

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Preparação e Caracterização de Compósitos de
Polipropileno Pós-consumo Reforçados com Fibras de
Celulose**

Carolini Spadetti

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2015**

Carolini Spadetti

Preparação e Caracterização de Compósitos de Polipropileno Pós-consumo Reforçados com Fibras de Celulose

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho.

**VITÓRIA
2015**

Preparação e Caracterização de compósitos de polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose

Carolini Spadetti

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 29/09/2015 por:

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr (a) Denise Rocco de Sena
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Jair Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Setembro de 2015

...à Deus e a minha família, pelo grande incentivo, carinho e por estarem
sempre do meu lado.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos...

A Deus, pois, sem ele nada seria possível.

Ao meu orientador Professor Dr. Eloi Alves da Silva Filho, pela grande ajuda, dedicação e incentivo recebidos.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo da UFES, pelo uso dos equipamentos do laboratório.

À Companhia Vale do Rio Doce, pela doação dos copos descartáveis.

À empresa FIBRIA, pela doação das fibras de celulose utilizadas.

Ao professor Dr. Geovane Senna pelos conhecimentos transmitidos na utilização dos equipamentos do laboratório de polímeros.

Ao Gustavo do laboratório de Instrumentação do CNPQ, pela ajuda na realização das análises de DSC.

Ao Laboratório de pelas análises de MEV.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

Ao meu pai Aluisio, pelo incentivo e por sempre acreditar na minha capacidade.

Ao meu namorado Cristiano, pelo carinho que sempre teve comigo.

À minha mãe Rita (in memoriam), que me deixou a importância de seguir nos estudos.

Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos
geralmente acontece.”

(Benjamin Disraeli)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Variação assintótica das propriedades dos polímeros com o aumento da sua massa molar

FIGURA 2 – Classificação dos polímeros quando aquecidos

FIGURA 3 – Principais setores consumidores de plásticos.

FIGURA 4 – Aplicações dos plásticos por tipo de resina utilizada na fabricação

FIGURA 5 – Reação de polimerização para a produção do PP

FIGURA 6 – Estrutura química do PP isotático

FIGURA 7 - Gráfico do volume específico em função da temperatura no resfriamento a partir de um líquido fundido para: na curva A - polímero amorfo, curva B – semicristalino e curva C – cristalino.

FIGURA 8 – Estágios das deformações elásticas e plásticas de um polímero semicristalino

FIGURA 9 – Estrutura organizacional da estrutura da fibra natural

FIGURA 10 – Composição química de algumas fibras vegetais

FIGURA 11 – Gráfico do crescimento da produção brasileira de celulose nos últimos 40 anos

FIGURA 12 - Estrutura química da celulose

FIGURA 13 – Representação das regiões amorfa e cristalina da celulose

FIGURA 14 – Conformação equatorial da estrutura da hemicelulose

FIGURA 15 - Estrutura química da lignina

FIGURA 16 - Representação esquemática dos componentes das fibras de celulose que absorvem umidade.

FIGURA 17 - Reação de silanização com fibra natural.

FIGURA 18 - Estrutura dos compósitos.

FIGURA 19 - Esquema da classificação dos tipos de compósitos.

FIGURA 20. Gráfico do número de periódicos publicados nos últimos 15 anos relativos a compósitos de polipropileno reforçados com fibras de celulose.

FIGURA 21 - Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação senoidal. A resposta está defasada com relação a solicitação de um ângulo δ .

FIGURA 22 - Apresentação de uma curva de DSC. Sendo T (onset) e T (endset), as temperaturas extrapoladas de início e final do pico, respectivamente.

FIGURA 23 - Fibras de celulose como foram recebidas. (a) branqueada e (b) Não-branqueada.

FIGURA 24 - Tratamento da fibra não-branqueada com o surfactante CTAB.

Figura 25 - Aspecto das FC após análise granulométrica (a) FB, (b) FNB e (c) FCTAB.

FIGURA 26 - PP moído (a) PP reciclado e (b) PP virgem.

FIGURA 27 - Fluxograma da preparação dos compósitos de PP reciclado e virgem.

FIGURA 28 - Compósitos produzidos com diferentes teores de FC para (a) Matriz de PP virgem e (b) Matriz de PP reciclada.

FIGURA 29 - Equipamentos do LabPol da UFES utilizados na produção dos compósitos (a) MiniExtrusora (b) Injetora MiniJet II.

FIGURA 30 - Estrutura química do Poliestireno.

FIGURA 31 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear do PP reciclado. Sinal de estrutura benzênica em 128ppm.

FIGURA 32 - Gráfico de E' e $\tan \delta$ versus temperatura para as amostras de PPR e PPV puras.

FIGURA 33 - Gráfico de E'' das amostras de PP puro.

FIGURA 34 - Termograma de DSC das amostras de R / Puro e V / Puro.

FIGURA 35 - Difratoograma de raios x do PP reciclado e puro.

FIGURA 36 - Aspecto morfológico das amostras de PP puro (A) virgem e (B) reciclado.

FIGURA 37 - Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose.

FIGURA 38 - Unidade básica da celulose.

FIGURA 39 - Ampliação dos espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose na região de carbonos presentes em grupos metileno.

FIGURA 40. Ampliação dos espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose na região de carbonos presentes em grupos carboxila.

FIGURA 41. Comparação entre as regiões espectrais associadas às formas ordenadas e desordenadas de celulose nos espectros de RMN de ^{13}C para as amostras de FC analisadas.

FIGURA 42. Gráfico de E' e E'' para a FC branqueada.

FIGURA 43. Variação do módulo de armazenamento, E' , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com polipropileno reciclado e virgem em diferentes porcentagens de FC não-branqueada.

FIGURA 44. Variação do módulo de armazenamento, E' , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com polipropileno reciclado e polipropileno virgem em diferentes porcentagens de FC branqueada.

FIGURA 45. Módulo de perda, E'' , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC não- branqueadas, na temperatura de transição vítrea

FIGURA 46. Módulo de perda, E'' , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC branqueadas, na temperatura de transição vítrea.

FIGURA 47. Variação da $\tan \delta$ com a temperatura para os compósitos produzidos com polipropileno reciclado (PPR) e polipropileno virgem (PPV) em diferentes porcentagens de FNB.

FIGURA 48. Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PP reciclado e virgem com diferentes porcentagens de fibras de celulose não- branqueada.

FIGURA 49. Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PP reciclado e virgem com diferentes porcentagens de fibras de celulose branqueada.

FIGURA 50. Difrátogramas de raios x para o PP puro e compósitos com 10, 20, 30 e 40% de fibras de celulose Não-Branqueada.

FIGURA 51. Micrografias da superfície dos compósitos: (A) R/ 30FNT e (B) V/ 20FNT (C) R / 40FNB, (D) V / 40FNB.

FIGURA 52. Microscopias dos compósitos (A) R/ 20FB, (B) V/ 40FB, (C) R/ 40FB E (D) V/ 30FB.

FIGURA 53. Comparação das fibras (a) não-branqueada e (b) após branqueamento com CTAB.

FIGURA 54. Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PP reciclado e virgem com diferentes porcentagens de fibras de celulose com CTAB.

FIGURA 55. Gráfico comparando Xc dos compósitos produzidos com FCTAB com PP reciclado e virgem.

FIGURA 56. Gráfico comparando Tc dos compósitos produzidos com FCTAB com PP reciclado e virgem.

FIGURA 57. Microscopias dos compósitos (A) R/ 40FCTAB, (B) V/ 40FCTAB, (C) R/ 10FCTAB E (D) V/ 30FCTAB.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades térmicas para o PP isotático.....	9
TABELA 2 – Fibras vegetais no Brasil.....	11
TABELA 3 - Produção de celulose mundial em toneladas	
TABELA 4 - Composição das amostras de PP puro reciclado e virgem.	
TABELA 5 - Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC não-branqueadas.	
TABELA 6 - Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC branqueadas.	
TABELA 7 - Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC com CTAB.	
TABELA 8 - Valores de T_g , E' e E'' para as amostras de R/Puro e V/Puro.	
TABELA 9 - Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose Não-Branqueada.	
TABELA 10. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose branqueada.	
TABELA 11. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose Não-Branqueada.	
TABELA 12. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose branqueada.	
Tabela 13. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose com CTAB.	
Tabela 14. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose Tratada pelo método CTAB.	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico

BRACELPA - Associação Brasileira

FC – Fibras de Celulose

CTAB –

DMTA – Análise térmica dinâmico mecânica

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

E' – Módulo de Armazenamento

E'' – Módulo de Perda

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

PP – Polipropileno

PPR – Polipropileno Reciclado

PS- Poliestireno

PPV – Polipropileno Virgem

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Tan δ – Tangente de Amortecimento

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

T_m – Temperatura de Fusão Cristalina

RESUMO

Compósitos de polipropileno reforçados são largamente utilizados no mercado. Contudo, o reforço com fibras naturais é uma importante alternativa considerando-se os aspectos de sustentabilidade, reciclabilidade, abundância e baixo custo, se comparadas a fibras sintéticas. O trabalho foi realizado com o objetivo de incentivar o uso de materiais reciclados, transformando o resultado final num produto ainda mais ecológico e rentável, pelo uso da associação do PP reciclado e das fibras naturais, reduzindo o impacto ambiental gerado pelo descarte de plásticos.

Foram investigadas as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de polipropileno reciclado e virgem, reforçados com até 40% em massa de fibras de celulose tratadas, assim como a morfologia da matriz polimérica. Para obtenção dos dados, foram utilizadas as técnicas de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Difração de Raios X e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Os resultados mostraram que, compósitos de PP reciclado, possuem propriedades inferiores aos compósitos preparados com o PP virgem, no entanto com valores bem próximos. A inserção das fibras de celulose, de um modo geral, contribuíram significativamente para a melhora no módulo de armazenamento (E') e gerou um pequeno aumento na temperatura de fusão cristalina (T_m), porém houve uma redução do grau de cristalinidade (χ_c) dos compósitos produzidos. Não houve alterações na temperatura de transição vítrea (T_g).

Palavras-chaves: POLIPROPILENO. CELULOSE. CRISTALINIDADE. RESISTÊNCIA MECÂNICA.

ABSTRACT

Abstract:

Polypropylene reinforced composites are widely used in the market. However, the strengthening of natural fiber is an important alternative considering aspects of sustainability, recyclability, abundance and low cost, compared to synthetic fibers. The work was carried out in order to encourage the use of recycled materials, making the end result a product even greener and profitable, when using recycled PP Association and natural fibers, reducing the environmental impact generated by plastic disposal.

The thermal and mechanical properties of composites of recycled and virgin polypropylene were investigated, reinforced with up to 40% by weight of treated cellulose fibers, as well as the morphology of the polymer matrix. To obtain the data, we used the techniques of Dynamic-Mechanical Thermal Analysis (DMTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance (NMR).

The results showed that recycled PP composites have inferior properties to composites prepared with virgin PP, but with very close values. The insertion of cellulose fibers, in general, significantly contributed to improvement in the storage modulus (E') and generated a small increase in the crystalline melting temperature (T_m) but there was a reduction in the degree of crystallinity (χ_c) the produced composite. There was no change in the glass transition temperature (T_g).

Keywords: Polypropylene; cellulose; crystallinity; mechanical strength.

SUMÁRIO		
1.	INTRODUÇÃO	
2.	OBJETIVOS	
	2.1	Objetivo Geral
	2.2	Objetivos Específicos
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
	3.1	Polímeros
	3.2	Mercado de Plástico no Brasil
	3.3	Polipropileno
	3.4	Comportamento térmico-mecânico do PP
	3.5	Fibras Naturais
	3.6	Composição Química das Fibras
	3.7	Tratamentos Químicos das Fibras Lignocelulósicas
	3.8	Compósitos Poliméricos
	3.9	Técnicas de Caracterização
	3.9.1	Análise Térmica dinâmico-mecânica - DTMA
	3.9.2	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC
	3.9.3	Difração de Raios X
	3.9.4	Microscopia eletrônica de Varredura - MEV
	3.9.5	Ressonância Magnética Nuclear - RMN
4.	PARTE EXPERIMENTAL	
	4.1	Materiais e Equipamentos
	4.2	Preparação das Fibras de Celulose

	4.3	Preparação do PP	
	4.4	Preparação dos Compósitos	
	4.5	Caracterização dos Compósitos	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO		
	5.1	Caracterização do PP puro pós- consumo e das fibras de celulose pelas técnicas de DMA, RMN, e MEV	
	5.1.1	Polipropileno	
	5.1.2	Celulose	
	5.2	Caracterização dos compósitos poliméricos pelas técnicas de DMA, DSC, DRX e MEV	
	5.2.1	Fibra Não-Branqueada e Fibra Branqueada	
	5.2.2	Fibra tratada com CTAB	
6.	CONCLUSÕES		
7.	REFERÊNCIAS		

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com os problemas ambientais e a diminuição dos recursos petrolíferos mundiais, juntamente com a falta de aterros sanitários, promoveram o desenvolvimento de materiais plásticos alternativos, tais como os plásticos verdes [SAHARI e SAPUAN, 2011], também conhecidos como compósitos, que são materiais multifásicos que possui dois ou mais componentes, com propriedades diferentes, que juntos, irão produzir um material com a combinação dessas propriedades. São formados por uma fase chamada de matriz ou contínua, e outra fase que é envolvida na matriz, a fase dispersa [CALLISTER, 2002].

A produção de compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais, têm sido cada vez mais utilizada devido ao baixo custo da matéria-prima, biodegradabilidade e pelas propriedades mecânicas adequadas conferidas ao compósito [ROSA, 2007], além de possuírem uma excelente combinação de rigidez estrutural e baixo peso. Esse destaque dado as fibras vegetais, se deve por serem abundantes, não-tóxicas, de baixo custo, de baixa densidade e não abrasivas, podendo então, servir como um excelente agente de reforço para os polímeros, uma vez que suas propriedades mecânicas são comparáveis às de outros reforços comumente empregados (ROSÁRIO, PACHEKOSKI, SILVEIRA *et al.* 2011). As mais comuns utilizadas como material de reforço em compósitos termoplásticos são materiais lignocelulósicos (que consistem de celulose, hemicelulose, lignina) e fibras celulósicas. As fibras podem ser oriundas de diversas fontes, como bagaço de cana, sisal, algodão, coco, celulose e outros. A celulose é o componente principal da madeira e o material natural mais abundante. Geralmente, a celulose contém ambas as regiões amorfas e cristalinas [ZULKIFLI, SAMAT, ANUAR *et al.* 2015].

O desenvolvimento dessa tecnologia, é uma consequência da busca incessante por melhores propriedades [NUÑEZ, STURM, KENNY *et al.* 2003], no entanto, tal como outros materiais poliméricos, a reciclagem do polipropileno degrada as suas propriedades mecânicas e térmicas, devido às altas temperaturas envolvidas no processo [KIM, LEE, CHOI *et al.* 2007]. As propriedades inferiores ao PP reciclado, em comparação com os de PP virgem, pode ser melhorada pela incorporação de fibras sintéticas ou naturais [ZULKIFLI, SAMAT, ANUAR *et al.* 2015].

Normalmente, o preço do plástico reciclado é 40% mais baixo do que o da resina virgem, e além disso, existem outras vantagens da reciclagem como a redução do consumo de matéria-prima não renovável (petróleo), o menor consumo de energia elétrica na produção do reciclado quando comparado à energia utilizada na síntese do plástico virgem e a redução do volume de resíduo plástico em lixões e aterros sanitários com aumento da sua vida útil. A produção de materiais com boas propriedades mecânicas e aparência atrativa para utilização em diversas áreas como construção civil, mobiliária e doméstica, contribui para tornar a reciclagem uma atividade lucrativa, além de reduzir o impacto ambiental causado pela industrialização. Sendo assim, a reciclagem mecânica fornece uma ótima alternativa de valorização de materiais poliméricos desde que sejam conhecidas e respeitadas as limitações e potenciais desses materiais [STRAPASSON, 2004].

A simples substituição de materiais nobres por fibras naturais na composição dessa nova matéria prima representa uma redução no custo final do componente injetado ou moldado. Outros fatores precisam ser analisados no decorrer de seu desenvolvimento, tais como suas propriedades mecânicas e o processo produtivo dos componentes que usarão essa matéria-prima.

Devido a essas limitações, são crescentes as exigências por parte das indústrias quanto à relação custo/benefício, segurança e desempenho entre outras, o estudo e a compreensão dos efeitos futuros e das propriedades viscoelásticas do compósito polimérico são imprescindíveis para que estes materiais sejam desenvolvidos de forma adequada, permitindo sua aplicação em uma grande variedade de áreas. [BANDEIRA, 2011].

No presente trabalho foram estudados os efeitos da inserção das fibras de celulose, na matriz polimérica de polipropileno virgem (PPV) e reciclado (PPR), em diferentes composições e posteriormente caracterizados, fornecendo assim importantes informações sobre a qualidade do plástico reciclado em relação as propriedades mecânicas e térmicas desses compósitos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objeto principal avaliar as propriedades do PP pós-consumo produzir e caracterizar, de forma mecânica, térmica e morfológica compósitos de polipropileno pós-consumo com a adição de fibras de celulose.

2.2. Objetivos Específicos

- Produzir corpos de prova do polipropileno puro e compósitos de PP com fibras de celulose em porcentagens de 10, 20, 30 e 40%;
- Realizar ensaios dinâmico-mecânicos através da técnica de Análise Mecânica Dinâmica (DMA), para a verificação da resistência dos compósitos;
- Analisar as propriedades térmicas do PP puro e dos compósitos pela técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC);
- Verificar a adesão e compatibilidade fibra/matriz através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) possíveis modificações da estrutura cristalina;
- Avaliar de forma comparativa possíveis variações nas propriedades dinâmico-mecânica (DMA) e temperatura de transição vítrea (Tg) do PP virgem com o PP reciclado, isto é, tendo-se o PP virgem como padrão, obtido do fabricante Sigma-Aldrich. E assim dimensionar as vantagens e desvantagens de se utilizar o PP reciclado em relação ao PP virgem, na preparação dos compósitos;
- Verificar e analisar os dados através de tratamento estatísticos para cada composição PP/Fibra de Celulose;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) + *meros* (unidades iguais). Assim, são macromoléculas formadas pela repetição de várias unidades químicas iguais, chamadas de *meros*. As massas molares dos polímeros variam muito, podendo abranger uma larga faixa de valores de unidades de massa atômica. [PAOLI, 2008]

Devido a essa considerável variação de massa, é de se esperar que suas propriedades físicas se alterem de acordo com o comprimento da cadeia polimérica. Porém, estas alterações tendem a diminuir com o aumento da massa molar, ou seja, as diferenças existem, mas são pequenas. Com isso, pode-se produzir comercialmente vários tipos de polímeros, para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento. A Figura abaixo representa a variação de uma propriedade física geral (por exemplo T_g) com o aumento da massa molar. A variação é assintótica (crescente, como apresentado, ou decrescente) tendendo para um valor que normalmente é o usado para referenciamento. [CANEVAROLO, 2006]

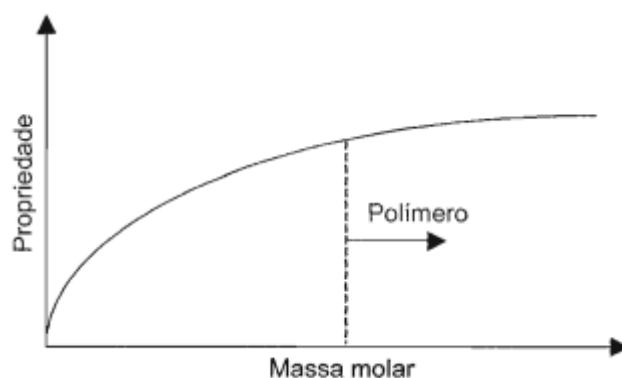


Figura 1: Variação assintótica das propriedades dos polímeros com o aumento da sua massa molar. [CANEVAROLO, 2006]

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura em:

- *Homopolímeros*: Formados por uma única unidade repetitiva monomérica, que é o caso do PP, PE, PVC, PET, entre outros.
- *Copolímeros*: possuem duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes, ex: poli(cis-isopreno) e do poli(transisopreno). [PAOLI, 2008]

Também são classificados quanto ao comportamento mecânico em [CANEVAROLO, 2006]:

- *Termoplásticos*: São plásticos que, amolecem e fluem com o aumento da temperatura e pressão, podendo ser reprocessados e portanto são recicláveis. Exemplos: PE, PP, PVC, etc.
- *Termorrígidos ou termofixos*: plásticos que, adquirindo a forma do molde, não podem ser moldados novamente, devido as ligações cruzadas entre cadeias, tornando-os materiais infusíveis e não-recicláveis. Exemplos: resina de fenol-formaldeído (baquelite), epóxi (araldite), etc.
- *Elastômeros*: possuem cadeias flexíveis com uma baixa densidade de ligação cruzada, fazendo com que em temperatura ambiente, esses polímeros suportem deformações sem ruptura. Exemplo, a (borracha vulcanizada).

O esquema abaixo ilustra essa classificação dos polímeros quando aquecidos.

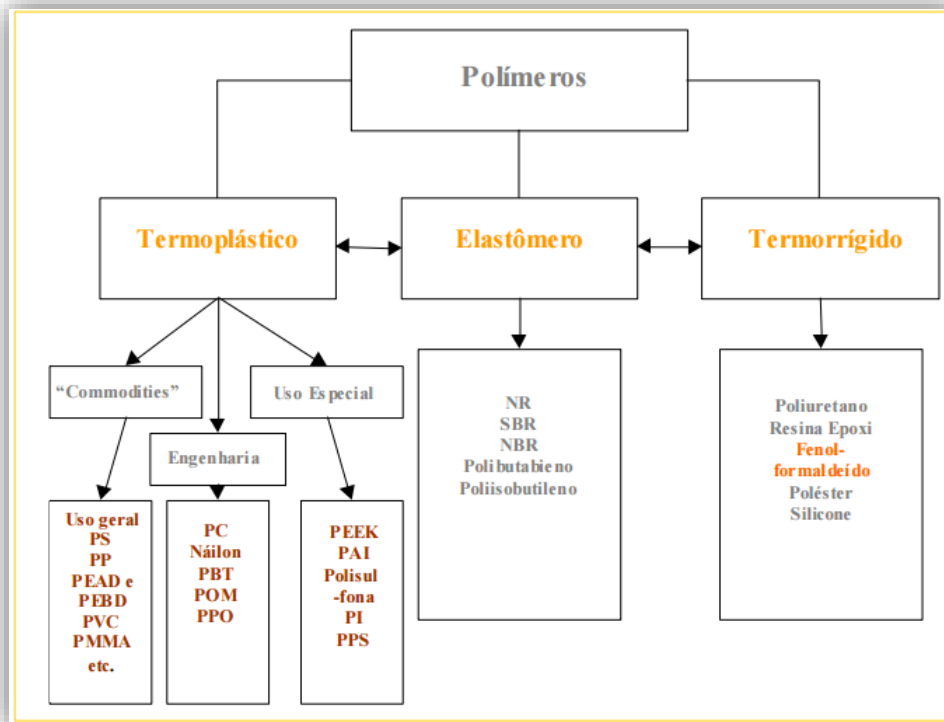


Figura 2. Classificação dos polímeros quando aquecidos. [SIQUEIRA, 2006]

3.2. O Mercado de Plástico no Brasil

O nome “plástico” é originário da palavra grega *plassein*, que indica a mudança da forma física de um material. Esse nome foi usado para identificar os materiais que podiam ser moldados quando submetidos a alterações de condições de pressão, calor ou por reações químicas. A baquelite, foi o primeiro polímero sintético produzido, em 1909, por Leo Baekeland, por meio da reação entre o fenol e o formaldeído. Hoje, o plástico é utilizado em diversos setores de produção como por exemplo, de alimentos e bebidas, moveleiro, aeroespacial, eletrônicos, construção civil e automobilístico, utensílios médicos e etc, com o objetivo de melhoria no desempenho mecânico, redução de peso, isolamento térmico entre outros. Na tabela abaixo, temos o percentual de consumo de plástico dos principais setores de produção. [SILVA, COSTA, PEREIRA *et al.* 2010]

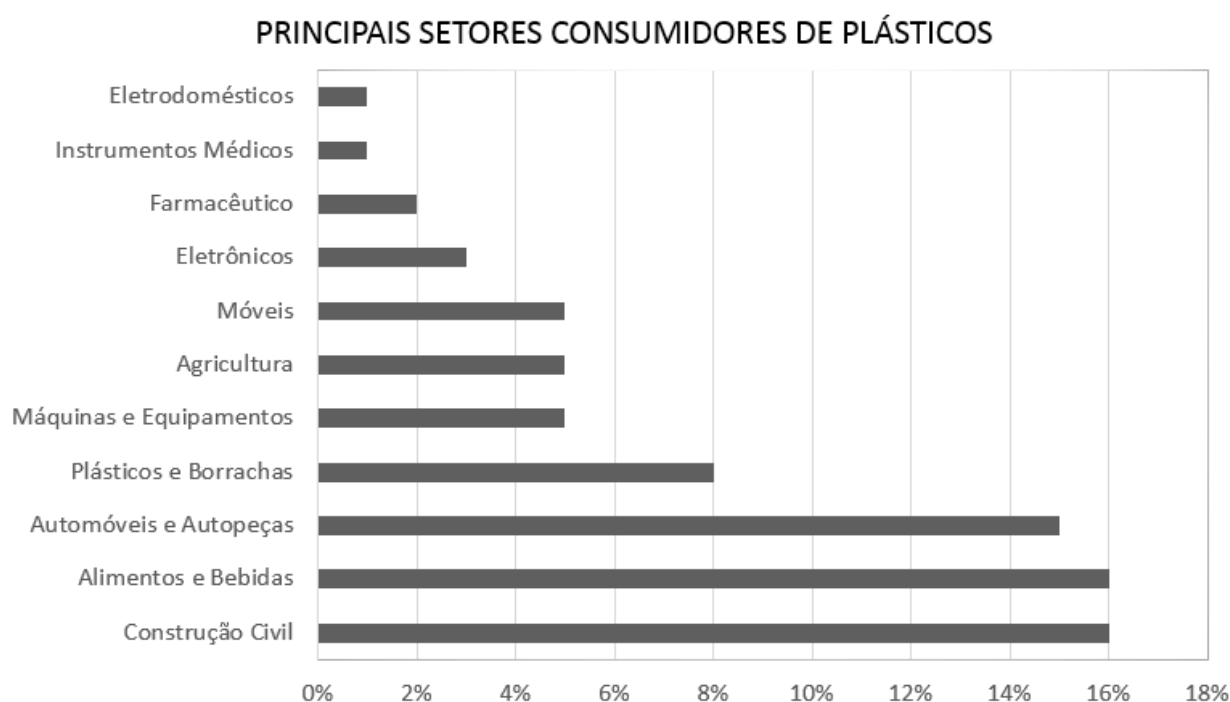


Figura 3: Principais setores consumidores de plásticos. Fonte ABIPLAST 2014.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), a produção do plástico começa na transformação da nafta do petróleo em insumos petroquímicos, como eteno, propeno e etc, através do craqueamento (cracking). Logo após esses insumos são polimerizados em resinas termoplásticas, que é a matéria-prima utilizada na fabricação de plásticos. Na figura 4, podemos ver as aplicações dos plásticos por tipo de resina utilizada na fabricação, onde destacamos o polipropileno, que é responsável pela maior parte dos utensílios fabricados, cerca de 23% de todos os outros polímeros utilizados.

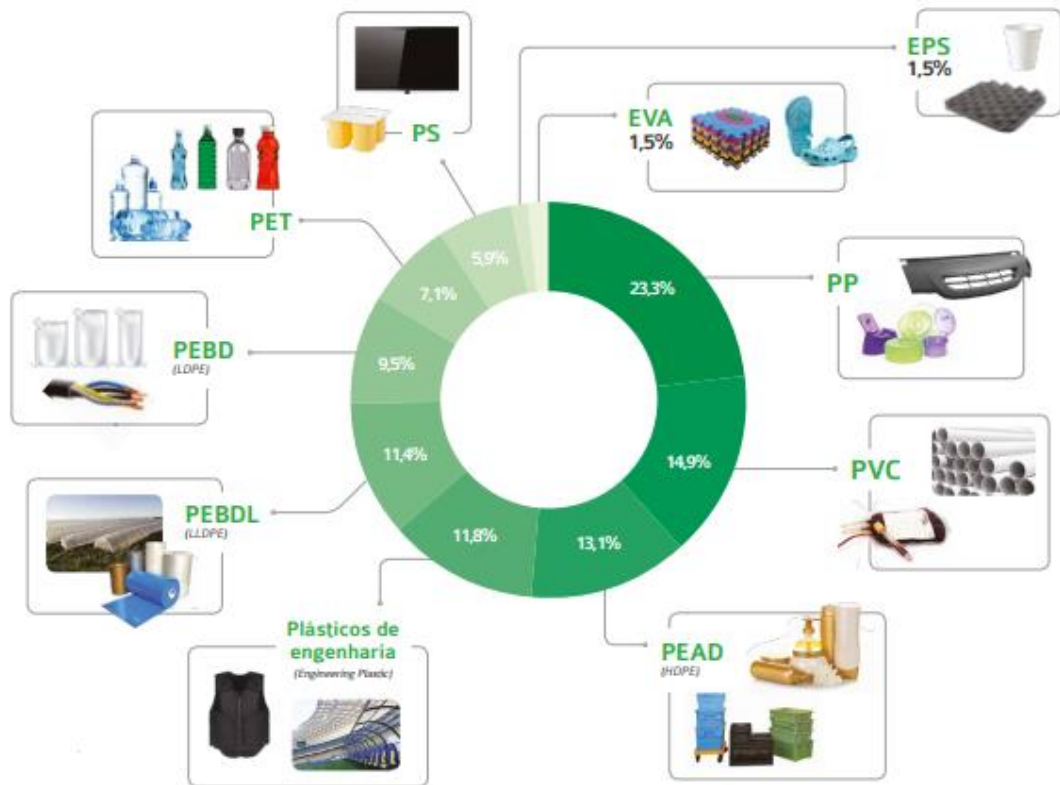


Figura 4. Aplicações dos plásticos por tipo de resina utilizada na fabricação. Fonte ABIPLAST relatório 2014.

O elevado consumo de plásticos, está ligado a vários fatores como o crescimento econômico, à alta demanda por bebidas e alimentos processados, os “fast foods” que necessitam de embalagens, sua melhor aplicabilidade perante outros materiais, devido ao seu baixo custo e suas inúmeras vantagens, entre elas a durabilidade, resistência mecânica, possibilidades de um *design* mais moderno e de menor peso e outros. Com isso, esses materiais se tornam cada vez mais de extrema importância para o desenvolvimento da sociedade, pois geram inovações destinadas à melhoria da qualidade de vida da população e da eficiência na utilização de recursos naturais. [SILVA, COSTA, PEREIRA *et al*, 2010]

- *Atática*: Posições aleatórias ao longo da cadeia polimérica.

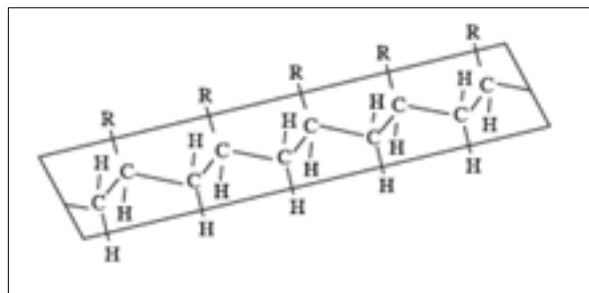


Figura 6. Estrutura química do PP isotático. [ROSÁRIO, PACHEKOSKI, SILVEIRA *et al.* 2011]

O polipropileno tem ponto de fusão superior ao da maioria das poliolefinas, em razão da maior rigidez estrutural ocasionada pela rotação do grupo lateral metil. Para o PP isotático, o ponto de fusão pode alcançar o valor máximo de 176 °C, enquanto para o PP sindiotático tal limite é de 135 °C. Essa propriedade está diretamente ligada à proporção da região cristalina e amorfa do polímero, sendo que a quantidade relativa de cada fase depende da estrutura, ou seja, das características estereoquímicas das cadeias poliméricas. Como o PP atático não cristaliza, não possui ponto de fusão e apresenta somente temperatura de transição vítrea. [ROSÁRIO, PACHEKOSKI, SILVEIRA *et al.* 2011]

Assim, as propriedades do polipropileno dependem da conformação de sua cadeia polimérica, que é determinada durante a moldagem, como por exemplo sua morfologia, peso molecular, distribuição da massa molar e regularidade da cadeia. Com isso, o polipropileno utilizado neste trabalho é o de configuração isotática (figura 6), por possuir melhores propriedades físicas e mecânicas, sendo assim mais valorizado no mercado.

Com isso, o Polipropileno se tornou um dos polímeros mais versáteis, sendo um dos mais utilizados no mercado nos dias de hoje.

3.4. Comportamento térmico-mecânico do PP

As características mecânicas de um produto são determinadas pela mobilidade de sua cadeia polimérica e essa, está em função da agitação dos átomos e é diretamente proporcional à temperatura [CANEVAROLO, 2006]. Com isso, o comportamento do polímero à temperaturas elevadas, está relacionado com sua estrutura molecular dominante, e o polipropileno, é classificado como *Termoplásticos*, pois amolecem sob aquecimento e com resfriamento, endurecem novamente, originando processos reversíveis e que podem ser repetidos, já que com a elevação da temperatura, as forças de ligações secundárias diminuem, criando um maior movimento das moléculas. Porém se a temperatura for elevada criticamente, a degradação torna-se irreversível. Essa classe é formada pela maioria dos polímeros lineares e os que possuem ramificações com cadeias flexíveis. Como exemplos temos o polietileno, poliestireno e o polipropileno [CALLISTER, 2013].

Durante o aquecimento, os polímeros também sofrem transições, responsáveis por nos fornecer dados importantes sobre as características físicas destes materiais. Como exemplo, temos a temperatura de fusão e de transição vítrea, que definem os limites superiores e inferiores para diversas aplicações em polímeros semicristalinos, desde sua fabricação e tipo de processamento a ser realizado. O comportamento dos materiais poliméricos nas temperaturas de transição vítrea e fusão podem ser observadas na figura 7 [CALLISTER, 2013].

Como definição, temos que a Temperatura de transição vítrea (T_g), uma transição de segunda ordem, é o valor médio de uma faixa de temperatura em que, durante o aquecimento do polímero, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade. Se a temperatura está abaixo da T_g do polímero, o mesmo não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de sua cadeia, sendo assim é considerado um material rígido e quebradiço. Porém, se a temperatura for mais alta que a T_g , o polímero se torna flexível. Com isso, o valor da temperatura de transição vítrea varia de acordo com alguns fatores como, simetria, estrutura da cadeia principal, grupos laterais, plastificantes, interações intra ou intermoleculares, proporcionam uma grande variação nos valores da T_g [CANEVAROLO, 2006].

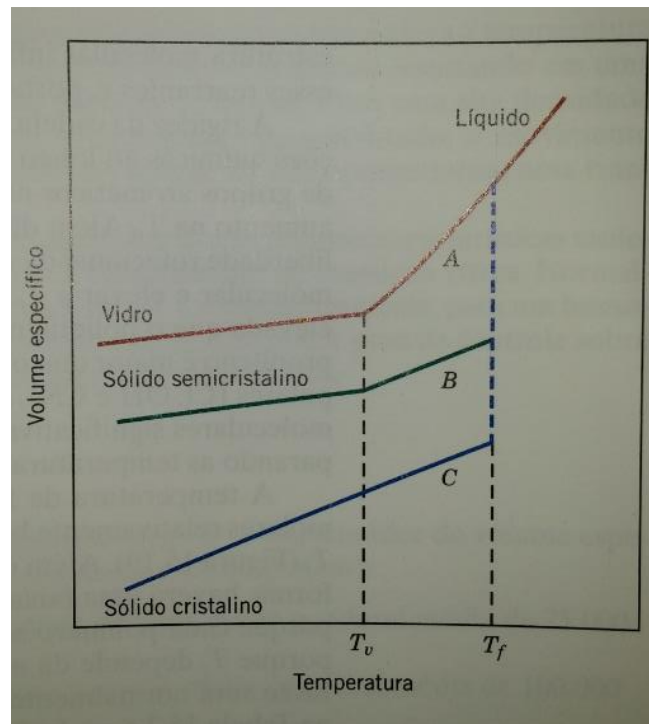


Figura 7. Gráfico do volume específico em função da temperatura no resfriamento a partir de um líquido fundido para: na curva A - polímero amorfo, curva B – semicristalino e curva C – cristalino [CALLISTER, 2013].

Assim, um material viscoelástico será caracterizado por dois valores de módulo, E' e E'' [ROSÁRIO, PACHEKOSKI, SILVEIRA *et al.* 2011]. Na literatura [CANEVAROLO, 2007], ainda não há um consenso sobre qual variável usar e de que forma determinar a temperatura de transição vítrea nesta análise. Vários métodos são propostos: a temperatura do início da queda em E' ; do início, ou do pico nas curvas de E'' ou $\tan \delta$. Neste trabalho, foi usada a temperatura do pico da curva de E'' , para a definição da temperatura de transição vítrea, devido ao fato do pico em E'' ter sido mais expressivo, como pode ser observado no item 5.2 desta dissertação.

A razão entre os valores de módulo de perda, E'' , e módulo de armazenamento, E' , define uma grandeza denominada tangente de perda ou amortecimento, isto é:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Assim materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan \delta$ menores e, do mesmo modo, materiais mais flexíveis irão apresentar valores de $\tan \delta$ maiores.

Sabendo que durante a fusão, há o rearranjo das moléculas de um estado molecular ordenado para outro desordenado, dentro desta transição, temos a Temperatura de Fusão Cristalina, como sendo o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado de borracha para o estado viscoso (fundido) [PRACELLA, CHIONNA, ANGUILLES *et al.* 2006]. Essa transição também sofre influência de vários fatores existentes na estrutura molecular, como as ramificações, a massa molar e o tipo de ligações presentes.

Temos abaixo uma tabela com valores de propriedades térmicas do PP isotático:

Tabela 1: Propriedades térmicas para o PP isotático. [MARK, 1999]

PROPRIEDADE	CONDIÇÕES	VALORES
Calor de fusão	DSC, PP 100% cristalino	165 J/g
Grau de cristalinidade	DSC, PP 100% cristalino	50-70 %
Temperatura de transição vítrea	DMA , 1Hz	275,5 K
Ponto de fusão	PP 100% cristalino	~ 459 K

A cristalinidade é definida como a compactação das cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado. Substâncias moleculares com moléculas pequenas, como a água e metano, são em geral totalmente cristalinas se sólidas ou amorfas se líquida. Devido a complexidade das moléculas poliméricas e também seu tamanho, os polímeros são considerados em geral, semicristalinos, por possuírem regiões cristalinas, chamadas de cristalitos, dispersas em uma região amorfa. A região cristalina é formada por cristais, que consistem em plaquetas finas, ou lamelas, com formato retangular de múltiplas camadas. Porém entre essas lamelas, existe a região amorfa, que influencia diretamente na cristalinidade dos polímeros. A cristalinidade é

afetada por qualquer desordem da cadeia polimérica, provocada por torções, dobras, enrolamentos ou qualquer efeito na estrutura [CALLISTER, 2013].

O grau de cristalinidade de um polímero, varia de acordo com a quantidade da região cristalina que ele possui, a configuração da sua cadeia e também depende da taxa de resfriamento durante a solidificação, isso porque durante a cristalização as cadeias devem adquirir uma configuração ordenada e para esse alinhamento necessita-se de tempo suficiente.

Rigidez e resistência dos polímeros semicristalinos, são os parâmetros mais avaliados, e estão diretamente ligados com as deformações sofridas por esses materiais, que são elásticas e plásticas (viscosas). Na figura 8, podemos observar as etapas das deformações sofridas pelos polímeros. A deformação elástica resulta do alongamento das moléculas das cadeias na região amorfa, na direção da tensão aplicada, esse é chamado de Estágio 1 da deformação, onde temos duas lamelas adjacentes com cadeias dobradas e a região amorfa entre elas. Já no Estágio 2, ocorre a mudança tanto na região amorfa como na região cristalina. A cadeia amorfa continua se alongando, porém ocorre também o dobramento e estiramento das fortes ligações covalentes da cadeia no interior dos cristalitos. Isso gera um pequeno e reversível aumento na espessura dos cristalitos. No estágio 3, acontece a passagem da deformação elástica para a plástica, onde as cadeias adjacentes nas lamelas deslizam umas em relação às outras, gerando uma inclinação das lamelas, de tal forma que as dobras da cadeias ficam mais alinhadas. No estágio 4, os blocos cristalinos separam-se das lamelas, permanecendo presos uns aos outros pelas cadeias de ligação. No último estágio, os blocos e as cadeias de ligação ficam orientados na direção do eixo de tração. Pode ocorrer a reversibilidade dos processos ilustrados na figura, se por um acaso a deformação sofrida for interrompida ou uma elevação da temperatura próxima à fusão do material, com isso o material recristalizará, formando novamente uma estrutura esferulítica. Diversos fatores estruturais e de processamento interferem no comportamento mecânico dos polímeros. Então, através da figura 8, podemos observar que qualquer restrição imposta aos processos que ocorrem durante os 5 estágios, irá proporcionar uma elevação na resistência desse material [CALLISTER, 2013].

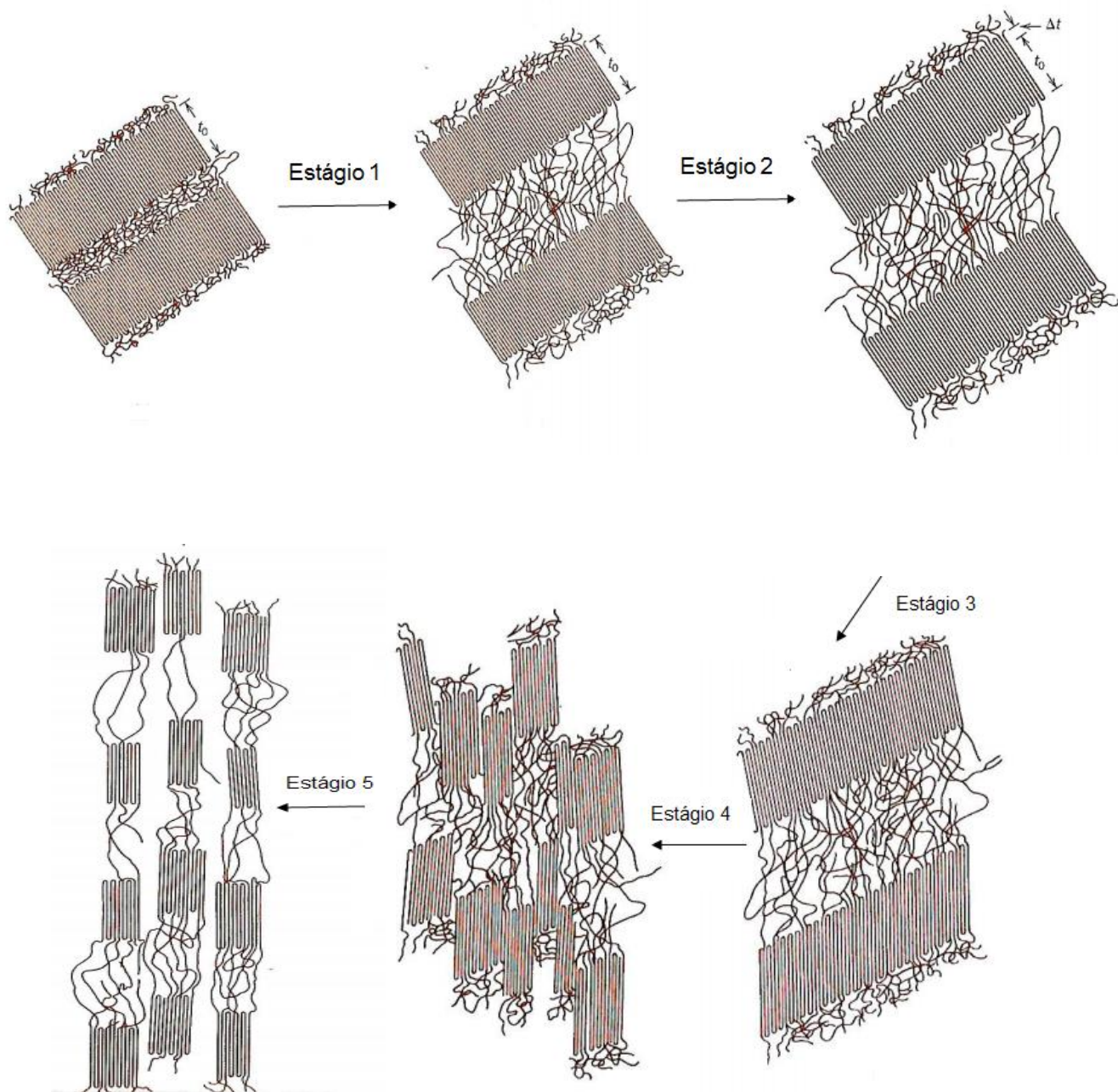


Figura 8. Estágios das deformações elásticas e plásticas de um polímero semicristalino. Figura adaptada do CALLISTER, 2013.

Assim, várias propriedades dos polímeros semicristalinos dependem do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência a abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de

transição vítrea (T_g), etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura, claridade óptica, etc. [CANEVAROLO, 2006]

3.5. Fibras Naturais

Um grande interesse vem surgindo em relação aos compósitos de matrizes termoplásticas contendo materiais lignocelulósicos como carga, tais como, celulose, farinha de madeira, trigo, casca de arroz e outros. Essas cargas introduzem algumas vantagens quando comparadas às cargas inorgânicas tradicionais, como sua natureza renovável, a baixa densidade, propriedades não abrasivas, resistência mecânica, rigidez, flexibilidade durante o processamento e economia, sendo possível a utilização dos mesmos equipamentos usualmente empregados no processamento de matrizes poliméricas com fibras sintéticas [FERRAN, VILAPLANA, AMPARO *et al.* 2006].

Uma outra grande vantagem na utilização de fibras de origem vegetal, é também a razão da enorme variedade de espécies passíveis de serem pesquisadas. Diversas fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países, algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola e ainda há aquelas que são resíduos, gerados principalmente pela agroindústria [SILVA, HARAGUCHI, MUNIZ *et al.* 2009].

Segundo [SANTOS, 2006] no Brasil, um país de clima tropical, os resíduos gerados pela agroindústria da fibra natural, são uma importante fonte de matéria-prima para a produção de componentes, dependendo das quantidades disponíveis e da dispersão geográfica. A Tabela abaixo apresenta algumas fibras vegetais de interesse e também seus centros produtores no Brasil.

Tabela 2. Fibras vegetais no Brasil. [Santos, 2006]

Fibra	Nome Botânico	Parte da planta	Centros produtores
Sisal	<i>Agave sisalana</i>	Folha	Semi-árido da Bahia e Paraíba
Piaçava	<i>Attalea funifera</i>	Bainha foliar	Região de Valença - BA
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	Mesocarpo do fruto	Região de Recife - PE, Aracaju - SE

Algodão	<i>Gossypium herbaceum</i>	Semente	Campina Grande - PB
Celulose de Eucalipto	<i>Eucaliptus grandis</i>	Tronco	Aracruz - ES
Rami	<i>Boemmeria nivea</i>	Caule	Região de Londrina - PR
Banana	<i>Musa cavendishii</i>	Peudocaule	Vale do Ribeira - SP
Malva	<i>Urena lobata</i>	Caule	Amazônia

As duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose no país, são as florestas plantadas de pinus e de eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. A celulose também pode ser obtida de outros tipos de plantas, não-madeiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar) [Bracelpa, 2015].

As fibras vegetais são conhecidas como materiais lignocelulósicos, formadas por cinco componentes básicos: celulose, hemicelulose, pectina, lignina e extrativos (gorduras, proteínas e sais inorgânicos), sendo os três principais: a celulose, a hemicelulose e a lignina, como pode ser observado na figura 9 e a celulose o componente de maior quantidade na estrutura [KABIR, WANG, LAU *et al.* 2013]. Alguns fatores como idade, origem da fibra e condições de extração é que irão definir a proporção destes componentes [PEREIRA, ROSA, CIOFFI *et al.* 2015].

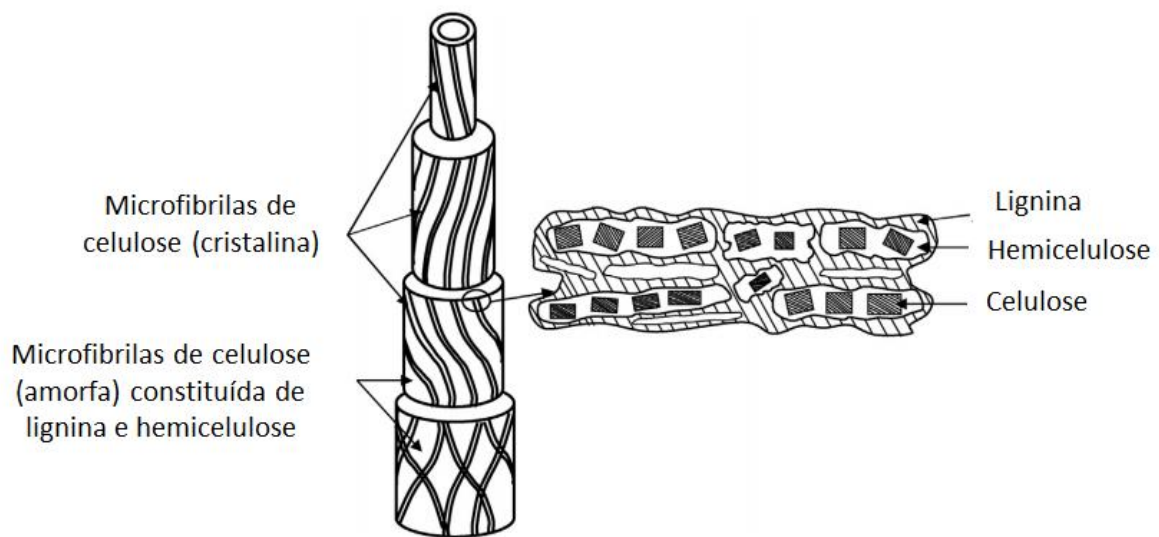


Figura 9. Estrutura organizacional da estrutura da fibra natural. [KABIR, WANG, LAU *et al.* 2013].

O comprimento, largura, defeitos, força, cristalinidade e estrutura das fibras são aspectos muito importantes na produção de compósitos a base de fibras de celulose, pois influenciam nas propriedades de força, ou seja, resistência dos mesmos, sendo assim a seleção uma fibra natural para uma aplicação específica é um fator importantíssimo e requer bastante cuidado [PEREIRA, ROSA, CIOFFI *et al.* 2015].

Para a correta escolha do tratamento químico a ser utilizado e o melhor entendimento da influência das fibras nas características finais dos compósitos, deve-se ter o domínio da estrutura interna das fibras lignocelulósicas e da sua composição química. As propriedades químicas e físicas das fibras estão associadas às diferentes proporções seus componentes, que podem variar conforme o tipo da fibra. O gráfico 10 mostra a composição química de algumas fibras vegetais mais utilizadas na produção de compósitos naturais [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013].

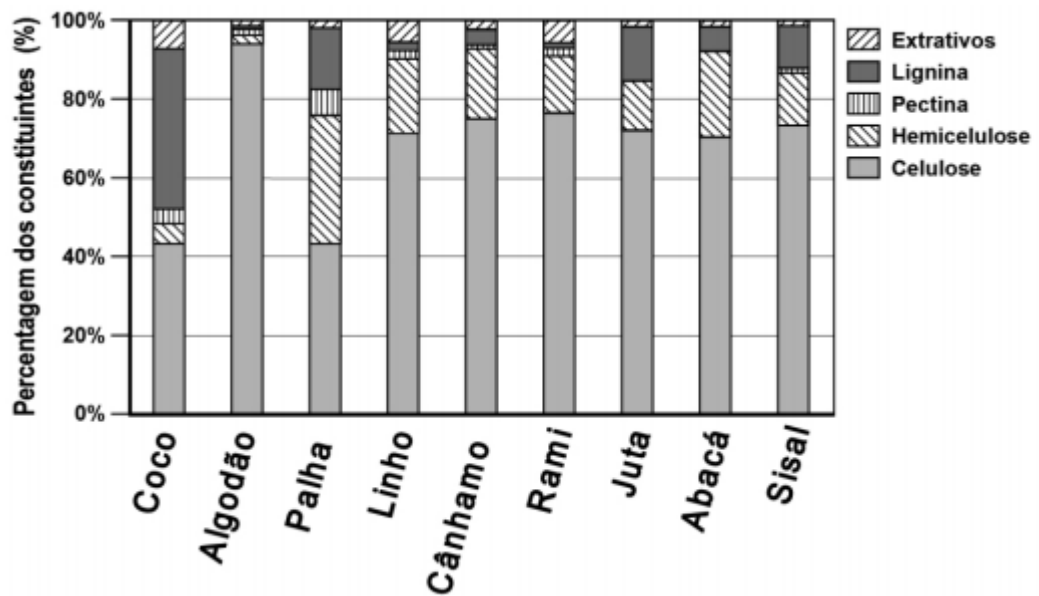


Figura 10. Composição química de algumas fibras vegetais [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013].

A determinação da quantidade de cada componente presente nas fibras (lignina, celulose e hemicelulose entre outros), é de extrema importância e varia de acordo com o tipo de fibra lignocelulósica, além do tempo de maturação da planta e do solo onde foi cultivada (WALLENBERGER; WESTON, 2004), pois interferem diretamente no comportamento térmico e mecânico dos compósitos produzidos.

3.6. Composição química da madeira

De acordo com [BRACELPA, 2015], as florestas plantadas de pinus e de eucalipto, são responsáveis por quase o total do volume de celulose produzida no país. A celulose também pode ser obtida através de outras plantas, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar). Após a colheita a madeira é descascada e picada em pequenos pedaços, chamados cavacos. Em seguida, os cavacos são selecionados para remoção de lascas e serragens e, depois, submetidos a processos mecânicos e químicos para a produção da celulose.

De acordo com o relatório da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA) publicado em 2014, o plantio de Pinus e Eucalipto para a produção de celulose, gera uma significativa contribuição ambiental, onde podemos destacar:

- O plantio não compete com a agricultura tradicional;
- Restauração de terras degradadas;
- Proteção da biodiversidade e dos recursos hídricos;
- Consumo de CO₂;

No gráfico 11, observamos o crescimento notório na produção brasileira de celulose, que gerou até 2013 um crescimento de 7,1%.

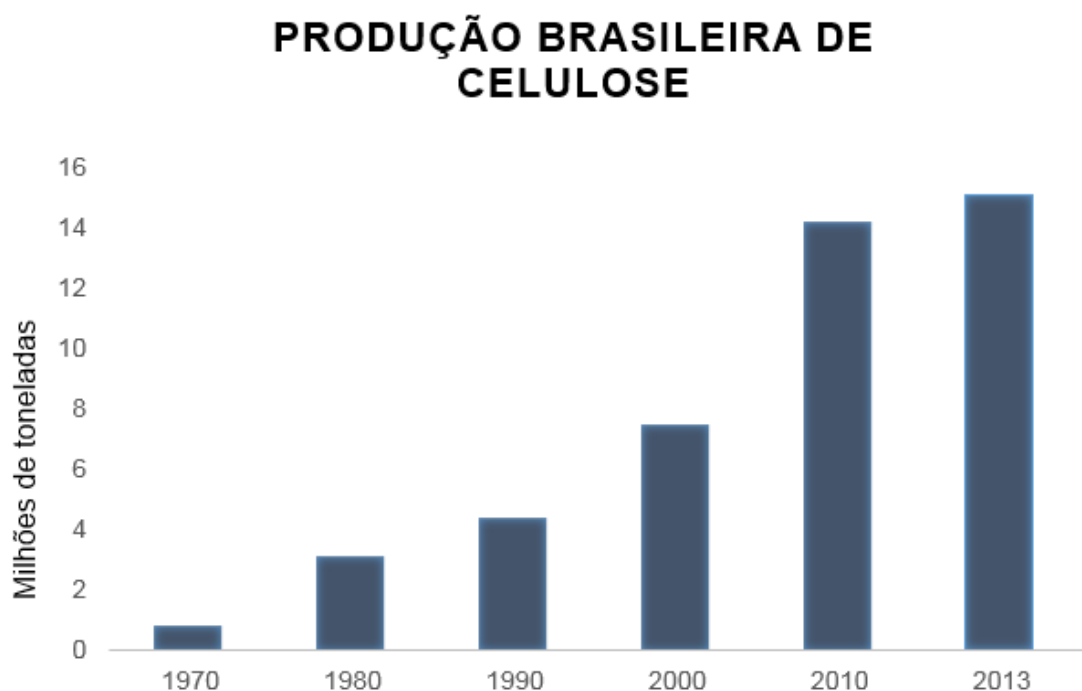


Figura 11. Gráfico do crescimento da produção brasileira de celulose nos últimos 40 anos Fonte Bracelpa relatório de 2014.

Na tabela 3, observamos os países que mais se destacam na produção de celulose em toneladas, sendo o Brasil, o quarto maior produtor.

Tabela 3. Produção de celulose mundial em toneladas.

	PAÍS	MIL (TON)
1.	EUA	50.351
2.	China	18.198
3.	Canadá	17.073
4.	Brasil	13.977
5.	Suécia	11.672
6.	Finlândia	10.237
7.	Japão	8.642
8.	Rússia	7.519
9.	Indonésia	6.710
10.	Chile	5.155
11.	Índia	4.095
12.	Alemanha	2.636
	Demais	10.376
Total do mundo		166.641

Sendo os três principais constituintes das fibras vegetais a celulose, a hemicelulose e a lignina, temos que a celulose é o principal, formando sua base estrutural, sendo um polissacarídeo de cadeia longa, constituído por unidades monoméricas de β -D-glicopironases unidas por ligações glicosídicas [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013].

A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídica, conhecida como celobiose, contendo seis grupos hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular (figura 12). Devido a essas ligações de hidrogênio, há uma forte tendência na formação de cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento [SILVA, HARAGUCHI, MUNIZ et al. 2009].

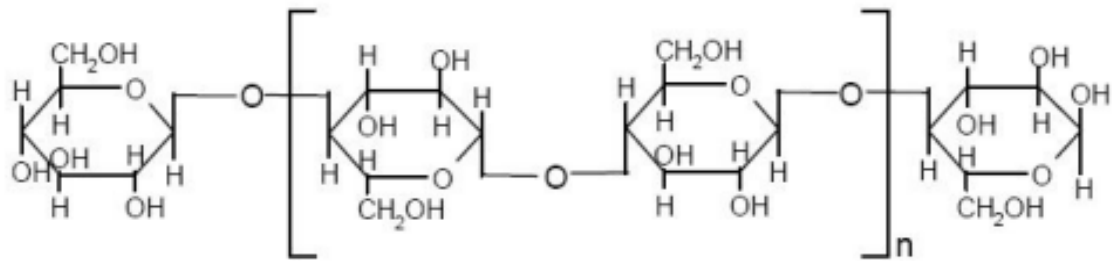


Figura 12. Estrutura química da celulose [HON, 2000].

A celulose possui duas formas α e β , que podem ocorrer em várias proporções, dependendo do tipo de celulose. A celulose α é produzida por organismos primitivos como bactérias e algas, já a celulose β é produzida pelas plantas. Com isso a cristalinidade da celulose está definida na organização de suas microfibrilas e microfibrilas, possuindo uma região desordenada, chamada de amorfa e regiões ordenadas, denominadas cristalinas (figura 13) [KLOCK, MUNIZ, HERNANDEZ *et al.* 2005]. Os grupos hidroxilas são responsáveis pelo comportamento químico da celulose de acordo com o seu posicionamento como irá ser discutido mais adiante na figura 16, na seção 3.7.

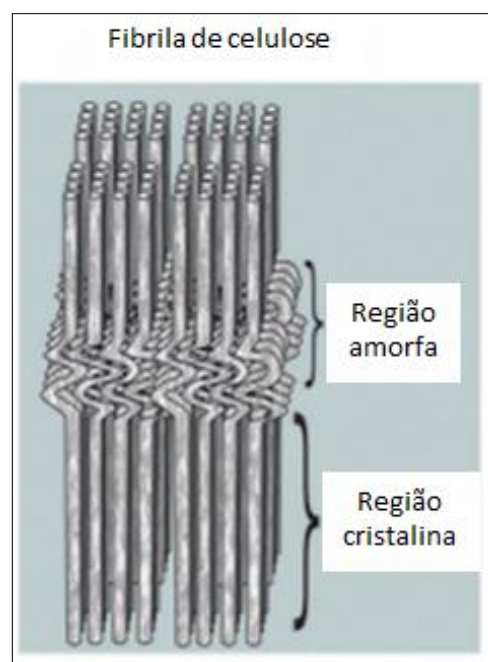


Figura 13. Representação das regiões amorfa e cristalina da celulose. Adaptada [SILVA, HARAGUCHI, MUNIZ *et al.* 2009]

A hemicelulose está presente em todas as camadas da parede da célula da planta, porém, está concentrada nas camadas primárias e secundárias, associada a celulose e a lignina. É formada por polissacarídeos ligados por ligações β (1-4) em configurações equatoriais. É constituída por vários açúcares (pentoses e hexoses) e ácidos, formando uma estrutura ramificada amorfa [SILVA, 2011]. Também possui caráter hidrofílico e seu teor na madeira oscila entre 15 e 25% [JOHN e SABU, 2008].

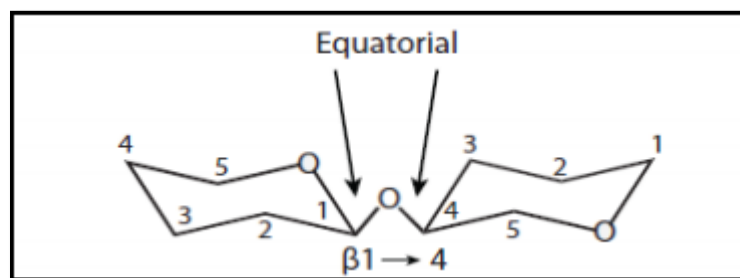


Figura 14: Conformação equatorial da estrutura da hemicelulose [SILVA, 2011].

A lignina é um material hidrofóbico, amorfo e insolúvel com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil [SILVA, HARAGUCHI, MUNIZ et al. 2009]. Também é responsável pela propriedade rigidez das plantas e atua como um agente de ligação permanente células, produzindo uma estrutura resistente. [JHON e SABU, 2008].

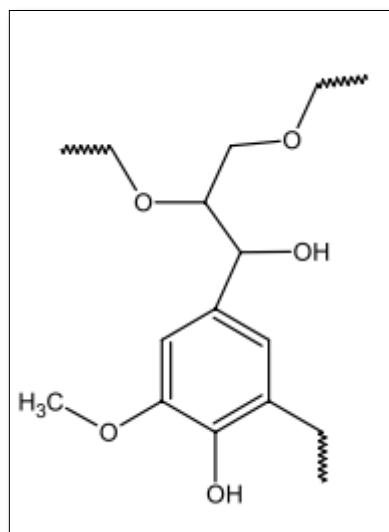


Figura 15: Estrutura química da lignina [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013].

3.7 Tratamentos químicos em fibras lignocelulósicas

Devido aos grupamentos hidrofílicos das fibras naturais, o sistema fibra/matriz se torna pouco compatível, com tendência para formação de agregados, que afetam a qualidade da interação interfacial [PEREIRA, ROSA, CIOFFI *et al.* 2015]. Para a solução desse problema, existem alguns métodos que são realizados, visando o aumento da compatibilidade fibra/matriz que podem ser através da modificação química da matriz polimérica, modificação do agente de reforço ou uso de agentes de acoplamento, melhorando assim a qualidade do produto final, sendo que o grau de eficácia do tratamento realizado, depende principalmente da proporção de celulose encontrada na fibra [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013].

Controlar o grau de adesão entre a fibra e matriz polimérica, é extremamente importante para a qualidade do produto final, uma vez que a boa adesão fibra/matriz melhora as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados. Outro fato fundamental é a morfologia da fase cristalina ao redor das fibras, uma vez que os cristalitos, podem influenciar na adesão fibra/matriz [LÓPEZ-MACHADO, BIAGIOTTI e KENNY, 2002, MUKHOPADHYAY, DEOPURA e ALAGIRUSWMAY, 2003].

A estrutura das fibras de celulose é formada por regiões cristalinas e amorfas, enquanto que a hemicelulose e a lignina são completamente amorfas. A parte

cristalina, possui vários grupos hidroxilos fortemente ligados. Estes grupos estão inacessíveis e assim produtos químicos têm dificuldade de penetrar nessa região cristalina [KABIR, WANG, LAU *et al.* 2013].

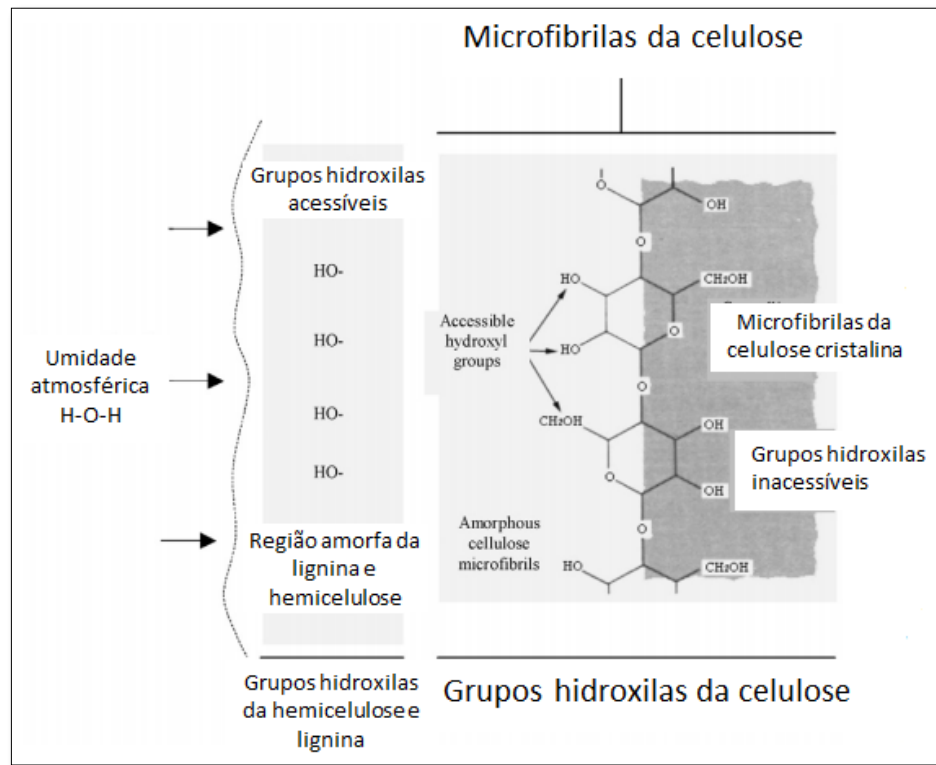


Figura 16: Representação esquemática dos componentes das fibras de celulose que absorvem umidade [KABIR, WANG, LAU *et al.* 2013].

No entanto, na região amorfa (hemicelulose e lignina) os grupos hidroxilas estão frouxamente ligados e são relativamente livres para reagir com outros produtos químicos. Devido a isso, esses podem facilmente combinar-se com moléculas de água, aumentando o caráter hidrofílico da fibra, com isso, sua capacidade de adesão com a matriz (hidrofóbica) durante o processamento do compósito é bastante reduzida, afetando assim, as propriedades mecânicas do produto. Este problema pode ser resolvido através do tratamentos apropriados das fibras. Sendo assim, de uma maneira sucinta, podemos dizer que o tratamento reduz o número de grupos hidroxila da região amorfa e remove parte dos revestimentos de lignina e hemicelulose das fibras, aumentando significativamente a região da celulose que irá reagir com o agente compatibilizante [KABIR, WANG, LAU *et al.* 2013, ARRAKHIZ, ELACHABY, BOUHFID *et al.* 2012]. Porém, a eficácia dos tratamentos realizados, variam de acordo

com a composição da fibra, principalmente em relação à proporção de celulose [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013].

Então, pode-se afirmar que tratamento sofrido pelas fibras, altera as quantidades dos seus principais constituintes, celulose, hemicelulose e lignina e essas mudanças podem ser detectadas através de técnicas de caracterização.

Segundo [KABIR, WANG, LAU *et al.* 2013, PEREIRA, ROSA, CIOFFI *et al.* 2015], essa modificação da superfície, pode ser feita através de reações de alcalinização (método Kraft), acetilação e silanização, através de um tratamento químico, onde é empregado algum tipo de substância química que modifica as características químicas da fibra, permitindo assim que ela se torne mais compatível com a matriz polimérica.

O processo químico denominado *Kraft* ou método Alcalino, é o processo de tratamento de fibras mais popularmente utilizado, que de um modo geral, envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas em torno de 160 °C, produzindo fibras de alta qualidade [BAPTISTA, ROBERT e DUARTE, 2008] Os fatores que influenciam nesse tratamento, são parâmetros como, o tipo e concentração da solução alcalina, temperatura operacional, o tempo de tratamento e a resistência do material, bem como os aditivos usados [BAILLY e KONTOPOULOU, 2009].

De acordo com [LI e TABIL, 2007, ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013], nesse processo, ocorre o aumento da rugosidade da superfície através da quebra das ligações de hidrogênio da fibra, além de eliminação de certa quantidade de hemicelulose, devido a sua alta solubilidade em soluções alcalinas, e a lignina sofre hidrólise básica, gerando com isso uma maior disponibilidade de sítios de reação da celulose (aumento da cristalinidade) com a matriz (aglutinante), melhorando assim a adesão. Além disso, altera a morfologia e a conformação das cadeias de celulose. Assim, a reação com hidróxido de sódio aquoso o (NaOH), reduz os grupos hidroxilas da parte amorfa da fibra, de acordo com a seguinte reação descrita na equação 1: [DAS E CHAKRABARTY, 2008, JOHN E ANANDJIWALA, 2008, RAMADEVI, SAMPATHKMAR, VENKTESHAPPA *et al.* 2012].



Em outras palavras pode-se dizer que as cadeias da celulose são rearranjadas, com a diminuição da região ordenada, porém desta forma, aumenta-se a adsorção, aumentando assim a área de superfície da fibra, o que torna os grupos OH mais facilmente acessíveis [ASS, BELGACEM e FROLLINI, 2006].

Obtêm-se dessa maneira uma pasta forte, de alta resistência, por isso o nome *Kraft*, que em alemão significa forte, sendo empregada na produção de papéis e sacolas plásticas. Após esse tratamento da fibra, a adesão na matriz polimérica ocorre pelo mecanismo de ancoragem mecânica da fibra, obtendo assim um maior contato físico entre os dois materiais [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013, TITA, PAIVA e FROLLINI, 2002].

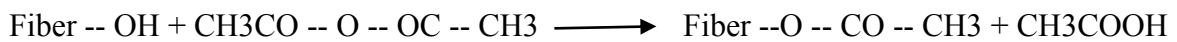
Porém, as polpas de celulose oriundas da alcalinização, apresentam coloração escura, sendo necessário o processo de branqueamento para elevação de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose, ou seja, ocorre a remoção da lignina residual que pode causar o escurecimento e aumenta a exposição da celulose. Na utilização de fibras como reforço em compósitos o tratamento de branqueamento é de fundamental importância, pois tem como principal objetivo atacar e remover a lignina residual, que aumenta a rigidez da fibra e impede a reorientação da mesma necessária para a transferência adequada de carga no compósito.

De acordo com KHALID, RATNAM, CHUAH *et al.* 2008, o notável aumento na resistência à tração dos compósitos de PP reforçados com celulose, se deve ao tratamento da celulose em uma solução aquosa relativamente concentrada de uma base forte durante sua produção, o que gera modificações na dimensão, morfologia e nas propriedades mecânicas, ou seja, tratamento alcalino reduz o diâmetro da fibra e aumenta a aderência.

CORDEIRO, ORNELAS, ASHORI *et al.* 2012, compararam as propriedades da superfície das fibras de eucalipto, bagaço da cana e palha de trigo, pela técnica de cromatografia gasosa inversa (IGC), na produção de compósitos e os efeitos da modificação química nas fibras, com NaOH a 1%. Os resultados mostraram que o tratamento alcalino removeu parte da hemicelulose, moléculas não polares e porções aromáticas a partir da despolimerização parcial da lignina, ocorreu um aumento na

cristalinidade e uma redução na necessidade de agente de acoplamento para a produção de compósitos.

O processo chamado de Acetilação, consiste em reações de esterificação dos grupos hidroxilas da fibra, com o grupo acetil (CH_3CO), para a redução da natureza hidrofílica. Assim, reagem os grupos hidroxilas da parte amorfa da fibra (hemicelulose e lignina), expondo mais facilmente a região cristalina, com o grupo acetil, aumentando a adesão fibra/matriz, como pode ser visto na reação abaixo [KABIR, WANG, LAU *et al.* 2013, ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013, JHON e ANANDJIWALA, 2008]:



LOPES, ARAÚJO, NASCIMENTO *et al.*, 2010, realizaram tratamentos de acetilação nas fibras de sisal aplicando em diferentes temperaturas e tempos reacionais, avaliando a eficiência desses tratamentos. A acetilação foi realizada com uma solução de anidrido acético e ácido acético, na proporção de 1,5:1,0 em massa, sendo os tempos reacionais de 1 e 3 h, a temperaturas de 100 e 120 °C. Os ensaios à 120°C por 1h, foram os que apresentaram os melhores resultados, com o aumento da hidrofobicidade e melhores características físico-mecânicas.

Nas reações de Silanização, o compostos de silano (SiH_4), pode atuar modificando, revestindo a superfície das fibras ou como um agente de acoplamento. As duas extremidades da molécula podem reagir, sendo que a extremidade hidrofóbica tende a interagir com a matriz do compósito e a hidrofílica, com os grupos hidroxilas da fibra, atuando assim como uma ponte entre eles. Vários fatores influenciam nesse tratamento, como o tempo de hidrólise, de organofuncionalidade do silano, temperatura e pH. O silanol reage, formando ligações covalentes estáveis, com o grupo hidroxila das fibras. O inchamento das fibras é restringido pela rede de ligações cruzadas entre a matriz e as fibras [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013; LI, TABIL e PANIGRAHI, 2007]. A reação que ocorre é a seguinte (figura 17):

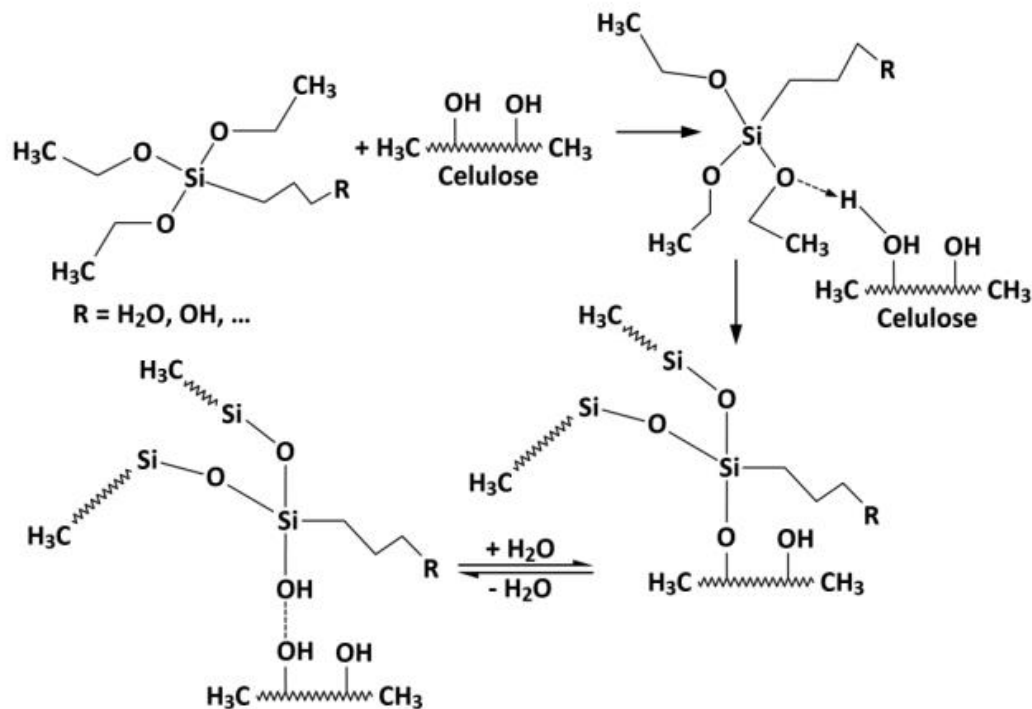


Figura 17. Reação de silanização com fibra natural [ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013].

De acordo com XIE, HILL, XIAO *et al.* 2010, o tratamento químico utilizando silanos (a maioria trialkiloxissilanos) é eficiente na melhoria da interação entre a matriz polimérica olefínica e as fibras naturais e como esse tratamento atua, favorecendo e aumentando as propriedades mecânicas (módulo de Young, tensão na ruptura, etc) dos compósitos.

3.8 Compósitos Poliméricos

Devido ao cuidado na preservação do meio ambiente, houve nos últimos anos, uma substituição dos compósitos reforçados com fibras sintéticas por compósitos de fibras naturais. Isso ocorreu devido as várias vantagens dos compósitos com fibras vegetais, como por exemplo, biodegradabilidade, provenientes de fontes renováveis, utilização de matéria-prima relativamente barata para sua fabricação e por serem materiais leves.

Conquistas tecnológicas recentes, como nas indústrias aeroespacial, petroquímica e automobilística, somente se tornaram viáveis após a descoberta dos compósitos

estruturais. Segundo PEREIRA, ROSA, CIOFFI *et al.* 2015, o interesse no desenvolvimento de materiais ecologicamente viáveis, especialmente com menor impacto ambiental, com o uso de matérias-primas, como as fibras naturais, está crescendo na última década e revela uma emergente área de compósitos poliméricos.

Apesar da produção de materiais compósitos naturais estar sendo mais largamente utilizada só agora nos últimos anos, de acordo com VENTURA, 2009, já era conhecida há séculos atrás pelos Egípcios, que usavam materiais compósitos como o papiro, para fazer barcos, velas e cordas desde o ano 4000 a.C. Também temos a palha, que vem sendo usada como reforço de tijolos há mais de 2000 anos.

Compósito é uma substância constituída de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil, com certas propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente. A denominação desses materiais é bastante diversificada podendo ser tratados na literatura como: compostos, conjugados ou compósitos.

São formados pela matriz, chamada de fase contínua, que está presente em maior quantidade e envolve a outra fase, chamada de dispersa, também conhecida como agente de reforço, e que está em menor quantidade, figura 18.

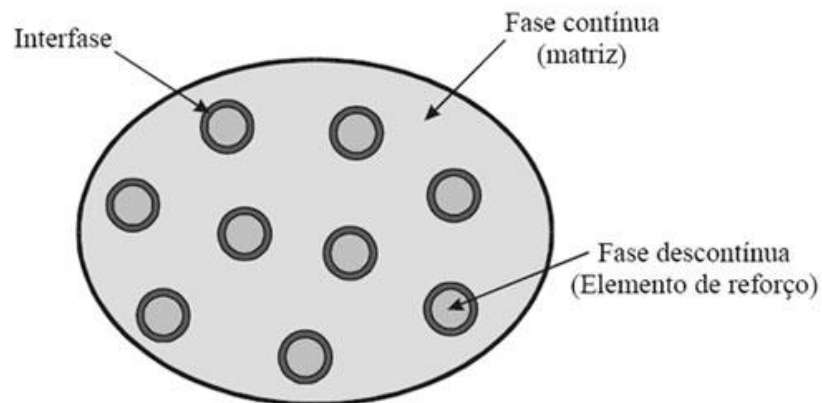


Figura 18. Estrutura dos compósitos. [SCREENIVISAN, SULAIMAN, BAHARUDIN *et al.* 2013].

As propriedades dos compósitos produzidos, estão em função das propriedades dos seus constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. O esquema abaixo, ilustra a classificação dos materiais compósitos de acordo com o material que forma a matriz, podendo ser um polímero, metal ou uma cerâmica, que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam

no reforço e a fase dispersa ou reforço existe em diversas formas, sendo a classificação mais geral feita em três categorias:

- Compósitos particulados, formados por partículas grandes ou por dispersão;
- Compósitos de fibras contínuas ou descontínuas, sendo alinhadas ou orientadas aleatoriamente;
- Compósitos estruturais, na forma de lâminas ou sanduíche.

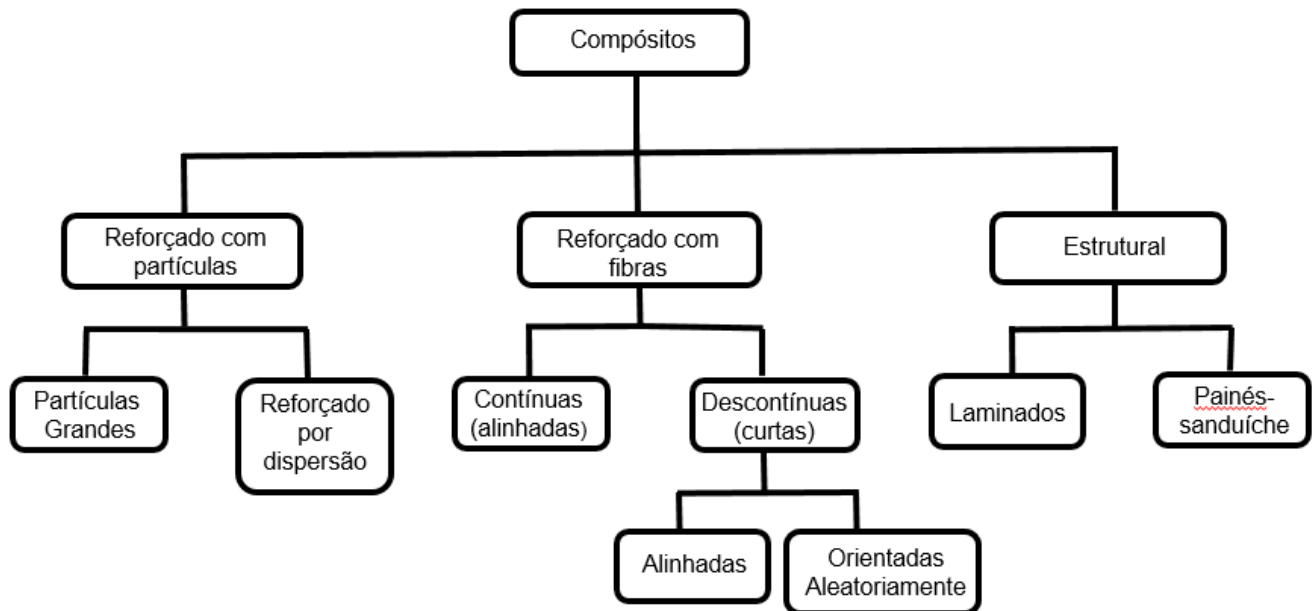


Figura 19. Esquema da classificação dos tipos de compósitos.

O tipo de reforço utilizado, pode ser escolhido para atender todas ou apenas alguns requisitos exigidos pelo novo material, como força, rigidez, resistência ao calor, corrosão e condutividade. Mas, para que o reforço seja vantajoso, este deve ser mais forte e rígido que a matriz, deste modo, a boa interação entre matriz e reforço pode ser garantida pela criação de uma interface entre ambos que possa adequar a rigidez do reforço com a ductilidade da matriz. [CALLISTER, 2013]

Um ponto importantíssimo a ser observado está na escolha do polímero utilizado na produção de compósitos reforçados com fibras naturais, pois as propriedades dos compósitos dependem das características das fases constituintes, como sua

morfologia, quantidades relativas, a geometria da fase dispersa e o tipo de processamento sofrido, porém, deve-se levar em conta o limite para a temperatura de processamento, pois a degradação térmica das fibras, gira em torno de 200°C, com isso o polímero escolhido deve ter ponto de fusão abaixo deste valor [PEREIRA, ROSA, CIOFFI et al. 2015]. Para um melhor resultado nas propriedades dos compósitos, podem ser adicionados aditivos, plastificantes e também pode ser realizado o tratamento das fibras, alterando sua estrutura e facilitando assim a adesão fibra/matriz.

Com isso, as vantagens na produção de compósitos poliméricos são inúmeras, tanto na economia gerada na sua fabricação, devido a vários fatores, mas principalmente ao baixo custo de sua matéria prima, como também em relação a preservação do meio ambiente, gerando materiais ecologicamente viáveis.

O gráfico da figura 20, mostra o número de periódicos publicados nos últimos 15 anos, relativos a compósitos de polipropileno reforçados com fibras de celulose. Observa-se que a partir do ano 2000, o número de publicações foi de um modo geral crescendo progressivamente até chegar em 2013, quando ocorreu um pico no número de publicações. De acordo com os dados para 2015, espera-se mais ou pelo menos que se tenha o mesmo número de 2013, já que em meados do atual ano já temos por volta de 55 publicações. Esses dados revelam o crescimento no interesse do desenvolvimento de materiais ecologicamente viáveis, de baixo impacto ambiental e provenientes de fontes renováveis, tornando assim, a área de compósitos poliméricos, bastante emergente.

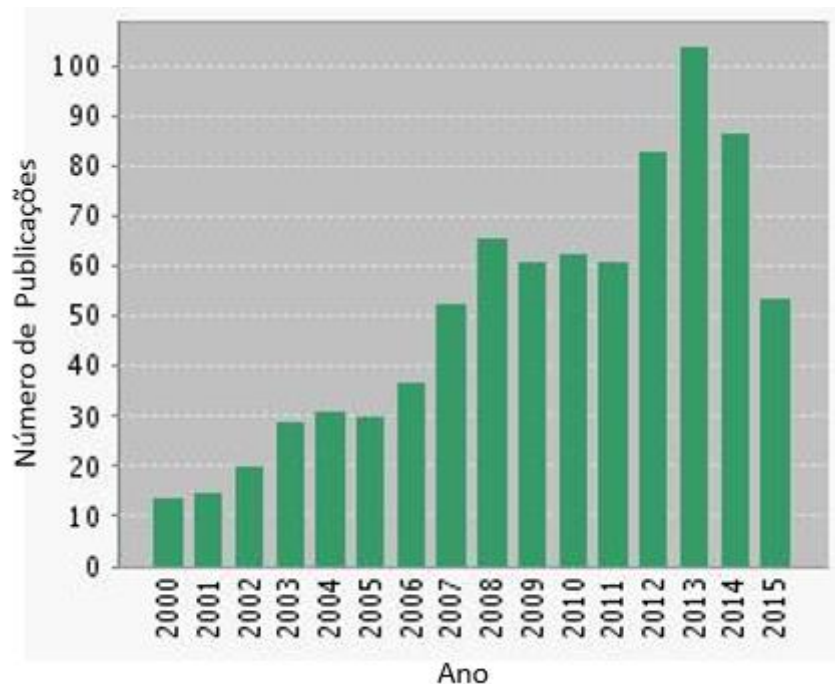


Figura 20. Gráfico do número de periódicos publicados nos últimos 15 anos relativos a compósitos de polipropileno reforçados com fibras de celulose.

AMASH e ZUGENMAIER (2000), avaliaram as propriedades térmicas, dinâmicas e morfológicas de compósitos de PP com fibras de celulose, com o uso de um compatibilizante e os resultados mostraram que a adição de pequenas quantidades de FC provocam um aumento da T_c , devido ao fato das fibras atuarem como agentes de nucleação eficazes na cristalização do PP. Através das análises dinâmico-mecânica, observou-se também que a adição de FC produz um notável aumento da rigidez dos compósitos.

De acordo com os estudos de KHALID, RATNAM, CHUAH *et al.* (2008), as fibras de celulose possuem potencial atrativo para reforçar compósitos de PP, pois possui maior resistência à tração e módulo de flexão quando comparado com fibras de palmeiras. E as propriedades mecânicas do compósito destes pode ser ainda melhoradas pela utilização de um agente de acoplamento adequados.

ZULKIFLI, SAMAT, ANUAR *et al.* (2015), utilizaram o PP reciclado como matriz e revelaram que o aumento da concentração de fibras de celulose microcristalina levam à uma redução nas propriedades mecânicas dos compósitos de um modo geral, exceto para o módulo de Young. Já os compósitos com a adição do agente de acoplamento, o anidrido maleico, obtiveram melhorias na propriedades mecânicas

quando comparadas ao PP puro, pois houve uma melhora na adesão interfacial entre fibra/matriz, com a diminuição das aglomerações, resultante do excesso de fibras.

3.9 Caracterização dos compósitos poliméricos

3.9.1 Análise Térmica dinâmico-mecânica

É uma técnica de grande sensibilidade, largamente utilizada para a caracterização de polímeros, que se baseia na detecção da relaxação das cadeias poliméricas [CANEVAROLO, 2007].

Fornecer informações como o módulo de armazenamento ou elástico (E'), módulo de perda ou dissipação viscosa (E'') e amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) do material quando é imposta uma solicitação mecânica e esses resultados estão associados a outras propriedades como [CANEVAROLO, 2007]:

- Tenacidade;
- Resistência ao impacto;
- Envelhecimento;
- Tempo de vida sob fadiga;
- Resistência a propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento;
- Grau de vulcanização (cura);
- Efeito de modificadores, cargas e aditivos;
- Miscibilidade de blendas poliméricas;
- Transição vítrea (T_g);
- Temperatura de fusão cristalina (T_m).

A análise do comportamento dinâmico-mecânico do sistema, se dá através do comportamento viscoelástico dos polímeros, ou seja, estes possuem simultaneamente comportamento característico de materiais elásticos e plásticos. Quando é aplicada uma tensão senoidal, o material responde de duas formas distintas, uma sem atraso de tempo, através de uma deformação também senoidal ou simplesmente chamada de resposta em fase, e outra em atraso, defasada de um

ângulo δ em relação a solicitação. Este atraso é o tempo gasto para que ocorram os rearranjos moleculares relacionados com o fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou também grupos laterais ou parte deles [CANEVAROLO, 2007].

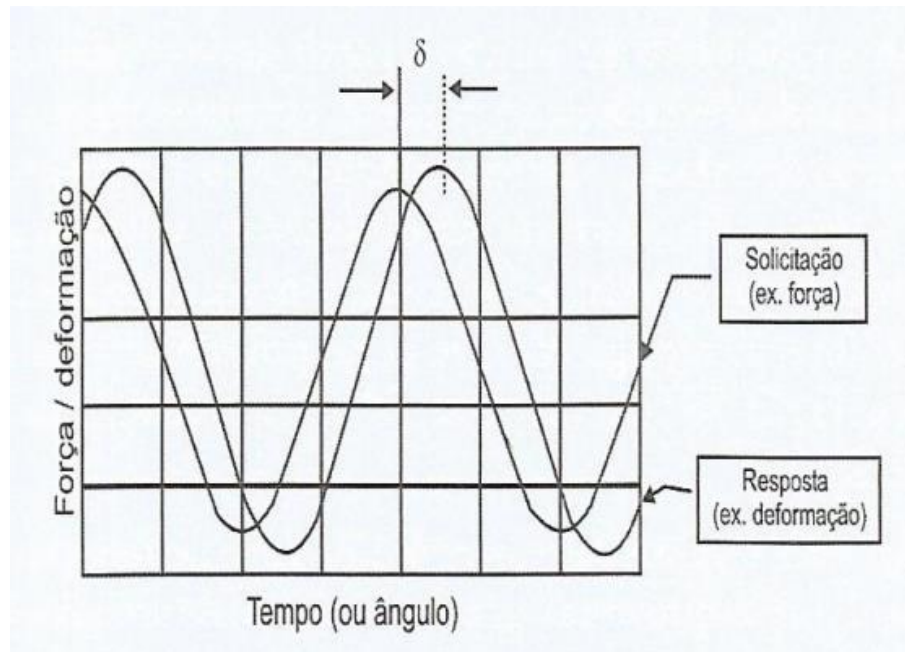


Figura 21. Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação senoidal. A resposta está defasada com relação a solicitação de um ângulo δ . [CANAVEROLO, 2007]

Sabendo que, a deformação apresenta-se fora de fase em relação a solicitação, através da equação (1), tem-se a deformação sofrida por uma amostra:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Onde:

$\varepsilon(t)$ é a deformação a uma dado tempo;

ε_0 é a deformação na amplitude máxima;

ω é a frequência de oscilação;

t é o tempo

Em resposta a esta solicitação, a amostra responde com uma tensão também cíclica, que pode ser expressa por

$$\sigma(t) = \sigma \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

Onde:

$\sigma(t)$ é a tensão em um dado tempo;

σ_0 é a tensão máxima;

δ é o ângulo de fase ou defasagem.

Reescrevendo a equação (2), temos:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)] \quad (3)$$

Como dito anteriormente, a tensão possui duas componentes, uma em fase (4) e outra fora de fase (5), então desmembrando a equação (3):

$$\sigma' = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) \quad (4)$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (5)$$

Dividindo-se as componentes da tensão resposta pela deformação senoidal, obtêm-se E' ou módulo de armazenamento e o E'' ou módulo de perda. Matematicamente, a soma vetorial na forma escalar do módulo dessas duas componentes, é chamado de módulo de elasticidade (E^*) [CANEVAROLO, 2007]:

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (6)$$

O amortecimento interno ou tangente de perda equação (7) e (8) é a razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (dissipada na forma de calor) e pela energia máxima estocada por ciclo (totalmente recuperável), sendo obtido por meio da razão entre os módulos de perda e armazenamento [CANEVAROLO, 2007].

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (7) \quad \text{para tração e flexão}$$

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (8) \quad \text{para cisalhamento}$$

O amortecimento indica o quanto o comportamento do material viscoelástico está distante do comportamento elástico ideal. Assim, materiais com elevado amortecimento dissipam muito energia ($\tan \delta = \infty$ ou $\delta = 90^\circ$), sendo este um comportamento típico para materiais puramente viscosos ou materiais Newtonianos como a água por exemplo, enquanto que, materiais de comportamento totalmente elásticos, por exemplo a mola ideal, não apresentam amortecimento ($\tan \delta = 0$). Os materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário entre o viscoso e elástico, sendo assim classificados como viscoelásticos, com $0 < \tan(\delta) < \infty$ sendo na prática $0,001 < \tan(\delta) < 3$ [CANEVAROLO, 2007].

Com isso, a técnica de DTMA é muito utilizada na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), cuja vantagem sobre outras técnicas reside no método direto de medição, que permite determinar transições secundárias relacionadas à relaxação de grupos laterais da cadeia polimérica. Assim, é possível utilizar esta técnica para determinar transições físico-químicas sensíveis, com pequenas quantidades de energia e que são normalmente imperceptíveis [CANEVAROLO, 2007].

3.9.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Os eventos térmicos que ocorrem durante as análises de DSC, são basicamente transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem geram picos, e são nelas que ocorrem as variações de entalpia, que podem ser endotérmicas, como fusão, perda de massa da amostra, dessorção e reações de redução. Ou podem ser exotérmicas, como cristalização, reações de polimerização, oxidação, adsorção e outros. Já na transição de segunda ordem, ocorre a variação da capacidade calorífica, sem variação da entalpia, sem formação de picos, apenas apresentando um deslocamento da linha base em forma de S. Um exemplo clássico é a transição vítrea. A figura 22 mostra a representação de uma curva de DSC de fluxo de calor pela temperatura, onde por convenção, é adotado que eventos

endotérmicos tenham variação de entalpia positiva ($\Delta H > 0$). Assim os picos gerados são ascendentes para os eventos endotérmicos e descendentes para os exotérmicos [CANEVAROLO,2007].

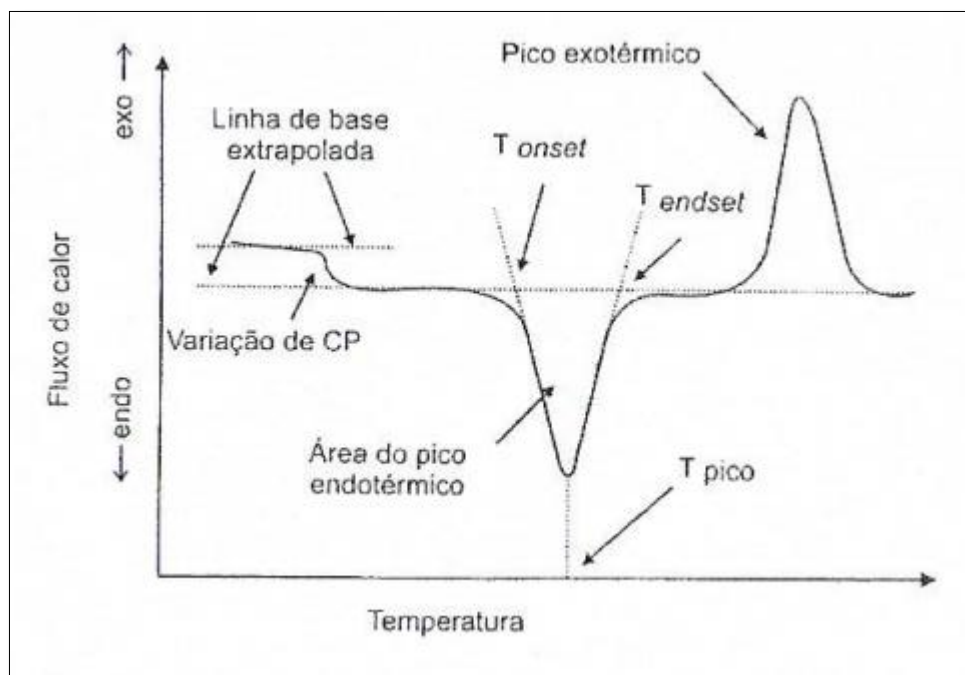


Figura 22. Apresentação de uma curva de DSC. Sendo T_{onset} e T_{endset} , as temperaturas extrapoladas de início e final do pico, respectivamente [CANEVAROLO,2007].

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para o estudo da temperatura de fusão cristalina, valores de variação de entalpia, para o cálculo da porcentagem de cristalização e determinação da temperatura de cristalização das amostras.

A Fusão é uma transição de primeira ordem, que gera um pico endotérmico, característico de polímeros semicristalinos. O ponto de fusão é a temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade da amostra e corresponde ao máximo do pico de fusão na curva de DSC, chamado também de temperatura de fusão cristalina [CANEVAROLO,2007].

Já a cristalização auxilia no entendimento da morfologia do polímero, sendo base para a análise de suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. Gera um pico exotérmico bem definido. Alguns fatores como massa molar do polímero e taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) podem influenciar na cristalização [CANEVAROLO, 2007].

O grau de cristalinidade (χ_c) é calculado de acordo com PANAITESCU e VULUGA (2015) pela equação (x), onde é dado pela razão da entalpia de fusão da amostra (ΔH_f) pela entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino (ΔH_f°) e W_{pp} é a fração em peso da matriz de polipropileno.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ W_{pp}} \times 100$$

3.9.3 Difração de raios X

Esta técnica está baseada na análise das estruturas cristalinas que são formadas por cristais em macromoléculas e polímeros. Utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas, cristais, permitindo a determinação de sua estrutura cristalina e sua fração percentual de região cristalina.

A cristalização de polímeros depende das condições em que a mesma ocorre.

3.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma das principais técnicas utilizadas para a determinação da estrutura superficial e subperifical de materiais. Produz imagens com alta resolução e profundidade de foco, e também tridimensionais. Tecnicamente, está baseada nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. Sendo assim, é de extrema importância o conhecimento das interações que possam ocorrer [CANEVAROLO, 2007].

Materiais não condutores como polímeros, necessitam de um revestimento condutivo, com o objetivo de formar um filme condutor sobre a amostra, evitando assim o acúmulo de carga negativa, no caso de amostras poliméricas. Essa camada de metal deve ser menor que 20nm, para que não mascare a real topografia da superfície. Uma das técnicas mais utilizadas para a formação desse filme e realizada neste trabalho,

é a metalização por sputtering, onde podem ser usados vários metais, como ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono.

3.9.5 Ressonância Magnética Nuclear - RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é muito utilizada para a caracterização de materiais no estado sólido. O RMN para materiais no estado sólido é constituído de várias técnicas, que se diferenciam por diferentes sequências de pulsos, gerando respostas distintas. Os espectros referentes aos materiais poliméricos possuem sinais mais alargados, devido ao alto peso molecular e ao encadeamento dos meros.

Os primeiros estudos sobre a microestrutura polimérica, foram feitos através do RMN de ^1H . Porém com o surgimento da transformada de Fourier (FT), tornou-se possível o estudo de núcleos de pouca abundância natural, como o ^{13}C . Em geral, a RMN ^{13}C é a mais utilizada, sendo possível assim a determinação da taticidade em homopolímeros, a regiorregularidade, determinação das sequências em copolímeros e terpolímeros e o cálculo das razões de reatividade assim como a determinação do mecanismo da reação.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos

Homogeinizador: M.H equipamentos LTDA.

Moinho: modelo Cutting Mills SM 300 da Retsch GmbH, com rotação de 1500rpm, com peneira de 1mm.

Balança: modelo TE214S, da Sartorius.

Peneira Granulométrica: da Bertel Indústria Metalúrgica Ltda, no tamanho de 35 Mesh.

Injetora: modelo MiniJet II Haake da Thermo Scientific

Extrusora: Equipamento com câmara de mistura fechada, equipada com reômetro de torque e dois rotores contrarrotatórios operando a 100 rpm e temperatura de 190 °C, modelo Minilab II Haake da Thermo Scientific.

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): modelo DMA 8000 da PerkinEimer. equipamento DMA Q800-TA,

Microscópio eletrônico de Varredura (MEV): equipamento da JEOL JSM-6610LV, utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 10 kV.

DSC: modelo Q200 da TA.

Raio X: modelo D8 Discover da BRUKER.

RMN: espectrômetro Varian-Agilent 400 MHz.

4.2 Matérias-primas

Polipropileno pós-consumo: copos descartáveis da empresa VALE, Vitória, ES.

Fibras de celulose: empresa FIBRIA, Aracruz, Espírito Santo.

Polipropileno virgem: Polipropileno isotático do fabricante Sigma-Aldrich, $M_w \sim 340000$ e $M_n \sim 97000$, industrialmente na forma de grânulos.

Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB): fabricante Sigma-Aldrich.

4.3 Preparação das Fibras de Celulose

As fibras de celulose tratadas pelo método químico Kraft, foram gentilmente fornecidas pela empresa FIBRIA, ES, de duas formas diferentes: uma com e outra sem branqueamento, respectivamente (FB) e (FNB). O tratamento foi realizado de acordo com a metodologia da empresa. A fibra branqueada estava inicialmente no formato de folhas de papel com as dimensões de 27,5cm de comprimento, 19,5cm de largura

e de 1,60mm de espessura, que foi inicialmente pré-picada para facilitar sua posterior moagem e a fibra não-branqueada em farelo, como pode ser observado na figura 23.



(a)

(b)

Figura 23. Fibras de celulose como foram recebidas. (a) branqueada e (b) Não-branqueada.

A FNB foi conservada sob resfriamento em geladeira, devido ao fato de sua alta umidade. Inicialmente foi submetida a agitação no misturador para facilitar a posterior peneiração e logo após previamente seca em estufa à 55°C por 24h. Uma porção desta fibra, foi submetida à tratamento com uma solução do surfactante Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), 0,01 mol/L, sob agitação por 24 horas à $\pm 60^{\circ}\text{C}$, de acordo com a figura 24.



Figura 24. Tratamento da fibra não-branqueada com o surfactante CTAB.

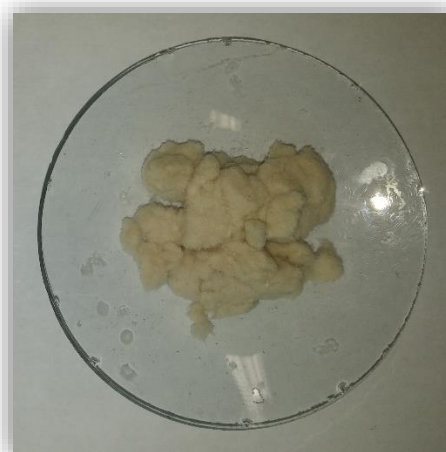
Após o tratamento, a fibra foi seca em estufa por 48 horas. Utilizou-se o método de granulometria com o objetivo de manter a uniformidade das dimensões das fibras, para os três tipos de fibras de celulose utilizadas no trabalho, FB, FNB e FCTAB, onde foram peneiradas em uma peneira para análise granulométrica de 35 Mesh, vide figura 25.



(a)



(b)



(c)

Figura 25. Aspecto das FC após análise granulométrica (a) FB, (b) FNB e (c) FCTAB.

4.4 Preparação da matriz de PP

As matrizes poliméricas utilizadas foram de PP pós consumo (R) oriunda dos copinhos pós-consumo, que foram inicialmente lavados com água, detergente, esterilizados e secos na estufa à 40°C, e do polipropileno virgem (V). Posteriormente, as duas matrizes foram moídas no Moinho, com peneira de 1 mm, resultando na figura 26.



(a)



(b)

Figura 26. PP moído (a) PP reciclado e (b) PP virgem.

4.5 Preparação dos compósitos

A produção dos compósitos foi realizada utilizando os diferentes tipos de fibras de celulose como reforço nas duas matrizes de polipropileno (PP), em câmara de mistura fechada com reômetro de torque e dois rotores contrarrotatórios, pois de acordo [LÓPEZ-MACHADO, 2002], esse processo distribui aleatoriamente as fibras, resultando em uma homogeneização mais completa.

O processo de preparação dos compósitos foi realizado de acordo com o seguinte fluxograma:

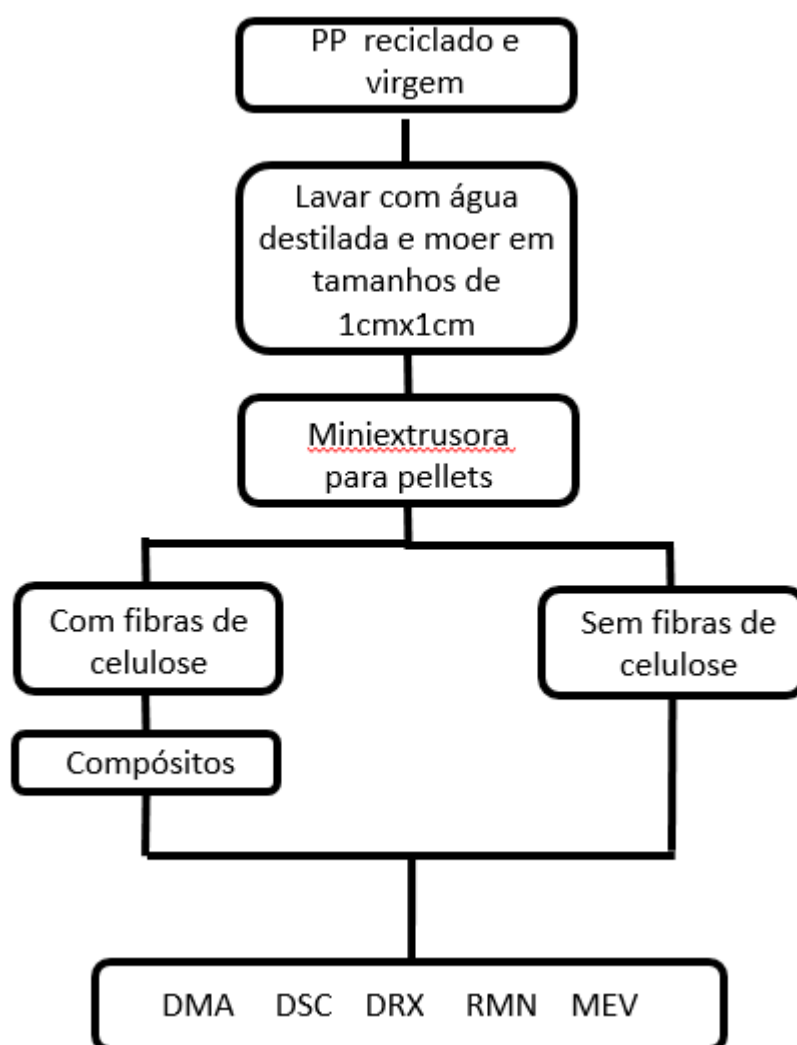


Figura 27. Fluxograma da preparação dos compósitos de PP reciclado e virgem.

Após preparadas as matrizes, os corpos de prova para o PP puro, reciclado e virgem, foram produzidos de acordo com o procedimento abaixo:

- I. Foram processados na miniextrusora durante 5 minutos com as seguintes condições de operação:
 - Temperatura: 190°C
 - Rotação: 100 rpm
 - Torque: ± 70 Ncm
- II. Retirou-se as amostras da extrusora e logo em seguida foram confeccionadas pelo processo de injeção (figura x), nas condições abaixo:
 - Temperatura do Molde: 125°C
 - Temperatura do cilindro: 215°C
 - Pressão: 650 bar
 - Tempo de Injeção: 20 seg

Tabela 4. Composição das amostras de PP puro reciclado e virgem.

POLIPROPILENO PURO		
AMOSTRA	PP (% em peso)	FC (% em peso)
*R / PURO	100	-
**V / PURO	100	-

Para obtenção dos compósitos com diferentes porcentagens dos três tipos fibras de celulose, FB, FNB e FCTAB, foram realizados os seguintes procedimentos:

- I. Foram pesadas cuidadosamente misturas com massa total de 5g, contendo polipropileno e diferentes porcentagens das amostras de fibras de celulose, de acordo com a Tabela 1;
- II. Introduziu-se de uma única vez a mistura para cada compósito na câmara;
- III. Processadas durante 5 minutos com as seguintes condições de operação:
 - Temperatura: 190°C

- Rotação: 100 rpm
- Torque: ± 70 Ncm

IV. Retirou-se os compósitos da extrusora e em seguida foram confeccionados pelo processo de injeção, nas condições abaixo:

- Temperatura do Molde: 125°C
- Temperatura do cilindro: 215°C
- Pressão: 650 bar
- Tempo de Injeção: 20 seg

Para a avaliação do efeito da adição da fibra de celulose e da influência do tratamento realizado nas fibras, nas propriedades dos compósitos, foram desenvolvidas amostras de polipropileno com diferentes porcentagens de fibras de celulose em massa de 0, 10, 20, 30 e 40% divididos em 3 grupos: fibra branqueada, fibra não-branqueada e fibra tratada pelo método com CTAB.

Tabela 5. Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC não-branqueadas.

COMPÓSITOS COM FIBRAS NÃO-BRANQUEADAS		
AMOSTRA	PP (% em peso)	FC (% em peso)
*R / 10FNB	90	10
**V / 10FNB	90	10
**R / 20FNB	80	20
**V / 20FNB	80	20
*R / 30FNB	70	30
**V / 30FNB	70	30
*R / 40FNB	60	40
**V / 40FNB	60	40

Tabela 6. Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC branqueadas.

COMPÓSITOS COM FIBRAS BRANQUEADAS		
AMOSTRA	PP (% em peso)	FC (% em peso)
*R / 10FB	90	10
**V / 10FB	90	10
**R / 20FB	80	20
**V / 20FB	80	20
*R / 30FB	70	30
**V / 30FB	70	30
*R / 40FB	60	40
**V / 40FB	60	40

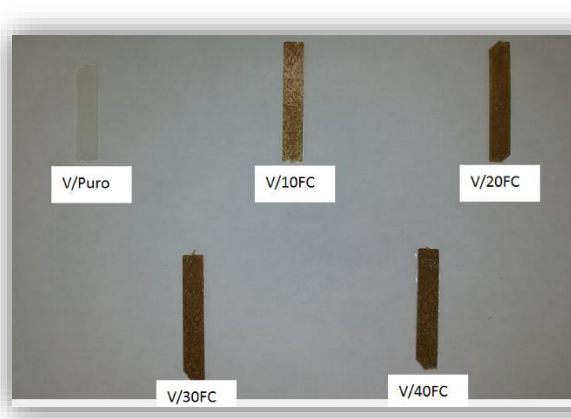
Tabela 7. Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC com CTAB.

COMPÓSITOS COM FIBRAS CTAB		
*R / 10FCTAB	90	10
**V / 10FCTAB	90	10
**R / 20FCTAB	80	20
**V / 20FCTAB	80	20
*R / 30FCTAB	70	30
**V / 30FCTAB	70	30
*R/ 40FCTAB	60	40
*V/ 40FCTAB	60	40

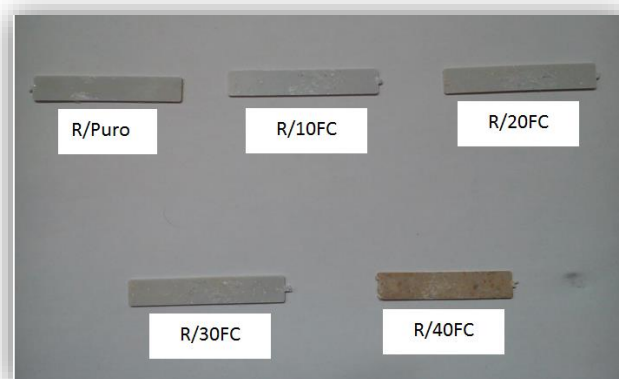
*Compósitos produzidos com PP reciclado.

**Compósitos produzidos com PP virgem.

Os compósitos foram produzidos de forma retangular com dimensões de aproximadamente: 1mm de espessura, 9,95 mm de largura e 59mm de comprimento, da mesma forma para a matriz virgem (figura 28a) e reciclada (figura 28b).



(a)



(b)

Figura 28. Compósitos produzidos com diferentes teores de FC para **(a)** Matriz de PP virgem e **(b)** Matriz de PP reciclada.



(a)



(b)

Figura 29. Equipamentos do LabPol da UFES utilizados na produção dos compósitos **(a)** MiniExtrusora **(b)** Injetora MiniJet II.

4.6 Caracterização dos compósitos

- **Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA):** Foram obtidos o módulo de armazenamto (E'), o módulo de perda (E'') e a tangente do PP e dos compósitos PP/FC no modo *dual cantilever* de -30 a 180 °C, com taxa de aquecimento de 2°C/min a uma frequência de 1 Hz, de acordo com a norma ASTM D5023-99.
- **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):** As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio e apresentaram massa entre 6,0 e 10,9 mg. O padrão de referência foi uma cápsula de alumínio vazia com tampa e as análises foram realizadas em atmosfera de argônio 100mL/min. Foi calibrado com o padrão Indio.

O método empregado para a determinação das curvas de fusão e cristalização foi o seguinte:

- I. Aquecimento de 50°C até 200°C a taxa de 10°C/min, mantendo-se essa temperatura por 3 min para a eliminação da história termo-mecânica anterior;
 - II. Resfriamento até 25°C a taxa de 10°C/min, obtendo-se a curva de cristalização;
 - III. Aquecimento até 200°C a taxa de 10°C/min, obtendo-se a curva de fusão.
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM):** Foram analisadas as superfícies das amostras contendo PPV/FC e PPR/FC fraturadas criogenicamente, sendo posteriormente recobertas por uma fina camada de ouro e observadas, a fim de se estudar a morfologia dos compósitos produzidos.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN): As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro e submetidas a experimentos de RMN de ^{13}C no estado sólido, com frequências de ressonância iguais a 399,73 e 100,52 MHz para ^1H e ^{13}C , respectivamente. Os espectros foram adquiridos com a sequência de polarização cruzada (CP, $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$) juntamente com rotação em torno do ângulo mágico (MAS). Os experimentos de RMN de ^{13}C com CP/MAS foram conduzidos utilizando pulsos de excitação de ^1H com 3,6 μs de duração, 1 ms de tempo de contato, 81,92 ms de tempo de aquisição, 5 s de tempo de repetição, 10 kHz de frequência de MAS, 4096 pontos por FID e 100 transientes acumulados, para as amostras de Polipropileno e pulsos de excitação de ^1H com 3,6 μs de duração, 1 ms de tempo de contato, 20,48 ms de tempo de aquisição, 5 s de tempo de repetição, 10 kHz de frequência de MAS, 2048 pontos por FID e 1500 transientes acumulados para as amostras de Celulose.

Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos FIDs, com apodização exponencial com 20 Hz, e referenciados ao tetrametilsilano (TMS), com uso de hexametilbenzeno como referência secundária para ^{13}C .

- **Raios X:** Foram utilizados tubos de cobre com ângulo de 10 a 90°.

5 Resultados e Discussão

Neste trabalho, as matrizes de polipropileno reciclado e puro, e os compósitos produzidos com diferentes teores e tratamentos das fibras de celulose, foram caracterizados pelas técnicas de DTMA, DSC, DRX e MEV, para a verificação de suas propriedades.

Todas as análises pertinentes a este tópico encontram-se apresentadas no Apêndice 1 desta dissertação. A temperatura de transição vítrea foi medida através do pico do Módulo de Perda (E''), como apresentado no item 3.4 desta dissertação.

5.1 Caracterização do PP puro reciclado e virgem e das FC pelas técnicas de DMA, RMN, DRX e MEV.

5.1.1.1 Polipropileno

Pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), identificou-se que havia a presença de uma segunda fase nas amostras de PP reciclado oriundas dos copos descartáveis, e através da caracterização por RMN, identificou-se que se tratava do Poliestireno (PS), figura 30, confirmado pela comparação dos espectros do PPR e PPV (Figura 31), nos deslocamentos em 147 e 128 ppm, que de acordo com [SCHLEMMER, SALES e RESCK, 2010], ocorrem devidos aos carbonos aromáticos não protonados e protonados, respectivamente, do PS e o sinal em 128ppm também representa a existência de estrutura benzênica, confirmando assim a contaminação dos copos descartáveis de PP, provavelmente ocorrida durante a moagem dos copos em sua fabricação.

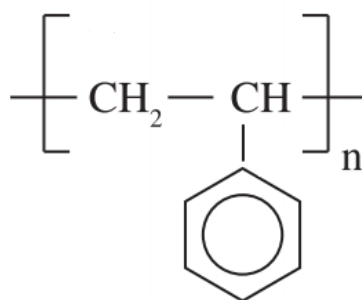


Figura 30. Estrutura química do Poliestireno. [SCHLEMMER, SALES e RESCK, 2010]

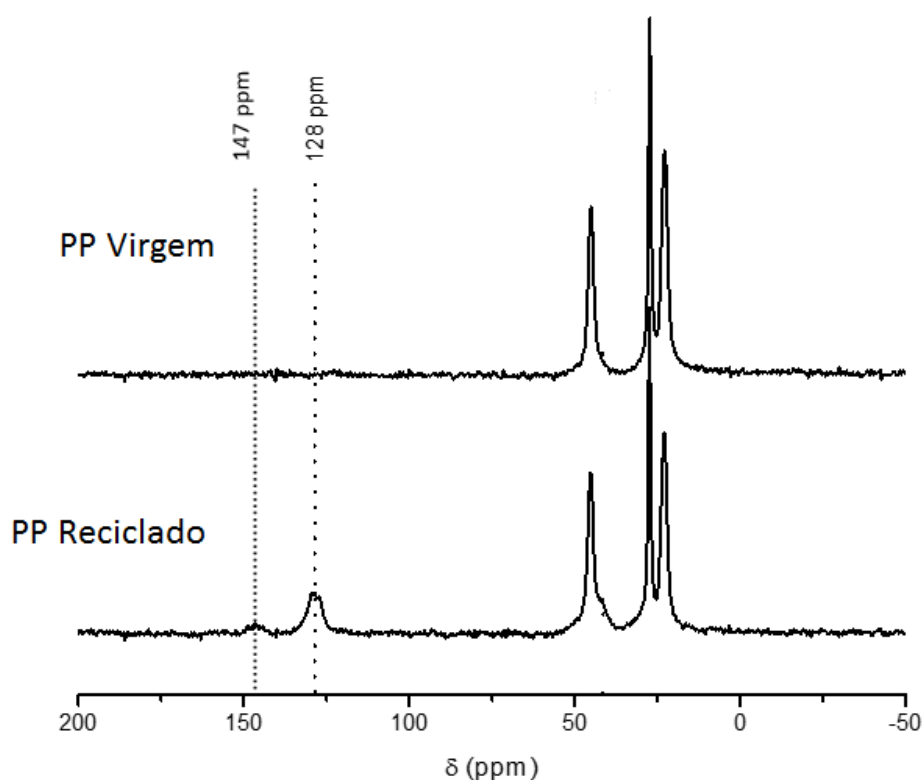


Figura 31. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear do PP reciclado. Sinal de estrutura benzênica em 128ppm.

Um material viscoelástico é caracterizado por dois valores de módulo, E' e E'' [ROSÁRIO, PACHEKOSKI, SILVEIRA et al 2011]. Na literatura [CANEVAROLO, 2007], ainda não há um consenso sobre qual variável usar e de que forma determinar a temperatura de transição vítrea nesta análise. Vários métodos são propostos: a temperatura do início da queda em E' ; do início, ou do pico nas curvas de E'' ou $\tan \delta$. Neste trabalho, foi usada a temperatura do pico da curva de E'' , para a definição da temperatura de transição vítrea, devido ao fato do pico em E'' ter sido mais expressivo, como pode ser observado mais a frente na figura 33.

Foram estudadas as curvas oriundas da componente da tensão resposta em fase com a deformação, E' , denominada módulo de armazenamento e o módulo oriundo da tensão resposta 90° , fora de fase com a deformação, E'' , denominado módulo de perda. Na tabela 8 temos os dados para E' , E'' e T_g das matrizes reciclada (R/Puro) e virgem (V/Puro) puras. Observamos que o R/Puro possui valores inferiores de T_g , E' e E'' quando comparado ao V/Puro.

Tabela 8. Valores de T_g , E' e E'' para as amostras de R/Puro e V/Puro.

AMOSTRA	T_g	E'	E''
R / Puro	- 0,70	2873	190
V / Puro	2,15	3454	313

Esses valores são confirmados no gráfico da figura 32, que ilustra a avaliação do comportamento do módulo de armazenamento (E') para o PP pós-consumo e virgem. Observa-se que o V/Puro apresenta E' consideravelmente maior quando comparado ao R/Puro, ou seja, apresenta uma maior rigidez mecânica. Isso, pode estar relacionado com o fato de acordo com [CANEVAROLO, 2006], ao fato do R/Puro conter uma segunda fase, uma outra cadeia polimérica, o poliestireno, e também já ter sofrido outros processamentos durante a produção dos copos descartáveis, que implicam na diminuição da temperatura de transição vítrea, influenciando assim em várias propriedades, como nos valores dos módulos de armazenamento e perda do mesmo.

Essa contaminação também pode ser visualizada no gráfico de E' e $\tan \delta$ versus temperatura para as amostras de R/Puro e V/Puro, na figura 32, onde vê-se claramente (linha azul cheia) o pico em torno de 110°C para o PPR, referente ao PS, que não existe nas amostras de PPV.

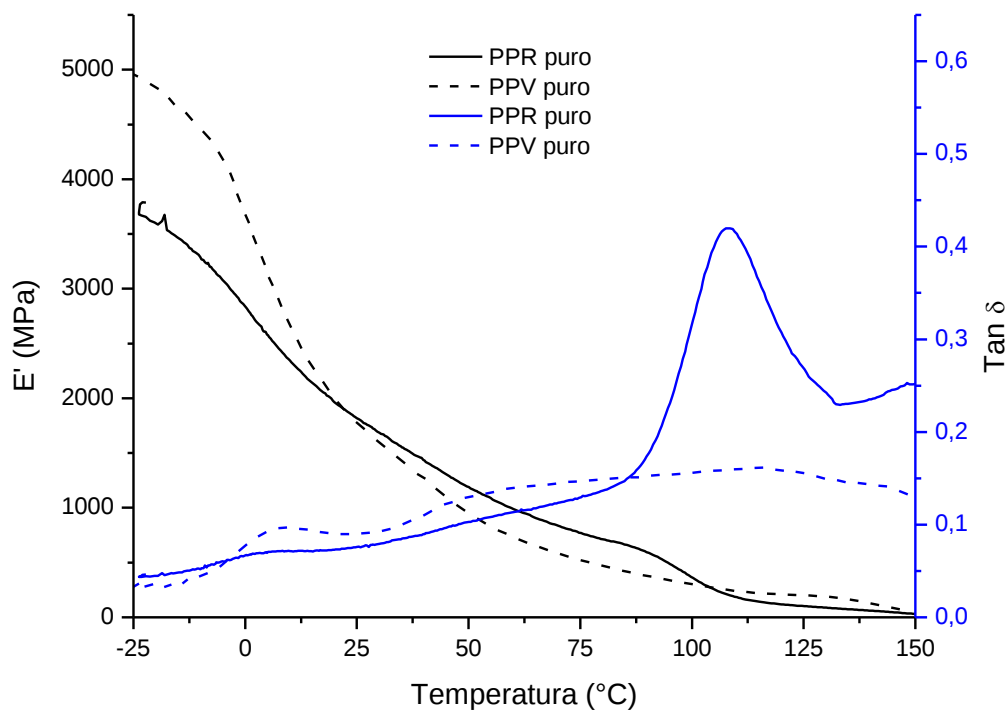


Figura 32. Gráfico de E' e $\tan \delta$ versus temperatura para as amostras de PPR e PPV puras.

A figura 33 representa o gráfico do módulo de perda das amostras do R/Puro e V/Puro, mostrando a maior intensidade dos picos para a determinação dos valores de T_g . Pode-se observar claramente também, que a curva do módulo de perda (E'') do R/Puro em comparação com o V/Puro, possui dois picos, o primeiro em torno de 0°C , relativo a T_g e o segundo em torno de 110°C relativo a segunda fase existente nessa matriz, o PS.

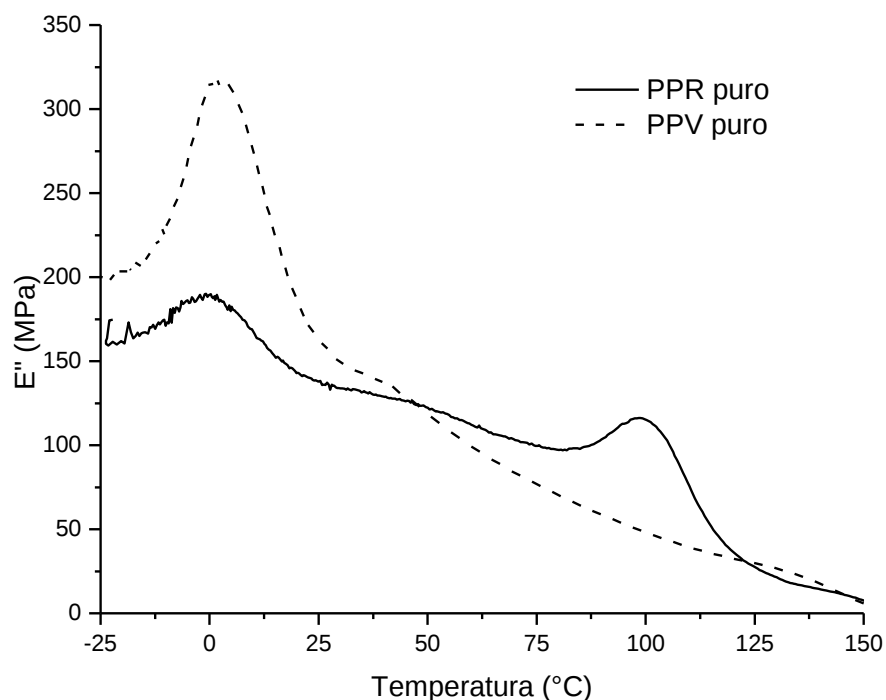


Figura 33. Gráfico de E'' das amostras de PP puro.

Calorimetria diferencial – DSC

A figura 34 apresenta os resultados de DSC para o PP puro reciclado e virgem. Comparando as curvas, percebeu-se um deslocamento considerável nas temperaturas de cristalização e de fusão das duas matrizes, onde R/Puro (PP reciclado) apresenta maiores valores para esses dois parâmetros, que na literatura [CANEVAROLO, 2006] o que pode estar relacionado com a inserção da segunda fase nesta matriz, o PS, e ao fato da matriz reciclada ter passado por outros processamentos desconhecidos, que podem ter alterado as propriedades de cristalização e fusão. E os valores de T_c e T_m para a matriz virgem estão de acordo com os dados obtidos por HRISTOV E VASILEVA (2003).

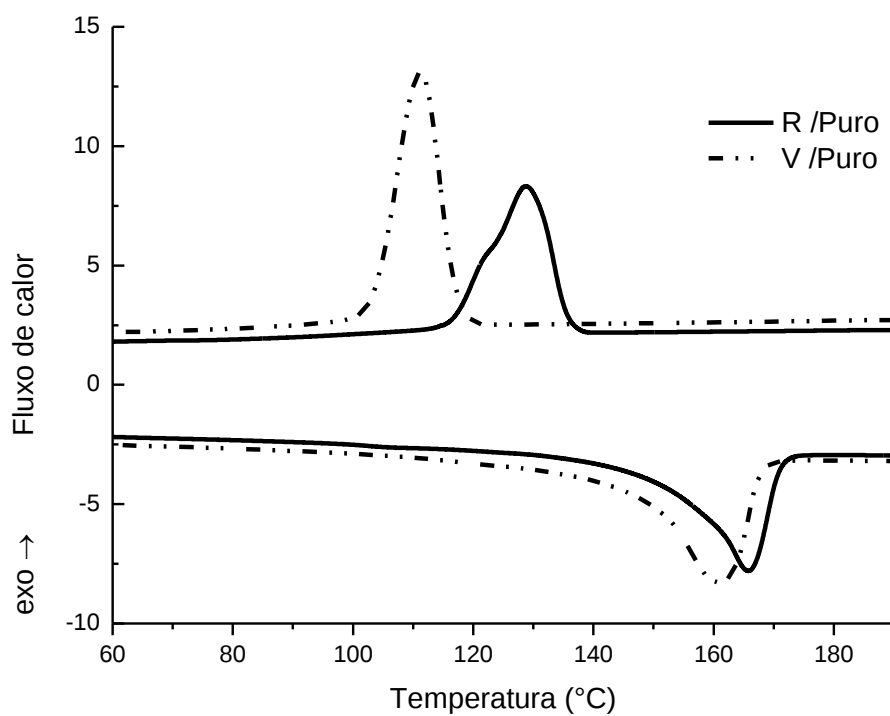


Figura 34. Termograma de DSC das amostras de R / Puro e V / Puro.

Difração de Raios X

Na figura 35, observamos os difratogramas de raios x das duas matrizes puras. Fica visível que o PP virgem (V / Puro) possui uma maior intensidade nos picos, revelando assim sua maior cristalinidade quando comparada a matriz de PP reciclado (R / Puro).

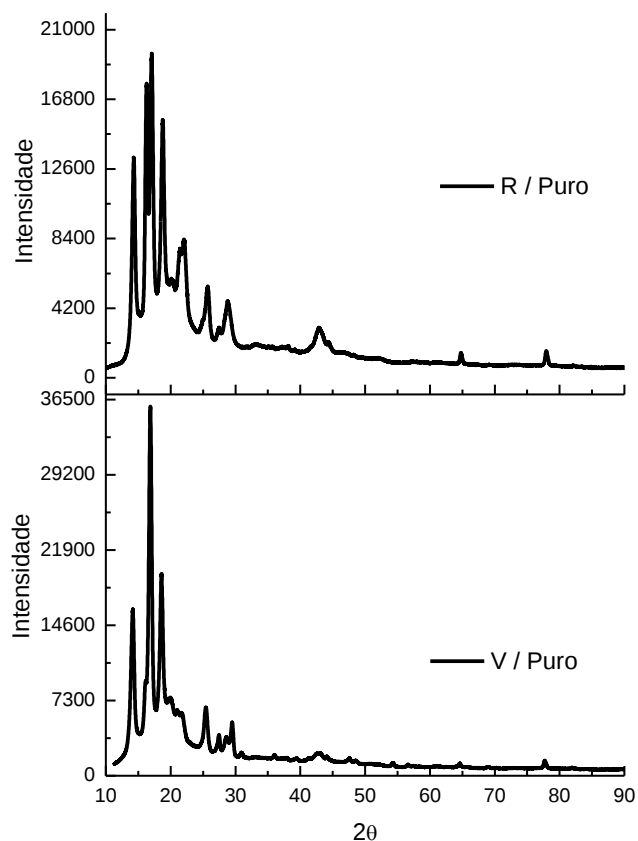


Figura 35. Difrátogramas de raios x do PP reciclado e puro.

Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A análise por microscopia eletrônica de varredura teve por objetivo determinar as características do PP puro quanto à morfologia e ao aspecto superficial.

As micrografias do PP reciclado e virgem são apresentadas na figura 36. Analisando as imagens, observou-se a ausência de espaços vazios na micrografia do PP virgem, porém para o PP reciclado, as manchas esbranquiçadas representam diferenças no relevo das amostras, revelando cavidades existentes. Esses fatores alteraram as propriedades das matrizes, que foram identificadas pela técnica anteriores, devido às alterações nas propriedades térmicas e mecânicas.

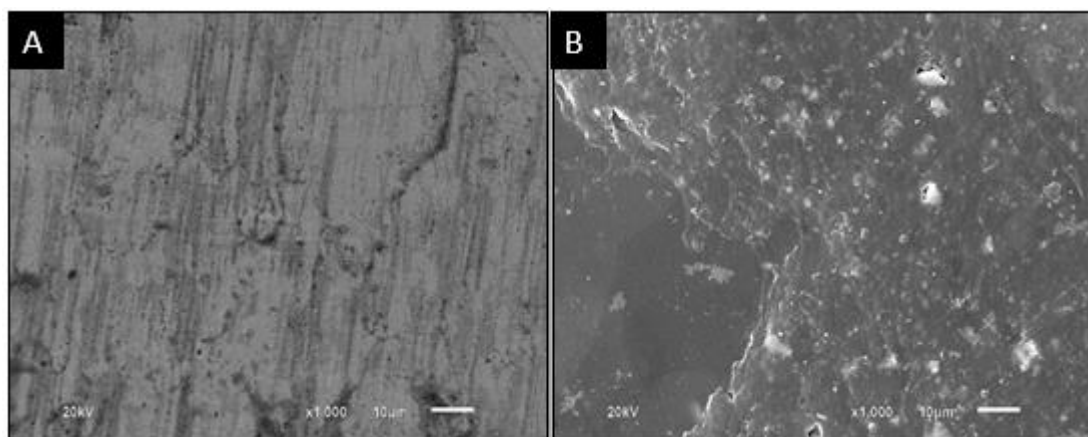


Figura 36. Aspecto morfológico das amostras de PP puro (A) virgem e (B) reciclado.

5.1.2 Celulose

Foram realizadas as análises de Ressonância magnética nuclear (RMN) dos três tipos de fibras utilizadas como reforço nos compósitos produzidos, que foram as fibras de celulose não-branqueadas, fibras de celulose branqueadas e as fibras de celulose com CTAB, para avaliação da cristalinidade. Como pode ser observado na figura 37, não há grandes diferenças entre os espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS obtidos para as três amostras, pois todas apresentam sinais associados aos seis diferentes carbonos presentes em uma unidade básica da estrutura da celulose, apresentada na figura 38, sendo a linha verde representada pela celulose branqueada (CEL_B), a linha azul representada pela celulose tratada com CTAB (CEL_CTAB) e a linha vermelha a celulose não-branqueada (CEL_NB).

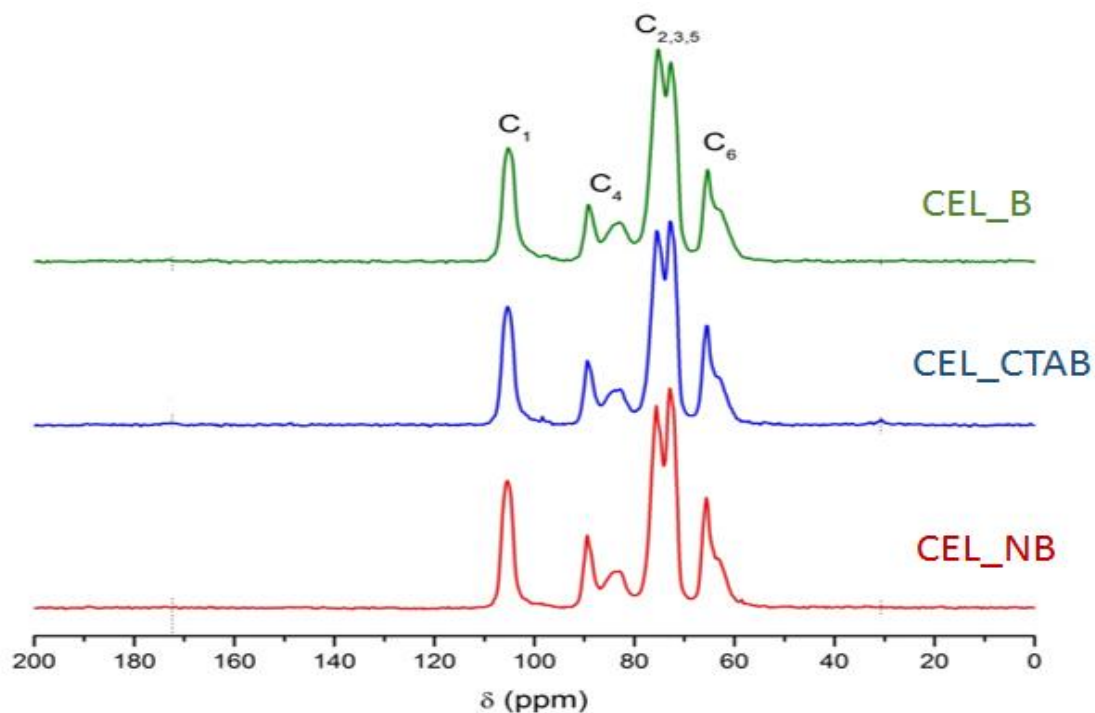


Figura 37. Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose.

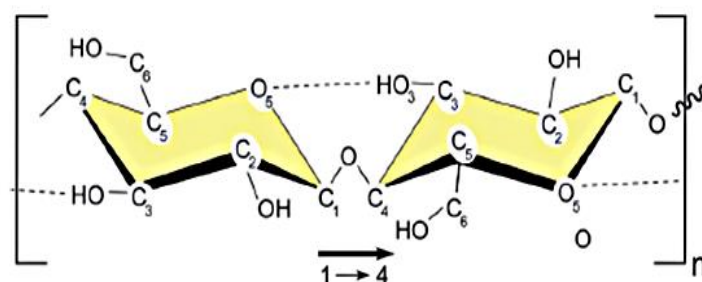


Figura 38. Unidade básica da celulose [MOON, MARTINI, NAIRN et al, 2011].

Além dos sinais associados aos diferentes carbonos presentes na celulose, pode-se observar no espectro obtido para a amostra CEL_CTAB, a presença de sinais associados a carbonos em grupos metileno (em torno de 32 ppm) e carboxila (em torno de 174 ppm). Nas figuras 39 e 40, temos a ampliação nas escalas verticais de cada espectro permitem a melhor observação desses sinais.

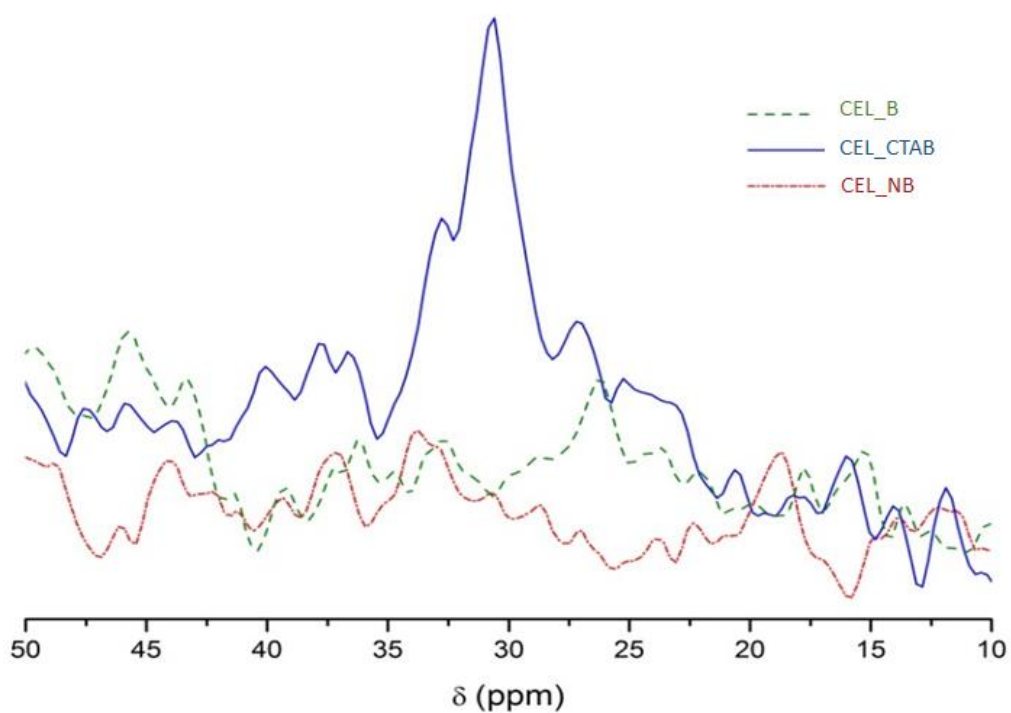


Figura 39. Ampliação dos espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose na região de carbonos presentes em grupos metileno.

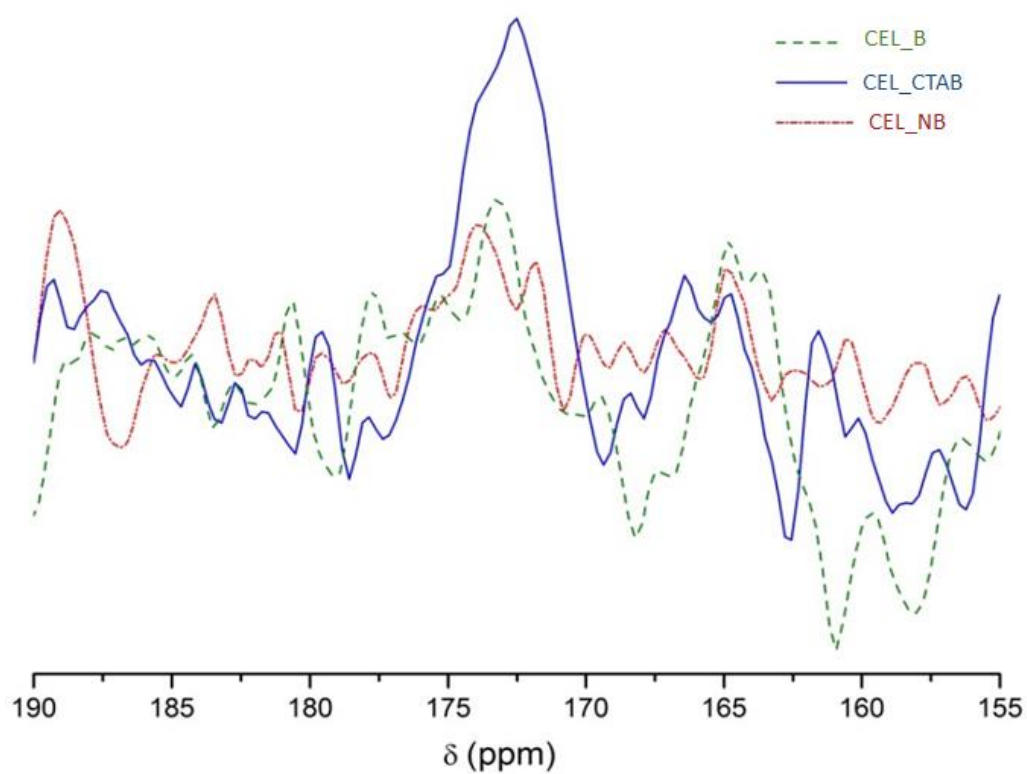


Figura 40. Ampliação dos espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose na região de carbonos presentes em grupos carboxila.

Na Figura 41 é feita uma comparação entre as regiões espectrais associadas às formas ordenadas e desordenadas de celulose nos espectros de RMN de ^{13}C das amostras. Analisou-se as regiões nos espectros relativas a formas de celulose com maior e menor grau de ordenação estrutural, comumente denominadas de celulose cristalina e amorfa [MOON, MARTINI, NAIRN et al, 2011]. Os picos da figura 41 marcados como C4_o e C6_o são associados às formas de celulose mais ordenadas, enquanto os picos C4_d e C6_d são associados às formas de celulose mais desordenadas [FOSTON, HUBBELL e RAGAUSKAS, 2011 e MOON, MARTINI, NAIRN et al, 2011]. Comparando as áreas dessas regiões espectrais associadas às formas ordenadas e desordenadas, é possível observar que a amostra de celulose CEL_CTAB apresenta um maior grau de ordenação estrutural (ou seja, maior quantidade de celulose cristalina) que a amostra CEL_B e que a CEL_NB. Isso pode ser observado tanto comparando as áreas dos picos C4_o e C4_d associados ao carbono C_4 da celulose ou comparando as áreas dos picos C6_o e C6_d relativos ao carbono C_6 da celulose [HAW, MACIEL e SCHROEDER, 1984]. Com respeito aos picos em 73 e 75 ppm, associados aos carbonos $\text{C}_{2,3,5}$ da celulose, é possível observar diferentes relações entre as intensidades de ambos para as amostras CEL_FNT e CEL_TK, o que pode estar relacionado à ocorrência de diferentes polimorfos da celulose nas duas amostras (o que é pouco provável em se tratando de duas amostras de celulose supostamente de mesma procedência) ou à presença de sinais provenientes da hemicelulose nessa última (o que pode ser também responsável pela maior área da região espectral associada ao carbono C_4 correspondente às formas desordenadas de celulose nessa amostra) [HAW, MACIEL e SCHROEDER, 1984 e LARSSON, HULT, WICKHOLM et al, 1999].

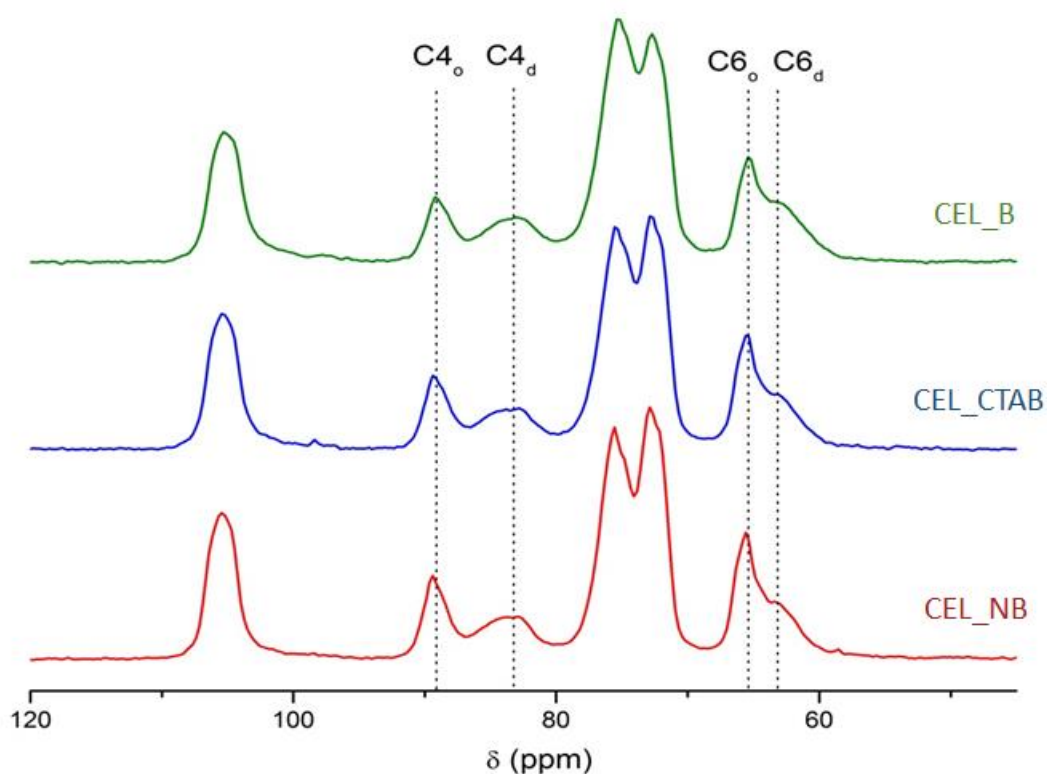


Figura 41. Comparação entre as regiões espectrais associadas às formas ordenadas e desordenadas de celulose nos espectros de RMN de ^{13}C para as amostras de FC analisadas.

A figura 42 representa o gráfico do gráfico de E' e E'' versus temperatura da fibra de celulose branqueada. Vemos que a contribuição do módulo E' e E'' da fibra de celulose é irrelevante, não contribuindo para alterar as propriedades dos compósitos.

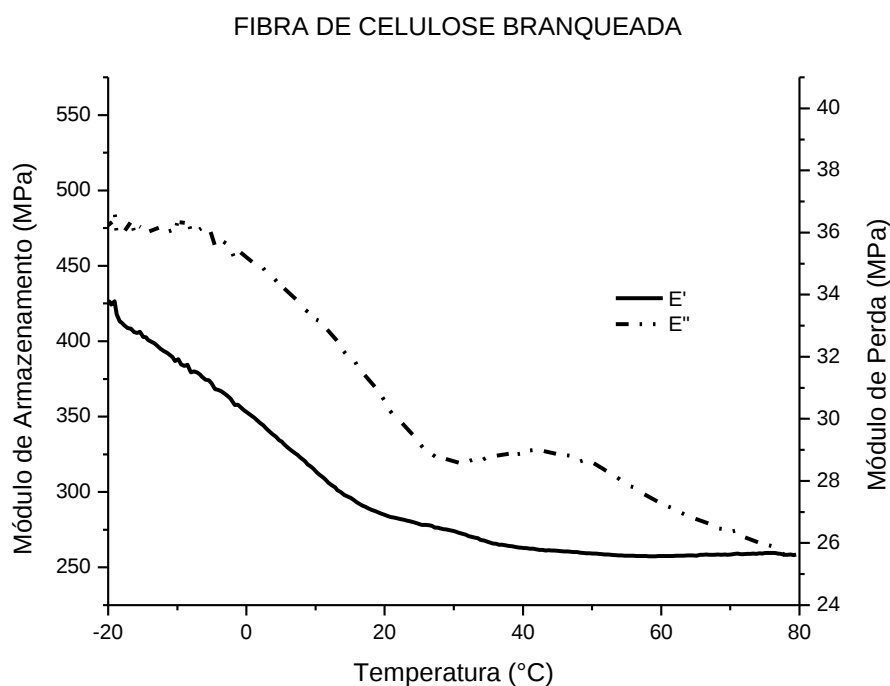


Figura 42. Gráfico de E' e E'' versus temperatura para a FC branqueada.

5.2 Caracterização dos compósitos poliméricos pelas técnicas de DTMA, DSC, DRX e MEV

As propriedades térmicas e mecânicas de compósitos reforçados com fibras naturais dependem de vários fatores, tais como o teor de fibras, tratamento utilizado, geometria e orientação do reforço e modos de carregamento. Estão diretamente ligadas à propriedades dinâmicas importantes, como módulo de armazenamento (uma medida da energia máxima armazenada no compósito durante o carregamento), módulo de perda (a quantidade de energia que foi dissipada), amortecimento mecânico e o grau de cristalinidade. [MDAKIL e ZAMRI, 2014]. Foram analisadas também as morfologias dos compósitos, que auxiliaram na verificação da adesão fibra/matriz.

Todas as análises pertinentes a este tópico encontram-se apresentadas no Apêndice 1 desta dissertação. A temperatura de transição vítrea foi medida através do pico do Módulo de Perda (E''), como apresentado no item 3.4 desta dissertação.

5.2.1 Fibra Não-Branqueada e Fibra Branqueada

As figuras 43 e 44 apresentam a variação do módulo de armazenamento, E' , com a temperatura para os compósitos estudados sob frequência de 1 Hz. Como observado, ocorre um decréscimo no valor de E' em todos os compósitos, até cerca de 125°C, evidenciando o amolecimento da matriz polimérica. Nos polímeros semicristalinos como o polipropileno, o aumento da temperatura aumenta a mobilidade segmental da parte amorfa, sendo que a região cristalina permanece rígida até a temperatura de fusão cristalina.

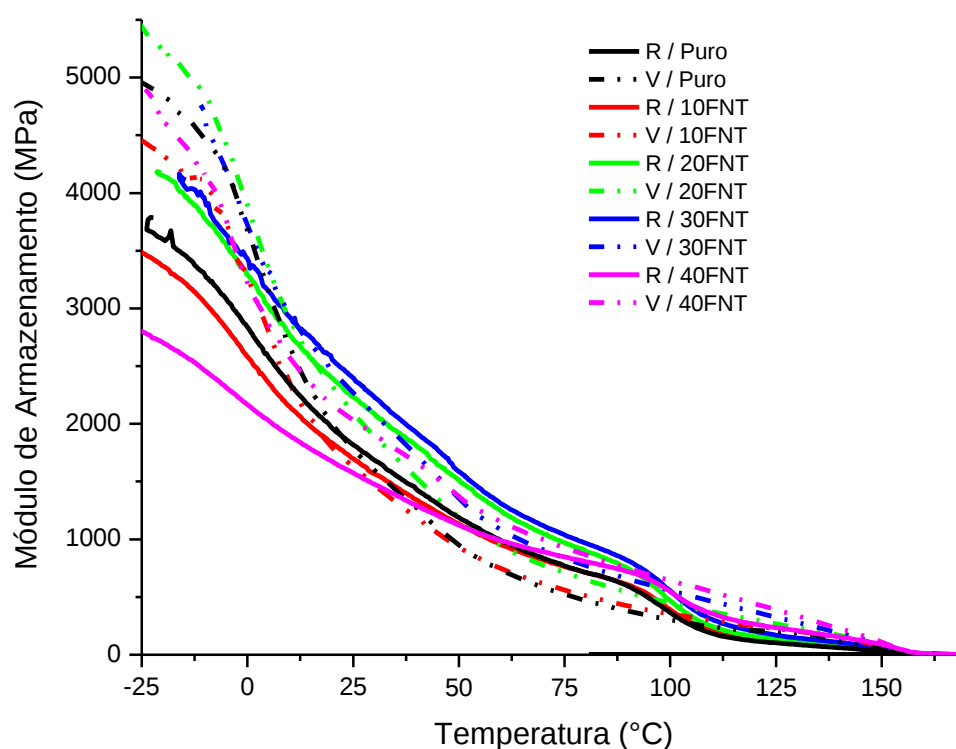


Figura 43. Variação do módulo de armazenamento, E' , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com polipropileno reciclado e polipropileno virgem em diferentes porcentagens de FC não-branqueada.

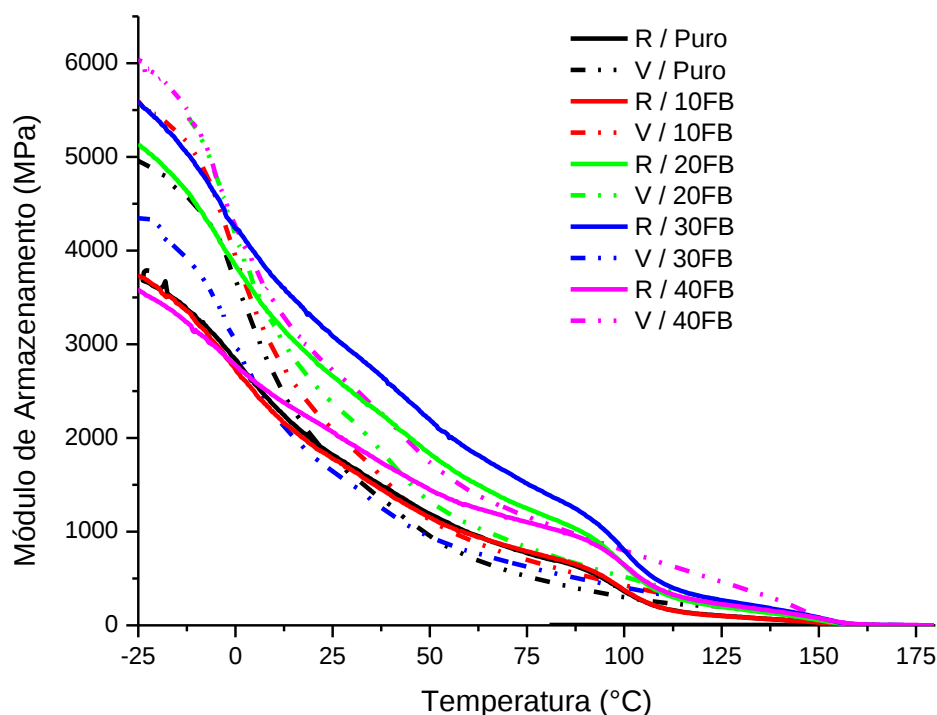


Figura 44. Variação do módulo de armazenamento, E' , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com polipropileno reciclado e polipropileno virgem em diferentes porcentagens de FC branqueada.

Comparando os espectros do Módulo de Armazenamento (E') tanto para os produzidos com o polipropileno reciclado e do virgem (figuras 43 e 44), fica visível que a adição de fibras de celulose de um modo geral aumenta a rigidez dos compósitos [WANG e YING, 2014]. A diminuição dos compósitos com 10% de fibras, segundo AMASH e ZUGENMAIER (2000), pode ser atribuída as tensões localizadas que são geradas devido a baixas concentração de fibras na matriz polimérica, que causa uma mistura não tão homogênea dispersa, ocasionando um menor módulo. Com o aumento do teor de fibra, as tensões são mais bem distribuídas e o material passa a apresentar maior resistência. Nos compósitos com 40% FC, o decréscimo nos valores de módulo, podem estar relacionados ao excesso de fibras, que causam aglomerações na matriz polimérica, sendo assim não dissipando uniformemente as tensões que são aplicadas [ISHIZAKI, VISCONTE, FURTADO *et al.* 2006,

PANAITESCU e VULUGA, 2015]. Essas aglomerações estão visíveis nas micrografias obtidas nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

O aumento nos valores de módulo para o compósito V/40FB pode ser explicado por WANG e YING (2014), estudaram o comportamento de compósitos de PP com fibras de Bamboo com tratamento alcalino e sem tratamento e com agente de acoplamento, concluíram que a resistência à tração dos compósitos com 40% de fibra de bamboo tratada, foi mais de duas vezes maior do que a de PP puro, e também muito maior do que a do composto com 40% de fibra sem tratamento, afirmando que o tratamento alcalino e a dispersão uniforme das fibras foram responsáveis pelos resultados. Houve também aumento no módulo de elasticidade dos mesmos. Então podemos atribuir essa diferença a falta de branqueamento das fibras não-branqueadas. O mesmo não ocorre com o compósito R/40FB, devido aos fatores já discutidos na seção 5.1.1 sobre a matriz reciclada.

As propriedades dos compósitos de polipropileno contendo diversas porcentagens de fibras de celulose não-branqueada (tabela 9) e branqueada (tabela 10) são apresentadas abaixo.

Tabela 9. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose não-Branqueada.

AMOSTRA	Tg (°C)	Módulo de Armazenamento (E') (MPa)	Módulo Elástico (E'') (MPa)
R/Puro	-0,70	2873	190,1
R/10FNB	-1,27	2526	164,8
R/20FNB	-0,70	3338	197,7
R/30FNB	-0,46	3446	200,5
R/40FNB	-2,27	2252	148,3
V/Puro	2,15	3454	313,2
V/10FNB	1,03	3180	277,1
V/20FNB	1,68	3700	322,7
V/30FNB	1,03	3621	282,4
V/40FNB	-1,75	3370	274,0

*Incertezas de $\pm 10\%$ do valor de todas as medidas de E' e E'' da tabela acima.

Tabela 10. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose branqueada.

AMOSTRA	Tg (°C)	Módulo de Armazenamento (MPa)	Módulo Elástico (MPa)
R / Puro	-0,70	2873	190
R / 10FB	-1,54	2820	187
R / 20FB	-2,13	3977	271
R / 30FB	-2,13	3735	230
R / 40FB	-3,31	2898	153
V / Puro	2,15	3454	313
V / 10FB	-0,10	3962	334
V / 20FB	-0,58	4242	335
V / 30FB	0,38	2976	251
V / 40FB	-2,54	4520	298

*Incertezas de $\pm 10\%$ do valor de todas as medidas de E' e E'' da tabela acima.

As figura 45 e 46 apresentam o módulo de perda, E'' , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de fibras de celulose. Pode-se observar que o módulo perda está diretamente proporcional ao módulo de armazenamento, pois a medida que E' aumenta, E'' também aumenta e vice versa.

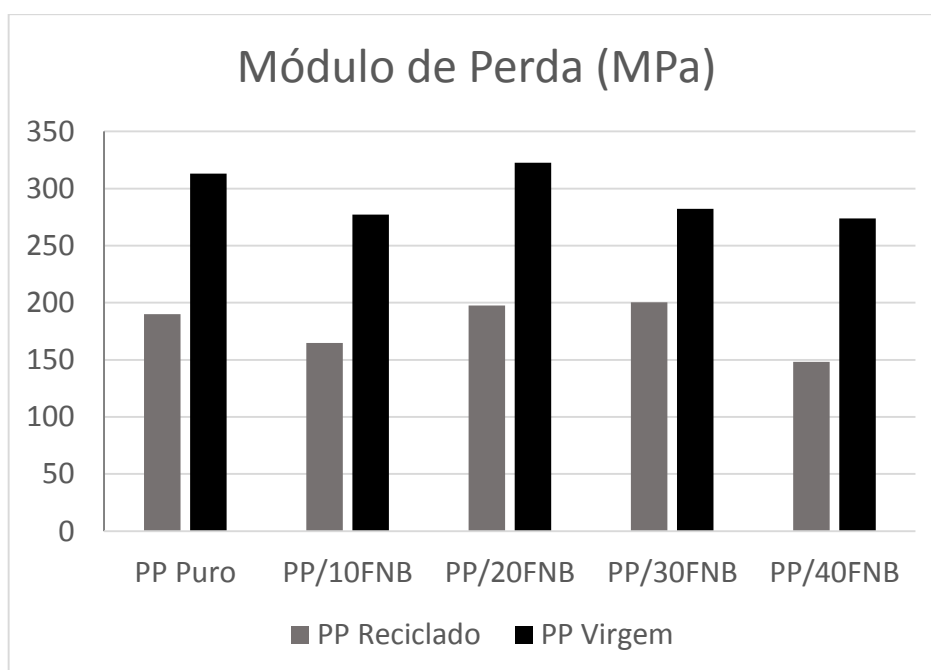


Figura 45. Módulo de perda, E'' , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC não-branqueadas, na temperatura de transição vítrea.

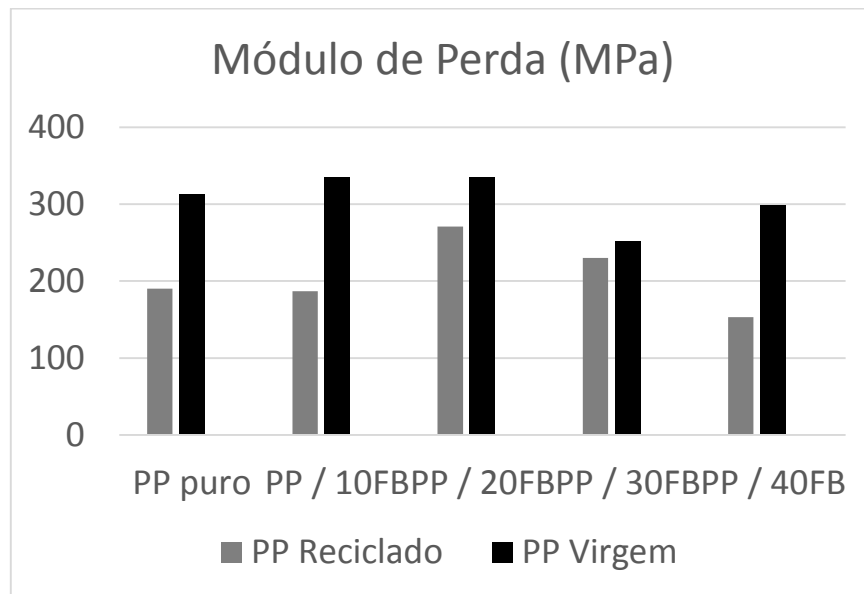


Figura 46. Módulo de perda, E'' , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FC branqueadas, na temperatura de transição vítrea.

Então, em relação aos resultados apresentados pelas curvas do módulo de armazenamento, (figuras 43 e 44) e do módulo de perda (figuras 45 e 46), temos que, os compósitos que apresentaram E' e E'' superiores, foram os R/30FNB, V/20FNB, R/20FB e V/40FB sendo estes, compósitos mais resistentes que o polipropileno puro. Na literatura [LÓPEZ-MACHADO, BIAGIOTTI e KENNY, 2002], o aumento do módulo de perda pela adição de fibras é consequência do aumento da rigidez do compósito.

A Figura 47 mostra o comportamento da tangente de perda para os compósitos. Observa-se, uma diminuição da tangente de amortecimento com a inserção de fibras de celulose, nos compósitos que apresentaram maiores valores de rigidez, como já era esperado [WANG e YING, 2014]. Nota-se no gráfico de $\tan \delta$, o pico em aproximadamente 0°C corresponde aos valores de T_g do PP e o pico em aproximadamente 110°C , corresponde a transição do PS. Através do gráfico, confirma-se que não há alteração significativa dos valores de T_g .

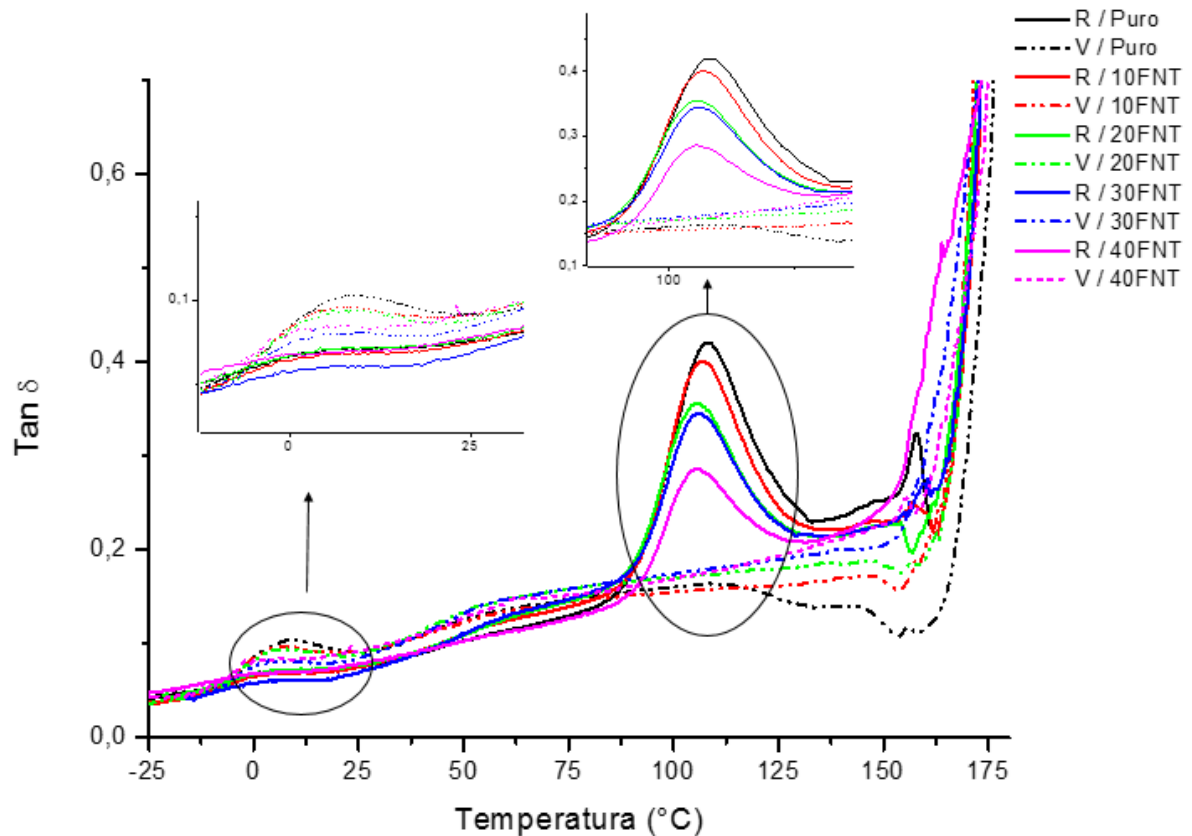


Figura 47. Variação da $\tan \delta$ com a temperatura para os compósitos produzidos com polipropileno reciclado (PPR) e polipropileno virgem (PPV) em diferentes porcentagens de FNB.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O grau de cristalinidade (χ_c) é dado pela razão da entalpia de fusão da amostra (ΔH_f) pela entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino (ΔH_f°) e W_{pp} é a fração em peso da matriz de polipropileno, de acordo com equação descrita por [Panaitescu e Vuluga, 2015]. O cálculo foi feito, adotando-se o valor de 165 J/g como a entalpia de fusão do PP 100% cristalino (ΔH_f°) [BRANDUP, IMMERGUT e GRULKE, 1998].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ W_{pp}} \times 100$$

Nas tabelas 11 e 12 são apresentados os valores do calor de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade (χ_c), temperatura de cristalização (T_c) e da temperatura de fusão cristalina (T_m) dos compósitos produzidos com a celulose não-branqueada e celulose

branqueada respectivamente e nas figuras 48 e 49, os termogramas de DSC dos compósitos produzidos com a celulose não-branqueada e celulose branqueada também respectivamente. Observa-se um pequeno decréscimo de um modo geral do grau de cristalinidade com a inserção de fibras de celulose, para ambos os compósitos produzidos, que pode ter ocorrido devido à pouca adesão fibra/matriz, que poderia ser melhorada com a utilização de um agente compatibilizante, [PRACELLA, CHIONNA, ANGUILLI *et al.*, 2006]. De acordo com YING, WANG E LIN, 2013, o tipo de tratamento alcalino realizado na fibra também pode influenciar nos resultados, pois de acordo com seus estudos realizados em compósitos de PP com 50% em peso de fibras de bambu, quando o tempo de tratamento térmico é de 30 minutos à 120°C, a cristalinidade torna-se praticamente inalterada. No entanto, quando o tratamento térmico é de 12 horas, mantendo-se a mesma temperatura, ocorre uma redução na cristalinidade. Como não se têm detalhes sobre o tratamento realizado nas FC fornecidas, esses fatos podem ter causado essa redução nos valores de χ_c .

E também pelo fato do agente de reforço implicar na formação de cristais menores e menos perfeitos, decrescendo os valores de χ_c [FURLAN, DUARTE e MAULER, 2012].

Notou-se um aumento na T_c dos compósitos produzidos com PP virgem, após a inserção de fibras, que ocorre devido a melhora no processo de nucleação [WANG e YING, 2014] e um decréscimo nos compósitos fabricados com PP reciclado. Acredita-se que a segunda fase encontrada no PP reciclado seja a responsável por essa diferença, já que de acordo com a literatura, [CANEVAROLO, 2006] qualquer tipo de interferentes ou contaminantes encontrados na matriz podem alterar suas propriedades mecânicas.

Tabela 11. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose Não-Branqueada.

AMOSTRA	ΔH_f	χ_c (%)	T_c (°C)	T_m (°C)
R / Puro	50,19	30,41	128,67	165,83
R / 10FNB	37,74	25,41	126,82	167,57
R / 20FNB	38,42	29,10	126,03	168,08
R / 30FNB	40,59	30,95	129,47	166,84
R / 40FNB	21,71	21,93	124,97	169,88
V / Puro	61,42	37,22	110,94	161,71

V / 10FNB	49,34	33,22	117,03	165,93
V / 20FNB	47,30	35,83	116,23	164,63
V / 30FNB	43,87	37,98	116,76	164,97
V / 40FNB	31,12	31,43	118,62	166,00

*Incertezas de $\pm 0,05$ para todas as análises de ΔH_f , T_c , T_m da tabela.

Tabela 12. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose branqueada.

AMOSTRA	ΔH_f	χ_c (%)	T_c (°C)	T_m (°C)
R / Puro	54,20	32,84	128,41	166,28
R / 10FB	43,31	29,16	125,23	168,51
R / 20FB	40,54	30,71	125,23	166,95
R / 30FB	31,12	26,94	125,76	167,77
R / 40FB	22,36	22,58	124,50	167,42
V / Puro	61,42	37,22	110,94	161,71
V / 10FB	53,75	36,20	118,62	164,17
V / 20FB	44,04	33,36	117,82	163,55
V / 30FB	38,29	33,15	115,97	163,80
V / 40FB	30,04	30,34	121,00	164,11

*Incertezas de $\pm 0,05$ para todas as análises de ΔH_f , T_c , T_m da tabela.

Já para a análise da temperatura de fusão cristalina dos compósitos após a inserção das fibras de celulose, esse ligeiro aumento, pode ser atribuído a maior capacidade de absorção de calor das fibras frente ao PP [WANG e YING, 2014].

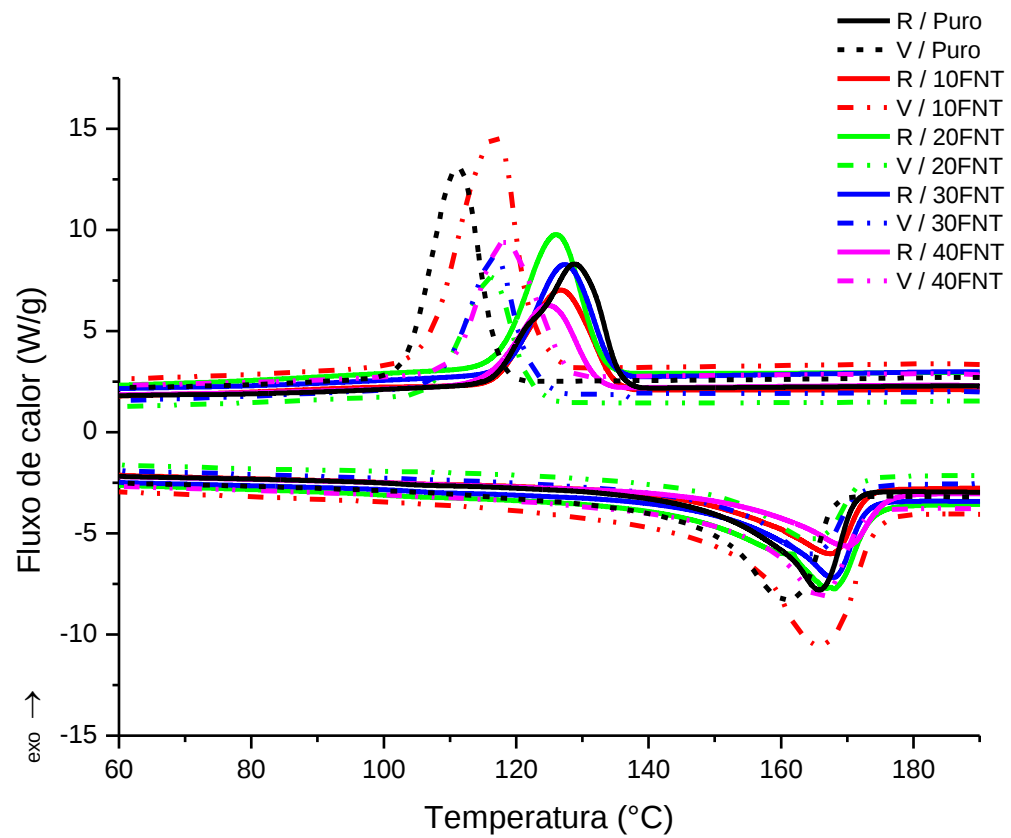


Figura 48. Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PP reciclado e virgem com diferentes percentagens de fibras de celulose não- branqueada.

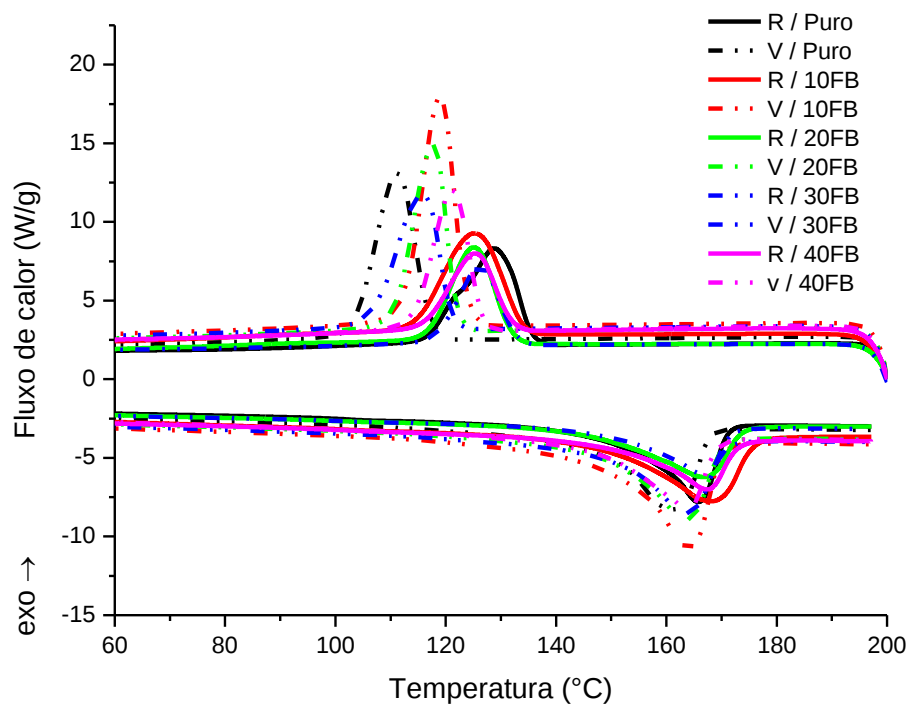


Figura 49. Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PP reciclado e virgem com diferentes porcentagens de fibras de celulose branqueada.

Raios X

A figura 50 mostra os difratogramas de raios x para o PP puro e compósitos com 10, 20, 30 e 40% de fibras de celulose Não-Branqueada. Os perfis mostraram que a inserção das FC, apresentou pequenas alterações em comparação ao PP puro. O aumento da porcentagem de FC acarretou na diminuição da intensidade dos picos. Não foi observada mudança nas posições dos picos, que pode ser associada a estabilidade do rearranjo molecular.

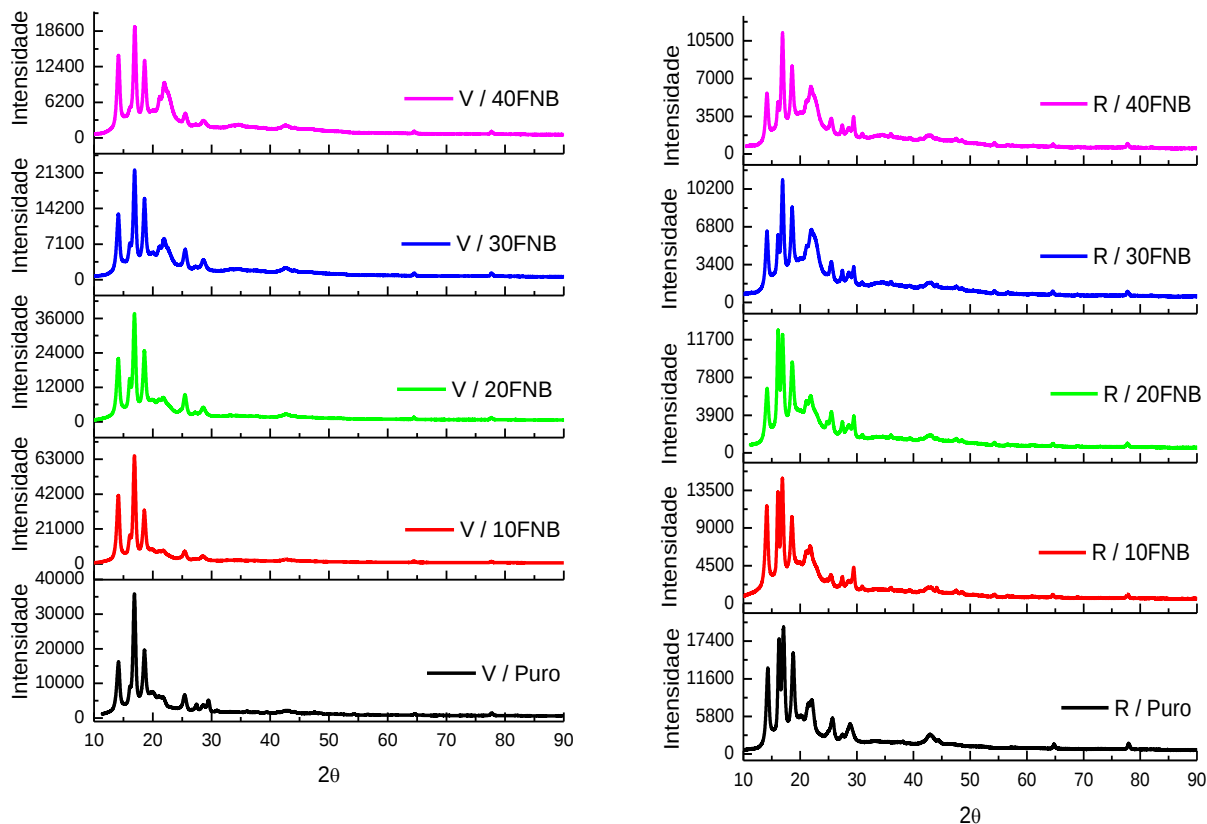


Figura 50. Difratogramas de raios x para o PP puro e compósitos com 10, 20, 30 e 40% de fibras de celulose Não-Branqueada.

Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As micrografias das superfícies de fratura dos compósitos produzidos, podem ser vistas nas figuras 51 para os compósitos produzidos com a fibra não-branqueada e 52 para os compósitos produzidos com a fibra branqueada e revelam a interação entre a fibra e a matriz.

Na figura 51, após a inserção de fibras, observa-se uma maior adesão nos compósitos referentes respectivamente aos R/30FNB (A) e V/20FNB (B), devido ao fato da disposição das fibras, já que na literatura [LÓPEZ-MACHADO, BIAGIOTTI e KENNY, 2002], determinou-se que uma boa dispersão das fibras dentro da matriz polimérica é

uma das condições primárias para obtenção de melhores desempenhos mecânicos dos compósitos.

Por conseguinte, a modificação da superfície das fibras com o tratamento alcalino, intensifica a adesão entre a fibra e a matriz o que leva a transferência da tensão da matriz para a fibra [WANG e YING, 2014]. Estes compósitos obtiveram uma maior resistência mecânica, o que foi comprovado nos ensaios anteriores.

Ainda na figura 51, observa-se as micrografias referente respectivamente aos R/40FNB (C) e V/40FNB (D), onde nota-se uma aglomeração das fibras na matriz, que segundo ZULKIFLI, SAMAT, ANUAR *et al.* 2015, essa aglomeração indica a fraca adesão interfacial entre o agente de enchimento e a matriz e espaços sem fibras, formando com isso, cavidades, o que proporcionam uma queda na rigidez do material [PANAITESCU e VULUGA, 2015].

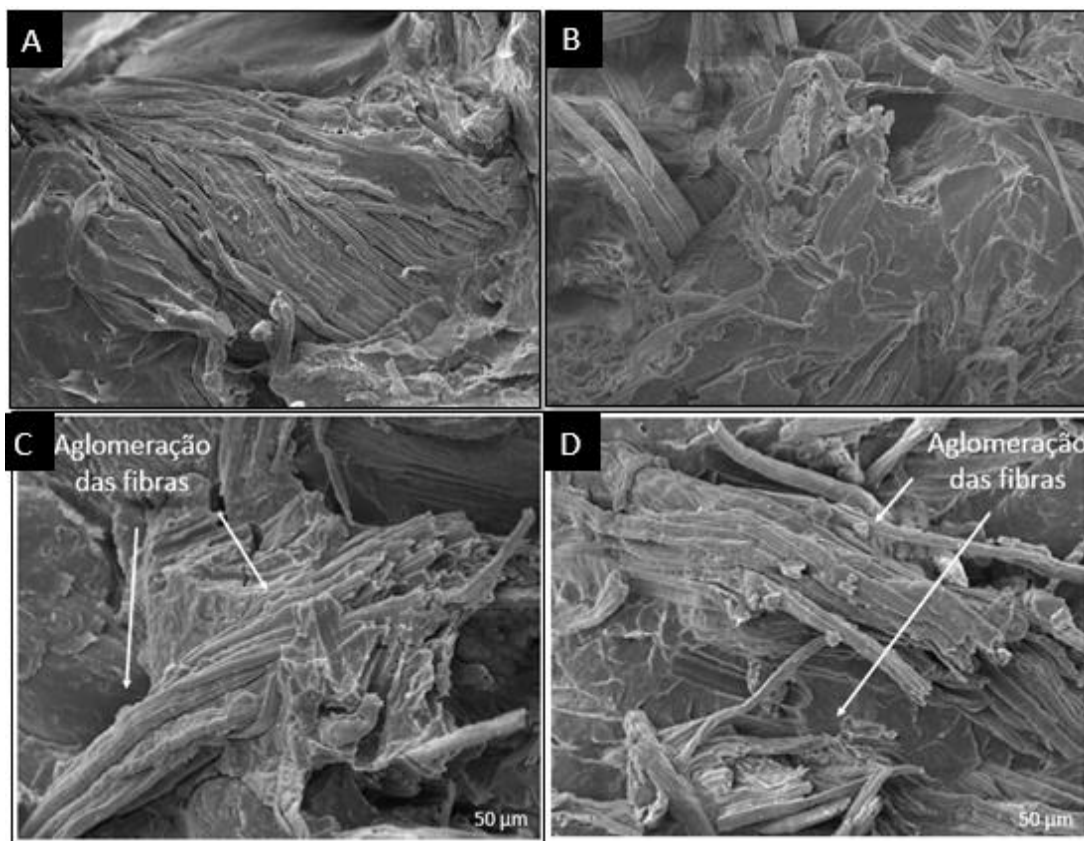


Figura 51. Micrografias da superfície dos compósitos: (A) R/ 30FNB e (B) V/ 20FNB (C) R / 40FNB, (D) V / 40FNB.

Já na figura 52, estão ilustradas as análises de MEV para os compósitos produzidos com a fibra branqueada, onde pôde-se analisar a adesão fibra/matriz, e constatou-se que os compósitos que obtiveram melhores resultados de E' e E'' , apresentados na tabela 10 foram para o PP reciclado a amostra R/ 20FB, figura 52 (A), sendo observado também maior valor de cristalinidade para este compósito e a amostra V / 40FB, figura 52 (B), nessas amostras, observa-se uma boa dispersão das fibras na matriz polimérica e a ausência de cavidades relevantes.

Já a amostra R/ 40FB, figura 52 (C), vê-se claramente a presença de cavidades formadas, que fragilizam o material, diminuindo assim sua resistência. Isso pode ter ocorrido devido ao excesso de fibras ou a pouca homogeneidade na dispersão das fibras na matriz. E a amostra V/ 30FB, figura 52 (D), podem ter ocorrido alterações nas propriedades fibra/matriz no compósito obtido, que podem estar relacionada com as tensões que ocorrem durante a distribuição das fibras.

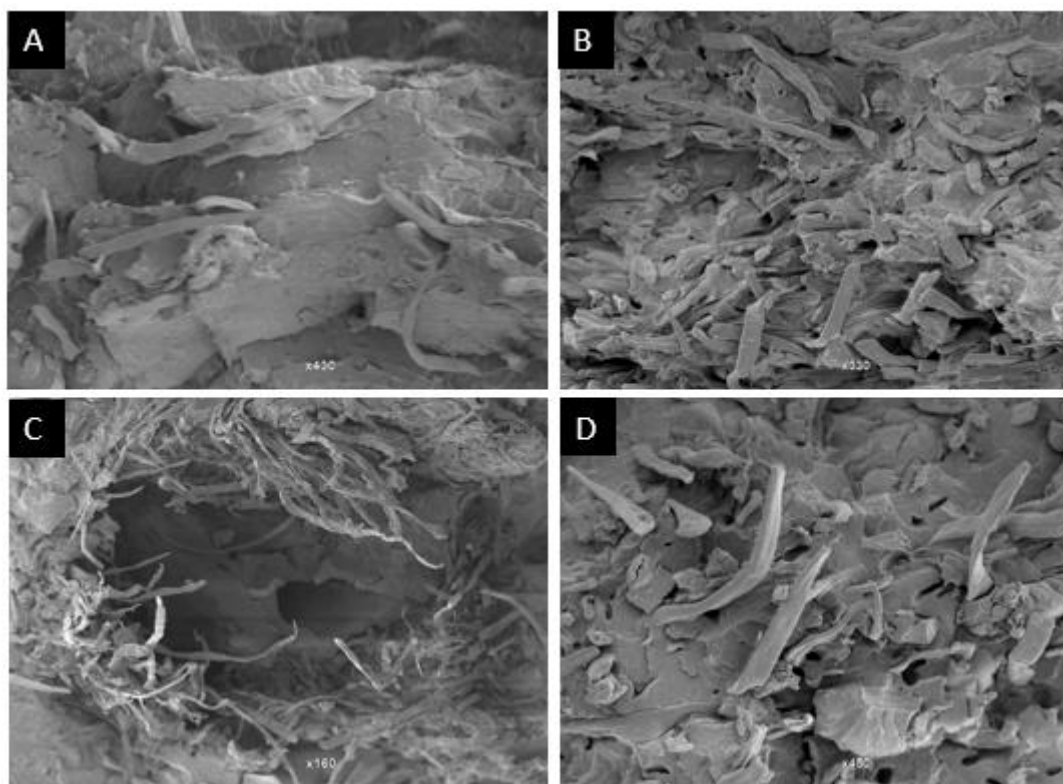


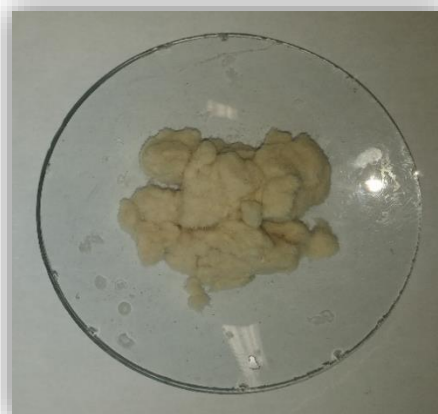
Figura 52. Microscopias dos compósitos (A) R/ 20FB, (B) V/ 40FB, (C) R/ 40FB E (D) V/ 30FB.

5.2.2 Fibra com CTAB

O tratamento com CTAB foi realizado nas fibras não-branqueadas com o objetivo de aumentar a hidrofobicidade da fibra, melhorando a adesão fibra/matriz após a alcalinização. Na literatura, BARHOUM, RAHIER, ABOU-ZAIED *et al.* 2014, estudaram os efeitos da modificação das partículas de carbonato de cálcio, utilizado na produção de papel, com CTAB e oleato de sódio e os resultados revelaram que o tratamento melhorou as propriedades do papel, como por exemplo, maciez, brancura, permeabilidade do ar e menor peso. Esse estudo nos conduziu a realização desse tratamento e com isso, observou-se que a fibra tornou-se menos densa, sem umidade e com uma coloração mais clara quando comparada a não tratada (figura 53).



(a)



(b)

Figura 53. Comparação das fibras (a) não-branqueada e (b) após branqueamento com CTAB.

Nas figuras 54 e 55, temos os gráficos de barras, mostrando a comparação dos dados dos compósitos com FC não-branqueada com os compósitos com FC tratadas com CTAB. Observamos um aumento médio das propriedades dos compósitos produzidos com o PP reciclado de E' em torno de 3458 MPa e de E'' em torno de 206 Mpa e para os produzidos com PP virgem, uma melhora um pouco menos significativa de E' em torno de 122 Mpa e E'' em torno de 15 Mpa, que se deve ao fato do aumento da hidrofobicidade das fibras e com isso a melhora na aderência das FC na matriz.

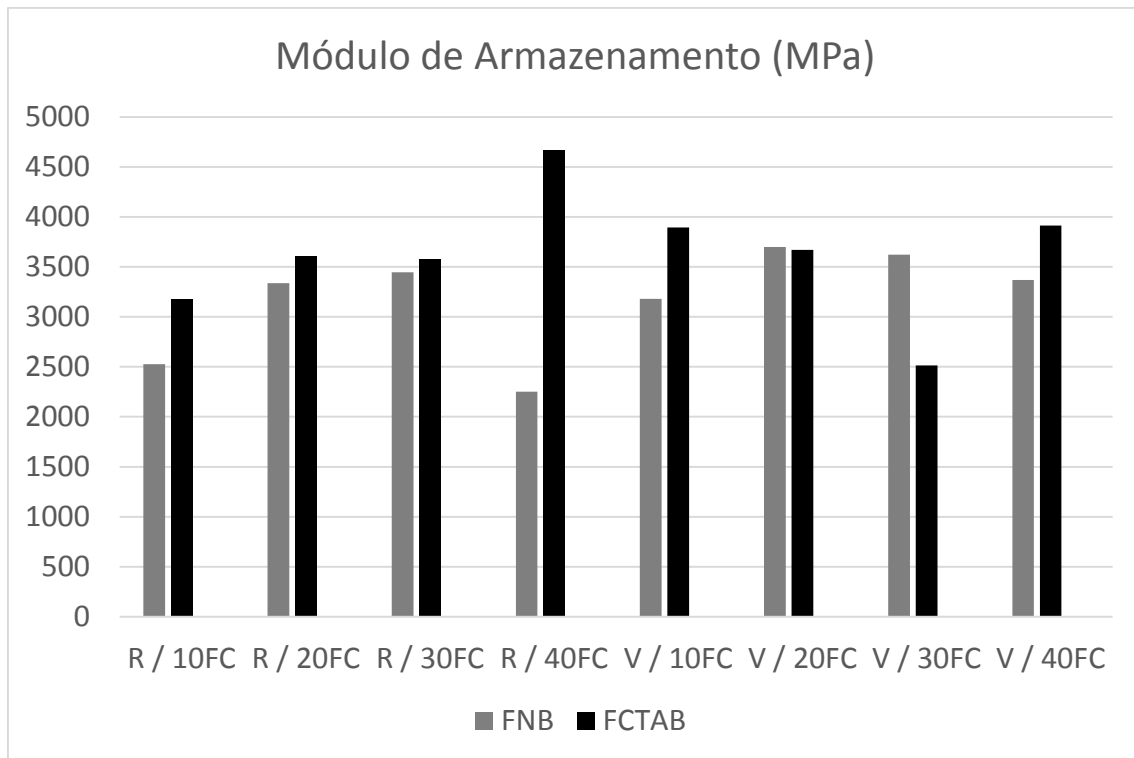


Figura 54. Gráfico da comparação de E' dos compósitos produzidos com PP reciclado e virgem, com as FC não-branqueadas e tratadas com CTAB.

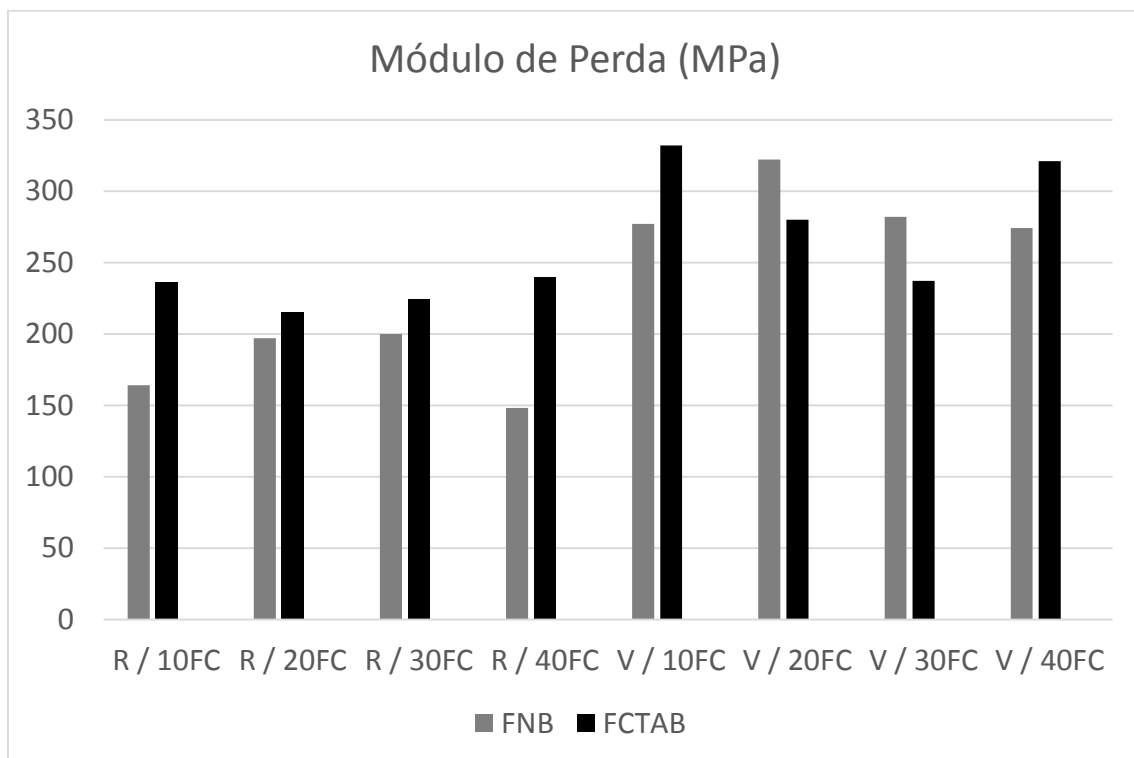


Figura 55. Gráfico da comparação de E'' dos compósitos produzidos com PP reciclado e virgem, com as FC não-branqueadas e tratadas com CTAB.

Tabela 13. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose com CTAB.

AMOSTRA	Tg (°C)	Módulo de Armazenamento (MPa)	Módulo Elástico (MPa)
R / Puro	-0,70	2873	190
R / 10FCTAB	-4,50	3173	236
R / 20FCTAB	-4,41	3603	215
R / 30FCTAB	-5,01	3575	224
R / 40FCTAB	-8,37	4669	240
V / Puro	2,15	3454	313
V / 10FCTAB	-0,42	3949	329
V / 20FCTAB	-1,39	3653	281
V / 30FCTAB	-4,63	2514	237
V / 40FCTAB	-4,90	3914	321

*Incertezas de $\pm 10\%$ do valor de todas as medidas de E' e E'' da tabela acima.

R = PP Reciclado
V= PP Virgem

Calorimetria Exploratoria diferencial DSC

Através da figura x, observa-se os termogramas de DSC dos compósitos produzidos com a FCTAB com o PP reciclado e virgem. Notou-se o mesmo padrão de resultados que obtivemos com a FB, já que houve um pequeno decréscimo de um modo geral do grau de cristalinidade com a inserção de fibras de celulose, para ambos os compósitos produzidos, um aumento na T_c dos compósitos produzidos com PP virgem, após a inserção de fibras e um decréscimo nos compósitos fabricados com PP reciclado. Todas essas propriedades já foram discutidas detalhadamente na seção 5.2.1.

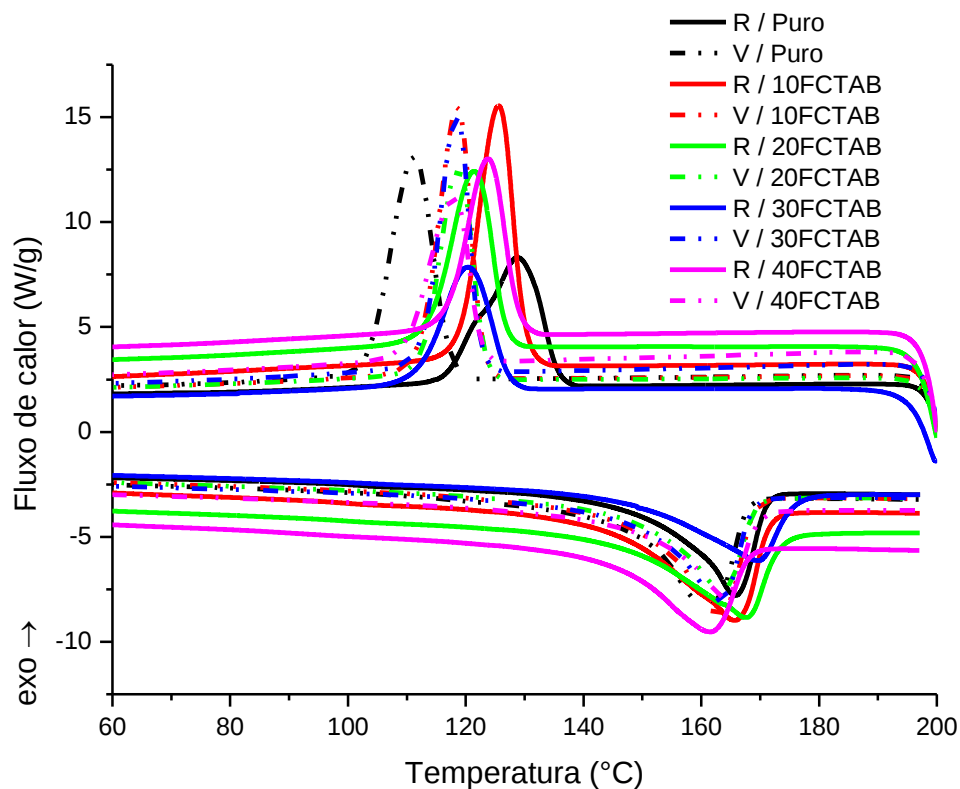


Figura 54. Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PP reciclado e virgem com diferentes porcentagens de fibras de celulose com CTAB.

Tabela 14. Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose Tratada pelo método CTAB.

AMOSTRA	ΔH_f	χ_c (%)	T_c (°C)	T_m (°C)
PPR Puro	54,20	32,84	128,41	166,28
PPR /10FCC	43,29	29,13	125,76	165,74
PPR / 20FCC	41,11	31,13	121,53	167,60
PPR / 30FCC	34,46	29,83	120,20	169,56
PPR / 40FCC	26,34	26,60	125,23	166,95
PPV Puro	61,42	37,22	110,94	161,71
PPV /10FCC	57,03	38,40	118,35	162,95
PPV / 20FCC	45,92	34,78	118,88	164,59
PPV / 30FCC	44,22	38,28	118,35	163,02
PPV / 40FCC	29,00	29,29	118,09	163,96

*Incertezas de $\pm 0,05$ para todas as análises de ΔH_f , T_c , T_m da tabela.

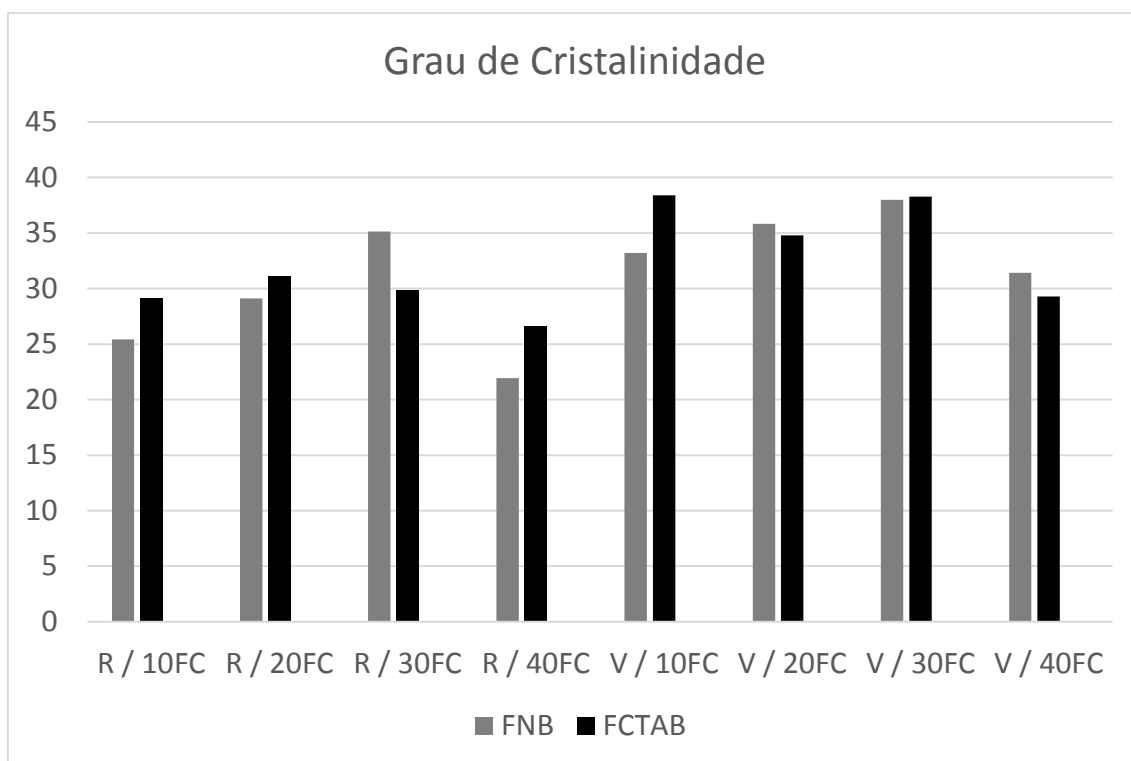


Figura 55. Gráfico comparando X_c dos compósitos produzidos com FCTAB com PP reciclado e virgem.

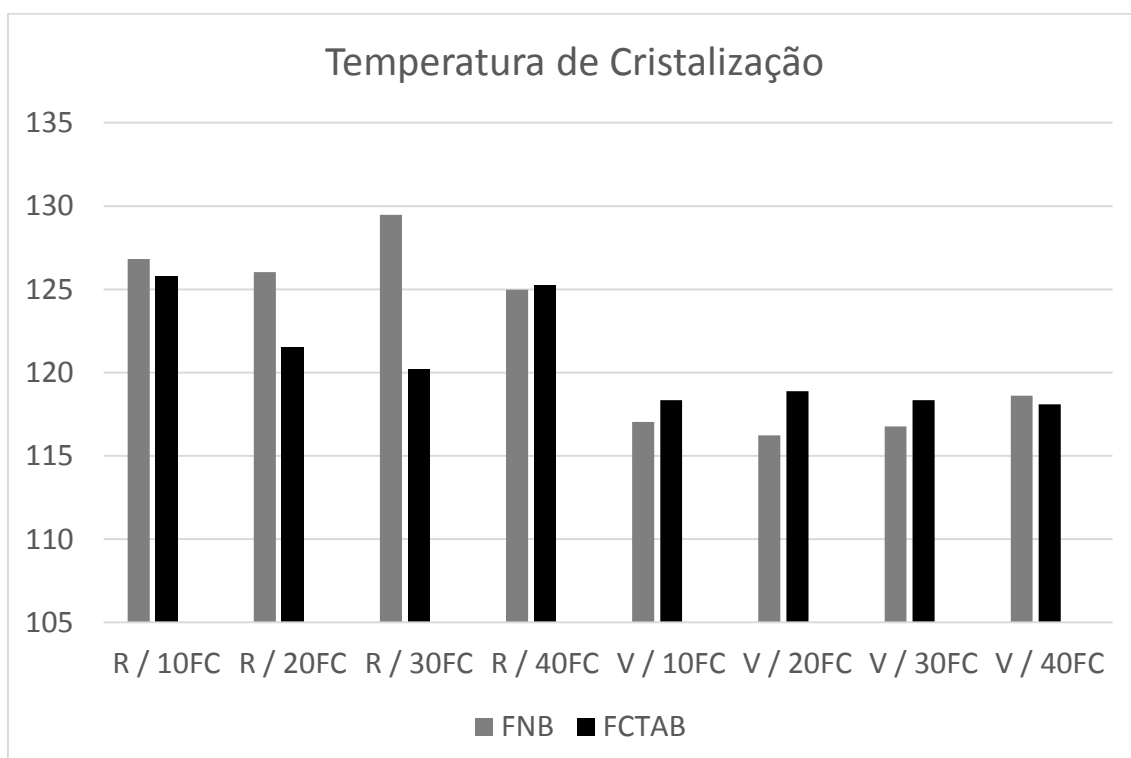


Figura 56. Gráfico comparando T_c dos compósitos produzidos com FCTAB com PP reciclado e virgem.

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Na figura 57, estão ilustradas as análises de MEV para os compósitos produzidos com FCTAB, onde pôde-se analisar a adesão fibra/matriz, e constatou-se que os compósitos que obtiveram melhores resultados de E' e E'' , apresentados na tabela 13, foram para o PP reciclado a amostra R / 40FCTAB, figura 57 (A). Para o PP virgem, a amostra V/ 40FCTAB, onde se observa a boa dispersão das fibras na matriz polimérica e a ausência de cavidades relevantes, para essas amostras citadas [PANAITESCU e VULUGA, 2015].

Já a amostra R/ 10FCTAB, figura 57 (C), a redução no valor da resistência mecânica pode ter ocorrido devido à pouca quantidade de fibras ou a pouca homogeneidade na dispersão das fibras na matriz. E a amostra V/ 30FCTAB, figura 57 (D), ocorre um aumento no número de cavidades com alteração na propriedades fibra/matriz no compósito obtido, que pode estar relacionada com as tensões que ocorrem durante a distribuição das fibras.

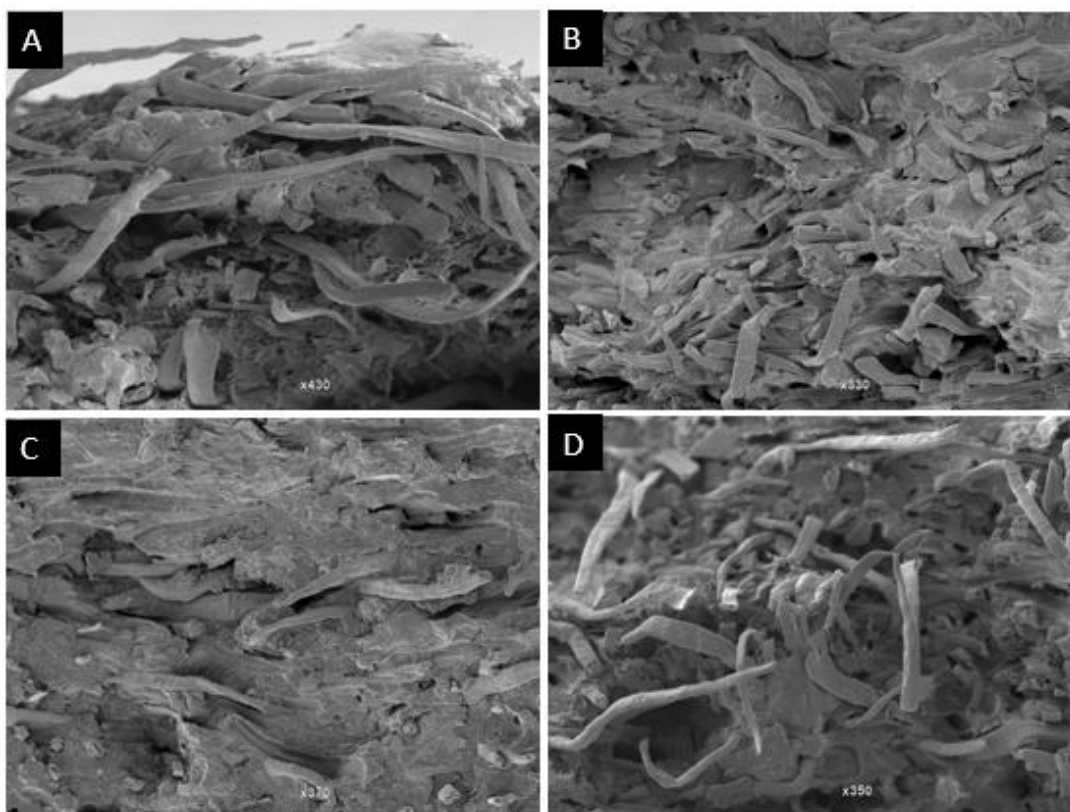


Figura 57. Microscopias dos compósitos (A) R/ 40FCTAB, (B) V/ 40FCTAB, (C) R/ 10FCTAB E (D) V/ 30FCTAB.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as propriedades térmicas, físicas e mecânicas dos compósitos PPV/FC e PPR/FC.

Os compósitos preparados com fibras de celulose tratadas pelo Método Kraft, realizado pela empresa Fibria, com dois tipos diferentes de fibras, uma com processo de branqueamento e outra sem branqueamento, foram fundamentais para a realização deste estudo. Foi necessário a realização do tratamento nas fibras de celulose, para a avaliação das propriedades investigadas, através das técnicas de caracterização térmicas, mecânicas e morfológicas. As fibras de celulose tratadas com o tensoativo catiônico, CTAB, contribuíram para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos fibra/matriz polimérica.

Foi observado que o polipropileno pós-consumo utilizado, apresentava um interferente que foi identificado por análise de ressonância magnética de ^1H , sendo o poliestireno.

Concluiu-se que a utilização da matriz de polipropileno reciclada na preparação de compósitos com fibras de celulose, gerou uma redução de modo geral nas propriedades observadas nas tabelas 9, 10 e 13 nas análises térmicas dinâmico-mecânicas (DTMA) no módulo de armazenamento e do módulo de perda. Nas análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), houve uma redução no grau de cristalinidade e já para a temperatura de cristalização e de fusão cristalina, houve um pequeno aumento.

Portanto, para a utilização desses compósitos produzidos com a matriz pós consumo, deve-se ser feito primeiramente um estudo mais avançado, para ter a certeza de que essa redução nas propriedades não afetaram de modo significativo as propriedades esperadas de um produto comercial.

6- REFERÊNCIAS

- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, **36**, No. 1, 114-122, 2013.
- AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Morphology and Properties of Isotropic and Oriented Samples of Cellulose Fibre–Polypropylene Composites. *Polymer*, **41**, 1589–1596, 2000.
- ARRAKHIZ, F. Z.; ELACHABY, M.; BOUHFID, R.; VAUDREUIL, S.; ESSASSI, M.; QAISS, A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Materials & Design*, **35**, 318-322, 2012.
- ASS, B. A, BELGACEM, M .N, FROLLINI, E., Mercerized Linters Cellulose: Characterization and Acetylation in N, N-Dimethylacetamide/ Lithium Chloride. *Carbohydrate Polymers*, **63**, p. 19-29, 2006.
- BAILLY, M.; KONTOPOULOU, M. Preparation and characterization of thermoplastic olefin/nanosilica composites using a silane-grafted polypropylene matrix. *Polymer*, **50(11)**, 2472-2480, 2009.
- BANDEIRA, C.F. **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de dma de compósitos poliméricos**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.
- BAPTISTA, C.; ROBERT, D.; DUARTE, A. P.; Relationship between lignin structure and delignification degree in *Pinus pinaster* kraft pulps. *Bioresource Technology*, **99**, p. 2349–2356, 2008.
- BARHOUM, A.; RAHIER, H.; ABOU-ZAIED, R. E.; REHAN, M.; DUFOUR, T.; HILL, G.; DUFRESNE, A. Effect of Cationic and Anionic Surfactants on the Application of Calcium Carbonate Nanoparticles in Paper Coating. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 2734–2744, 2014.
- CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: 2. ed., Artliber, 2006, p. 21, 46, 149, 150.

- CANEVAROLO, S. V.. Técnica de Caracterização de Polímeros. São Paulo: 2. ed., Artliber, 2007, p. 263,264.
- CASSU, N.S. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, **28**, No. 2, 255-263, 2005.
- CALLISTER, W. D. JR. Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução. São Paulo: 5 ed., LTC, 2013.
- CORDEIRO, N.; ORNELAS, M.; ASHORI, A.; SHESHMANI, S.; NOROUZI, H. Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography, *Carbohydrate Polymers*, **87**, 2367–2375, 2012.
- DAS, M., CHAKRABARTY, D. Thermogravimetric analysis and weathering study by water immersion of alkali treated bamboo fibres. *BioResources*, **3(4)**, 2008.
- FERRAN, M.F.; VILAPLANA, F.; AMPARO, R.G.; BORRÁS, B. A.; CONCHA, S. B. Flour rice husk as filler in block copolymer polypropilene: Effect of diferente coupling agentes. *Journal Applied Polymer Science*, **99**, 1823-1831, 2006.
- FOSTON, M. B.; HUBBELL, C. A.; RAGAUSKAS, A. J.; Cellulose Isolation Methodology for NMR Analysis of Cellulose Ultrastructure, *Materials*, **4**,1985-2002, 2011.
- FURLAN, L. G.; DUARTE, U. L.; MAULER, R. S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. *Química Nova*, **35**, No. 8, 1499-1501, 2012.
- HAW, J. F.; MACIEL, G. E.; SCHROEDER, H. A.; Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometric Study of Wood and Wood Pulping with Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Analytical Chemistry*, **56(8)**, 1323-1329, 1984.
- HRISTOV, V., VASILEVA, S. Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Modified Poly(propylene) Wood Fiber Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, **288**, No. 10, 2003.
- HON, D. N S. Wood and cellulosic chemistry. Nem York: Marcel Dekker, 2000.
- ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE L. L. Y.; FURTADO C. R. G.; LEITE, M. C. A. M. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras

de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **16**, nº 3, 182-186, 2006.

JACOB, M.; FRANCIS, B.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. Dynamical mechanical analysis of sisal/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites. *Polymer Composites*, **27**, 671–680, 2006.

JOHN, M.J.; ANANDJIWALA, R.D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, **29 (2)**, 187–207, 2008.

JOHN, M.J.; SABU T. Biofibers and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, **71**, 343-364, 2008.

JOSEPH, P.V.; MATHEW, G.; JOSEPH, K.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical properties of short sisal fiber reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A*, **34**, 275-290, 2003.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K.T.; CARDONA, F. Effects of chemical treatments on hemp fiber structure. *Applied Surface Science*, **276**, 13–23, 2013.

KHALID, M.; RATNAM, C.T.; CHUAH, T.G.; ALI, S.; CHOONG, T.S.Y. Comparative study of polypropylene composites reinforced with oil palm empty fruit bunch fiber and oil palm derived cellulose. *Materials and Design*, **29**, 173–178, 2008.

KIM S. H.; LEE, B.H.; CHOI, S.W.; KIM, S.; KIM, H.J. The Effect of the Type of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene (MAPP) on Interfacial Adhesion Properties of Polypropylene Composites Filled with Bio- Flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38(6)**, 1473–1482, 2007.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da madeira, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, vol 3, 2005.

LARSSON, P. T.; HULT, E. L.; WICKHOLM, K.; PETTERSSON, E.; IVERSEN, T. CP/MAS ¹³C-NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **15**, 31–40, 1999.

LEE, H.S.; CHO, D. Effect of natural fiber surface treatments on the interfacial and mechanical properties of henequen/polypropylene biocomposites. *Macromolecular Research*, **16(5)**, 411–7, 2008.

- LI, X.; TABIL, L. G. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal of Polymers and the Environment* ,**15**, 25–33, 2007.
- LOPES, F. F. M., ARAÚJO, G.T., NASCIMENTO, J. W. B., GADELHA, T. S., SILVA V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, n.7, p.783–788, 2010.
- LÓPEZ-MACHADO, M.A; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J.M; Comparative Study of the Effects of Different Fibers in the Processing and Properties of Polypropylene Matrix Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*,**15**, p, 337-353, 2002.
- MANO, E.B. Polímeros como materiais de engenharia, Editora Edgar Blücher Ltda, 1991. p. 124-128.
- MDAKIL, H.; ZAMRI, M. H. Performance of natural fiber composites under dynamic loading. *Natural fibre composites*, 323-344, 2014.
- MARK, J. E. Polymer Data Handbook, Oxford University press, inc. 1999.
- MOON, R. J.; MARTINI, A., NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J.; Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chemical Society Reviews*, **40**, 3941–3994, 2011.
- MUKHOPADHYAY, S.; DEOPURA, B.L.; ALAGIRUSWMAY, R. Interface Behavior in Polypropylene Composites; *Journal of Thermoplastic Composites Materials*,**16**, 479-495, 2003.
- NUÑEZ, A. J.; STURM, P. C.; KENNY, J. M.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E.; REBOREDO M. M. Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 1420-1428, 2003.
- PANAITESCU, D.M.; VULUGA, Z. Influence of compatibilizing system on morphology, thermal and mechanical properties of high flow polypropylene reinforced with short hemp fibers. *Composites: Part B*, **69**, 286–295, 2015.
- PAOLI, M.A. Degradação e Estabilização de Polímeros., 2º versão online, ed Chemkeys, 2008, p. 2 e 3.

PARPARITA, E.; DARIE, R. N.; POPESCU, C. M.; UDDIN, M. A.; VASILE, C. Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Materials and Design*, **56**, 763–772, 2014.

PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*, **25(1)**, 9-22, 2015.

PIZZITOLA, I. C. P.; MACHADO, M.M.; WIEBECK, H. Propriedades Mecânicas e Comportamento a Emissões de Voláteis de Compósitos de Polipropileno/Fibras Curtas de Sílica. *Polímeros*, **21**, nº 3, 223-228, 2011.

PRACELLA, M.; CHIONNA, D.; ANGUILLES, I.; KULINSKI, Z.; PIORKOWSKA, E. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibers. *Composites Science and Technology*, **66**, 2218–2230, 2006.

RAMADEVI, P.; SAMPATHKMAR, D.; VENKTESHAPPA, S.; BENNEHALLI, B. Effect of Álcali Treatment On Water Absorption Of Single Cellulosic Abaca Fiber. *BioResources*, **7(3)**, 3515-3524, 2012.

ROSA, M. L. S. **Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com casca de arroz**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROSA, M. F.; CHIOU, B.; MEDEIROS, E. S.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. *Bioresource Technology*, **100**, 5196–5202, 2009.

ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; SANTOS, S. F.; JÚNIOR, H. S.; CASARIN, S. A. Resíduos de Sisal como Reforço em Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado. *Polímeros*, **21**, nº 2, p. 90-97, 2011.

SANTOS, A. M. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. Tese de Mestrado, Universidade do Paraná, 2006.

SAHARI, J.; SAPUAN, S.M. Natural Fiber Reinforced Biodegradable Polymer Composites. *Reviews on Advanced Materials Science*, **30**, 166-174, 2011.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; Resck, I. S. Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **20**, nº 1,6-13, 2010.

SCREENIVISAN, S.; SULAIMAN, S.; BAHARUDIN, B. T. H. T.; ARIFFIN, M. K. A.; ABDAN, K.; Recent developments of kenaf fiber reinforced thermoset composites: review. *Materials Research Innovations*, **17**, s2-s11, 2013.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, **32**, nº3, 661-671, 2009.

SILVA, V.C. **Solventes verdes para biopolímeros: Síntese e aplicação de líquidos iônicos na derivatização da celulose**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2011.

SILVA, M. F. O.; COSTA, L. M.; PEREIRA, F. S.; COSTA, M. A. A indústria de transformação de plásticos e seu desempenho recente. BNDES Setorial 38, p. 131-172.

SIQUEIRA, G. A. F. **Produção e Caracterização de compósitos fenólicos com fibras de sisal modificadas**. Tese de mestrado. REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

STRAPASSON, R. **Valorização do Polipropileno através de sua Mistura e Reciclagem**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência Ao Impacto E Outras Propriedades De Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas Com Fibras De Bagaço De Cana-De-Açúcar; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **12**, nº 4, 228-239, 2002.

AKIL, H.M., ZAMRI, M. H. Performance of natural fiber composites under dynamic loading. *Natural fibre composites*, 2014.

VENTURA, A. M. F.M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, **21**, n.º 3/4, 2009.

XIE, Y. ; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C.; Silane Coupling Agents Used For Natural Fiber/Polymer Composites: A Review. *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*. **41**, 806–819, 2010.

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*, **15**, 25–33, 2007.

WANG, C.; YING, S. A Novel Strategy for the Preparation of Bamboo Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Fibers and Polymers*, **15**, No.1, 117-125, 2014.

WESTRUPP, F. L. **Análise da viabilidade da usinagem de compósito de matriz de epóxi com cargas de ferro visando sua utilização em moldes de injeção**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2008.

ZULKIFLI, N. I.; SAMAT, N.; ANUAR, H.; ZAINUDDIN, N. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene / microcrystalline cellulose composites. *Materials & Design*, **69**, 114-123, 2015.

Relatório Bracelpa. Disponível em: <http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/180>.

Acessado em 15 de julho de 2015.

Consulta realizada no Web of Science data base em 27/07/2015.

APÊNDICE 1 – Curvas de DMA representativas do Módulo de Perda (E'') para os compósitos de PPR e PPV com 3 tipos de fibras de celulose.

