, que será analisada melhor a seguir, é bem definida, e podem ser vistos defeitos como arrancamento de fibras. É suposto então que o SEBS-g-MA age de fato como um compatibilizante pelo fato de a proporção PP/SEBS-g-MA ser 9:1 nestas composições.

Além disso, em algumas imagens, é visível um certo alinhamento das fibras em certas direções indicado pelas setas, em especial nas figuras (a), (c), (d) e (f), o que pode ter ocorrido devido à moldagem por compressão do material ocorrer acima da temperatura de fusão cristalina do polipropileno.

Já para os compósitos contendo 60 e 70% de fibra, nota-se uma estrutura intermediária, em que ainda são distinguíveis os domínios poliméricos e fibrosos, porém as interfaces não são imediatamente perceptíveis. Na concentração de 70% de fibras, já não é evidente uma fase polimérica contínua. Ademais, há maior incidência de defeitos estruturais e sinais de má adesão entre fibra e matriz, indicando que o fator limitante pode ser a resistência da interface no desempenho mecânico.







**Figura 5.17:** Micrografias representativas em magnificação de 150x da superfície de fratura dos compósitos – (a) 50/0/50NT; (b) 50/0/50T; (c) 45/5/50NT; (d) 45/5/50T; (e) 40/0/60NT; (f) 30/0/70NT; (g) 20/0/80NT; (h) 20/0/80T; (i) 15/5/80NT e (j) 15/5/80T.

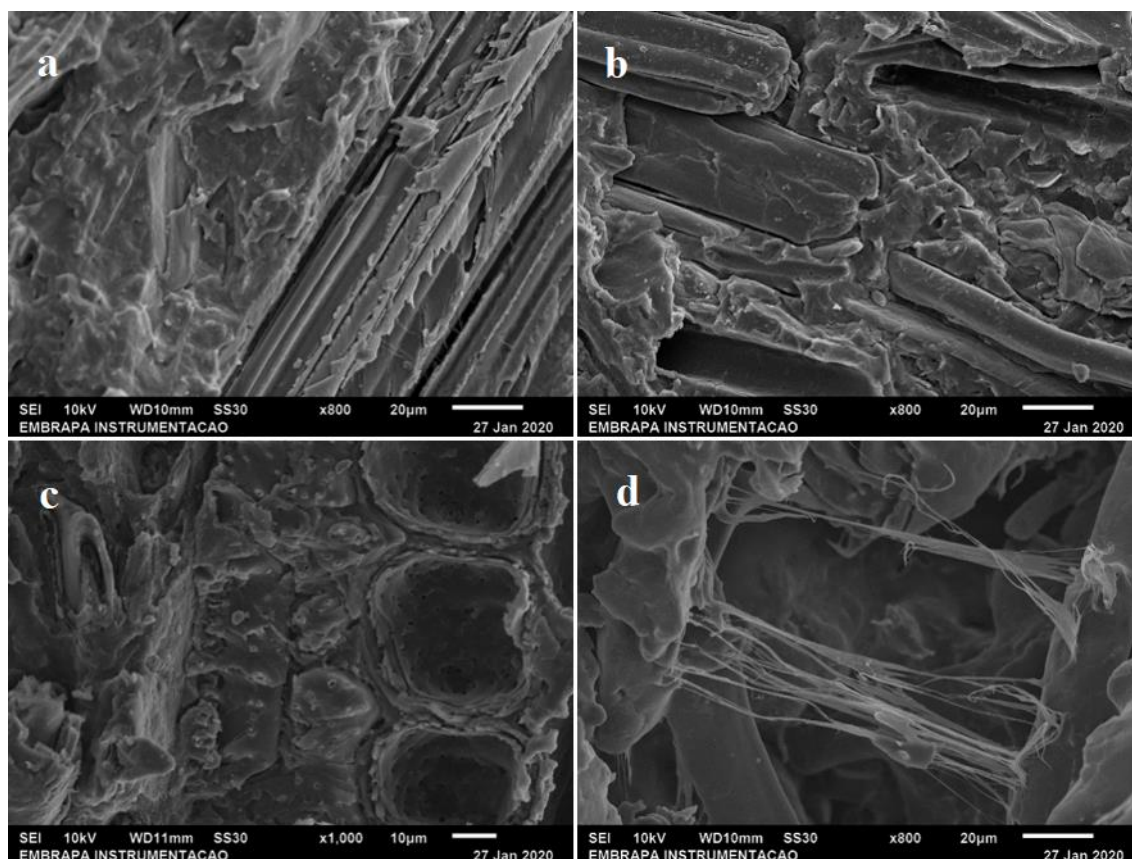
Nos compósitos contendo 80% de fibra, não existe uma morfologia tradicional de compósito, e sim um agregado de feixes fibrosos com o polipropileno agindo como adesivo. Dessa forma, tais materiais apresentam estruturas similares às de painéis compósitos de madeira, como MDF e MDP, porém utilizando um termoplástico ao invés de termofixo como aglutinante. Não há evidências de orientação preferencial das fibras nestes casos, que se distribuem tridimensionalmente.

A princípio, o pré-tratamento da fibra e a presença de compatibilizante parecem melhorar a interface nos compósitos com 50% de fibra, enquanto para aqueles com 80% essa diferença não é tão visível. Uma análise da interface de alguns compósitos é feita na fig. 5.18.

Nas figuras (a) e (b), é possível analisar o efeito do pré-tratamento da fibra em uma formulação sem compatibilizante contendo 50% de fibras. A interface em ambas é ruim, em que não há boa adesão entre matriz e fibra. A presença do pré-tratamento nas fibras aparenta apenas afetar o diâmetro médio destas, uma vez que os defeitos de arrancamento são nítidos.

Nas micrografias (c) e (d), compara-se, em uma formulação com 80% de fibra contendo compatibilizante, como há uma diferença significativa na morfologia e na adesão interfacial quando há o pré-tratamento das fibras. Sem

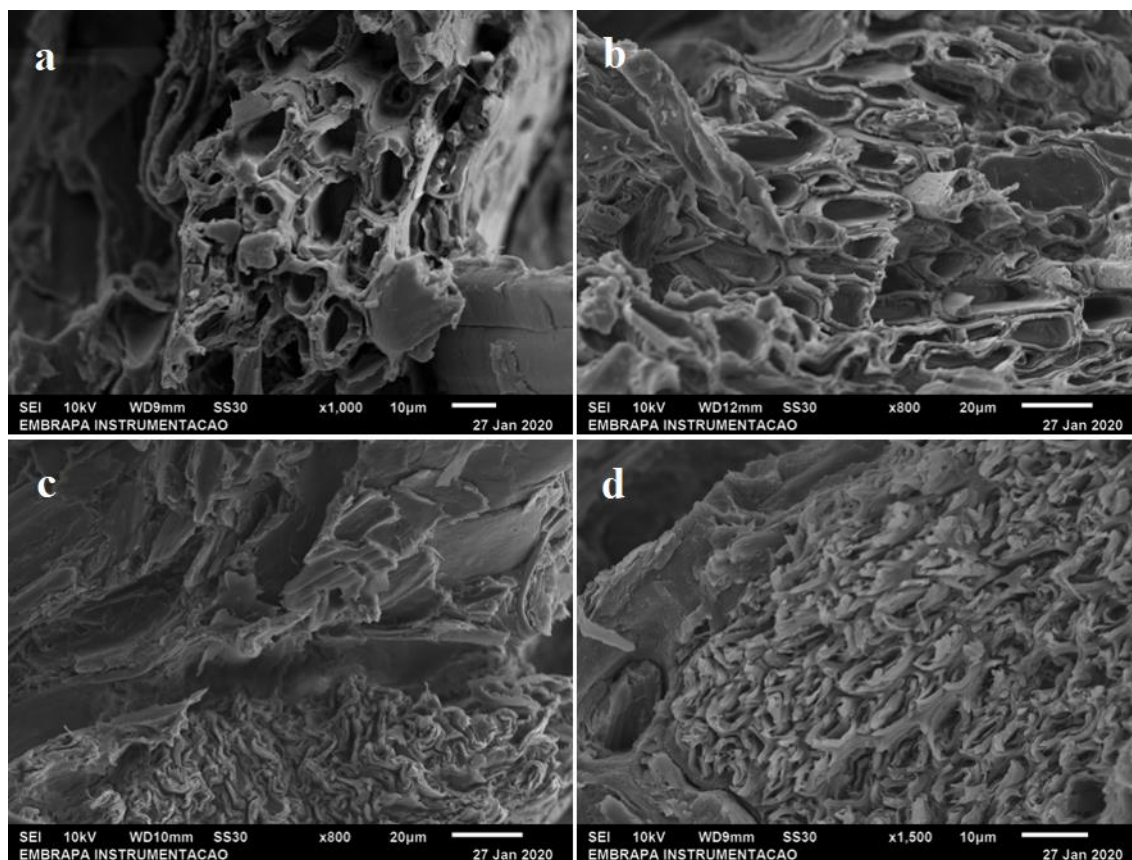
o pré-tratamento, os feixes de fibras permanecem agregados, com pouca difusão do polímero entre eles (mas aderindo ao redor), enquanto as fibras pré-tratadas, de menor tamanho, aparentam maior recobrimento do polímero em sua superfície e união de fibra a fibra proporcionado pelo compatibilizante.



**Figura 5.18:** Micrografias destacando as diferenças na adesão interfacial em (a) 50/0/50NT; (b) 50/0/50T; (c) 15/5/80NT e (d) 15/5/80T.

Parece haver uma interfase contendo o SEBS-g-MA mais bem definida nos compósitos contendo 80% de fibra com compatibilizante. Como nestas composições a proporção PP/SEBS-g-MA é 3:1, é esperado que o PP e o SEBS-g-MA formem uma blenda imiscível, gerando assim tal interfase. Desta forma, parece haver compatibilizante em excesso para a quantidade de fibras, de modo que o SEBS-g-MA possa exercer de fato a função de modificador de impacto.

Por fim, a fig. 5.19 mostra uma série de micrografias que mostram a estrutura interna das fibras de bagaço de cana em seção transversal.



**Figura 5.19:** Micrografias destacando o colapso do lúmen em (a) 50/0/50NT; (b) 40/0/60NT; (c) 20/0/80T e (d) 15/5/80T.

De imediato, nota-se que na formulação contendo 50% de fibras, a estrutura das fibrilas parece intacta, com um lúmen bastante visível com diâmetro entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ . Para as composições contendo maiores teores de fibras, observa-se um gradual colapso do lúmen. Em especial, as fibras pré-tratadas nos materiais com 80% de fibra têm uma redução considerável nas dimensões e um achatamento nítido, o que gera uma densificação na fase fibrosa, porém com a geração de defeitos simultaneamente. De fato, como apresentado anteriormente, a densidade das fibras pré-tratadas é maior do que as fibras sem pré-tratamento, o que é refletido naturalmente quando estas foram incorporadas aos compósitos.

#### 5.4.2 Densidade e absorção de água

A tabela 5.8 mostra uma série de propriedades físicas dos compósitos. É possível notar que os valores de densidade teórica e os de densidade medida dos compósitos são muito semelhantes nas formulações com fibras pré-tratadas e muito diferentes naquelas com fibras sem pré-tratamento. Isso pode ser devido a uma mudança de morfologia e compactação das fibras sem pré-tratamento durante o processamento, enquanto as fibras pré-tratadas provavelmente já haviam sofrido tal redução de tamanho e colapso do lúmen durante a etapa de pré-tratamento alcalino (NaOH 0,25 mol.L<sup>-1</sup>). De modo geral, todas as composições têm densidade muito semelhante, à exceção daquela com 70%, cujas propriedades peculiares serão abordadas ao longo da discussão.

**Tabela 5.8:** Densidade e absorção de água dos compósitos.

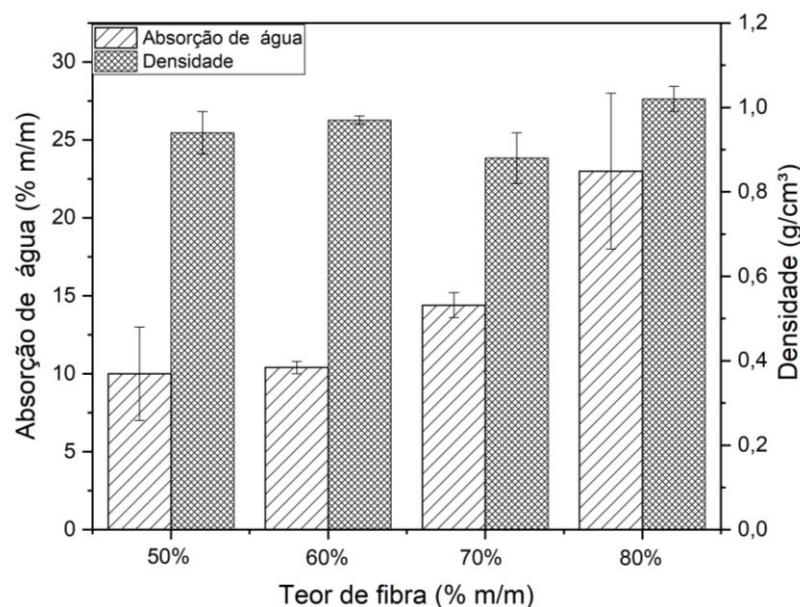
Amostra	V <sub>m</sub> teórica (%)	V <sub>f</sub> teórica (%)	ρ <sub>c</sub> teórica (g.cm <sup>-3</sup> )	ρ <sub>c</sub> medida (g.cm <sup>-3</sup> )	Absorção de água em 24h (%)	Inchamento em 24h (%)
50/0/50NT	32,9	67,1	0,59	0,94 ± 0,05 <sup>a,b</sup>	10,0 ± 3,0 <sup>b,c</sup>	5 ± 4 <sup>a,b</sup>
50/0/50T	54,9	45,1	0,99	0,96 ± 0,05 <sup>a,b</sup>	10,0 ± 2,0 <sup>b,c</sup>	9 ± 1 <sup>a,b</sup>
45/5/50NT	32,9	67,1	0,59	0,98 ± 0,01 <sup>a,b</sup>	5,4 ± 0,4 <sup>c</sup>	2 ± 1 <sup>b</sup>
45/5/50T	54,9	45,1	0,99	1,00 ± 0,01 <sup>a,b</sup>	6,5 ± 0,1 <sup>c</sup>	7 ± 4 <sup>a,b</sup>
40/0/60NT	24,6	75,4	0,55	0,97 ± 0,01 <sup>a,b</sup>	10,4 ± 0,4 <sup>b,c</sup>	3 ± 1 <sup>b</sup>
30/0/70NT	17,3	82,7	0,52	0,88 ± 0,06 <sup>b</sup>	14,4 ± 0,8 <sup>b,c</sup>	6 <sup>*</sup>
20/0/80NT	10,9	89,1	0,49	1,02 ± 0,03 <sup>a</sup>	23,0 ± 5,0 <sup>a,b</sup>	7 ± 1 <sup>a,b</sup>
20/0/80T	23,3	76,7	1,05	1,05 ± 0,01 <sup>a</sup>	33,0 ± 2,0 <sup>a</sup>	17 ± 1 <sup>a</sup>
15/5/80NT	10,9	89,1	0,49	0,93 ± 0,02 <sup>a,b</sup>	28,0 ± 1,0 <sup>a</sup>	10 ± 7 <sup>a,b</sup>
15/5/80T	23,3	76,7	1,05	1,02 ± 0,05 <sup>a</sup>	34,0 ± 9,0 <sup>a</sup>	14 ± 4 <sup>a,b</sup>

Valores médios após teste de diferenças significativas com ANOVA. Médias que não compartilham uma mesma letra diferem significativamente pelo teste de Tukey com  $\alpha = 0,05$ .

\*Não foi possível medir em duplicata.

O efeito do teor de fibra na absorção de água e na densidade dos compósitos é evidenciado na fig. 5.20. Nota-se que absorção de água é fortemente dependente da fração de fibra no compósito, enquanto a densidade não varia significativamente. Ainda, os valores de absorção de água são baixos

quando comparados à absorção da fibra proporcionalmente a seu volume, uma vez que esta pode absorver mais de 100% em massa [8].



**Figura 5.20:** Efeito do teor de fibra na densidade e absorção de água dos compósitos.

A partir das medidas de densidade dos compósitos (tabela 5.8), a densidade da fase fibrosa e sua fração volumétrica no compósito foram calculadas e estão dispostas na tabela 5.9 de modo a basear a análise em relação aos modelos mecânicos feita na seção 5.4.4.

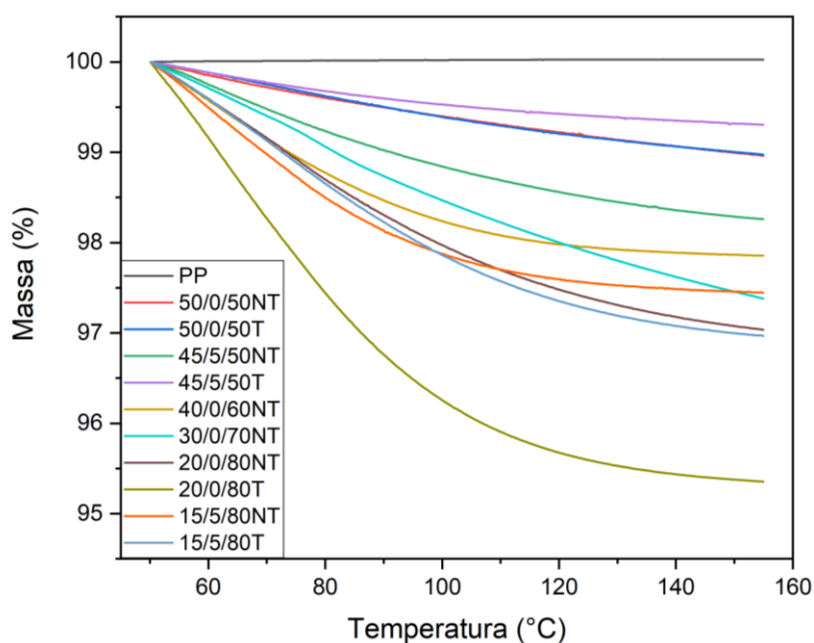
**Tabela 5.9:** Densidade calculada das fibras e frações de fibra nos compósitos.

Amostra	$\rho_f$ calculada (g.cm <sup>-3</sup> )	$V_f$ calculada (%)
50/0/50NT	0,99 ± 0,10	48 ± 2
50/0/50T	1,03 ± 0,10	47 ± 2
45/5/50NT	1,06 ± 0,02	46 ± 1
45/5/50T	1,11 ± 0,01	45 ± 1
40/0/60NT	1,01 ± 0,02	57 ± 1
30/0/70NT	0,87 ± 0,09	71 ± 1
20/0/80NT	1,05 ± 0,05	78 ± 1
20/0/80T	1,10 ± 0,01	77 ± 1
15/5/80NT	0,94 ± 0,02	79 ± 1
15/5/80T	1,06 ± 0,07	77 ± 1



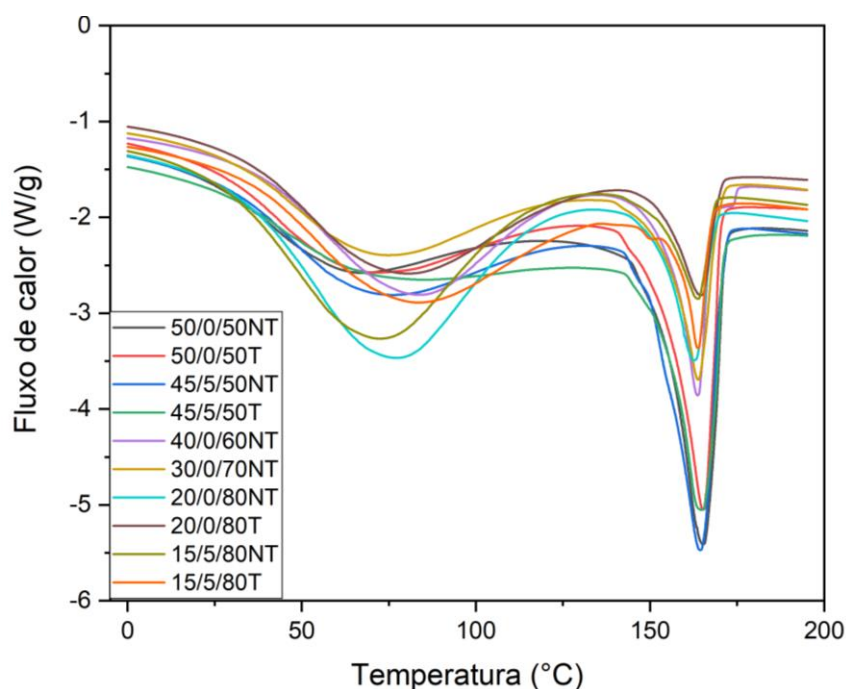
### 5.4.3 Propriedades térmicas

A fig. 5.21 mostra uma parte inicial da curva de termogravimetria do PP puro e dos compósitos, destacando a perda de massa destes até 155°C. Essa massa corresponde principalmente à evaporação de água contida nas fibras de bagaço de cana e outros voláteis. A perda de massa é proporcional à fração de fibras, e é interessante notar que a perda de massa do compósito pode chegar a mais de 4%. Já a fig. 5.22 mostra a curva de DSC no aquecimento para o PP puro e os compósitos, onde é possível notar um grande evento endotérmico entre 50 e 150°C aproximadamente, correspondendo justamente à perda de massa mencionada. As curvas TG completas para todos os materiais, bem como as curvas DSC de aquecimento e resfriamento do PP e as curvas de resfriamento dos compósitos estão no apêndice B.



**Figura 5.21:** Curvas TG dos compósitos até 155°C.

Além da perda de massa, também foi avaliada nas curvas completas de TG a temperatura onset de degradação dos compósitos ( $T_{\text{onset}}$ ) e do PP H201 virgem. Estes dados estão dispostos na tabela 5.10.



**Figura 5.22:** Curvas DSC de aquecimento dos compósitos.

Pelas curvas de DSC, foram analisadas a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão dos compósitos ( $\Delta H_m$ ), e assim calculado os índices de cristalinidade ( $X_c$ ) da fase polimérica nos compósitos, bem como do PP virgem. Todos esses resultados estão dados na tabela 5.10.

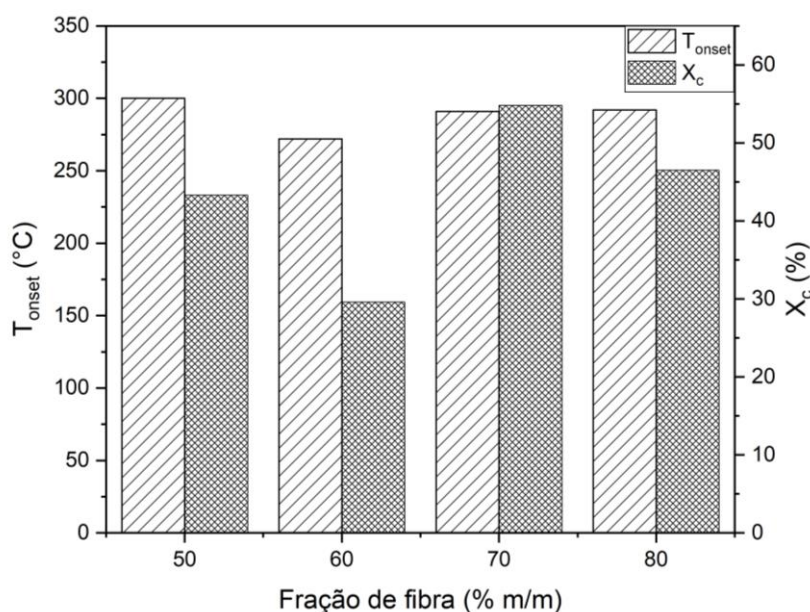
**Tabela 5.10:** Propriedades térmicas selecionadas de TG e DSC dos compósitos.

Amostra	$T_{onset}$ (°C)	Perda de massa		$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
		a 155°C (%)				
PP	313	0,00		164,1	79,7	48,3
50/0/50NT	300	0,94		165,5	35,4	43,3
50/0/50T	282	0,94		165,4	37,2	45,5
45/5/50NT	305	1,64		164,7	37,7	51,6
45/5/50T	283	0,66		165,3	33,1	44,9
40/0/60NT	272	2,11		163,8	19,1	29,6
30/0/70NT	291	2,38		164,0	26,5	54,8
20/0/80NT	292	2,82		163,0	14,9	46,5
20/0/80T	291	4,56		165,1	14,6	46,4
15/5/80NT	279	2,51		164,0	11,0	45,6
15/5/80T	285	2,92		164,2	8,6	35,8

Nota-se que a perda de massa é maior quanto maior o teor de fibra no compósito, dado que as fibras de bagaço de cana têm caráter higroscópico. A temperatura de fusão não apresentou variações consideráveis dentro dos compósitos, tanto em seu início quanto em seu máximo. Não foi possível detectar a temperatura de transição vítrea do PP e do SEBS-g-MA, uma vez que estas podem estar abaixo da temperatura do ensaio. A  $T_{\text{onset}}$ , de modo geral, diminuiu nos compósitos com fibras pré-tratadas em relação àqueles com fibras sem pré-tratamento, com ou sem compatibilizante. Tal fato indica uma aceleração na cinética de degradação da fibra pré-tratada quando inserida nos compósitos, apesar de o pré-tratamento das fibras ter elevado a mesma propriedade em relação às fibras sem pré-tratamento.

A  $T_{\text{onset}}$  e o índice de cristalinidade do PP nos compósitos com fibras sem pré-tratamento e sem compatibilizante são avaliados em relação ao teor de fibra na fig. 5.23. Existe uma tendência de estabilidade na  $T_{\text{onset}}$  (intervalo de 28°C) e na cristalinidade dos compósitos em relação ao teor de fibra, com exceção ao compósito com 60% de fibras, cuja  $T_{\text{onset}}$  e cristalinidade foram as menores (272°C e 29,6%, respectivamente), e ao compósito com 70% de fibras, cuja cristalinidade foi a maior entre todos (54,8%). Uma estrutura com menor cristalinidade da matriz polimérica tende a reduzir as propriedades mecânicas, como será verificado na seção seguinte. A amostra 40/0/60NT teve desempenho abaixo da média dos compósitos entre 50 e 70%, enquanto a amostra 30/0/70NT teve bom desempenho em relação às composições mais semelhantes.





**Figura 5.23:** Efeito do teor de fibras na  $T_{onset}$  e  $X_c$ .

Levanta-se então uma hipótese de mudança de tipo de morfologia entre as composições de 60 e 70% de fibras, em massa, havendo uma divisão entre dois regimes de comportamento mecânico. Como observado nas imagens de MEV, há uma transição de uma estrutura de compósito tradicional para uma estrutura de fibras aglutinadas por uma fase adesiva. A composição com 60% de fibras pode ser a última no regime dos compósitos tradicionais, tendo propriedades inferiores dado que a fase polimérica não é capaz de transferir eficientemente a tensão para as fibras, enquanto a formulação de 70% seria o início do regime das fibras aglutinadas, sendo o valor ótimo até então estudado, onde as fibras estão unidas fortemente pela fase polimérica. Esta age como um adesivo, e não como uma fase transferidora de tensões, mantendo em certo grau a rigidez das fibras, que se sobrepõem espacialmente.

#### 5.4.4 Propriedades mecânicas e termomecânicas

A tabela 5.11 mostra as propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de todas as formulações dos compósitos. Para análise dos efeitos do pré-tratamento e do compatibilizante na resistência à flexão, módulo elástico em

flexão e resistência ao impacto, uma discussão mais detalhada é dada na seção 5.5.

**Tabela 5.11:** Propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos.

Amostra	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon_f$ (%)	$E_f$ (GPa)	RI (J.m <sup>-1</sup> )	HDT (°C)
50/0/50NT	25 ± 3 <sup>a,b,c</sup>	1,4 ± 0,2 <sup>b</sup>	1,9 ± 0,3 <sup>a</sup>	22 ± 5 <sup>b,c</sup>	88 ± 23 <sup>a</sup>
50/0/50T	31 ± 7 <sup>a,b</sup>	1,4 ± 0,3 <sup>b</sup>	2,4 ± 1,1 <sup>a</sup>	18 ± 9 <sup>c</sup>	78 ± 6 <sup>a,b</sup>
45/5/50NT	21 ± 11 <sup>b,c,d</sup>	2,0 ± 0,7 <sup>a</sup>	1,3 ± 1,1 <sup>a,b</sup>	30 ± 2 <sup>a,b</sup>	61 ± 4 <sup>b</sup>
45/5/50T	31 ± 2 <sup>a</sup>	2,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	1,5 ± 0,1 <sup>a,b</sup>	34 ± 5 <sup>a,b</sup>	68 ± 3 <sup>a,b</sup>
40/0/60NT	19 ± 4 <sup>c,d,e</sup>	1,5 ± 0,2 <sup>b</sup>	1,4 ± 0,5 <sup>a,b</sup>	24 ± 6 <sup>b,c</sup>	72 ± 10 <sup>a,b</sup>
30/0/70NT	20 ± 4 <sup>c,d,e</sup>	1,0 ± 0,1 <sup>c</sup>	2,1 ± 0,6 <sup>a</sup>	17 ± 4 <sup>c</sup>	79 ± 9 <sup>a,b</sup>
20/0/80NT	16 ± 4 <sup>c,d,e</sup>	1,0 ± 0,3 <sup>c</sup>	1,7 ± 0,5 <sup>a,b</sup>	18 ± 3 <sup>c</sup>	56 ± 3 <sup>b</sup>
20/0/80T	15 ± 4 <sup>d,e</sup>	1,2 ± 0,2 <sup>b,c</sup>	1,3 ± 0,5 <sup>a,b</sup>	19 ± 14 <sup>c</sup>	67 ± 5 <sup>a,b</sup>
15/5/80NT	10 ± 5 <sup>e</sup>	1,5 ± 0,3 <sup>b</sup>	0,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	34 ± 8 <sup>a,b</sup>	61 ± 4 <sup>b</sup>
15/5/80T	13 ± 6 <sup>d,e</sup>	1,8 ± 0,4 <sup>a,b</sup>	0,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	41 ± 14 <sup>a</sup>	75 ± 9 <sup>a,b</sup>

Valores médios após teste de diferenças significativas com ANOVA. Médias que não compartilham uma mesma letra diferem significativamente pelo teste de Tukey com  $\alpha = 0,05$ .

A princípio, nota-se uma grande variabilidade de resultados obtidos, variando as propriedades em grandes intervalos e algumas obtendo ganhos em detrimento a outras. A resistência à flexão foi mais alta nos compósitos com menor teor de fibra, alcançando até 31 MPa. A deformação na ruptura variou pouco, entre 1,0 e 2,2%, enquanto o módulo elástico variou entre 0,7 e 2,4 GPa. Desta forma, a formulação 50/0/50T teve a maior resistência e rigidez dentre todas. Já a resistência ao impacto teve seu maior valor médio absoluto na formulação 15/5/80T, obtendo 41 J.m<sup>-1</sup>. Esta formulação, por sua vez, teve os menores valores de resistência à flexão e módulo em flexão. A HDT mais alta foi obtida para a formulação 50/0/50NT. Por fim, destaca-se novamente a formulação com 70% de fibras, que obteve um módulo elástico em flexão de 2,1 GPa aliado a uma HDT de 79°C, ao mesmo tempo que teve o menor valor de resistência ao impacto (17 J.m<sup>-1</sup>).

O efeito do grau de cristalinidade do PP da matriz polimérica é bastante perceptível nas formulações com 60 e 70% de fibras. Quando comparados ao

restante dos compósitos, estes materiais têm cristalinidade abaixo e acima da média (28,6 e 54,8%, respectivamente), que estão diretamente correlacionados aos valores de módulo elástico abaixo e acima da média (1,4 e 2,1 GPa).

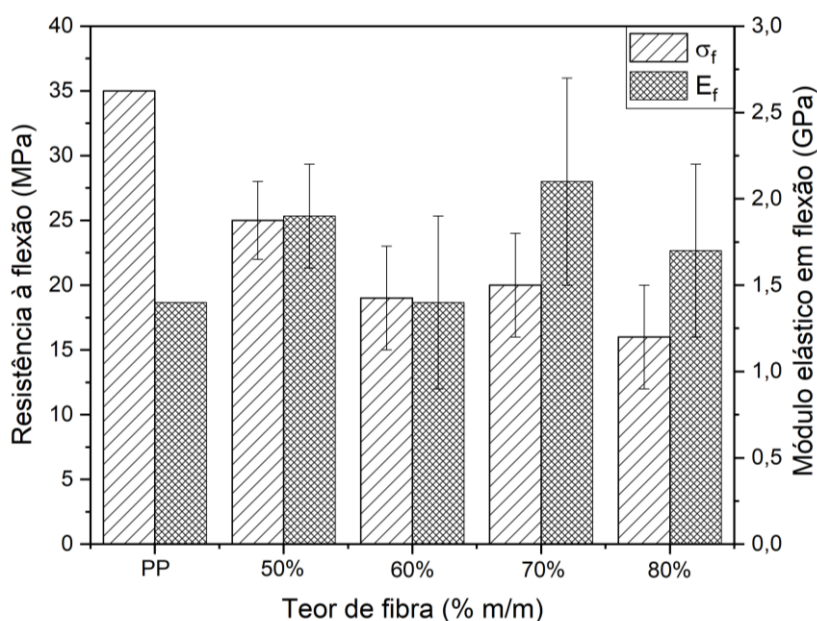
Estes resultados são, de modo geral, todas superiores aos obtidos por Ramaraj e Cerqueira [73; 75] e equiparáveis aos obtidos por Luz, Chaharmahali e Simão [81; 84; 87]. A formulação 45/5/50T, por exemplo, têm resistência à flexão superior e resistência ao impacto a compósitos de PP com fibras de bagaço de cana processadas por extrusão e moldadas por injeção (31 MPa contra 27 MPa e  $34 \text{ J.m}^{-1}$  contra  $13 \text{ J.m}^{-1}$ , respectivamente) [73], indicando um efeito positivo do processamento via mistura termocinética na dispersão das fibras. Além disso, todas as formulações com 50% m/m de fibras feitas neste trabalho tem módulo elástico em flexão superior a compósitos com 20% m/m de fibras de bagaço (1,3-2,4 contra 1,2 GPa) processadas via mistura termocinética [75], porém utilizou-se menor rotação do misturador (3000 contra 5250 rpm).

Os compósitos da formulação 50/0/50T tiveram módulo em flexão superior e resistência à flexão equiparável aos compósitos contendo 20% m/m de fibras de celulose (2,4 contra 2,2 GPa e 31 e 36 MPa, respectivamente) e celulignina (2,4 contra 2,1 GPa e 31 contra 34 MPa), processados via mistura termocinética a 5250 rpm [81]. Além disso, a formulação 30/0/70NT deste trabalho teve módulo elástico e resistência à flexão (2,1 GPa e 20 MPa, respectivamente) semelhantes ao compósitos de PEAD com 70% m/m de MDF reciclados (3,0 GPa e 18 MPa), preparados por compressão a quente [84].

Além disso, vale ser feita uma comparação com o material mais semelhante encontrado em termos de composição, os compósitos com 75% de fibras de bagaço de cana pré-tratadas com NaOH 1% m/m, contendo 7% m/m de SEBS-g-MA e misturados em reômetro de torque [87]. As formulações deste trabalho contendo entre 70 e 80% m/m de fibras não alcançaram as mesmas resistências à flexão (10-20 contra 21 MPa) e impacto (17-41 contra  $57 \text{ J.m}^{-1}$ ), mas tiveram maiores valores de módulo elástico em flexão (0,7-2,1 contra 0,5 GPa).

O efeito do teor de fibras na resistência à flexão e no módulo em flexão é avaliado na fig. 5.24 para os compósitos sem compatibilizante e pré-tratamento

das fibras. Os valores de referência do PP H201 foram adicionados para comparação (35 MPa e 1,5 GPa, respectivamente). Nota-se que todos os compósitos têm resistência menor que o PP puro, porém ganham em módulo elástico por conta da rigidez das fibras. Observou-se uma tendência de queda da resistência à flexão com o aumento do teor de fibra.

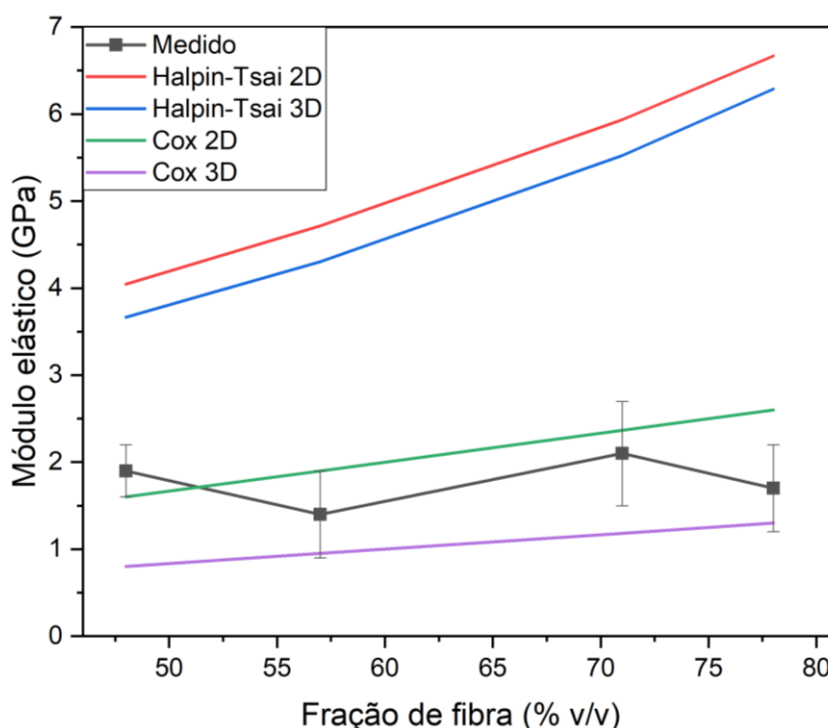


**Figura 5.24:** Efeito do teor de fibras na resistência e no módulo elástico em flexão dos compósitos.

É válido ressaltar que as comparações com o PP não devem ser feitas de modo direto, dado que seria esperado que as propriedades mecânicas do PP puro processado via mistura termocinética fossem consideravelmente menores que as de referência, uma vez que há degradação e conseqüentemente redução da massa molar média e alargamento da distribuição de massas molares, como discutido em 5.3.2. Portanto, os ganhos em resistência à flexão e módulo elástico dos compósitos em relação ao PP observados na fig. 5.21 em diante são ainda mais significativos e expressivos em relação à situação real.

A partir dos dados de módulo elástico em flexão, buscou-se avaliar a adequação dos compósitos obtidos em relação a modelos preditivos da mecânica de compósitos. O modelo de Halpin-Tsai foi utilizado como referência,

por se tratar de um modelo semi-empírico de grande utilização e precisão [20]. Porém, sua aplicação prática se dá no contexto dos compósitos convencionais, com 20 a 50% em volume de fibras [57]. Além deste, o modelo de Cox, mencionado na introdução, também é inserido na comparação devido à sua aplicação em altos teores de fibras, semelhante ao contexto deste trabalho, e praticidade de uso. A fig. 5.25 mostra os valores de módulo elástico em flexão em função do teor de fibras para os compósitos obtidos neste trabalho e os modelos mencionados, tanto para fibras dispostas no plano (2D) quanto no espaço. Os valores de referência para o PP H201 puro foram utilizados nos cálculos (eq. 2.6 e 2.7).

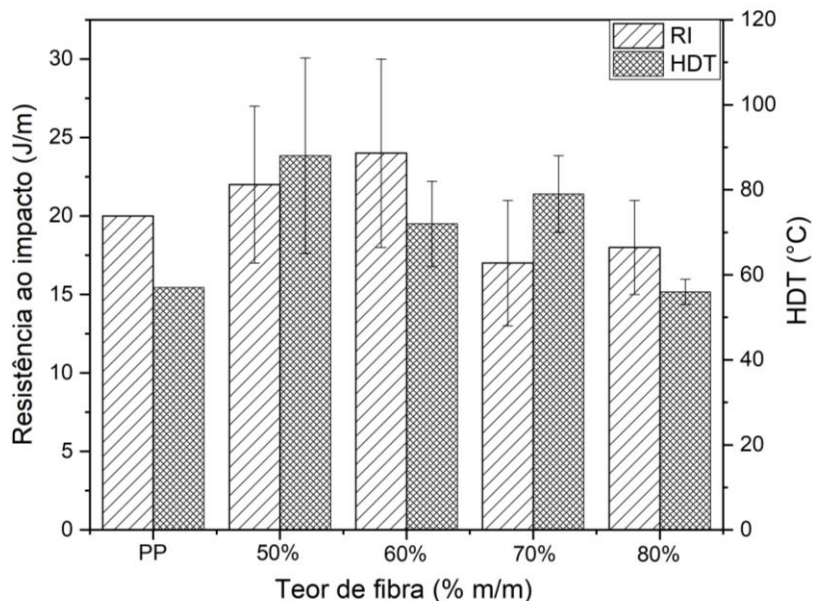


**Figura 5.25:** Comparativo do módulo elástico medido com modelos mecânicos de compósitos.

Como esperado, os resultados obtidos estão muito distantes dos preditos pelo modelo de Halpin-Tsai, fugindo ao domínio de validade deste. A divergência aumenta gradualmente quanto maior a fração volumétrica de fibra. Já o modelo de Cox mostra bom ajuste aos dados uma vez que, considerando o desvio-

padrão, os pontos se situam em região intermediária aos modelos 2D e 3D. Uma hipótese de distribuição das fibras que seja a média entre esses modelos é considerada, dado que o processamento no misturador termocinético é altamente dispersivo devido ao alto cisalhamento gerado, tendendo a produzir fibras aleatoriamente dispostas no espaço. Porém, a etapa de moldagem por compressão reduz essa aleatoriedade na medida em que conforma o material em placas quase bidimensionais, onde a espessura é consideravelmente menor que as outras dimensões.

A fig. 5.26 mostra o efeito do teor de fibras na resistência ao impacto (RI) e na HDT nas formulações contendo fibras sem pré-tratamento e sem compatibilizante. Os valores de referência do PP H201 foram adicionados para comparação ( $20 \text{ J.m}^{-1}$  e  $57^\circ\text{C}$ , respectivamente).



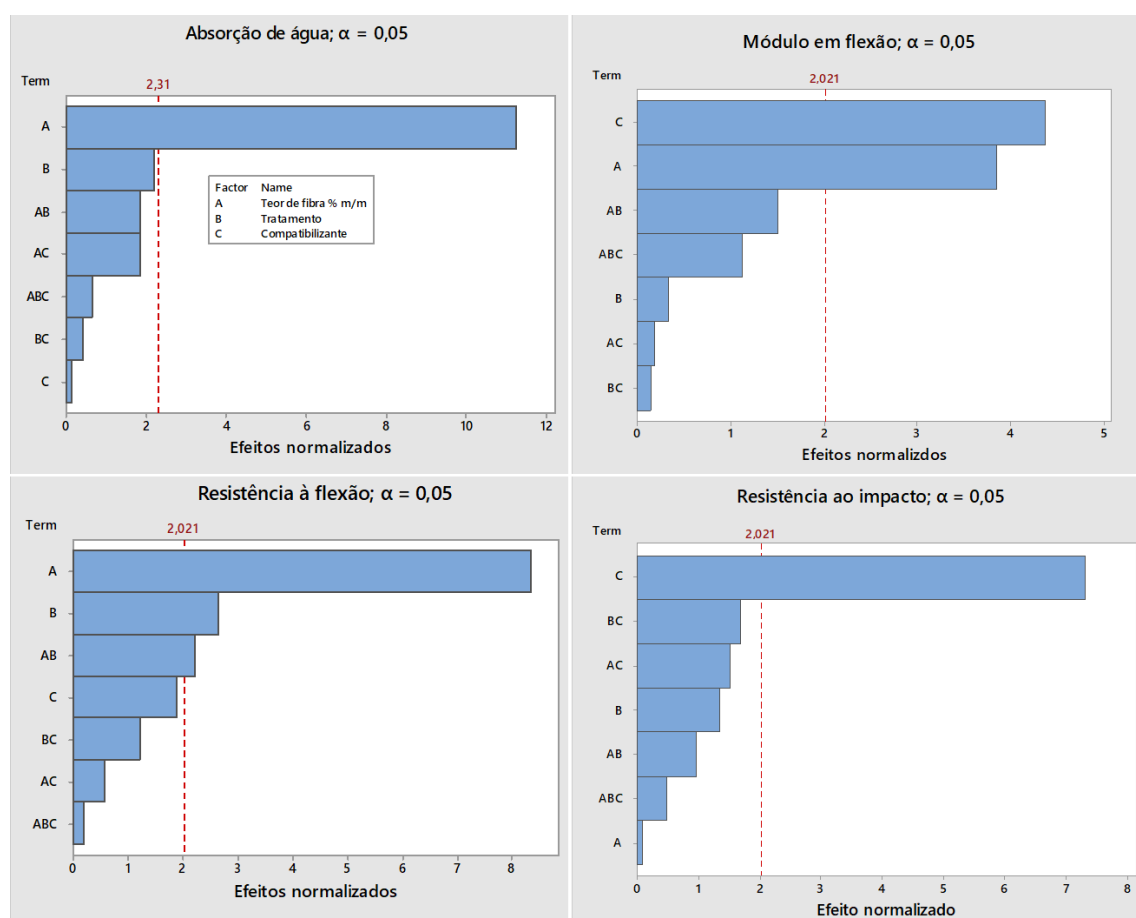
**Figura 5.26:** Efeito do teor de fibras na resistência ao impacto e HDT dos compósitos.

É notável que todas as quatro composições têm valor médio de HDT maior ou igual à do PP, tendendo a cair com o aumento do teor de fibra. Porém, entre os compósitos, só há diferença significativa entre aqueles com 50% e 80% de fibras. Além disso, a resistência ao impacto é aumentada em valores absolutos em relação ao PP puro para as formulações contendo 50 e 60% de fibras sem

pré-tratamento, mas não há diferenças significativas entre nenhum par de formulações.

## 5.5 Análise estatística e discussão comparativa de propriedades

A fig. 5.27 mostra a análise dos efeitos de cada fator no planejamento experimental  $2^3$  proposto usando ANOVA com quatro variáveis resposta: absorção de água, módulo em flexão, resistência à flexão e resistência ao impacto. Todos os testes foram feitos utilizando significância  $\alpha = 0,05$ . Vale ressaltar que os compósitos com 60 e 70% de fibras não se incluem nesta análise, dado que não tiveram formulações contendo SEBS-g-MA nem fibras pré-tratadas.



**Figura 5.27:** Efeitos dos tratamentos sobre a absorção de água, módulo em flexão, resistência ao impacto e resistência à flexão.

A primeira variável analisada é a absorção de água. Como esperado, o teor de fibra afeta fortemente esta propriedade, conforme comentado anteriormente. O pré-tratamento das fibras está ligeiramente abaixo do limite de significância do teste, mas seria possível que tivesse efeito real dado que o pré-tratamento das fibras aumenta sua hidrofiliabilidade ao aumentar o número de grupos hidroxila da celulose expostos bem como a área superficial das fibras. O compatibilizante não afeta esta propriedade.

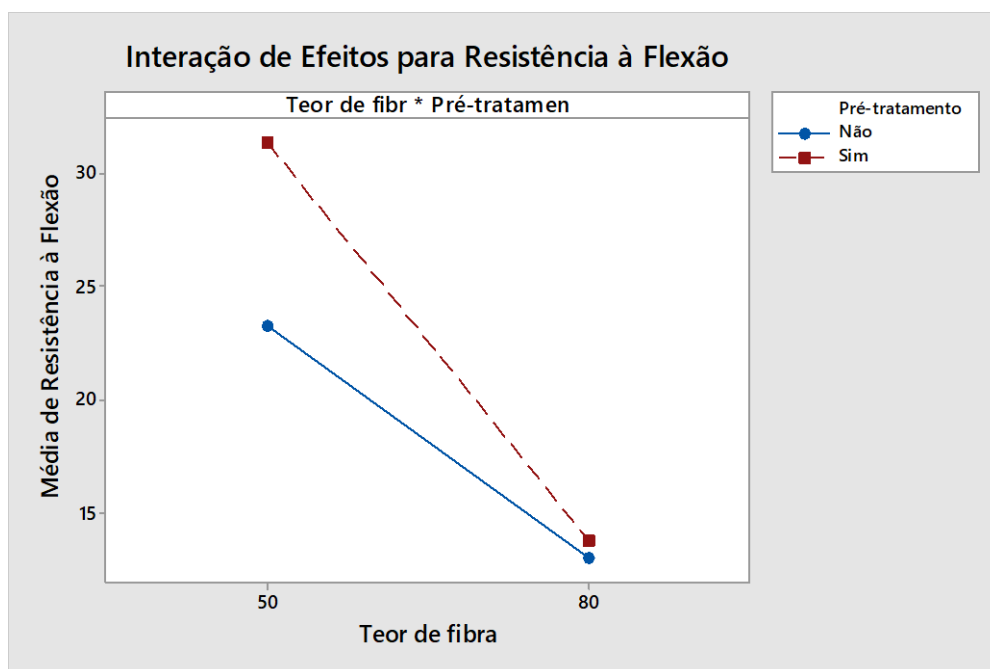
Para o módulo em flexão, o teor de fibras é o fator que produz mudanças mais significativas na resposta. Conforme visto anteriormente, há tendência de queda no módulo para maiores frações de fibra no compósito. Outro fator significativo é a presença do SEBS-g-MA compatibilizante. Por ser um elastômero, o SEBS-g-MA aumenta a flexibilidade do compósito, o que se reflete na redução do módulo elástico. Porém, este comportamento é ligeiramente diferente nos dois níveis do teor de fibra. Uma discussão sobre uma hipótese do que provoca tal fenômeno será feita ao analisar a resistência ao impacto.

No que diz respeito à resistência à flexão, tanto o teor de fibras quanto o pré-tratamento das fibras tiveram efeitos significativos apontados, bem como a interação de segunda ordem entre eles. Como discutido na seção anterior, através da análise da morfologia por MEV, parece haver uma transição de regimes mecânicos entre os materiais com 50% e 80% de fibras, e uma queda na resistência à flexão era esperada nas composições de 80%. A princípio, a redução observada na resistência à flexão não inviabilizou o uso dos compósitos com altíssimos teores de fibras.

Além disso, novamente há uma diferença no efeito do pré-tratamento quando analisado nos compósitos com 50 e 80% de fibras. A fig. 5.28 mostra que há um aumento considerável na resistência à flexão média quando as fibras são pré-tratadas apenas na composição de menor teores de fibras, o que indica que, na prática, o uso de fibras pré-tratadas parece ser vantajoso apenas para tais formulações. Isso pode ocorrer devido a uma perda de estequiometria na reação de compatibilização ou simplesmente a dificuldade de ancoramento



mecânico que as fibras, de modo geral, encontram para se ligarem à matriz polimérica.

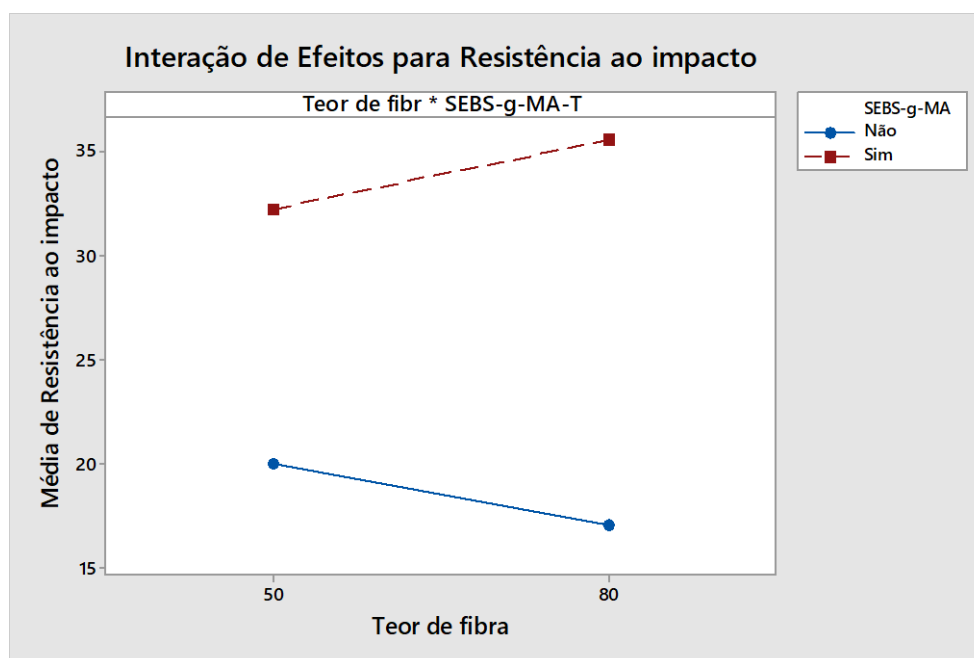


**Figura 5.28:** Gráfico de interação dos efeitos do teor de fibra e presença de pré-tratamento das fibras na resistência à flexão média dos compósitos.

A resistência ao impacto foi afetada significativamente somente pela presença do SEBS-g-MA. Porém, houve uma diferença do efeito do SEBS-g-MA na resposta quando o nível de fibra era baixo ou alto, assim como havia surgido na análise do módulo elástico em flexão, mas em menor intensidade. Devido a seu caráter elastomérico, era esperado e desejado que o SEBS-g-MA gerasse uma melhoria nas propriedades de impacto dos compósitos de forma geral. Observa-se na fig. 5.29, onde o efeito do pré-tratamento é desconsiderado, que o efeito de sua presença é mais acentuado nos compósitos contendo 80% de fibras.

Como discutido na seção anterior, espera-se haver um comportamento mecânico bastante diferente do compósito com 50% de fibras, onde a fase polimérica tem proporção 9:1 de PP/SEBS-g-MA, para aquele com 80% de fibras, onde essa proporção é 3:1. Ao se triplicar a quantidade do elastômero

modificado em relação ao termoplástico, aumenta-se fortemente a probabilidade de segregação de fases entre os componentes poliméricos dada a incompatibilidade inerente destes devido à diferença de polaridade das moléculas. Além disso, na composição com 80% de fibras o SEBS-g-MA também há proporcionalmente maior quantidade de grupos anidrido maleico do que grupos hidroxila das fibras na reação de compatibilização, podendo fazer com que o elastômero esteja em grande excesso, o que também favoreceria sua segregação e formação de uma interfase.



**Figura 5.29:** Gráfico de interação dos efeitos do teor de fibra e presença de SEBS-g-MA na resistência ao impacto média dos compósitos.

Assim, a hipótese levantada a partir das observações é de que, nas composições com 50% de fibras, o SEBS-g-MA desempenhou um papel maior de agente compatibilizante, ajudando na formação de uma estrutura típica de compósito (matriz-interface-fibra), enquanto nas composições com 80% de fibras, teve caráter majoritário de modificador de impacto, como uma fase elastomérica parcialmente segregada. Do ponto de vista prático, o SEBS-g-MA pode ser utilizado para compatibilização para os compósitos com menores teores

de fibra, mas nos altos teores só é viável se for desejada uma melhoria específica na resistência ao impacto.

Por fim, a tabela 5.12 traz uma comparação entre três formulações de compósitos estudados neste trabalho com alguns materiais semelhantes (quanto às propriedades e potenciais aplicações) já citados na revisão bibliográfica, como um compósito de PP com 40% de fibra de madeira (WPC), painéis de fibra de madeira de média densidade (MDF), um compósito com alto teor de fibra de cânhamo, um painel aglomerado (*particleboard*) de fibras de bagaço de cana-de-açúcar e um compósito de engenharia de PP com 30% de fibra de vidro curta.

**Tabela 5.12:** Comparativo de propriedades entre compósitos selecionados e materiais de referência.

Material	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	RI (J.m <sup>-1</sup> )	Absorção de água (%)	Ref.
50/0/50T	1,03	31	2,4	18	10	*
30/0/70NT	0,87	20	2,1	17	14	*
15/5/80T	1,06	13	0,7	41	34	*
WPC	1,03	48	3,3	23	10	[104]
MDF	0,7 – 0,9	36	3,6	ND	109	[104]
PP + 85% cânhamo	1,23	65 – 75	6,1 – 6,8	35	ND	[86]
Particleboard	0,6 – 0,8	16 – 23	2,8 – 4,0	ND	95	[105]
PP/30FV	1,4	95	55	109	ND	[6]

\* Valores obtidos neste trabalho; ND: dados não disponíveis

Os compósitos obtidos neste trabalho tiveram, de modo geral, propriedades inferiores de resistência à flexão e módulo elástico em flexão em relação a outros materiais semelhantes. Apesar disso, a composição 50/0/50T tem propriedades mecânicas comparáveis ao *particleboard* e uma absorção de água muito menor, devido ao caráter hidrofóbico do PP como matriz polimérica. A composição 30/0/70 têm uma alta rigidez aliada a uma densidade mais baixa, e absorção de água menor que o MDF e o *particleboard*. Por último, a composição 15/5/80T se destaca pela alta resistência ao impacto, maior que a do WPC e do PP + 85% cânhamo, porém com absorção de água em teor um pouco mais elevado.

Foi possível obter compósitos com diferentes propriedades, e algumas são comparáveis a materiais de semelhantes aplicações. A absorção de água é um fator melhorado em relação aos compósitos que utilizam termofixos como polímero, e a resistência ao impacto obtida na formulação com 80% de fibra é promissora.

## 6 CONCLUSÕES

A obtenção de compósitos com altos teores de fibras de bagaço de cana-de-açúcar foi bem-sucedida. A rota de processamento via mistura termocinética proposta se mostrou adequada e bastante efetiva para os materiais produzidos, garantindo boa dispersão das fibras e adesão satisfatória do polímero a estas, cumprindo o objetivo principal deste trabalho.

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar foram submetidas a pré-tratamentos químicos. De modo geral, o pré-tratamento ácido contribuiu no aumento do índice de cristalinidade das fibras e na adequação da cinética de decomposição destas ao processamento, enquanto o pré-tratamento alcalino também aumentou a cristalinidade, bem como deixou a superfície destas mais rugosa e reativa. Os pré-tratamentos consecutivos H1 e Na1 em escala piloto se mostraram viáveis, obtendo um rendimento de 54%. As fibras pré-tratadas, tiveram aumento no teor de holocelulose em detrimento da redução de lignina, enquanto as propriedades mecânicas não variaram significativamente. Houve também aumento de rugosidade superficial e no índice de cristalinidade e melhoria na cinética de decomposição.

Os três tipos de PP, ao serem submetidos ao processo de mistura termocinética, sofreram considerável degradação termo-oxidativa, evidenciado por aumento expressivo no índice de fluidez e queda na viscosidade, indicando cisão de cadeia. Considerando o balanço entre processabilidade e degradação, o tipo H201 foi considerado adequado e então escolhido para a formulação dos compósitos. Todas as formulações propostas para os compósitos foram obtidas com sucesso pelo processo de mistura termocinética, ressaltando a eficiência deste na composição de materiais com altos teores de fibras.

Por análise morfológica, notou-se uma mudança na microestrutura como um todo, que para os materiais com 50 e 60% de fibras são de compósitos tradicionais (matriz-interface-fibra), enquanto aqueles com 70 e 80% de fibras tiveram uma morfologia semelhante a painéis aglomerados, sem uma matriz polimérica contínua, com o PP agindo como uma fase aglutinante. Apenas para

os teores menores de fibra se obteve compósitos de fato, do ponto de vista estrito da terminologia. O efeito do compatibilizante foi evidente na adesão interfacial nas menores concentrações, enquanto o pré-tratamento das fibras foi responsável por colapsar o lúmen, contraindo as fibras. Porém, os pré-tratamentos não pareceram ter efeito positivo na adesão interfacial.

A absorção de água variou fortemente com o teor de fibras, porém teve menores valores que compósitos de madeira que utilizam adesivos termofixos. O intervalo de densidade dos materiais obtidos foi semelhante aos materiais de referência, enquanto as propriedades mecânicas tiveram vantagens e desvantagens relativas a materiais de referência, porém as diversas formulações tem potenciais aplicações devido a suas propriedades diferenciadas entre si.

A partir do planejamento fatorial, a análise estatística esclareceu alguns pontos quanto aos efeitos de composição, pré-tratamento das fibras e uso de SEBS-g-MA. O teor de fibras mostrou-se significativo na resistência à flexão e no módulo em flexão, corroborando a hipótese da mudança morfológica do material pela variação na eficiência de transferência de tensões. Já os pré-tratamentos químicos tiveram efeito apenas na resistência à flexão, e de modo efetivo apenas na composição com 50% de fibras. O uso de SEBS-g-MA mostrou comportamento semelhante para a resistência ao impacto e o módulo em flexão, agindo como compatibilizante de fato no menor teor de fibras e modificador de impacto no maior teor. Do ponto de vista do custo-benefício da relação estrutura-processamento-propriedades, é interessante o uso de fibras pré-tratadas e de SEBS-g-MA na formulação apenas de materiais com menores teores de fibras.

Em resumo, este trabalho mostrou a viabilidade de produção de novos materiais por uma rota de mistura termocinética utilizando altos teores de uma fibra que é um resíduo agroindustrial, de baixíssimo custo. Estes compósitos têm vantagens em relação àqueles que utilizam resinas termofixas, e algumas propriedades são comparáveis a painéis aglomerados, além de serem sustentáveis à medida que agregam valor a um resíduo, são recicláveis e tem grande potencial de aplicação como painéis em diversos setores industriais, como a indústria moveleira.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados analisados, as expectativas inseridas nos objetivos iniciais e o potencial dos materiais obtidos, sugere-se como continuidade a este trabalho:

- Avaliar a incorporação de compatibilizantes que aumentem a resistência mecânica e a rigidez final dos compósitos, como o PP-g-MA;
- Avaliar métodos de inserção da matriz polimérica ou polimerização *in situ* no lúmen das fibras de bagaço de cana-de-açúcar, de forma a otimizar a densificação e rigidez do material;
- Avaliar tratamentos químicos que reduzam o teor de hemicelulose presente nas fibras de bagaço de cana-de-açúcar;
- Estudar novas matrizes poliméricas para os compósitos que sejam compatíveis com o método de processamento e com a degradação de fibras vegetais;
- Estudar formas de modelar, otimizar e escalonar o processo de mistura termocinética para a produção de compósitos.





## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARINELLI, A. L. *et al.* Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. *Polímeros*, v. 18, n. 2, p. 92–99, 2008.
- [2] MATTOSO, L. H. C. . In: SILVA, O. R. R. F.; BELTRÃO, N. E. DE M. (Org.). *O Agronegócio do Sisal no Brasil*. 1. ed. Brasília: Embrapa Produção e Informação, 1999. p. 161.
- [3] MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; SINGH NEGI, Y. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 28, n. 10, p. 1169–1189, 2009.
- [4] WALLEMBERGER, F. T.; WESTON, N. *Natural fibers, plastics and composites*. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [5] ABASTECIMENTO, C. N. DE. *Acompanhamento da Safra Brasileira: Cana-de-Açúcar*. . Brasília: [s.n.], 2018
- [6] DE PAOLI, M. A. Substituição de fibra de vidro por fibras vegetais. [S.l: s.n.], 2002.
- [7] LOZANO, K.; BARRERA, E. V. Nanofiber-reinforced thermoplastic composites. I. Thermoanalytical and mechanical analyses. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, n. 1, p. 125–133, 2001.
- [8] SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brasil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites: Part A*, v. 38, p. 1694–1709, 2007.
- [9] SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. Natural Fiber Polyolefin Composites: Traditional and Highly Filled Formaldehyde Free Panel Boards. [S.l: s.n.], 2001.
- [10] LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 15, n. 1, p. 25–33, 2007.
- [11] KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites - A Review. *Polymer Engineering & Science*, v. 49, p. 1253–1272, 2009.

- [12] CORREA, C. A. *et al.* Compósitos termoplásticos com madeira. *Polímeros*, v. 13, n. 3, p. 154–165, 2003.
- [13] MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. *Composite materials: engineering and science*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [14] DE, S. K.; WHITE, J. R. *Short fibre-polymer composites*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 1996.
- [15] RAZERA, I. A. T. *Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica*. 166 f. Universidade de São Paulo, 2006.
- [16] CHAWLA, K. K. *Composite Materials: Science and Engineering*. 3. ed. Birmigham, AL: Springer, 2012.
- [17] ANDERSON, T. L. *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. 3. ed. [S.l.]: CRC Press, 2005.
- [18] NWABUNMA, D.; KYU, T. *Polyolefin Composites*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [19] SOUSA, J. A.; COSTA, L. C. *Compósitos termoplásticos*. São Carlos: [s.n.], 2016.
- [20] HALPIN AFFDL, J. C.; KARDOS, J. L. The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering & Science*, v. 16, n. 5, p. 344–352, 1976.
- [21] AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; BERT, C. W. *Analysis and performance of fiber composites*. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.
- [22] COX, H. L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, v. 3, n. 3, p. 72–79, 1952.
- [23] ROSEN, B. W. *Mechanics of Composite Strenghtening*. [S.l.]: American Society of Metals, 1965. p. 37–75.
- [24] BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, v. 24, p. 221–274, 1999.
- [25] RONG, M. Z. *et al.* The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, v. 61, n. 10, p. 1437–1447, 2001.
- [26] KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw

material. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

[27] FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. [S.l.]: Walter de Gruyter, 2011.

[28] O’SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, v. 4, p. 173–207, 1997.

[29] ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 26, n. 9, p. 1341–1417, 2001.

[30] CORRÊA, A. C. *Preparação de nanofibras de celulose a partir de Curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA*. 153 f. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

[31] SILVA, R. *et al.* Aplicações de fibras lignocelulosicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

[32] JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

[33] BARBOSA, L. C. A. *et al.* Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2035–2041, 2008.

[34] MOHANTY, A. K., MISRA, M., AND DRZAL, L. T. *Natural fiber, Biopolymer, and Biocomposites*. [S.l.: s.n.], 2005.

[35] CARMONA, V. B. *Desenvolvimento de Compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras vegetais*. 103 f. Universidade Federal de São Carlos, 2011.

[36] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 276–277, p. 1–24, 2000.

[37] SIMÃO, J. A. *et al.* Effect of SEBS-MA and MAPP as coupling agent on the thermal and mechanical properties in highly filled composites of oil palm fiber/PP. *Composite Interfaces*, v. 26, n. 8, p. 699–709, 2019.

[38] CARMONA, V. B. *Desenvolvimento de Blendas de TPS, PCL e PLA e seus*

*Nanocompósitos com Nanowhiskers de Celulose de Gravatá*. 172 f. Universidade Federal de São Carlos, 2015.

[39] SIMÃO, J. A. *Compósitos de amido termoplástico com fibras vegetais*. 49 f. Universidade de São Paulo, 2009.

[40] RODRIGUES, V. B. *et al.* Caracterização dos constituintes das fibras lignocelulósicas da bocaiúva. São Carlos: Editora Cubo, 2016. p. 80.

[41] WALLENBERGER, F. T.; BINGHAM, P. A. *Fiberglass and Glass Technology*. [S.l.]: Springer, 2010.

[42] RABELO, S. C. *Avaliação e Otimização de Pré-Tratamentos e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar para a Produção de Etanol de Segunda Geração*. 447 f. Universidade Estadual de Campinas, 2010.

[43] SCHLITTLER, L. A. F. S. *Engenharia de um bioprocesso para produção de etanol de cana-de-açúcar*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

[44] SILVA, C. G. *Bagaço de cana de açúcar como reforço de matrizes termorrígidas baseadas em macromoléculas de ligninas*. 190 f. Universidade de São Paulo, 2011.

[45] BRUGNAGO, R. J. *et al.* The effect of steam explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, n. 4, p. 364–370, 2011.

[46] BEZERRA, T. L.; RAGAUSKAS, A. J. A review of sugarcane bagasse for second-generation bioethanol and biopower production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, p. 1–14, 2016.

[47] ROCHA, G. J. DE M. *et al.* Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical – chemical composition. *Industrial Crops and Products*, v. 64, p. 52–58, 2015.

[48] BIAN, J. *et al.* Effect of [Emim]Ac pretreatment on the structure and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 100, p. 211–217, 2014.

[49] PENG, F. *et al.* Comparative studies on the physico-chemical properties of hemicelluloses obtained by DEAE-cellulose-52 chromatography from sugarcane bagasse. *Food Research International*, v. 43, n. 3, p. 683–693, 2010.

- [50] GOMES, A.; GODA, K.; OHGI, J. Effects of Alkali Treatment to Reinforcement on Tensile Properties of Curaua Fiber Green Composites. *JSME International Journal Series A*, v. 47, p. 541–546, 2004.
- [51] MARQUES, M. F. V. *et al.* Thermal and Mechanical Properties of Sustainable Composites Reinforced with Natural Fibers. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 23, n. 2, p. 251–260, 2015.
- [52] CORRÊA, A. C. *et al.* Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*, v. 17, n. 6, p. 1183–1192, 2010.
- [53] YANG, H. S. *et al.* Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*, v. 79, n. 3, p. 369–375, 2007.
- [54] OKSMAN, K.; LINDBERG, H. Influence of Thermoplastic Elastomers on Adhesion in Polyethylene – Wood Flour Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, p. 1845–1855, 1999.
- [55] PRACELLA, M.; HAQUE, M. M. U.; ALVAREZ, V. Functionalization, compatibilization and properties of polyolefin composites with natural fibers. *Polymers*, v. 2, n. 4, p. 554–574, 2010.
- [56] PASSAGLIA, E. *et al.* Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS). *Polymer*, v. 41, n. 12, p. 4389–4400, 2000.
- [57] OSSWALD, T. A.; MENGES, G. *Materials Science of Polymers for Engineers*. [S.l: s.n.], 2012.
- [58] VAN KREVELEN, D. W.; NIJENHUIS, K. TE. *Properties of Polymers*. 4. ed. Oxford: Elsevier B.V., 2009.
- [59] CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, p. 139–168, 2006.
- [60] WILLIAM D. CALLISTER, J.; DAVID G. RETHWISCH. Materials science and engineering: An introduction. *Materials & Design*, p. 885, 2010.
- [61] DUSATEC. *Gelimat™ Technology - Ultrahigh-speed Thermokinetic Mixing, Compounding & Fluxing*. Ramsey, NJ: [s.n.], [S.d.].
- [62] GOPAKUMAR, T. G.; PAGE, D. J. Y. S. Compounding of nanocomposites

by thermokinetic mixing. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, n. 5, p. 1557–1563, 2005.

[63] FRENKEN, S.; LYONS, D.; BAKER, W. E. Slow Motion Filming and Predictive Modelling of a Gelimat K-Mixer. Montreal: Society of Plastic Engineers & Plastics Engineering, 1991. p. 40–45.

[64] MONETTE, L.; ANDERSON, M. P.; GREEST, G. S. The meaning of the critical length concept in composites: Study of matrix viscosity and strain rate on the average fiber fragmentation length in short-fiber polymer composites. *Polymer Composites*, v. 14, n. 2, p. 101–115, 1993.

[65] VALADEZ-GONZALEZ, A. *et al.* Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 30, n. 3, p. 309–320, 1999.

[66] THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 109, p. 102–117, 2014.

[67] DE PAOLI, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2. ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.

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

[69] MEHTA, G. *et al.* Biobased resin as a toughening agent for biocomposites. *Green Chemistry*, v. 6, n. 5, p. 254–258, 2004.

[70] JOSHI, S. V. *et al.* Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites: Part A*, v. 35, n. 3, p. 371–376, 2004.

[71] SOLEIMANI, M. *et al.* The effect of fiber pretreatment and compatibilizer on mechanical and physical properties of flax fiber-polypropylene composites. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 16, n. 1, p. 74–82, 2008.

[72] CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 37, n. 3,

p. 423–429, 2006.

[73] RAMARAJ, B. Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/Sugarcane Bagasse Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, p. 3827–3832, 2007.

[74] VILAY, V. *et al.* Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber – reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, v. 68, p. 631–638, 2008.

[75] CERQUEIRA, E. F.; BAPTISTA, C. A. R. P.; MULINARI, D. R. Mechanical behaviour of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites. *Procedia Engineering*, v. 10, p. 2046–2051, 2011.

[76] QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight. *European Polymer Journal*, v. 42, n. 5, p. 1059–1068, 2006.

[77] WU, J. *et al.* Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, n. 7, p. 1000–1010, 2000.

[78] GUO, C. G.; WANG, Q. W. Effect of maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butylene-styrene (MA-SEBS) on impact fracture behavior of polypropylene / wood fiber composites. *Journal of Forestry Research*, v. 18, n. 3, p. 203–207, 2007.

[79] PARK, B.-D.; BALATINECZ, J. J. A Comparison of Compounding Processes for Wood-Fiber/Thermoplastic Composites. *Polymer Composites*, v. 18, n. 3, p. 425–431, 1997.

[80] BLEDZKI, A. K. *et al.* A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre — PP composites. *Composites: Part A*, v. 36, p. 789–797, 2005.

[81] LUZ, S. M. *et al.* Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites: Part A*, v. 39, p. 1362–1369, 2008.

[82] MULINARI, D. R. *et al.* Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. *Carbohydrate*

*Polymers*, v. 75, p. 317–321, 2009.

[83] JAM, N. J.; BEHRAVESH, A. H. Challenge to the production of fine wood-plastic injection molded composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 28, n. 1, p. 73–82, 2009.

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

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

[86] SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. Thermoplastic Polyolefins as Formaldehyde Free Binders in Highly Filled Lignocellulosic Panel Boards: Using Glycerine as a Processing Aid in Kenaf Fiber Polypropylene Boards. *Materials Research*, v. 11, n. 4, p. 487–492, 2008.

[87] SIMÃO, J. A. *et al.* Effect of Fiber Treatment Condition and Coupling Agent on the Mechanical and Thermal Properties in Highly Filled Composites of Sugarcane Bagasse Fiber/PP. *Materials Research*, v. 19, n. 4, p. 746–751, 2016.

[88] REZENDE, C. C.; PIMENTA, M. T. B. *Fracionamento por peneiras de bagaço de cana-de-açúcar para obtenção das frações fibra e medula*. Ekp. [S.l.]: Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, 2015.

[89] SEGAL, L. *et al.* 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.

[90] SLUITER, J. B. *et al.* Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks . 1 . Review and Description of Methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 9043–9053, 2010.

[91] GOUVEIA, E. R. *et al.* Validação de Metodologia para a Caracterização Química de Bagaço de Cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1500–1503, 2009.

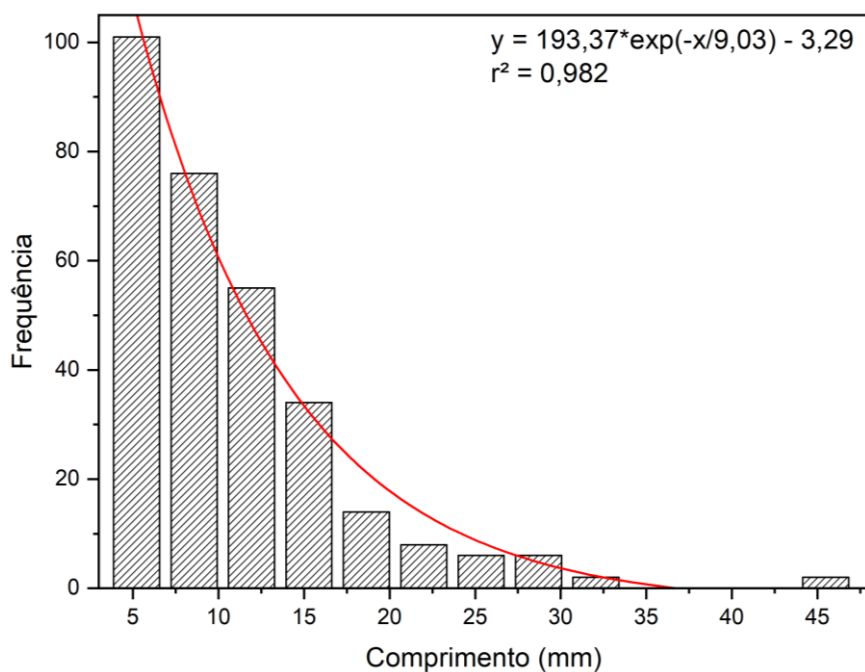
[92] TAPPI. TAPPI T211 om-02: Ash in wood, pulp paper and paperboard: combustion at 525°C. *TAPPI Test Methods 2005*. [S.l.: s.n.], 2017, p. 525–530.



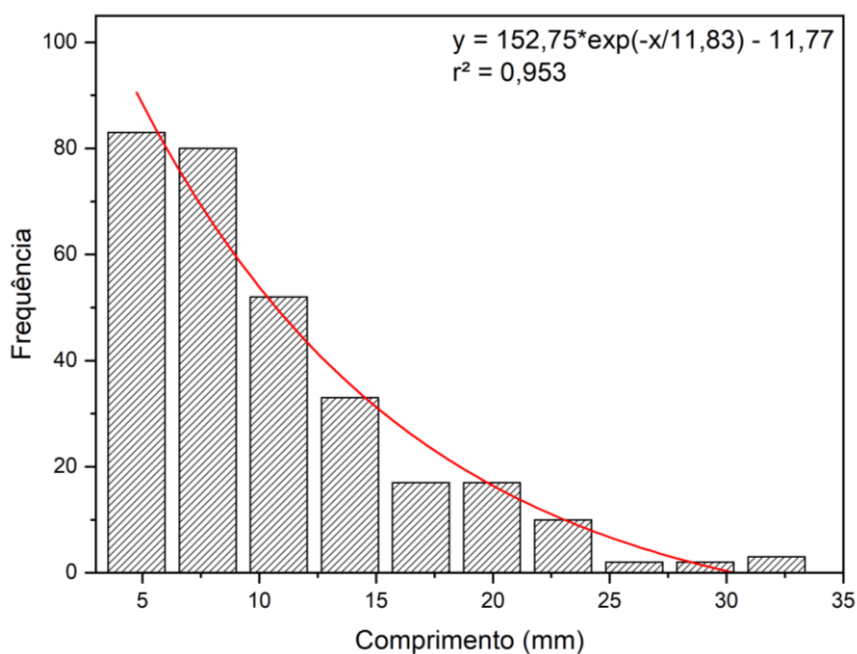
- [93] TAPPI. TAPPI T204 cm-97: Solvent extractives of wood and pulp. *TAPPI Test Methods 2005*. [S.l: s.n.], 2012.
- [94] TAPPI. TAPPI T222 om-98: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. *TAPPI Test Methods 2005*. Atlanta: [s.n.], 2006.
- [95] TAPPI. TAPPI T19 m-54: Holocellulose in Wood. *TAPPI Test Methods 20052*. [S.l: s.n.], 1991. .
- [96] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D1238-13: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. *ASTM Standards*, v. 08, n. October, p. 16, 2013.
- [97] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. *Annual Book of ASTM Standards*, n. C, p. 1–11, 2011.
- [98] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D256-10: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. *Annual Book of ASTM Standards*, p. 1–20, 2014.
- [99] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D648-18: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. *ASTM Standards*, v. 08, n. October, p. 1–15, 2001.
- [100] MOTHÉ, C. G.; DE MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, n. 2, p. 661–665, 2009.
- [101] TEIXEIRA, E. DE M. *et al.* Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011.
- [102] GUIMARÃES, J. L. *et al.* Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crops and Products*, v. 30, n. 3, p. 407–415, 2009.
- [103] DEALY, J. M. *et al.* *Structure and Rheology of Molten Polymers*. [S.l: s.n.], 2006.
- [104] ROSS, R. J. ET AL. *Wood handbook: wood as an engineering material*. [S.l.]: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-GTR-190, 2010.

[105] MESQUITA, R. G. DE A. *et al.* Urea Formaldehyde and Cellulose Nanocrystals Adhesive: Studies Applied to Sugarcane Bagasse Particleboards. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 7, p. 3040–3050, 2018.

## APÊNDICE A



**Figura A.1:** Histograma de distribuição de comprimento das fibras de bagaço de cana-de-açúcar sem pré-tratamento (FNT) utilizadas nos compósitos.



**Figura A.2:** Histograma de distribuição de comprimento das fibras de bagaço de cana-de-açúcar com pré-tratamento (FT) utilizadas nos compósitos.



## APÊNDICE B

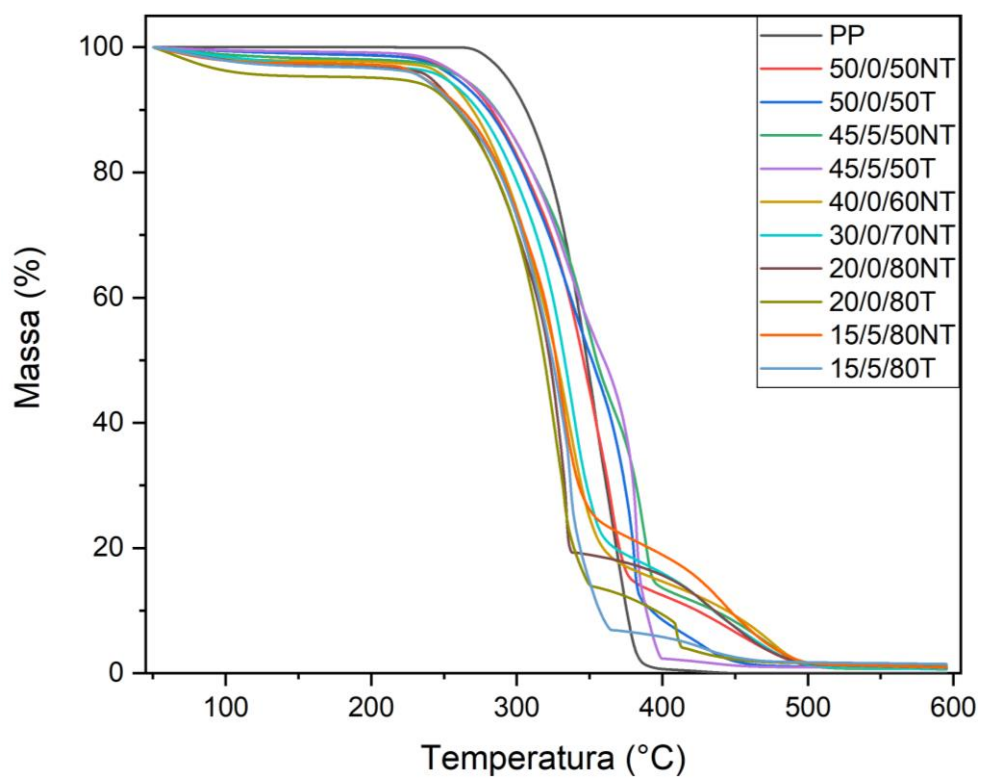


Figura B.1: Curvas TG completas do PP puro e dos compósitos.

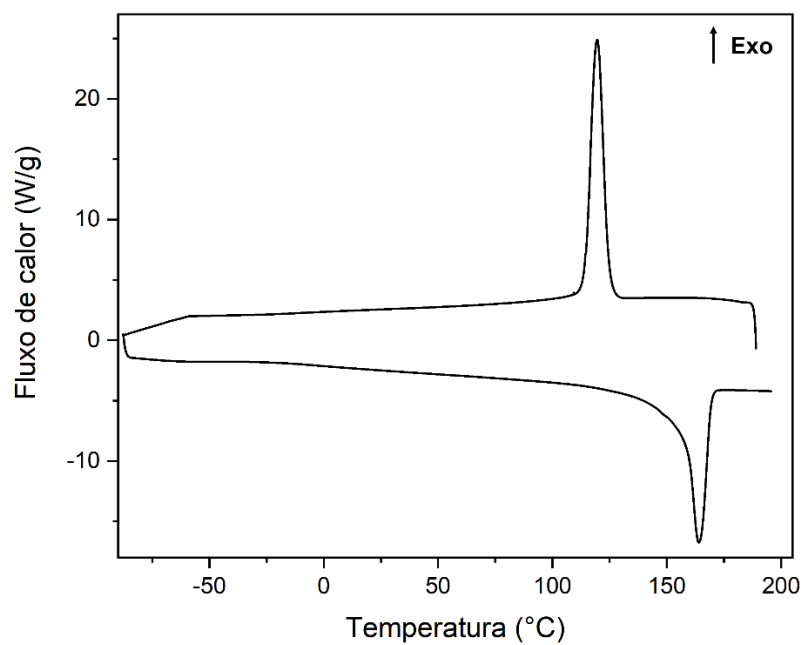
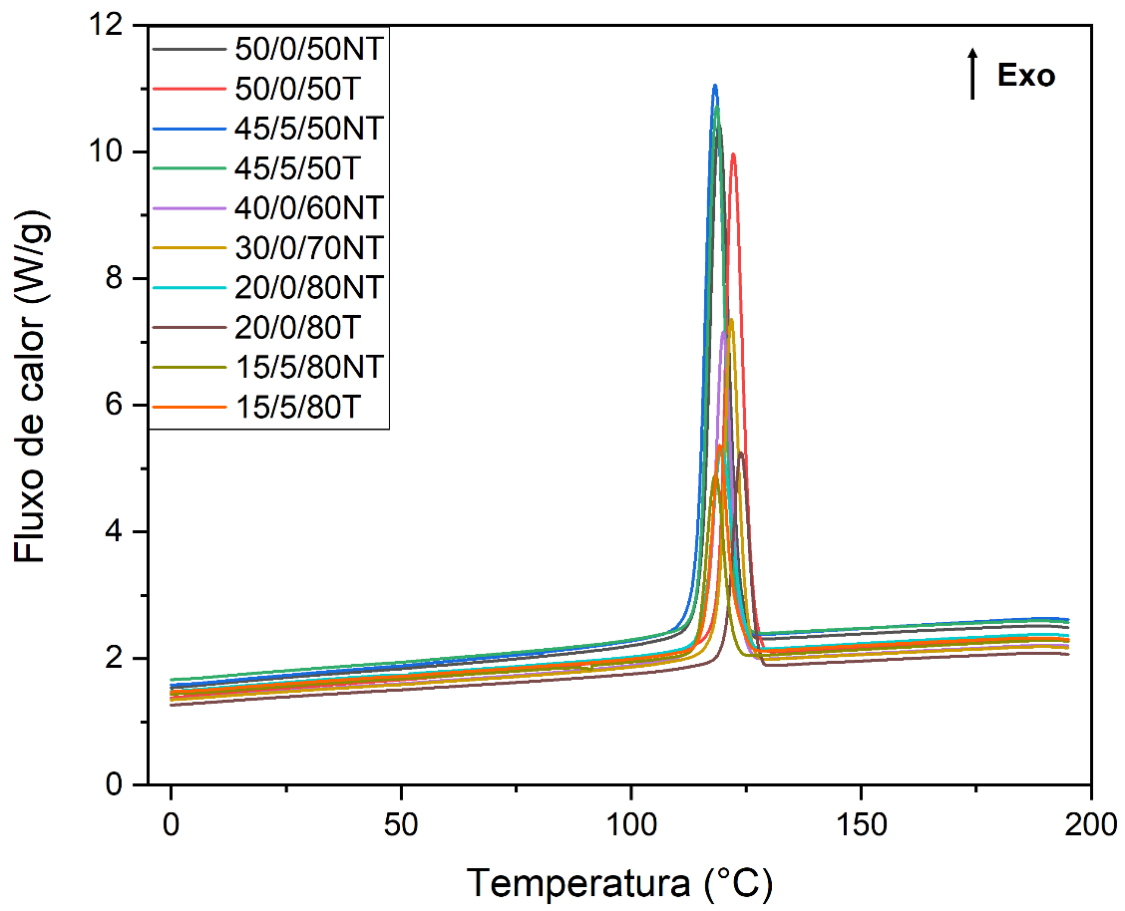


Figura B.2: Curvas DSC do PP H201 puro.



**Figura B.3:** Curvas DSC de resfriamento dos compósitos.