

THIAGO DE SOUZA DIAS

**Obtenção e caracterização de compósitos com matriz polimérica de HIPS reforçados
com capim-sapê tratado por *acetosolv* e branqueamento**

Thiago de Souza Dias

**Obtenção e caracterização de compósitos com matriz polimérica de HIPS reforçados
com capim-sapê tratado por *acetosolv* e branqueamento**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais

Orientador: Me. Daniel Magalhães de Oliveira

D541o Dias, Thiago de Souza
Obtenção e caracterização de compósitos com matriz polimérica de HIPS reforçados com capim-sapê tratado por acetosolv e branqueamento/
Thiago de Souza Dias – Guaratinguetá, 2020.
77 f. : il.
Bibliografia: f. 72-79

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020.
Orientador: Prof. Me. Daniel Magalhães de Oliveira

1. Materiais compostos. 2. Compósitos poliméricos. 3. Processos químicos. I.Título.

CDU 620.1

Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

THIAGO DE SOUZA DIAS

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“**ENGENHEIRO DE MATERIAIS**”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Me. DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA
Orientador/UNESP-FEG



Me. ANNE SHAYENNE CAMPOS DE BOMFIM
UNESP-FEG



Prof.^a Dr.^a DANIELLA REGINA MULINARI
UERJ-FAT

DADOS CURRICULARES

THIAGO DE SOUZA DIAS

NASCIMENTO 09.02.1998 – Guaratinguetá - SP

FILIAÇÃO Neide Aparecida de Souza Dias
Francisco de Assis Dias

2013-2015 Ensino Médio Profissionalizante em Mecânica Industrial
Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá (CTIG/ UNESP)

AGRADECIMENTOS

sempre e sobretudo a Deus;

agradeço a minha família, minha mãe Neide e meu pai Francisco por dedicarem suas vidas a mim, sem eles jamais chegaria a qualquer lugar. Também ao meu irmão Ruan;

aos meus amigos pela companhia e apoio, especialmente a Barbara Sartorelli, Bruno Rebelo, Matheus Nachbar e Mayara Matias que formaram comigo o “BBMMT”, grupo de estudos da faculdade que levo para vida!

à minha primeira orientadora, Kelly Benini, que me incentivou desde o início e foi um exemplo para mim. À professora Odila Cioffi, ao professor Herman Voorwald e todos os membros do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos (GFMA/UNESP);

ao meu orientador Daniel Magalhães, por todos os ensinamentos e solicitude nesta jornada;

às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar e por todo carinho ao longo desta jornada;

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento, em especial à Miriam Ricciulli, que muito me ajudou a realizar as análises químicas composicionais;

ao Professor Sérgio Montoro da FATEC-Pindamonhangaba, à professora Daniella Mulinari e ao seu aluno Emanuel Carneiro da UERJ-Resende, por toda solicitude e auxílio durante o processamento do material;

meu muito obrigado, sozinho não chegaria até aqui, jamais!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)- através do Projeto 2017/15461-4;

“If you can't love yourself how in the hell you gonna love somebody else”

RuPaul

RESUMO

O desenvolvimento sustentável, amplamente discutido nas últimas décadas, tem influenciado a produção de materiais já existentes e também o advento de novos materiais. Neste contexto, este trabalho analisou o efeito do sequenciamento de tratamentos no capim-sapê e sua utilização como reforço em compósitos poliméricos. Para isto, o Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) foi reforçado com capim-sapê. O capim-sapê foi tratado por acetosolv com ácido acético 93% (v/v) a 110 °C sob refluxo e depois por branqueamento com hidróxido de sódio (NaOH 4% v/v) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30% v/v) à 70 °C. As amostras de capim-sapê *in natura*, acetosolv e branqueado foram analisadas por análise química composicional, análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para obtenção de cada compósito, uma mistura do HIPS com 10, 20 e 30% (m/m) das amostras *in natura* e tratadas foi homogeneizada, triturada e, em seguida, injetada na forma de corpos de prova para ensaios mecânicos. O HIPS puro foi injetado seguindo o mesmo procedimento. Testes de absorção de água, tração e impacto foram feitos com o HIPS puro e os compósitos. As análises de TGA e FTIR dos reforços indicaram uma remoção significativa de hemicelulose e lignina, corroborando com a análise química. As micrografias de MEV mostraram um processo de desfibrilação após ambos os tratamentos. Os compósitos apresentaram maior absorção de água à medida que se aumentou a porcentagem de reforço. Os ensaios mecânicos mostraram que a resistência à tração e ao impacto de todos os compósitos diminuiu se comparados ao HIPS puro. Os módulos de Elasticidade aumentaram até 45,8% e 60,4% para os compósitos com 30% de capim-sapê acetosolv e capim-sapê branqueado, respectivamente, em comparação ao HIPS puro.

PALAVRAS-CHAVE: Capim-sapê. Acetosolv. Branqueamento. HIPS. Compósito Polimérico

ABSTRACT

The development of new materials has been occurring in the last decades in order to achieve better properties and also less impact in the environment. Then, this work studied the effect of treatments on natural fibers to be used as reinforcements in composites. High Impact Polystyrene (HIPS) was reinforced with *Imperata brasiliensis* grass. Fibers were firstly treated by acetosolv with acetic acid 93 wt% at 110 °C under reflux and then by bleaching with sodium hydroxide (NaOH 4% w/v) and hydrogen peroxide (H₂O₂ 30%v/v). Raw fibers, acetosolv fibers and bleached fibers were analyzed by Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). To manufacture each composite, a mixture of the polymer with 10, 20, and 30% (w/w) of acetosolv fiber and bleached fiber were homogenized, ground, and then injected. Pure HIPS were injected following the same sequence. Tensile and impact tests were done with the pure HIPS and the composites samples. TGA and FTIR analysis of the fibers indicated a significant removal of hemicellulose, and lignin, corroborating with chemical analysis. SEM micrographs showed a defibrillation process after both treatments supporting previous statements. Regarding the mechanical analyses, tensile and impact strength of all composites decreased when compared to pure HIPS. Elasticidade's Moduli increased up to 45.8% and 60.4% for the composites with 30% of acetosolv and bleached fibers, respectively, when compared to pure HIPS.

KEYWORDS: *Imperata brasiliensis* grass. Acetosolv. Bleaching. HIPS. Polymer Composites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema da morfologia e composição das fibras lignocelulósicas.	18
Figura 2 - Estrutura molecular da celulose indicando os números de átomos de carbono e grupos funcionais por monômero do polímero.	19
Figura 3 - Estruturas do polissacarídeo xilano da hemicelulose: homoxilano e arabinoxilano, respectivamente.	20
Figura 4 - Estrutura dos álcoois precursores que formam a lignina.	21
Figura 5 - Formação de capim-sapê em campo rural.	22
Figura 6 - Fluxograma da metodologia aplicada para obtenção dos compósitos.	31
Figura 7 - Sequência do processo de obtenção do capim-sapê (a) após colheita (b) na picadeira (c) picado (d) na moimho de facas e (e) moído.	32
Figura 8 – (a) Sistema utilizado para realização do tratamento químico de polpação acetosolv e (b) sistema de lavagem utilizado.	32
Figura 9 – (a) Sistema utilizado para realização do tratamento químico de branqueamento e (b) sistema de lavagem utilizado.	33
Figura 10 - Moagem do capim-sapê após acetosolv e branqueamento.	34
Figura 11 - Equipamentos utilizados na preparação dos compósitos Homogeneizador Drais MH-50H (a), Moimho RONE-N (b) e Moimho de facas Tecnal TE-650 (c)	35
Figura 12- Exemplo de sequência de obtenção dos materiais com o compósito (HIPS/30CST) misturado (a), particulado (b) e moído (c) antes da injeção	36
Figura 13 - Injetora de bancada AX16I utilizada na confecção dos CDPs.	36
Figura 14- Corpos de prova injetados de tração do HIPS e dos compósitos.	37
Figura 15 - CDPs de impacto injetados do HIPS e dos compósitos.	37
Figura 16 - Efeito da polpação acetosolv e branqueamento da coloração no capim-sapê <i>in natura</i> , CST e CSB.	47
Figura 17 - Curvas de TGA referentes ao capim-sapê <i>in natura</i> , CST e CSB	49
Figura 18 - Curvas de DTG do capim-sapê <i>in natura</i> , CST e CSB	50
Figura 19 - Espectros no infravermelho do capim-sapê <i>in natura</i> , CST e CSB.	52
Figura 20 - Difratogramas do capim-sapê <i>in natura</i> , CST e CSB.	54
Figura 21 - Composição e estrutura hierárquica da celulose indicando as regiões amorfas e cristalinas.	55
Figura 22 – MEV do capim-sapê <i>in natura</i> (a) 500x e (b) 2000x; CST (a) 500x e (d) 2000x; CSB (e) 500x e (f) 2000x	57

Figura 23 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) para os compósitos HIPS/ CST	59
Figura 24 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) para os compósitos HIPS/ CSB	60
Figura 25 - Absorção de água do HIPS e compósitos após ensaio de 24h.	62
Figura 26 - Curva Tensão x Deformação do HIPS e HIPS/polpa acetosolv.....	64
Figura 27 - Curva Tensão x Deformação do HIPS e HIPS/capim branqueado.	65
Figura 28 - Gráficos para comparação da (a) resistência à tração e (b) módulo de Elasticidade do HIPS e compósitos de HIPS reforçados com CST e CSB.....	66
Figura 29 - Resistência ao impacto do HIPS e compósitos de HIPS reforçados com CST e CSB	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de fibras vegetais e fibra de vidro	17
Tabela 2 - Estrutura e origem para os alomorfos da celulose tipos I e II	19
Tabela 3 - Composição química do capim-sapê em diferentes condições de tratamentos químicos	23
Tabela 4 - Propriedades mecânicas típicas do HIPS.....	30
Tabela 5 - Propriedades do HIPS 825, fabricado por FINA Technology Inc.	34
Tabela 6 - Formulação dos compósitos	35
Tabela 7 - Perfil de aquecimento utilizado na injeção dos CDPs.....	37
Tabela 8 - Composição química do capim-sapê	45
Tabela 9 - Comparação do conteúdo lignocelulósico de fibras lignocelulósicas da literatura .	46
Tabela 10 - Massas obtidas após os tratamentos químicos de acetosolv e branqueamento	48
Tabela 11 - Relação de perda de massa e temperaturas de degradação para o capim-sapê in natura, CST e CSB.....	51
Tabela 12 - Principais faixas de vibração presentes nas fibras lignocelulósicas em comparação com o capim-sapê	53
Tabela 13 - Perda de massa e temperaturas de degradação para o HIPS puro e os compósitos HIPS/CST HIPS/ CSB (misturados e triturados)	61
Tabela 14 - Propriedades mecânicas do HIPS e dos compósitos	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
2.2	CAPIM-SAPÊ	21
2.3	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	23
2.4	TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	24
2.4.1	Polpação Acetosolv	26
2.4.2	Branqueamento	27
2.7	MATRIZ POLIMÉRICA.....	28
2.8	POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS)	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	OBTENÇÃO DO CAPIM-SAPÊ	31
3.2	TRATAMENTOS QUÍMICOS	32
3.2.1	Polpação Acetosolv	32
3.2.2	Branqueamento	33
3.3	OBTENÇÃO DO CAPIM-SAPÊ TRATADO E MOÍDO PARA MISTURA E INJEÇÃO DOS COMPÓSITOS	33
3.4	MATRIZ DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (PSAI/HIPS)	34
3.5	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	35
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS	38
3.6.1	Análise Química composicional dos reforços	38
3.6.1.1	Preparo das amostras	38
3.6.1.2	Determinação das cinzas	38
3.6.1.3	Determinação dos carboidratos estruturais e lignina (solúvel e insolúvel).....	39
3.6.1.4	Determinação da lignina solúvel	40
3.6.1.5	Determinação da lignina insolúvel.....	40
3.6.1.6	Determinação dos carboidratos estruturais e porcentagemes de celulose e hemicelulose	41
3.6.2	Termogravimetria (TGA) dos reforços, do HIPS puro e dos compósitos triturados	42
3.6.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos reforços	42
3.6.4	Difração de Raio X (DRX) dos reforços	42
3.6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos reforços	43
3.6.6	Absorção de água do HIPS e dos compósitos	43

3.6.7	Ensaio de Tração do HIPS e dos compósitos	43
3.6.8	Ensaio de Impacto do HIPS e dos compósitos	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REFORÇOS	45
4.2	ANÁLISE DA COLORAÇÃO DOS REFORÇOS	46
4.3	RENDIMENTO DOS TRATAMENTOS QUÍMICOS	48
4.4	TGA DOS REFORÇOS	49
4.5	FTIR DOS REFORÇOS	52
4.6	DRX DOS REFORÇOS	54
4.7	MEV DOS REFORÇOS	56
4.8	TGA DOS COMPÓSITOS TRITURADOS	58
4.9	ABSORÇÃO DE ÁGUA HIPS E DOS COMPÓSITOS INJETADOS	62
4.10	ENSAIO DE TRAÇÃO DO HIPS E DOS COMPÓSITOS INJETADOS	63
4.11	ENSAIO DE IMPACTO DO HIPS E DOS COMPÓSITOS INJETADOS	67
5	CONCLUSÕES	70
6	TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da história, os materiais poliméricos têm sido utilizados para diversas aplicações expressando a evolução tecnológica da humanidade. No entanto, novas preocupações também vêm surgindo devido à grande produção de materiais sintéticos derivados da indústria petroquímica (MAZIERO, RUBIO, 2020; VÁRDAI *et. al.*, 2019). Para alcançar um desenvolvimento sustentável, a ciência e a indústria buscam alternativas para aliar propriedades adequadas e características sustentáveis no desenvolvimento de novos produtos. A possível substituição de fibras sintéticas por fibras lignocelulósicas em aplicações de engenharia pode ser citada como um exemplo (MOCHANE *et. al.*, 2019; SIAKENG *et. al.*, 2020). Em termos de materiais, muitas soluções podem ser destacadas, e dentre elas os compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas têm se mostrado candidatos promissores, como mostram pesquisas na literatura (DE ARAUJO ALVES LIMA *et. al.*, 2020; ROCHA *et. al.*, 2020).

Neste contexto, as fibras lignocelulósicas são constituídas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (NEGRÃO *et al.*, 2020). Tradicionalmente, têm sido utilizadas em setores como o automotivo, agricultura, produtos artesanais, arquitetura e engenharia civil, mas nas últimas décadas, elas também têm sido utilizadas como reforços em diferentes polímeros, formando os compósitos (STEFFENS, F.; STEFFENS, H.; OLIVEIRA, 2017). As propriedades destas fibras variam de acordo com fatores como espécie, local de cultivo, idade da planta, parte escolhida e condição do solo onde foram cultivadas (RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017). Algumas das fibras mais utilizadas para compósitos poliméricos encontradas na literatura são sisal, juta e algodão (DE ARAUJO ALVES LIMA *et. al.*, 2020; MOCHANE *et. al.*, 2019; OGUNSILE; OLADEJI, 2016). Para aplicações em compósitos poliméricos, as fibras lignocelulósicas demonstram baixa massa específica, abrasividade reduzida em equipamentos de processamento e baixo custo de obtenção, se comparadas às fibras sintéticas, por exemplo (FOGORASI; BARBU, 2017).

O capim-sapê (*Imperata brasiliensis*) é uma espécie presente em pastagens degradadas ou mesmo em lavouras de colheita. No Brasil, o capim-sapê tem sido usado apenas para o forro de casas no campo e subutilizado pelas indústrias e em pesquisas, se for considerada sua abundância (CARVALHO *et. al.*, 2000; COELHO DE CARVALHO BENINI *et. al.*, 2017). Sendo assim, o capim-sapê se mostra um candidato a ser utilizado como reforço para a fabricação de compósitos poliméricos.

O uso de matrizes poliméricas em compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas pode estar relacionado à sua baixa densidade e baixa temperatura de processamento, entre outras vantagens. Diferentes matrizes, como termoplásticas ou termorrígidas, são usadas dependendo das propriedades desejadas dos compósitos finais (PICKERING, K. L.; EFENDY; LE, 2016). Neste contexto, o Poliestireno de Alto Impacto (PSAI/ HIPS) é um polímero promissor por apresentar propriedades adequadas como baixa temperatura de processamento, estabilidade dimensional, propriedades mecânicas adequadas e uma considerável tenacidade (KONG *et. al.*, 2018; VIANNA; CORREA; RAZZINO, 2004). Essas características permitem o uso do HIPS peças internas e externas de aparelhos eletrônicos, peças de máquinas e veículos, proteção contra choque, embalagens, utilidades domésticas (AYRILMIS; TAŞDEMIR; AKBULUT, 2017).

Na fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas, processos como extrusão, injeção e moldagem por compressão, em geral, são os mais utilizados. No entanto, parâmetros como diferentes estabilidades térmicas entre fibra e matriz, e interface fibra-matriz devem ser avaliados cuidadosamente (PANG *et al.*, 2020). Além disso, para potencializar a interação interfacial fibra-matriz, podem ser realizados tratamentos químicos nas fibras, principalmente para promover mudanças superficiais e, então, alcançar uma adesão adequada entre fibra e matriz, através da remoção parcial dos componentes amorfos, como a lignina e a hemicelulose. A literatura mostra o uso de tratamentos como tratamento organosolv, alcalinos, acetilação e benzoilação (KABIR *et. al.*, 2012).

Dentre os tratamentos, os organosolvs são amplamente utilizados por indústrias de biomassa e aplicações científicas para obtenção de polpa de celulose por meio da ação de um solvente (etanol, metanol, acetona, ácido acético). Esses solventes solubilizam parte de hemiceluloses e ligninas sob altas temperaturas (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et. al.*, 2016; SALAPA; TOPAKAS; SIDIRAS, 2018). O acetosolv, um organosolv que utiliza ácido acético, pode ser considerado um pré-tratamento, uma vez que modifica a superfície da fibra preparando-a para tratamentos posteriores, como os alcalinos. Em termos ambientais, a possibilidade de recuperação (não descarte) de solventes também é apontada como uma vantagem desse tratamento (WEINWURM *et. al.*, 2017). Na mesma linha, o branqueamento é outro tratamento convencional que utiliza agentes oxidantes, geralmente em condições alcalinas. Quimicamente, o meio alcalino remove os íons de hidrogênio da lignina, enquanto o O₂ do agente oxidante quebra alguma cadeia polimérica da lignina. Esse tratamento é indicado, principalmente após a polpação, por apresentar simplicidade e permitir a obtenção de uma fibra rica em celulose, atrativa para aplicações de compósitos poliméricos reforçados com fibras

lignocelulósicas(BASAK; CHOUDHURY; PANDEY, K. M., 2018; LIU, K.; ZHANG; YAN, 2018)

1.1 OBJETIVO

Avaliar o efeito da sequência de tratamentos químicos (acetosolv seguido de branqueamento) nas propriedades mecânicas, térmicas e de adesão dos compósitos de HIPS reforçados com diferentes porcentagens do capim- sapê, processados por injeção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

Novos materiais são desenvolvidos para se obter melhores propriedades mas, nas últimas o crescente apelo ambiental também tem incentivado a produção de materiais mais sustentáveis (SANJAY *et al.*, 2018). Entretanto, grande parte das fibras lignocelulósicas é utilizada apenas em aplicações tradicionais, fora do contexto da ciência dos materiais, como por exemplo na produção de artesanatos, tecidos, cestaria e trançados, e até mesmo na confecção de revestimento e coberturas domésticas (NEGRÃO *et al.*, 2020). Na Engenharia Civil, diversas fibras lignocelulósicas, em especial o bambu tem sido utilizado desde o século IXX, sendo substituídas após a Revolução Industrial por materiais como o ferro, concreto e vidro. Recentemente, essas têm ganhado destaque, em especial na utilização em compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas (STEFFENS, F.; STEFFENS, H.; OLIVEIRA, 2017).

As fibras lignocelulósicas, ou vegetais, pertencem ao grupo das fibras naturais, que contém ainda as fibras animais (como a lã) e as fibras minerais (como o amianto) (PANG *et al.*, 2020). As fibras lignocelulósicas são interessantes pois são atóxicas, recicláveis e demandam baixo consumo de energia na produção, características não encontradas em fibras sintéticas (FARUK *et al.*, 2014). A Tabela 1 faz um comparativo das propriedades mecânicas de algumas fibras vegetais, provenientes de algumas plantas, em comparação à fibra de vidro.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de fibras vegetais e fibra de vidro

Fibra	Densidade (g/ cm³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Rami	1,5	400 - 938	44 - 128
Linho	1,5	345 - 1830	27 - 80
Sisal	1,3 - 1,5	507 - 855	9,4 - 28
Algodão	1,5 - 1,6	287 - 800	5,5 - 13
Fibra de vidro	2,5	2000 - 3000	70

Fonte: Adaptado de Pickering; Efendy; Le (2016).

Tendo em vista as diversas características das fibras lignocelulósicas, estas vêm sendo objeto de estudo que visam substituir, parcial ou integralmente, as fibras sintéticas e diminuir assim os impactos, principalmente ambientais (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). A indústria automobilística, importante setor da economia, também tem utilizado desta ideia em seus produtos, uma vez que os compósitos poliméricos de fibras lignocelulósicas estão sendo utilizados em aplicações não estruturais internas e externas (PANDEY *et. al.*, 2017). Corroborando com esta tendência, a montadora Ford fechou recentemente um acordo com a fabricante de tequila José Cuervo, para reaproveitar os subprodutos da produção do destilado, antes inutilizados, na produção de um compósito sustentável, com a fibra de agave, produzindo assim um bioplástico. Tal aplicação visa reduzir o peso das peças dos automóveis, ajudando a melhorar a economia de combustível, além de diminuir o uso de derivados do petróleo (FORD, 2016).

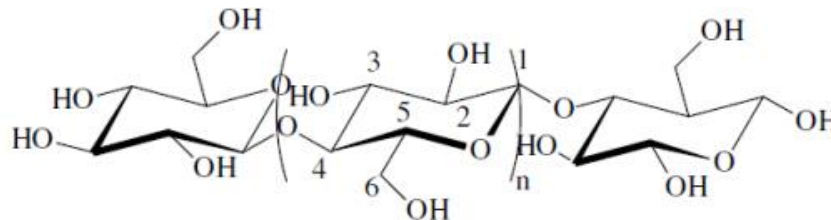
Tais fibras são chamadas de lignocelulósicas por serem constituídas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Estas possuem um arranjo físico característico, no qual seus componentes (celulose, hemicelulose e lignina) estão dispostos em regiões com alto grau de ordenação (cristalina) interligadas às regiões amorfas (NEGRÃO *et al.*, 2020). Cada fibra é formada por um lúmen, cercado por camadas de fibrila e microfibrilas. O lúmen, estrutura responsável pelo transporte de água e nutrientes na planta é rodeado pela parede celular, formada por camadas onde se encontram os componentes característicos já mencionados (Figura 1).

Figura 1 - Esquema da morfologia e composição das fibras lignocelulósicas



Ainda sobre a composição das fibras lignocelulósicas, destaca-se a celulose por ser o componente mais abundante na parede celular vegetal, com conteúdo variando de 20% a 99% nos vegetais (OGATA, 2013). Com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, é um homopolímero de cadeia linear formada por unidades de anidro-glicose ligadas por ligações β -glicosídicas que contém grupos hidroxila, de acordo com a Figura 2. Estes grupos hidroxila formam ligações de hidrogênio dentro da própria molécula e ao longo de outras macromoléculas de celulose o que torna as fibras lignocelulósicas hidrofílicas (MOHANTY, A. K.; MISRA; DRZAL, 2002).

Figura 2 - Estrutura molecular da celulose indicando os números de átomos de carbono e grupos funcionais por monômero do polímero



Fonte: Lengowski *et. al.*, (2012).

Reitera-se que a celulose, polímero de cadeia linear marcado por regiões cristalinas e amorfas, possui diversos grupos hidroxilas em suas ligações, intermoleculares e intramoleculares, responsáveis pelos comportamentos físico e químico da celulose. A diferença entre as ligações de hidrogênio formadas influencia diretamente no grau de polimerização, e assim tem-se celulosas do tipo I, II, III e IV (alomorfos), com diferentes estruturas cristalinas, micro cristalinas e até mesmo amorfa, como mostra a Tabela 2 (LENGOWSKI *et. al.*, 2012).

Tabela 2 - Estrutura e origem para os alomorfos da celulose tipos I e II

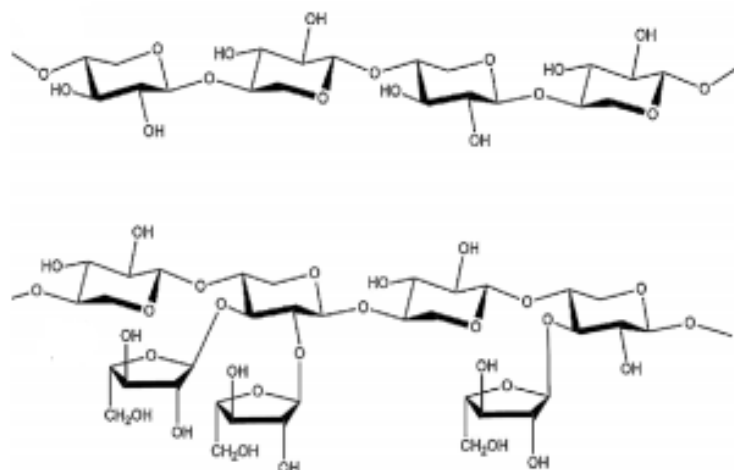
Tipo	Estrutura	Origem
Celulose I α	Triclínica	Alga <i>Valonia</i>
Celulose I β	Monocíclica	Plantas
Celulose II (regenerada)	Monocíclica	Tratamentos químicos (mercerização)

Fonte: Adaptado de Lengowski (2012).

Ademais, para a celulose, existem mais de uma forma alomórfica, isto é, não há uma única dimensão para a célula unitária, considerando sua porção cristalina, e a celulose apresenta ainda diferentes células cristalinas (AZEVEDO, 2011).

A hemicelulose, componente que constitui de 20% a 40% da parede celular das plantas, é caracterizada como sendo formada por macromoléculas de cerca de 70 a 200 unidades de açúcar, dentre elas D-manose, D-xilose, D-glicose, D-galactose etc. (BIAN *et. al.*, 2010). A Figura 3 ilustra alguns dos polissacarídeos presentes na hemicelulose.

Figura 3 - Estruturas do polissacarídeo xilano da hemicelulose: homoxilano e arabinoxilano, respectivamente



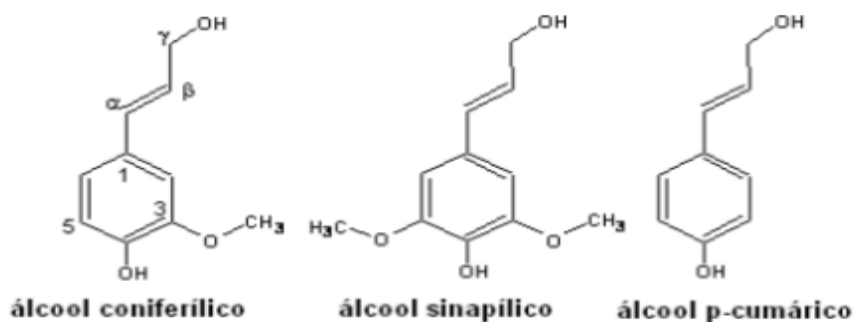
Fonte: Naidu; Hlangothi; John (2018).

É sabido que a hemicelulose se liga à celulose por meio de ligações de hidrogênio e à lignina une-se fortemente através de várias ligações, a se destacar a ligação covalente comumente encontrada entre o grupo hidroxila na posição da cadeia lateral da lignina com os hidroxilos alcoólicos dos resíduos de açúcar da hemicelulose (BIAN *et. al.*, 2010). A estrutura das fibras é interceptada por microfibrilas de celulose, favorecendo a elasticidade e evitando que as microfibrilas se toquem (BENINI, K. C. C. C.; VOORWALD, H. J.C.; CIOFFI, M. O.H., 2011). A Figura 3 ilustra algumas estruturas dos polissacarídeos da hemicelulose.

A lignina, por sua vez, corresponde a cerca de 20 a 30% da parede celular vegetal. É um composto fenólico resistente à ação microbiana e possui um importante papel ligante e estrutural dentro das fibras, estando presente em todas as camadas. A topologia da lignina de diferentes fibras pode variar, mas todas possuem a mesma composição básica, estando os anéis

fenólicos presentes, majoritariamente, conforme ilustra a Figura 4 (MOHANTY, A. K.; MISRA; DRZAL, 2002).

Figura 4 - Estrutura dos álcoois precursores que formam a lignina



Fonte: Adaptado de Ogata (2013).

Assim sendo, considerando o grande potencial apresentado pelas fibras lignocelulósicas, muitas pesquisas estão sendo realizadas utilizando estas fibras (NARAYANA; RAO, 2021; PRABHU *et al.*, 2021). Benini, Voorwald e Cioffi (2011) desenvolveram compósitos de matriz polimérica (HIPS) reforçados com 10, 20 3 30% de fibra da casca do coco verde e bagaço de cana. Utilizando diferentes proporções de reforço na matriz, realizando testes mecânicos de tração e flexão realizados nos compósitos, concluindo que a adição das fibras à matriz, proporcionou aumento nos módulos elásticos em tração e em flexão dos compósitos, sem alterar suas respectivas resistências mecânicas.

As propriedades apresentadas pelas fibras provenientes de cada fonte variam, sendo que fatores como a abundância e o gasto energético para colheita de cada uma influencia na seleção da fibra (OGUNSILE; OLADEJI, 2016). Resíduos de indústrias emergem como fonte de material lignocelulósico, como os rejeitos de indústrias alimentícias. Outros ainda, têm cultivado as próprias plantações a fim de se controlar variáveis como tempo e condições de colheita. A abundância na oferta das fibras lignocelulósicas possibilita diversas opções de matéria prima (HUANG; RODRIGUE, 2015; MILOSEVIC, M. STOOF, D. PICKERING, 2017).

2.2 CAPIM-SAPÊ

O capim-sapê é uma planta da família das gramíneas cuja ocorrência natural se dá na América do Sul, principalmente no Brasil. Com caráter perene, o capim-sapê é uma planta

invasora, principalmente em pastagens, que está presente tanto em áreas degradadas quanto em áreas cultivadas em diversas regiões do Brasil (BENINI *et al.*, 2017). A Figura 5 mostra a ocorrência da planta, ilustrando suas características físicas como as folhas em forma de lâminas de comprimento relativamente longo (CARVALHO *et. al.*, 2000).

Figura 5 - Formação de capim-sapê em campo rural



Fonte: Viajelivre (2013)

Por outro lado, o capim-sapê, como praga de diversas plantações, não possui aplicações econômicas e/ou tecnológicas significativas, sendo muitas vezes retirado das plantações para correção da acidez do solo (AGRO, 2017). Entretanto, o capim-sapê pode apresentar potencial tecnológico sendo utilizado em pesquisas científicas, o que agrega valor à planta. Sob esta ótica, os estudos envolvendo esse capim ainda são escassos. Neste sentido, Benini *et al.* (2017) utilizou as fibras do capim-sapê para a obtenção de nanocelulose com o objetivo principal de desenvolver nanocompósitos por dois processos distintos, o casting e a eletrofiação. Em seu estudo também analisou o efeito de diferentes tratamentos químicos na remoção dos constituintes amorfos das fibras de capim-sapê, concluindo que a sequência polpação (NaOH 5% (m/m)) e três etapas de branqueamento NaOH/H₂O₂ proporcionou a obtenção de uma fibra com coloração levemente amarelada e uma porcentagem de lignina residual de aproximadamente 8%. Os resultados da composição química do capim-sapê *in natura* e após os tratamentos químicos de polpação e branqueamentos estão apresentados na Tabela 3.

Ainda no que se relaciona ao reforço de matriz polimérica, Mulinari (2009) também verificou que compósitos com fibra de capim-sapê apresentaram propriedades mecânicas superiores, quando comparados aos compósitos reforçados com pseudocaule da bananeira, coroa do abacaxi e casca do coco verde. Segundo a autora, as diferenças nas propriedades são

devido à morfologia característica do capim-sapê, o que confere melhor adesão da fibra junto à matriz (MULINARI, D., 2009).

Tabela 3 - Composição química do capim-sapê em diferentes condições de tratamentos químicos

Tratamento	Holocelulose (%)	Lignina Total (%)	Extrativo (%)	Celulose (%)
<i>In natura</i>	72,7	14,3	13,8	37,7
Polpação	79,8	13,6	7,1	87,7
Branqueada (B1)	88,6	11,5	-	85,7
Branqueada (B2)	90,0	10,1	-	81,3
Branqueada (B3)	92,5	7,6	-	83,4

Fonte: Benini *et. al.*, (2017).

Adicionalmente, Carobolante (2015) estudou o efeito do tratamento alcalino na superfície de um compósito epóxi/capim-sapê, processando três grupos de compósitos, com fibras *in natura*, tratadas com solução 5% NaOH e tratadas com 10% NaOH. O autor concluiu, após caracterização mecânica, que o compósito epóxi/sapê 5% NaOH é o material mais resistente em flexão, com resistência de 89,29 MPa. Quanto ao comportamento em tração, não houve diferença significativa entre os compósitos de fibras tratadas (CAROBOLANTE, 2015).

2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

O desenvolvimento dos materiais almeja propriedades inovadoras e superiores às existentes, e as últimas décadas trouxeram a junção de materiais como alternativa para obtenção de propriedades superiores àquelas vistas nos materiais singulares. Assim, um compósito é entendido como qualquer material de dois ou mais componentes. Possui em sua configuração uma matriz, que envolve uma segunda fase, chamada de reforço, que pode estar disposto em uma única direção, cortado aleatoriamente ou tramado junto à matriz (SHACKELFORD, 2006; SATHISH *et al.*, 2021).

Podem-se destacar os compósitos que utilizam como reforço as fibras lignocelulósicas e que são fabricados analogamente aos produtos de polímero puro, por exemplo. Nos processos de fabricação dos compósitos, o tipo de fibras, a porcentagem de fibras, a orientação e a

porcentagem de umidade, influenciam diretamente no processamento destes, bem como nas propriedades finais do produto (FARUK *et al.*, 2014).

Todavia, a utilização das fibras lignocelulósicas traz consigo algumas dificuldades, uma vez que estas absorvem umidade e apresentam estabilidade térmica relativamente baixa, fatores que devem ser levados em consideração, qualquer que seja o trabalho a ser realizado (POLETTO, 2016). O grande desafio tem sido a interação interfacial matriz-reforço, dado que as fibras lignocelulósicas apresentam baixa interação com muitos polímeros. A baixa interação interfacial pode ser explicada por diversos fatores, mas a apolaridade dos polímeros, característica inerente à maioria destes, influencia diretamente pois as fibras lignocelulósicas possuem alta absorção de água. Este fato pode refletir no decréscimo de algumas propriedades mecânicas dos compósitos (SATHISH *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2020)

O desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras lignocelulósicas tem tido significativa apreciação nas últimas décadas, sendo esta uma área atual de investigação. Singh *et al.* (2021) estudaram a aplicação de 20% de fibra de abacaxi como reforço em compósitos que utilizaram tanto o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) virgem como o reciclado, fazendo uma comparação entre as propriedades mecânicas (tensão e flexão) bem como as propriedades térmicas e análise dos mecanismos de fratura das amostras. Os resultados indicaram uma diferença não significativa entre as propriedades mecânicas das amostras com diferentes matrizes, o que, segundo os autores é interessante do ponto de vista sustentável, considerando o uso da matriz reciclada junto a fibra, um material antes sem nenhum valor econômico e científico agregado (SINGH, Y. *et al.*, 2021).

Lee *et al.* (2017) investigaram as diferenças na absorção sonora de compósitos de epóxi reforçados com fibras de linho e com fibras de vidro, a fim de se estabelecer um comparativo entre os reforços. Através do processo de infusão de resina à vácuo, os compósitos foram preparados para ambas as fibras, para que assim pudessem ser medidos parâmetros como o coeficiente de absorção sonora. Os resultados demonstraram que nos compósitos reforçados com fibras de linho a absorção sonora foi mais efetiva do que nos compósitos com fibra de vidro, fenômeno explicado pela estrutura característica das fibras lignocelulósicas. Por possuir um lúmen (com espaços vazios) em seu interior, as ondas sonoras se propagam de forma distinta nas fibras lignocelulósicas, tornando estas melhores absorvedoras de som (LEE *et al.*, 2017).

2.4 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

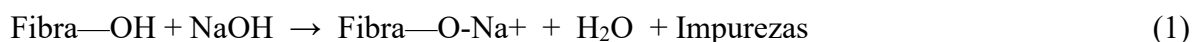
Uma das características mais significantes das fibras lignocelulósicas é sua expressiva absorção de umidade, sendo este um dos desafios a ser superado na sua incorporação em

compósitos de matriz polimérica. Os grupos hidroxila presentes nas regiões amorfas se combinam com as moléculas de água da atmosfera, conferindo o caráter hidrofílico (polar) à fibra, o que dificulta a interação com a matriz polimérica. Já nas regiões cristalinas são formadas fortes ligações intramoleculares de hidrogênio, criando uma espécie de barreira celulósica (KALIA, KAITH, 2009; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et. al.*, 2016). Desta maneira, diversos tratamentos físicos, químicos, físico-químico são empregados nas fibras lignocelulósicas no intuito de se retirar alguns componentes ou apenas modificar a superfície da fibra, a fim de se aumentar a interação fibra-polímero (SILVA; CHAWLA; TOLEDO FILHO, DE, 2009).

No que diz respeito aos tratamentos físicos empregados nas fibras lignocelulósicas, estes são muitas vezes preferidos por não modificarem a composição da fibra além de não gerarem resíduos, usualmente tóxicos (ao homem e ao meio ambiente), como ocorre em parte dos tratamentos químicos (DÁNYÁDI; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2010). Apesar de não modificarem a composição química das fibras lignocelulósicas, os tratamentos físicos mudam sua estrutura e/ou suas propriedades através, por exemplo, de descargas elétricas, como no tratamento de corona e de plasma (SATHISH *et al.*, 2021). O tratamento de corona, utiliza gases para modificar a energia superficial das fibras de celulose, através de mecanismos de oxidação (ADEKUNLE, 2015). Outro tratamento amplamente difundido é o plasma. Através deste tratamento, gases ionizados, nos quais coexistem íons e elétrons livres, ao entrarem em contato com a superfície da fibra geram uma ionização em cascata. Esta ionização gera novos íons e elétrons que se recombinam entre a fibra e o gás até que se alcance um novo equilíbrio. Esta alteração nas ligações da superfície da fibra alteram a reatividade dela, além de permitir a incorporação de grupos funcionais à superfície, a depender do gás e da fibra em questão (SATHISH *et al.*, 2021). Do ponto de vista ecológico, o tratamento por plasma se mostra vantajoso, pois pode ser utilizado a baixas pressões, minimizando o consumo de gases no processo, gerando assim menos resíduos (FARUK *et. al.*, 2014, CORDEIRO, 2016).

Além dos tratamentos físicos, há também os tratamentos químicos, muito utilizados nas fibras lignocelulósicas, com o objetivo de trazer à tona a região cristalina, eliminar os grupos hidroxila e remover impurezas das superfícies (como as ceras) (DÁNYÁDI; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2010). Alguns dos tratamentos químicos usualmente reportados na literatura são: tratamento alcalino, acetilação, benzoilação, tratamento com peróxidos, podendo ser realizados com ou sem aquecimento (KABIR *et. al.*, 2012). O tratamento alcalino, também referido como mercerização, é um dos mais utilizados por sua relativa facilidade quanto ao processo e sua efetividade. De forma geral, o tratamento alcalino é todo tratamento que submete às fibras a uma solução aquosa de base forte, gerando inchaço na fibra seguido de uma redução

na seção transversal das fibras. Ao final, observa-se a presença de uma estrutura mais desfibrilada. Em alguns casos, o tratamento de mercerização é utilizado como um pré-tratamento e quebra as ligações de hidrogênio que unem as moléculas de celulose (MAT NAYAN *et. al.*, 2013; PAULA, 2011). A reação das fibras lignocelulósicas ao entrar em contato com o meio alcalino pode ser vista na Equação 1, que exemplifica a utilização do hidróxido de sódio como base forte (RADOVANOVIC *et. al.*, 2007, *apud* PAULA, 2011).



Há também outros tratamentos como a benzoilação e a benzilação, que se caracterizam como tratamentos de eficiência considerável na modificação do caráter hidrofílico das fibras lignocelulósicas. Neste, os grupos bezoíla ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C=O}$) são incorporados nas fibras lignocelulósicas, aumentando sua interação com o polímero, pela diminuição de seu caráter hidrofílico. Pode-se ainda utilizar o tratamento alcalino antes da benzoilação. A benzilação por sua vez, utiliza o composto orgânico cloreto de benzila ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$), que substituem os grupos hidroxilas presentes nas fibras (GILLGREN; HEDENSTRÖM; JÖNSSON, 2017).

2.4.1 Polpação Acetosolv

Os tratamentos de polpação têm sido utilizados no processamento de fibras (biomassa) lignocelulósicas por diversas indústrias para a produção de biocombustíveis, e materiais biodegradáveis e, mais recentemente, como reforços em compósitos (SATHISH *et al.*, 2021). De forma geral, os tratamentos de polpação organosolv apresentam vantagens significativas sobre os demais tratamentos, pois permitem a retirada de celulose de alta pureza, obtenção de lignina de alta qualidade e fracionamento da hemicelulose (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et. al.*, 2016). Neste contexto, o organosolv é considerado um pré-tratamento e pode ser utilizado com diversos solventes sendo o etanol o solvente orgânico mais comum. Além do etanol, destacam-se também solventes como o metanol, a etanolamina, a acetona e o ácido acético. Um tratamento de organosolv realizado eficientemente melhora os tratamentos subsequentes, sejam eles hidrólise ácida, fermentação ou até mesmo branqueamento (SALAPA; TOPAKAS; SIDIRAS, 2018; WEINWURM *et. al.*, 2017).

Dentre os tratamentos organosolv, a polpação acetosolv, que utiliza como solvente o ácido acético, destaca-se por ser um dos mais eficientes na remoção principalmente da lignina. Por tal fato, este é utilizado para isolar a lignina, constituinte cuja estrutura se difere pela presença de anéis fenólicos, dos demais componentes da fibra. A polpação acetosolv apresenta

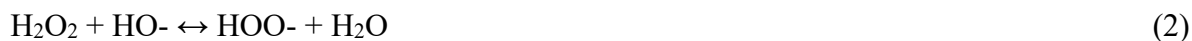
também a possibilidade da recuperação do solvente orgânico (PEREDO *et. al.*, 2016; SALAPA; TOPAKAS; SIDIRAS, 2018). Do ponto de vista químico do processo, o tratamento de acetosolv, ao utilizar soluções aquosas concentradas de ácido acético com baixas concentrações de ácido clorídrico solubiliza principalmente a lignina, mas também a hemicelulose. O ácido clorídrico, além de atuar como catalisador, contribui ainda para a deslignificação que acontece pela hidrólise parcial e solubilização de hemicelulose e lignina (já nas suas formas de oligômeros, após a despolimerização causada no processo). Esta solubilização ocorre por conta da combinação temperatura-solvente, os quais atacam a parede celular da fibra (FERRER *et. al.*, 2013; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et. al.*, 2016).

2.4.2 Branqueamento

O branqueamento é um tratamento químico muito difundido tanto em indústrias como no meio científico. De forma geral, o branqueamento pode ser definido como o processo que visa a remoção e/ou modificação de substâncias químicas responsáveis pela coloração da fibra ou polpa celulósica (LIU; ZHANG; YAN, 2018). Em geral, as polpas de celulose adquirem coloração escura após os tratamentos de polpação, devido a presença de lignina e hemicelulose residual, o que leva a necessidade de um branqueamento, para se conseguir alto nível de alvura, sem perder as propriedades físico-mecânicas da polpa. Nas etapas de realização do branqueamento leva-se em conta alguns parâmetros como a mínima danificação da fibra e a mínima formação de grupos carbonila, que ocorre por conta da oxidação de carboidratos (AZEVEDO, 2011; SILVA, F. De A.; CHAWLA; TOLEDO FILHO, DE, 2009).

No que diz respeito às condições de processamento, o branqueamento pode ser realizado por meio do uso de diferentes reagentes químicos tais como peróxido de hidrogênio, hipoclorito e clorito de sódio ou outras soluções, que atuam como agentes oxidantes. Geralmente os tratamentos de branqueamento são realizados em uma temperatura próxima da ebulição do reagente, além de ser realizado sob condições alcalinas, muitas vezes (SATHISH *et al.*, 2021). Neste sentido, alguns fatores como o gasto energético, geração de resíduos alcalinos e deterioração da fibra têm sido questionados, levando em conta o apelo ambiental relacionado ao uso das fibras lignocelulósicas (AZEVEDO, 2011; LIU, K.; ZHANG; YAN, 2018). Dentre os reagentes utilizados no branqueamento, destaca-se o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Ao se utilizar o peróxido de hidrogênio, não se utiliza reagentes à base de cloro, que são prejudiciais ao meio ambiente, além de se ter uma eficiente remoção da lignina residual. Considerando os aspectos químicos do branqueamento e o meio alcalino de NaOH, o processo ocorre quando o NaOH remove íons de hidrogênio da lignina enquanto o O₂ promove a quebra de algumas

cadeias poliméricas da lignina. Além disso, quando as fibras são submetidas a um ambiente alcalino (pH 10 – 11,5) acontece a dissociação do peróxido, conforme indica a Equação (2) (BASAK; CHOUDHURY; PANDEY, 2018; PANDEY *et. al.*, 2017).



Os peróxidos sozinhos não contribuem para a degradação das fibras, porém a altas temperaturas e/ou na presença de íons metálicos (como Mn, Fe, Cu) levam à formação de radicais livres (que possuem alta instabilidade e reatividade). E esses, por sua vez, contribuem para a degradação das fibras, por meio da deslignificação da polpa. Ao fim, a lignina residual e os componentes não celulósicos são retiradas da fibra (BEG; PICKERING, K. L., 2008).

2.5 MATRIZES POLIMÉRICAS

Nos compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas a matriz desempenha um papel fundamental, assim como a fibra também possui extrema importância. Especificamente, a matriz tem o papel de transmitir os esforços que atuam no compósito em questão, além de ser responsável pela forma e aparência ao compósito, protegendo o compósito da abrasão, por exemplo (SHACKELFORD, 2006). Em se tratando de matrizes poliméricas, que são escolhidas devido ao seu baixo peso e temperatura de processamento relativamente baixa, estas dividem-se em dois grupos segundo sua origem: matrizes termoplásticas e matrizes termorrígidas. Neste sentido, diversas matrizes, à base de petróleo e de biopolímeros têm sido reportadas na utilização em compósitos de fibras lignocelulósicas (FARUK *et. al.*, 2014; PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

Komal *et. al.* (2018) desenvolveram um compósito reforçado com 10, 20 e 30% de fibras de banana no qual a matriz polimérica utilizada foi o polipropileno (PP). Devido a interação pobre entre a matriz hidrofóbica e a fibra (hidrofílica) realizou-se um tratamento alcalino com NaOH a fim de melhorar a interação fibra matriz. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que nas amostras onde houve melhor adesão fibra-matriz, apresentou maior resistência à tração e a flexão, corroborando o fato da matriz transmitir os esforços aplicados ao compósito. O PP foi escolhido por sua facilidade de processamento e temperatura de trabalho baixa (a máxima temperatura de injeção foi de 180°C) (KOMAL *et. al.*, 2018).

Moigne *et. al.* (2014) utilizaram uma matriz termoplástica biodegradável de poliácido láctico, PLA (*Polylactic Acid*), reforçado com 20% fibras de linho (*flax fibers*). Os

biocompósitos, cujas fibras foram submetidas ao tratamento químico de silano, foram extrudados e injetados para a realização de testes mecânicos. Desta maneira, a partir dos ensaios de impacto e das micrografias, observou-se que os biocompósitos não romperam até cargas, relativamente elevadas (em torno de 20 kJ/m², para os compósitos PLA/20% fibra), destacando que a transferência de carga foi eficaz, fato de grande relevância para utilização dos compósitos (LE MOIGNE *et. al.*, 2014).

No que diz respeito às matrizes poliméricas mais utilizadas, pode-se citar nos termoplásticos o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o poliestireno (PS), que podem ser trabalhados abaixo da temperatura de degradação dos constituintes das fibras lignocelulósicas (celulose, principalmente). Fatores ambientais como o fato das matrizes termoplásticas serem recicláveis corroboram com as vantagens de se utiliza-las em compósitos (SATHISH *et al.*, 2021). Quanto aos termorrígidos (que neste caso, a temperatura de cura deve ser inferior à degradação do material lignocelulósico), polímeros como o poliéster insaturado, a resina epóxi e o formol formaldeído têm sido utilizados com mais frequência. Por fim, com relação aos biopolímeros, cita-se o poliácido láctico (PLA), o polibutileno succinato (PBS), a resina alifática policaprolactona (PCL), que apresentam vantagens como a origem de fontes renováveis e a biodegradabilidade, apesar de alguns biopolímeros apresentarem desempenho inferior aos polímeros derivados do petróleo (FARUK *et. al.*, 2014; PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

2.6 POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

O Poliestireno de Alto Impacto (PSAI) ou *High Impact Polystyrene* (HIPS), é um polímero termoplástico cuja fórmula química é $(C_8H_8)_x (C_4H_6)_y$. Sua utilização é ampla e se dá muitas vezes por sua tenacidade, sendo aplicado em diversos produtos como gabinetes de refrigeradores, eletroeletrônicos, peças de máquinas e veículos, grades de ar-condicionado, embalagens de proteção contrachocos, utilidades domésticas, saltos para calçados, brinquedos, entre outros (RIBEIRO; DOMINGUES; RIEGEL, 2012).

O HIPS é resultado da técnica de polimerização borracha-estireno. Por este processo, ocorre a polimerização do poliestireno (PS) na qual é adicionada polibutadieno (PB), responsável por formar faixas discretas de uma fase elastomérica distribuídas ao longo da matriz contínua de PS. O polibutadieno agregado ao PS é responsável pela relaxação do material em nível molecular, dissipando parte da energia em forma de calor, tendo efeito sinérgico na absorção do impacto (COSTA, M. P. M. Da, 2009; GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001). Vale ressaltar que as propriedades do HIPS, com destaque a resistência ao

impacto variam com: massa molar e distribuição de massas molares do PS; teor e tipo de borracha; tamanho e morfologia das partículas e grau de adesão entre borracha e a matriz plástica (COSTA, M. P. M. Da, 2009). Algumas propriedades mecânicas do HIPS estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas típicas do HIPS

Propriedade	Valor	Unidade
Resistência à tração	13,8 a 48,3	MPa
Resistência à flexão	13,8 a 55,2	MPa
Resistência ao impacto	0,06 – 0,1	kJ/ m
Massa específica	1,035 - 1,04	g/cm ³

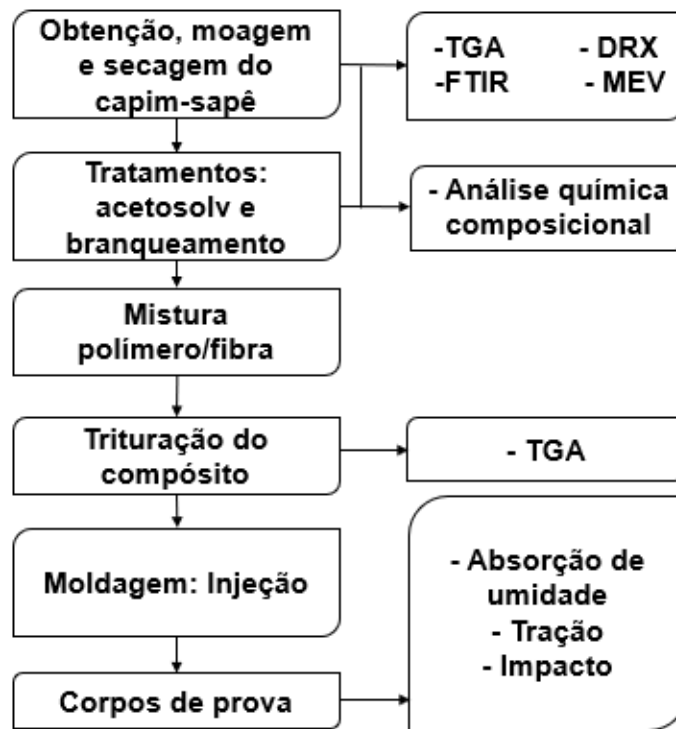
Fonte: Adaptado de Dow (2002) *apud* Costa (2009).

No que diz respeito às propriedades do HIPS, este possui maior resistência ao impacto se comparado ao Poliestireno (PS), além de possuir maior resistência a líquidos orgânicos e graxas. Todavia, quanto à resistência à tração e ao módulo de elasticidade o HIPS alcança valores inferiores ao do PS. O baixo custo e a facilidade de moldagem e processamento em geral, são atributos que tornam o HIPS atrativo do ponto de vista comercial (HIRAYAMA; SARON, 2018). Além das propriedades mecânicas e da vasta gama de aplicações, o que torna o HIPS atrativo para utilização nos biocompósitos é o fato deste apresentar temperatura de processamento abaixo da temperatura de degradação das fibras (degradação da celulose está na faixa dos 200-220 °C), bem como um fácil processamento (VIANNA; CORREA; RAZZINO, 2004). Com isso, o HIPS se mostra uma boa alternativa no desenvolvimento de materiais com caráter mais sustentável, como mostram alguns trabalhos da literatura (EL, *et al.*, 2021; SAPUAN; BACHTIAR, 2012)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de facilitar o entendimento, a metodologia utilizada neste trabalho pode ser vista pelo fluxograma da Figura 6, onde estão dispostas as etapas realizadas.

Figura 6 - Fluxograma da metodologia utilizada para obtenção dos compósitos

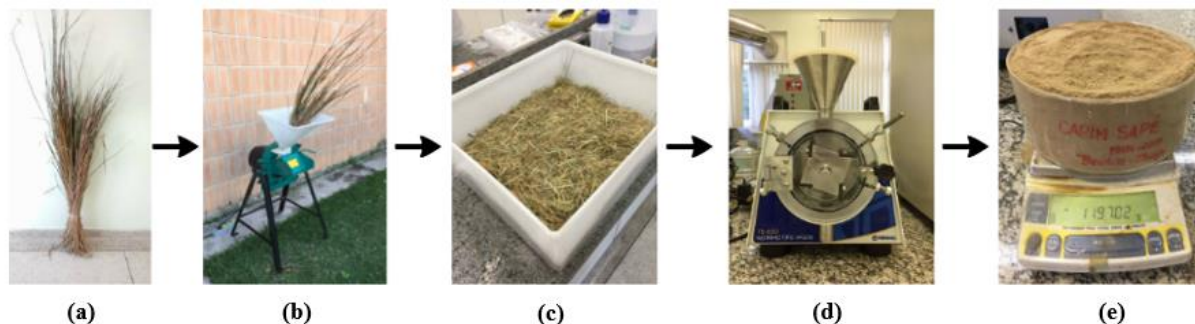


Fonte: Autor (2021).

3.1 OBTENÇÃO DO CAPIM-SAPÊ

A sequência de obtenção desta etapa do processamento pode ser observada pelo esquema da Figura 7. O capim-sapê foi coletado em uma propriedade particular, na zona rural do município de Guaratinguetá-SP (Figura 7a). Após a coleta, o capim-sapê foi picado utilizando uma picadeira Garthen GP-1500 AB (1,5 CV) (Figura 7b) passando pelo moinho de facas Tecnal TE-650 (Figura 7d), obtendo-se o capim moído. O capim foi utilizado em sua totalidade, isto é, parte da raiz, caule e folha. O material moído passou pela peneira de 30 mesh, obtendo-se uma granulometria de aproximadamente 0,6 mm. O capim moído foi então seco em estufa a 60 °C por 24 h.

Figura 7 - Sequência do processo de obtenção do capim-sapê (a) após colheita (b) na picadeira (c) picado (d) no moinho de facas e (e) moído



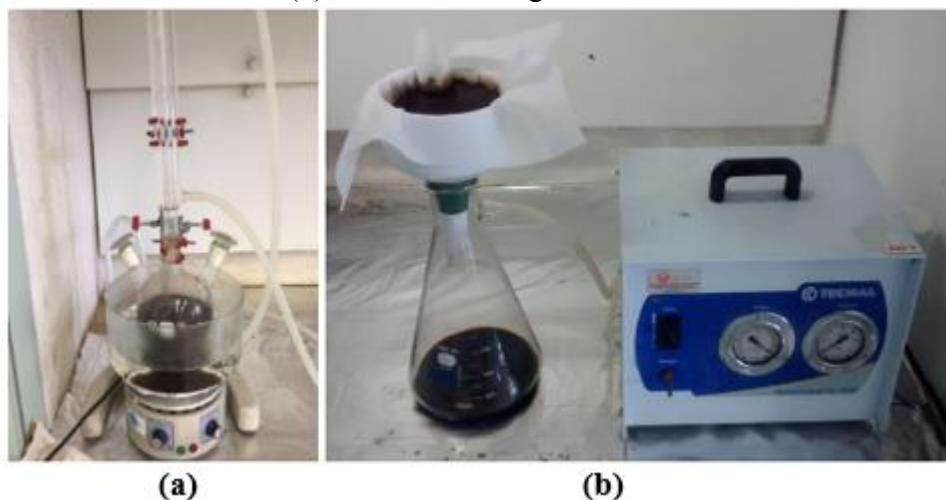
Fonte: Autor (2021).

3.2 TRATAMENTOS QUÍMICOS

3.2.1 Polpação Acetosolv

Com o capim-sapê devidamente moído e seco, realizou-se primeiramente o tratamento químico de polpação acetosolv com ácido acético 93% (m/m) a 110 °C sob refluxo, utilizando 0,3% (m/m) de ácido clorídrico como catalisador. A relação capim-sapê/solvente foi de 1/10 (m/v). O sistema (Figura 8) permaneceu sob agitação por 180 min. (Figura 8a) e em seguida a fração sólida (constituída principalmente de celulose) foi lavada com ácido acético para evitar a recondensação da lignina sobre o capim-sapê (Figura 8b). A fração líquida foi armazenada para a posterior separação da lignina e recuperação do ácido acético.

Figura 8 – (a) Sistema utilizado para realização do tratamento químico de polpação acetosolv e (b) sistema de lavagem utilizado



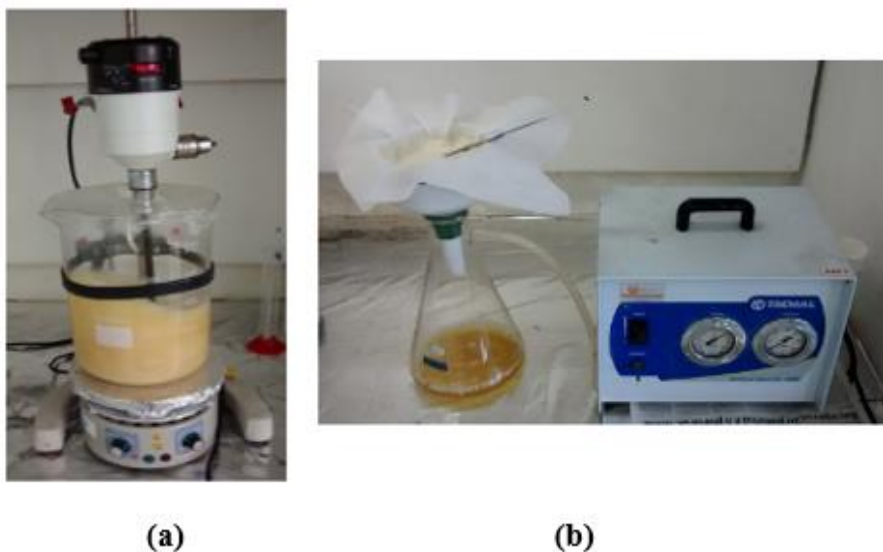
Fonte: Autor (2021).

Por fim a polpa acetosolv foi lavada com água destilada até pH neutro e seca em estufa a 60 °C por 24 h, para obtenção do Capim-Sapê Tratado (CST).

3.2.2 Branqueamento

Em sequência do tratamento de polpação acetosolv foi realizado o tratamento de branqueamento do capim-sapê com o intuito de retirar os resíduos amorfos, procedimento que confere ao material uma coloração mais clara. O branqueamento foi realizado com solução alcalina de NaOH 4% (m/v) e H₂O₂ 30% (v/v). Aproximadamente 15 g de capim-sapê adicionadas em 900 ml NaOH 4% (m/v) e 90 ml e H₂O₂ 30% (v/v), a 70 °C, manteve-se sob agitação de aproximadamente de 3000 rpm de acordo com o sistema ilustrado na Figura 9a. A cada 1 h de reação foi adicionado mais 90 ml de solução NaOH 4% (m/v) e 90 ml e H₂O₂ 30% (v/v) até completar 3 h de reação.

Figura 9 – (a) Sistema utilizado para realização do tratamento químico de branqueamento e (b) sistema de lavagem utilizado



Fonte: Autor (2021).

Finalmente, a solução foi lavada analogamente ao processo de polpação acetosolv até o pH neutro (Figura 9b) e o Capim-Sapê Branqueado (CSB) foi seco em estufa a 60 °C por 24 h.

3.3 OBTENÇÃO DO CAPIM-SAPÊ TRATADO E MOÍDO PARA MISTURA E INJEÇÃO DOS COMPÓSITOS

Com o objetivo de otimizar a mistura dos reforços com os polímeros no processamento dos compósitos, o capim-sapê pós tratamentos foi moído com o auxílio de um Moinho analítico

IKA® A11 basic. A Figura 10 mostra o processo realizado para o CSB, realizado da mesma forma também para o CST. Em seguida, o material foi peneirado com auxílio de uma peneira de 30 mesh, obtendo reforços tratados com granulometria de 0,6 mm, análogos ao reforço *in natura*.

Figura 10 - Moagem do capim-sapê após acetosolv e branqueamento



Fonte: Autor (2021).

3.4 MATRIZ DE HIPS

O HIPS 825 utilizado neste trabalho foi produzido por FINA *Techonology* e doado pela Videolar, empresa da cidade de Barueri/SP. Este polímero é utilizado na fabricação das luminárias modelo LFDA Advanced da empresa Fibrel Luminárias Anticorrosivas. Na Tabela 5 estão descritas algumas das principais características do HIPS 825.

Tabela 5 - Propriedades do HIPS 825, fabricado por FINA Technology Inc.

Propriedades	Valores
Índice de Fluidez (200 °C / 5 kg)	6,5 g / 10min
Resistência ao Impacto IZOD	107 J/M
Resistência à tração, Ruptura	23 MPa
Deformação	50%
Módulo de Elasticidade em tração	2140 MPa
Temperatura de Amolecimento, VICAT	96 °C
Injeção - temperatura de massa	210-260 °C

Fonte: Adaptado da Ficha Técnica do HIPS 825.

3.5 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Após os tratamentos químicos, realizou-se a mistura do polímero HIPS com o CST e CSB, nas proporções de 10, 20 e 30% (m/m), sendo que a massa total misturada foi de 200 g, e a relação da mistura está apresentada na Tabela 6. O HIPS passou pelo mesmo processamento para obtenção de Corpos de Prova (CDPs) da matriz pura.

Tabela 6 - Formulação dos compósitos

Amostra	Tipo de reforço	Reforço (%)
HIPS/10 CST	Polpa acetosolv de capim-sapê	10
HIPS/20 CST		20
HIPS/30 CST		30
HIPS/10 CSB	Capim-sapê branqueado	10
HIPS/20 CSB		20
HIPS/30 CSB		30

Fonte: Autor (2021).

O procedimento de mistura foi realizado em um homogeneizador Drais de laboratório da MH Equipamentos (modelo MH-50H) (Figura 11a), na Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), localizada no campus de Resende.

Figura 11 - Equipamentos utilizados na preparação dos compósitos (a) Homogeneizador Drais MH-50H; (b) Moinho RONE-N e (c) Moinho de facas Tecnal TE-650



(a)



(b)

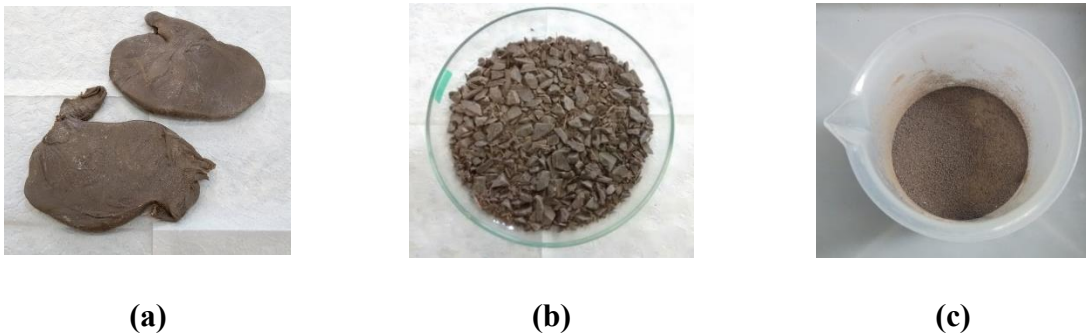


(c)

Fonte: Autor (2021).

A sequência de obtenção do compósito particulado para injeção pode ser vista na Figura 12. Após a mistura ser homogeneizada (Figura 12.a), os compósitos e o HIPS puro foram moídos em um Moinho Granulador RONE-N, obtendo-se grânulos (Figura 12.b). Os grânulos obtidos passaram novamente pelo processo de moagem, desta vez no moinho de facas Tecnal TE-650 (Figura 11c) para obtenção de partículas de compósitos com granulometria uniforme (Figura 12.c). A uniformidade no tamanho das partículas auxilia no processo subsequente de injeção.

Figura 12- Exemplo de sequência de obtenção dos materiais para o compósito (HIPS/30CST) misturado (a) particulado; (b) moído e (c) antes da injeção



Fonte: Autor (2021).

Após a obtenção do HIPS e dos compósitos particulados, nas respectivas porcentagens, foi realizada então a injeção dos CDPs de tração (ASTM D638-14) e flexão (que foi adaptado com entalhe em V, para realização do ensaio de impacto segundo ASTM D6110). A injeção foi realizada em uma injetora de bancada (AX Plásticos), conforme modelo na Figura 13, na UERJ, campus de Resende.

Figura 12 - Injetora de bancada AX16I utilizada na confecção dos CDPs



Fonte: Autor (2021).

O perfil de aquecimento com as zonas de temperaturas e demais informações podem ser vistas na Tabela 7.

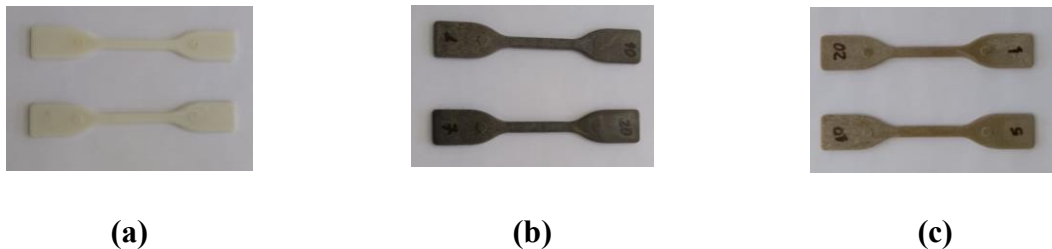
Tabela 7 - Perfil de aquecimento utilizado na injeção dos CDPs

Zonas de aquecimento	
Zona 1	210 °C
Zona 2	215 °C
Zona 3	220 °C
Tempo de dosagem	6,55 s
Velocidade de recuo da rosca	30 %
Velocidade de giro da rosca	65 %

Fonte: Autor (2021).

Através de injeção, foram obtidos os Corpos de prova (CDPs) de tração (Figura 14), tanto do HIPS puro quanto dos compósitos com capins-sapê tratados.

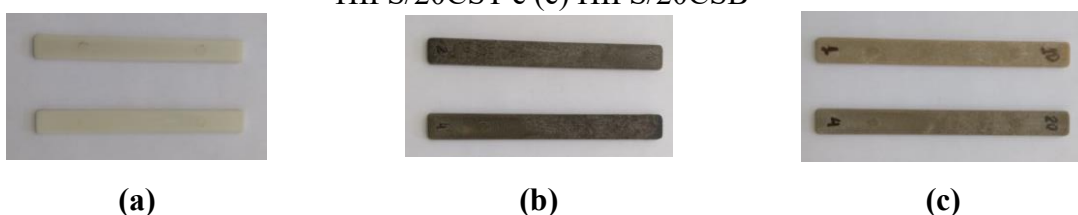
Figura 13- Corpos de prova de tração injetados (a) HIPS puro; (b) HIPS/20CST e (c) HIPS/20CSB



Fonte: Autor (2021).

Os CDPs de flexão (Figura 15) também foram obtidos a partir do mesmo processamento. Os CDPs de flexão foram adaptados para CDPs de impacto, através do entalhe em V.

Figura 14 - CDPs de impacto (adaptados posteriormente) injetados (a) HIPS puro; (b) HIPS/20CST e (c) HIPS/20CSB



Fonte: Autor (2021).

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

3.6.1 Análise Química composicional dos reforços

A fim de se comprovar a efetividade dos tratamentos químicos de acetosolv e branqueamento no capim-sapê, foi realizada a análise química das amostras seguindo o procedimento normalizado pela *Standard Procedures for Biomass Compositional Analysis* (2009), estabelecido pelo Laboratório Norte Americano (NREL- *National Renewable Energy Laboratory*) (SLUITER *et. al.*, 2012). A metodologia foi aplicada para obter as porcentagens de celulose, hemicelulose, lignina (solúvel e insolúvel) e extrativos. O procedimento a seguir foi realizado com as amostras de capim-sapê *in natura*, acetosolv e branqueadas, no Laboratório de Captura de Carbono, da UNESP, campus de Guaratinguetá.

3.6.1.1 Preparo das amostras

Para a realização da análise composicional, as amostras foram secas, moídas e peneiradas (peneira de 20 mesh), segundo a NREL, a fim de se obter amostras reprodutíveis. Estas etapas são fundamentais para a determinação dos sólidos totais e da umidade do capim-sapê. Para validade desta metodologia foi necessária também a remoção dos extrativos da amostra, como primeira etapa.

3.6.1.2 Determinação das cinzas

A determinação das cinzas relaciona-se à quantificação da matéria inorgânica presente no reforço lignocelulósico, tanto estrutural como extraída, como parte da composição total. As amostras foram preparadas segundo a NREL e pesadas. Os cadinhos para incineração foram rotulados e colocados na mufla a 575 °C por 4 horas. Em seguida, foram colocados em dessecador por 1 hora e pesados. Repetiu-se de hora em hora o procedimento de aquecimento em mufla e resfriamento em dessecador até se obter massas constantes dos cadinhos. Cerca de 1 g da amostra foi pesado no cadinho tarado, que foi colocado na mufla à 575 °C por 24 h. Posteriormente, a mufla foi desligada e resfriada, retirando-se os cadinhos diretamente para o dessecador para que resfriassem à temperatura ambiente. Finalmente, a massa dos cadinhos e cinzas foi anotada.

Assim, calculou-se a partir da Equação 3 a porcentagem de cinzas totais presentes nas amostras.

$$\% \text{ Cinzas} = \left(\frac{\text{massa}_{\text{cadinho+cinzas}} - \text{massa}_{\text{cadinho}}}{\text{massa}_{\text{(amostra)}}} \right) * 100 \quad (3)$$

3.6.1.3 Determinação dos carboidratos estruturais e lignina (solúvel e insolúvel)

Esta etapa do procedimento foi conveniente para amostras de capim-sapê preparadas após a determinação de sólidos totais e umidade, descritas no Procedimento Padrão da NREL. Assim, esta etapa foi realizada para se determinar os componentes: celobiose, glicose, xilose, galactose, manose, lignina (solúvel e insolúvel).

Para determinar os carboidratos estruturais e lignina (solúvel e insolúvel) foi realizado a hidrólise ácida. Para tal, as amostras devem apresentar umidade entre 5 e 10% e terem suas massas corrigidas em função de suas umidades e sólidos totais. Primeiramente, pesou-se 0,3 g de cada amostra e colocou-se em tubo de ensaio. Em seguida, verteu-se 3,00 ml de ácido sulfúrico a 72% em cada tubo de ensaio, acondicionando o tubo em banho térmico a 30 °C. A amostra foi então incubada por 60 min sob agitação vigorosa com bastão de vidro a cada 5 a 10 minutos atentando-se para não remover a amostra do banho. Nesta etapa, foi realizada então a hidrólise ácida concentrada, removendo-se os tubos do banho térmico em seguida e diluindo-se o ácido a uma concentração de 4% pela adição de 84 ml de água destilada. Na sequência, o conteúdo foi transferido para um frasco erlenmeyer de 125 ml. Os erlenmeyer foram vedados com folhas de alumínio e colocados na autoclave a 121 °C por 1 h, com o intuito de completar a hidrólise dos oligômeros.

Após o período na autoclave, os frascos esfriaram lentamente e foi retirada a proteção de folhas de alumínio. O resíduo sólido (lignina insolúvel e cinzas) contido na mistura reacional de cada frasco Erlenmeyer de 125 ml foi filtrado em filtro de vidro (GF-3), previamente seco a 105 °C, e tarado com o pesa filtro. O sólido do Erlenmeyer de 125 ml foi coletado integralmente pela lavagem com cerca de 115 ml de água destilada. Com isso, o material filtrado (200 ml) foi coletado em um Erlenmeyer de 250 ml. Após esta etapa, os sólidos coletados foram levados para se determinar a lignina insolúvel, sendo que o material filtrado (hidrolisado) foi utilizado para a determinação de lignina solúvel e carboidratos. Por fim, uma solução, chamada de “branco” e não contendo o hidrolisado, foi preparada nas mesmas condições para ser utilizada na análise de lignina solúvel.

3.6.1.4 Determinação da lignina solúvel

Para se completar esta análise, a amostra denominada “branco” foi colocada no espectrofotômetro de UV visível e as amostras foram utilizadas dentro do prazo de 6 horas após sua preparação. Através de um cubeta de quartzo a absorvância das amostras foi medida utilizando o comprimento de onda de 205 nm. Todas as amostras passaram por diluição para detecção de absorvâncias na faixa de 0,2 a 1,0. Com isso, 4 ml do material filtrado (hidrolisado) obtido no item 3.7.1.3. foram transferidos para um balão volumétrico de 100 ml aferido com água destilada (diluição da amostra foi de 1:25). Finalmente, foram separados 40 ml deste material filtrado (hidrolisado diluído) para a determinação de carboidratos no HPLC. A porcentagem da lignina solúvel foi determinada calculando-se conforme Equação 4 a seguir.

$$\%Lignina\ Solúvel = \frac{A}{axb} * FD * \frac{V}{M_{amostra}} * 29 * 100 \quad (4)$$

Onde,

A = absorvância a 205 nm

a = absortividade, 110 L/ g.cm

b = caminho óptico, 1 cm

FD = Fator de Diluição

V = volume de solução inicial de H₂SO₄ 72% (m/m) (L)

M_{amostra} = massa a seco da amostra inicial.

3.6.1.5 Determinação da lignina insolúvel

Pesa-filtros foram previamente tarados e secos a estufa a 105 °C até atingir massa constante. Os filtros de vidro contendo os resíduos sólidos e ácido obtidos no item 3.6.1.3 foram então colocados nestes pesa-filtros. Após serem retiradas da estufa, as amostras foram transferidas para dessecador e pesadas. Ressalta-se que as amostras foram colocadas na estufa e dessecador até massa constante. Os filtros de vidro secos foram colocados em cadinhos de incineração também preparados de acordo com o procedimento Padrão do NREL. Ambos cadinho e filtro de vidro secos foram levados à mufla a 575 °C por 24 h. Por fim, os cadinhos foram retirados da mufla e levados para um dessecador por 1 h. pesando-se os cadinhos e cinzas como última etapa. Desta forma, a lignina insolúvel foi determinada utilizando-se a Equação 5.

$$\%Lignina\ Insolúvel = \left(\frac{(massa_{c2} - massa_{c1}) - (massa_{R2} - massa_{R1})}{Massa_{amostra}} \right) * 100 \quad (5)$$

Onde,

Massa_{R2} = Massa do pesa filtro contendo o microfiltro com resíduo insolúvel;

Massa_{R1} = Massa do pesa filtro contendo microfiltro

Massa_{C2} = Massa do cadinho com cinzas

Massa_{C1} = Massa do cadinho

Considerando a etapa inicial deste procedimento, a lignina apresentada é livre de extrativos, o que implica na necessidade de se fazer uma correção para considerar os extrativos, conforme traz a Equação 6.

$$\%Lignina\ insolúvel_{corrigida} = \%Lignina\ Insolúvel * \left(\frac{100 - \%Extrativos}{100} \right) \quad (6)$$

3.6.1.6 Determinação dos carboidratos estruturais e porcentagem de celulose e hemicelulose

Do item 3.6.1.4 foi obtido o material filtrado da hidrólise (antes da lavagem do resíduo) que foi analisado conforme metodologia já aplicada por Rodrigues (2005). Para isso, através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) as concentrações dos açúcares glicose, xilose, arabinose e ácido acético foram determinadas. Utilizando filtros Sep Pak C18 (Millipore) filtraram-se as amostras com o eluente que, antes do uso, foi filtrado a vácuo em membrana de éster de celulose, 0,45 µm de poro, 47 mm de diâmetro (Millipore) (RODRIGUES 2005).

As porcentagens de hemicelulose e celulose nas amostras de capim-sapê foram determinadas utilizando as Equações (7) e (8).

$$\%hemicelulose = \left(\frac{C_{xilose} * 50 + C_{arabinose} * 50}{massa\ da\ amostra\ (g) * massa\ seca\ da\ amostra\ (\%)} \right) * FC_h * FPH_h * 100 \quad (7)$$

Onde,

C_{xilose} = Concentração de D-xilose, em g/L

C_{arabinose} = Concentração de D-arabinose, em g/L

FC_h = Fator de conversão para hemicelulose = 0,88

FPH_h = Fator de perda de hidrolisado para hemicelulose = 1,155

$$\%celulose = \left(\frac{C_{glicose} * 50}{massa\ da\ amostra\ (g) * massa\ seca\ da\ amostra\ (\%)} \right) * FC_c * FPH_c * 100 \quad (8)$$

Onde,

C_{glicose} = Concentração de D-glicose, em g/L

FCc = Fator de conversão para celulose = 0,99

FPHc = Fator de perda de hidrolisado para celulose = 1,055

3.6.2 Termogravimetria (TGA) dos reforços, do HIPS puro e dos compósitos triturados

As amostras de capim-sapê *in natura*, CST e CSB, bem como o HIPS puro e os compósitos triturados foram caracterizadas por meio da análise de TGA, no Laboratório de Reologia e Termo análise da UNESP, campus de Guaratinguetá, utilizando uma termobalança SII Nanotechnology INC modelo TG/DTG 6200, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob 100 ml fluxo de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 25 °C a 700 °C. A análise de TGA foi realizada baseada na norma ASTM E2550, e a Temperatura de Início (T_i) de degradação foi obtida a partir do primeiro desvio da linha base observado na curva DTG. A Temperatura de Pico (T_{pico}) de cada evento, na qual a taxa de conversão de massa é máxima, foi encontrada. Por fim, as perdas de massa dentro da faixa de temperatura para cada evento térmico e os resíduos ao fim da análise também foram estudados.

3.6.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos reforços

A avaliação dos grupos funcionais presentes nos capins-sapê *in natura*, CST e CSB foi feita através da análise de FTIR. Os espectros foram determinados em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, disponível no Departamento de Física da UNESP, campus de Guaratinguetá, utilizando o método de reflectância total atenuada (ATR), sendo medido os valores no intervalo de 600 a 4000 cm⁻¹, com 12 varreduras e resolução 4 cm⁻¹.

3.6.4 Difração de Raio X (DRX) dos reforços

Os difratogramas de raios X dos capins-sapê *in natura*, CST e CSB foram obtidos em um difratômetro de raios X, da Bruker, modelo D8 Advance Eco, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, campus de Guaratinguetá, com fonte de radiação CuK α , voltagem de 40 kV, corrente de 35 mA, varredura 0,05 (2 θ / 5 s) para valores de 2 θ entre 10 e 50°. Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade dos reforços utilizando a Equação (9) definida pelo método empírico de Segal *et. al.* (1959).

$$IC = [(I_{(002)} - I_{(am)}) / I_{(002)}] * 100 \quad (9)$$

Onde,

IC: índice de cristalinidade em porcentagem;

I_{002} : máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de $2\theta = 22^\circ$;

I_{am} : vale mínimo do pico de difração que representa o material amorfo na região de $2\theta = 16^\circ$.

3.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos reforços

A morfologia dos capins-sapê *in natura*, CST e CSB foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 17 LS-15 com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 disponível no Laimat (Laboratório de Análise de Imagens de Materiais da UNESP), campus de Guaratinguetá, operando de 3 kV e utilizando detector de elétrons secundários. Com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, as amostras foram fixadas em um suporte e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

3.6.6 Absorção de água do HIPS e dos compósitos

O polímero puro e os compósitos foram avaliados quanto à capacidade de absorção de água segundo o procedimento descrito na ASTM D570. Os corpos de prova, com dimensões adaptadas da norma (57x12x3 mm) foram inicialmente medidos, pesados e imersos em água destilada, à temperatura ambiente. Após 24 h, foram novamente pesados para o cálculo da água absorvida.

3.6.7 Ensaio de Tração do HIPS e dos compósitos

O HIPS puro e os compósitos foram testados em uma máquina universal de ensaios Shimadzu modelo AG-X, com célula de carga de 50 kN, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, campus de Guaratinguetá. Para cada amostra foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D638-14. A partir deste ensaio as propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade em tração foram avaliadas.

3.6.8 Ensaio de Impacto do HIPS e dos compósitos

Este ensaio foi realizado com o objetivo de determinar a energia absorvida e a resistência ao impacto Charpy, assim como avaliar o efeito da adição de capim-sapê nas propriedades do

HIPS. Foram ensaiados cinco corpos de prova de cada um dos materiais obtidos (HIPS puro e compósitos), conforme a ASTM D6110 (com entalhe em V) e ensaiados em um equipamento de ensaio Charpy disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, campus de Guaratinguetá.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REFORÇOS

A análise química composicional do capim-sapê foi realizada segundo procedimento da NREL, do qual foi possível obter as porcentagens dos componentes lignocelulósicos ao longo da sequência de tratamentos químicos e assim corroborar suas respectivas eficácias. Desta maneira, a Tabela 8 mostra os resultados das composições químicas.

Tabela 8 - Composição química do capim-sapê

Amostra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos
<i>In natura</i>	38,8 ± 0,3	29,3 ± 0,4	24,8 ± 6,7	4,4
CST	63,0 ± 1,9	16,6 ± 0,6	18,3 ± 5,9	2,6
CSB	88,6 ± 1,9	4,3 ± 0,1	8,4 ± 0,1	0,7

Fonte: Autor (2021).

A Tabela 8 permite observar a efetividade de ambos os tratamentos químicos, evidenciada primeiramente pelo aumento da porcentagem de celulose passando de 38,76% na amostra *in natura* para 62,98% no CST e, finalmente, alcançando 88,56% no CSB. Além disso, as porcentagens de extrativos de apenas 0,7% para CSB, bem como as menores porcentagens de hemicelulose e lignina ao fim dos tratamentos também indica que houve retirada dos componentes amorfos dos reforços tratados.

Em comparação à literatura, os dados aqui obtidos se mostram consistentes considerando, por exemplo, o estudo realizado por Benini *et. al* (2017), no qual foi obtido as porcentagens de 37,7% de celulose, 35% de hemicelulose, 14,3% de lignina e 13,8% de extrativos para o capim-sapê *in natura*. Os autores sugerem ainda o capim-sapê como uma fonte apropriada para obtenção de nano celulose, baseados em seus resultados, comparando-o também com outras fibras lignocelulósicas (BENINI *et. al.*, 2017).

Diferenças no conteúdo dos componentes lignocelulósicos são justificados por fatores como local de colheita, parte do vegetal utilizada, tempo da colheita entre outros. Outras fibras caracterizadas na literatura apresentam diferentes porcentagens de material lignocelulósico, como o algodão, que dentre as reportadas possui um dos maiores porcentagens de celulose, 89%, 4% de hemicelulose e 0,75% de lignina (MILOSEVIC, STOOF, PICKERING, 2017).

A Tabela 9 traz um comparativo do conteúdo lignocelulósico de algumas fibras lignocelulósicas reportadas da literatura. Com base nos dados, é possível observar que o capim-

sapê *in natura* possui uma porcentagem celulósica considerável, superando fibras como a de coco e o trigo, mas ficando atrás ainda de fibras como a de algodão e de sisal, por exemplo, bastante difundidas na literatura.

Tabela 9 - Comparação do conteúdo lignocelulósico de fibras lignocelulósicas da literatura

Amostra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Capim-sapê	38,8	29,3	24,8	-
Algodão	85,0 - 90,0	5,7	0,7 - 1,6	(NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).
Abacaxi	80,0 - 83,0	15,0 - 20,0	8,0 - 12,0	(GURUNATHAN; MOHANTY, S.; NAYAK, 2015)
Sisal	67,0 - 78,0	10,0 - 14,0	8,0 - 11,0	
Coco	36,0 - 43,0	0,15 - 0,25	41,0 - 45,0	
Trigo	35,0 - 39,0	23,0 - 30,0	12,0 - 16,0	(NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018)

Fonte: Autor (2021).

4.2 ANÁLISE DA COLORAÇÃO DOS REFORÇOS

A sequência de tratamentos químicos realizada no capim-sapê teve como um dos objetivos obter um reforço rico em celulose. A celulose é mais indicada para aplicação como reforço nos compósitos de matriz polimérica, por ser semicristalina, e sua porção cristalina (cerca de metade do conteúdo de celulose das fibras) oferecer resistência mecânica aos compósitos (FARUK *et. al.*, 2014). Ao modificar/retirar alguns componentes das fibras lignocelulósicas os tratamentos químicos causam ainda modificações morfológicas e mudança de coloração (ESPINACH *et. al.*, 2018).

Nesse sentido, o capim-sapê passou pela sequência de dois tratamentos, polpação acetosolv e branqueamento, nesta ordem. O tratamento de polpação acetosolv, chamado também de organosolv, é um pré-tratamento que através de solventes, orgânicos ou não, realiza o fracionamento do material lignocelulósico nos seus componentes principais, celulose, hemicelulose e lignina (GARCÍA-TORREIRO *et. al.*, 2018). O branqueamento, um dos tratamentos mais aplicados e de custo-benefício considerável, remove principalmente a lignina além das ceras e demais componentes amorfos da superfície da fibra, promovendo assim um aumento na razão de aspecto (comprimento/espessura), fator preponderante na aplicação das

fibras como reforço em compósitos e biocompósitos (GURUNATHAN; MOHANTY, S.; NAYAK, 2015).

Assim sendo, o efeito na coloração do capim-sapê causado pelos tratamentos de polpação acetosolv e branqueamento podem ser vistos na Figura 16.

Figura 15 – Efeito da polpação acetosolv e branqueamento da coloração no capim-sapê *in natura*, CST e CSB



Fonte: Autor (2021).

Ao analisar as amostras da Figura 16 é possível perceber que após o tratamento de polpação acetosolv houve um escurecimento do capim-sapê *in natura*. Este fato pode ser justificado pela retirada majoritária da hemicelulose do capim-sapê, uma vez que é mais facilmente solúvel no solvente orgânico. A lignina, por ser composta de uma estrutura relativamente mais complexa é também retirada, porém de forma menos acentuada (SALAPA; TOPAKAS; SIDIRAS, 2018).

A coloração marrom escura do CST pode ser explicada pela presença de grupos cromóforos, moléculas ou partes de moléculas (possuindo ligações duplas conjugadas), que ao serem atingidas pela luz há a excitação de um elétron que emite os fótons da cor em questão (GILLGREN; HEDENSTRÖM; JÖNSSON, 2017). Estes grupos cromóforos podem estar presentes em ácidos hexenurônicos (da hemicelulose), carboidratos hidratados, extrativos, metais de transição, mas principalmente na lignina residual, presente na polpa acetosolv (SUSHEEL KALIA, B.S. KAITH, 2009). Além disso, a tonalidade de marrom mais acentuada do CST pode ainda ser explicada pela quebra de parte da lignina e de extrativos presentes no material. A remoção da lignina, que tem um processo de solubilização seguido de condensação, pode ser atribuída pela quebra das ligações dos éteres (FERRER *et. al.*, 2013)

Ainda analisando a Figura 16 nota-se a eficácia do branqueamento, que após a polpação, fez com o CSB alcançasse níveis significativos de alvura, principalmente pela retirada de

componentes como a lignina, os ácidos hexenurônicos e íons metálicos (AZEVEDO, 2011). Busca-se ainda o mínimo de degradação do reforço e rendimento considerável da polpa, com menor agressão ao meio ambiente, por isso tem-se eliminado nos últimos anos os reagentes organoclorados do processo. Utilizando-se o peróxido de hidrogênio para branquear o reforço, o íon hidro peróxido que é formado pela dissociação do peróxido no meio alcalino é responsável pela descoloração do reforço, uma vez que esses íons atacam os cromóforos da lignina restante e da celulose na polpa, reagindo através da reação de adição nucleofílica às estruturas de quinonas e de enonas, substâncias orgânicas presentes nos vegetais (BASAK; CHOUDHURY; PANDEY, K. M., 2018). Por fim, a promoção da alvura no capim sapê branqueado é um fator que pode ser promissor do ponto de vista estético na obtenção de compósitos, além de aumentar a gama de aplicações do material obtido (ESPINACH *et. al.*, 2018).

4.3 RENDIMENTO DOS TRATAMENTOS QUÍMICOS

O rendimento dos tratamentos químicos de acetosolv e branqueamento foram calculados de modo que fosse possível avaliar a aplicabilidade destes tratamentos. Os rendimentos foram calculados estatisticamente considerando o desvio padrão e o erro decorrente do instrumento de medição, neste caso a balança analítica. A Tabela 10 apresenta o resultado referente ao rendimento dos tratamentos, sendo ambos com relação ao capim-sapê *in natura*.

Tabela 10 - Massas obtidas após os tratamentos químicos de acetosolv e branqueamento

Amostra	<i>In natura</i> (g)	Acetosolv (g)	Branqueamento (g)
1	40	20,8432	11,6757
2	40	21,5959	11,8210
3	40	20,3650	10,8966
Média + Desvio padrão		20,9347 ± 0,6206 g	11,4644 ± 0,4972 g
Rendimento		52,34%	28,66%

Fonte: Autor (2021).

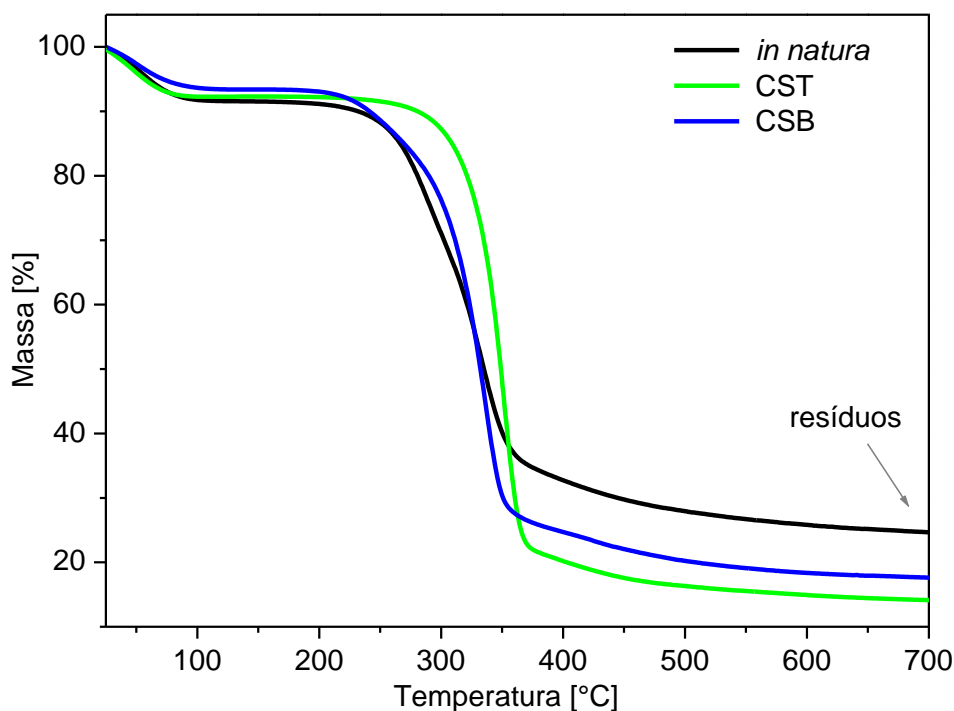
Os resultados da Tabela 10 mostram os rendimentos da sequência de tratamentos aqui utilizada e com estes resultados, pode-se avaliar a aplicabilidade de se realizar esta sequência de tratamentos químicos, uma vez que está coerente com a literatura. Se for considerado cada tratamento individual, foi possível obter pouco mais da metade do material inicial no acetosolv e ao fim, cerca de cerca de 28% de material branqueado.

Salapas *et. al.* (2018) estudaram os efeitos das condições do pré-tratamento organosolv (utilizando a mistura acetona/água como agente deslignificante e ácido sulfúrico como catalisador) na sua eficiência e os autores analisaram ainda, estatisticamente, o efeito de cada mudança nos resultados obtidos. Variando parâmetros como a temperatura, tempo de tratamento e concentrações dos reagentes. Os valores encontrados para os rendimentos do pré-tratamento ficaram dentro da faixa de 59,8% e 67,3%; sendo que os autores concluíram ainda que temperaturas superiores a 150 °C podem ser prejudiciais à obtenção de polpas organosolv (SALAPA; TOPAKAS; SIDIRAS, 2018).

4.4 TGA DOS REFORÇOS

A estabilidade térmica das fibras lignocelulósicas tende a ser relativamente baixa, quando comparadas às fibras de carbono ou de vidro, sendo importante sua avaliação, uma vez que serão processadas junto aos polímeros (DE LEMOS *et. al.*, 2017). Assim, realizou-se a análise comparando-se o capim-sapê *in natura* com o CST e o CSB. Os resultados das análises de TGA podem ser observados na curva TG (Figura 16) e curva DTG (Figura 18). Os estágios de degradação e os demais valores referentes a cada evento térmico (extraídos das curvas TG e DTG) podem ser observados na Tabela 11.

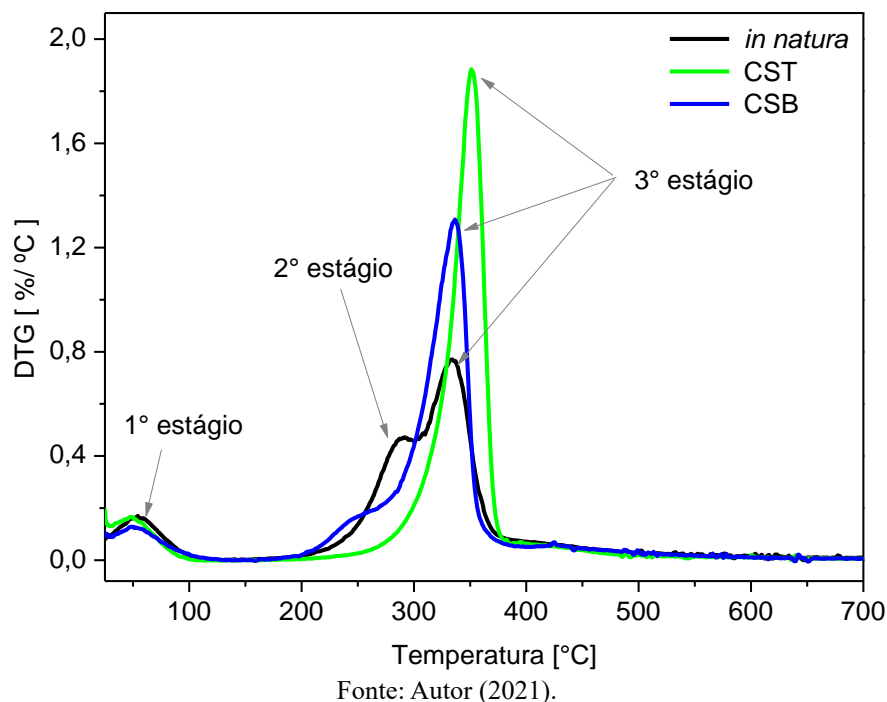
Figura 16 - Curvas de TGA referentes ao capim-sapê *in natura*, CST e CSB



Fonte: Autor (2021).

De acordo com as curvas de DTG foi possível observar 3 estágios referentes aos eventos térmicos para a amostra *in natura*. Observa-se que há uma primeira perda de massa em torno de 10% até cerca de 100 °C, referente às reações de desidratação da água absorvida pelo reforço, sendo este pico muito comum nas análises de outras fibras lignocelulósicas (MARTIN *et. al.*, 2010).

Figura 17 - Curvas de DTG do capim-sapê *in natura*, CST e CSB



Com relação ao capim-sapê *in natura*, o segundo estágio de 170 até cerca de 300 °C corresponde principalmente à degradação da hemicelulose (esta informação é a estabilidade térmica do material, parâmetro primordial para o processamento) e o terceiro entre 310 a 400 °C, sendo esse o maior pico, relativo à perda de celulose principalmente, que também ocorre a uma maior taxa de degradação (PANDEY *et. al.*, 2017). A degradação da lignina ocorre lentamente ao longo de todo evento térmico, principalmente entre 450 e 700 °C (MARTIN *et. al.*, 2010; PAULA, 2011). A lignina é formada por anéis aromáticos e devido à sua estrutura mais complexa, em relação à celulose e hemicelulose, não se observa um pico exclusivo referente à sua degradação térmica, mas sua degradação ocorre ao longo de todo o evento térmico e pode ser associado aos processos de decomposição, os quais envolvem reações químicas simultâneas como quebra das ligações C-C da lignina, liberação de água, de CO e de CO₂ (BOMFIM *et. al.*, 2018). Ainda da análise capim-sapê *in natura*, foi possível observar uma porcentagem de cerca de 25% de resíduo a 700 °C, proveniente de resíduos carbonosos e parte do reforço não

degradado (composta basicamente por cinzas e extrativos, componentes presentes nas fibras lignocelulósicas) (DE ROSA *et. al.*, 2010).

Tabela 11 - Relação de perda de massa e temperaturas de degradação para o capim-sapê in natura, CST e CSB

Amostra	Estágios de degradação	T_i - T_f (°C)	T_{pico} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 700 °C (%)
<i>In natura</i>	1°	25-130	54	8,3	25,8
	2°	170-300	290	20,3	
	3°	310-400	334	33,2	
CST	1°	25-133	48	7,3	14,3
	2°	190-380	351	71,4	
CSB	1°	25-128	48	6,5	18,4
	2°	168-415	336	60,3	

Fonte: Autor (2021).

Observa-se ainda, que após a polpação acetosolv, a estabilidade térmica do CST aumentou para 190 °C, superando a estabilidade do capim-sapê *in natura*, de 170 °C, que é próxima à estabilidade térmica de outras fibras da literatura (SIAKENG *et. al.*, 2020). Não obstante, a degradação do CST ocorre somente em um estágio, uma vez que não se observa mais a degradação da hemicelulose que foi retirada em sua grande maioria através da polpação. Destaca-se que a estabilidade térmica do CST varia de acordo com os parâmetros do tratamento, como temperatura, tempo de reação e concentração dos reagentes, nesta ordem (DE LEMOS *et. al.*, 2017; SALAPA; TOPAKAS; SIDIRAS, 2018). Por fim, a porcentagem de resíduos apresentou uma queda considerável, de 25,8% para 14,3%, observada após a polpação acetosolv, sendo também um indicativo da eficácia do tratamento, uma vez que os resíduos, são provenientes, entre outras, de produtos voláteis de baixo peso molecular, monóxido de carbono, dióxido de carbono, furfural entre outros (DE LEMOS *et. al.*, 2017; MARTIN *et. al.*, 2010).

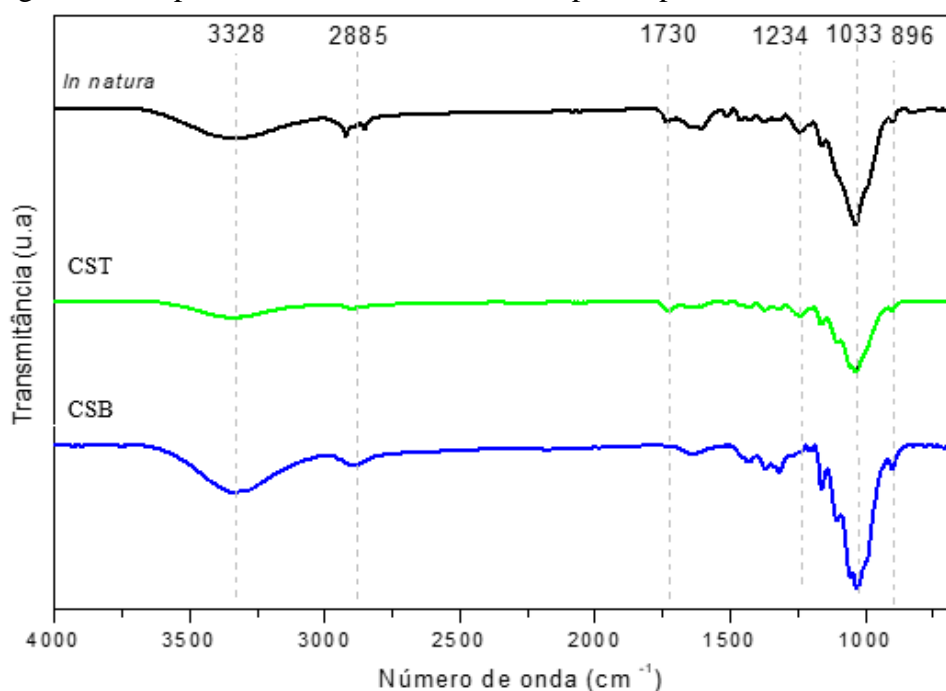
Na análise das curvas referentes do CSB é possível observar que a estabilidade térmica do reforço diminuiu ligeiramente em relação ao CST, passando para 168 °C, e esse fato pode ser relacionado ao aparecimento de uma espécie de ombro, na faixa de temperatura entre 168 e 270 °C. Este pico não era esperado, dado que a hemicelulose, que é degradada nesta faixa de temperatura foi removida pelo acetosolv, portanto o ombro pode estar possivelmente relacionado a uma contaminação ou a partes da lignina residual que foram degradadas em menores temperaturas durante branqueamento (SIAKENG, 2020). Embora a estabilidade

térmica tenha diminuído, a retirada dos componentes amorfos pode ser observada pela elevada alvura do CSB, conforme também foi observado por Azevedo (2011)(AZEVEDO, 2011). Para o CSB a degradação da celulose ocorre no intervalo de 273 a 415 °C. Além disso, foi possível observar uma maior porcentagem de resíduos, 18,4%; quando comparada ao CST 14,3%; o que ainda pode corroborar com o surgimento do ombro, indicando a degradação da lignina residual na faixa de 168 a 270 °C (ESPINACH *et. al.*, 2018).

4.5 FTIR DOS REFORÇOS

A Figura 19 traz os espectros no infravermelho para todas os reforços. Com o objetivo de facilitar a análise de FTIR e comparar o capim-sapê com as demais fibras da literatura, construiu-se a Tabela 12, que mostra as principais regiões de vibrações para as principais ligações químicas encontradas nas fibras lignocelulósicas.

Figura 18 - Espectros no infravermelho do capim-sapê *in natura*, CST e CSB



Fonte: Autor (2021).

Analisando a Tabela 12 juntamente ao gráfico da Figura 19, é notório que há uma variação nas bandas de absorção do capim-sapê *in natura* para os CST e CSB, como é o caso do estiramento da ligação C=O do grupo acetil ou ligações éster do grupo carboxílico da hemicelulose, na faixa dos 1730 cm⁻¹. Tal banda, como relacionado na Tabela 12, não foi

constatada no espectro do CSB, sendo um indicativo da remoção da hemicelulose com os tratamentos. (SANJAY *et. al.*, 2018).

Tabela 12 - Principais faixas de vibração presentes nas fibras lignocelulósicas em comparação ao capim-sapê

Tipo de vibração	Comprimento de onda (cm⁻¹)	Comprimento de onda para o capim-sapê (cm⁻¹)	Referência bibliográfica
Ligações-β-glicosídicas entre unidades de glucose da celulose	892-898	896	(SARASINI, F.; FIORE, 2018; SAWPAN; PICKERING, Kim L.; FERNYHOUGH, 2011)
Estiramento da ligação C-O e deformação angular da ligação C-H	1028-1160	1033	(KARGARZADEH <i>et. al.</i> , 2012)
Estiramento C-O do grupo acetil na lignina e hemicelulose	1161- 1240	1234	(BASAK; CHOUDHURY; PANDEY, 2018; SANJAY <i>et. al.</i> , 2018)
Estiramento da ligação C=O do grupo acetil ou ligações éster do grupo carboxílico da hemicelulose	1725-1740	1730	(BENINI, 2015;; SAWPAN; PICKERING; FERNYHOUGH, 2011)
Estiramento assimétrico da ligação C-H (celulose e hemicelulose)	2850- 2946	2885	(BASAK; CHOUDHURY; PANDEY, 2018; SANJAY <i>et. al.</i> , 2018)
Estiramento da ligação O-H da celulose/água absorvida	3200 - 3600	3328	(BENINI, 2015; SARASINI; FIORE, 2018)

Fonte: Autor (2021).

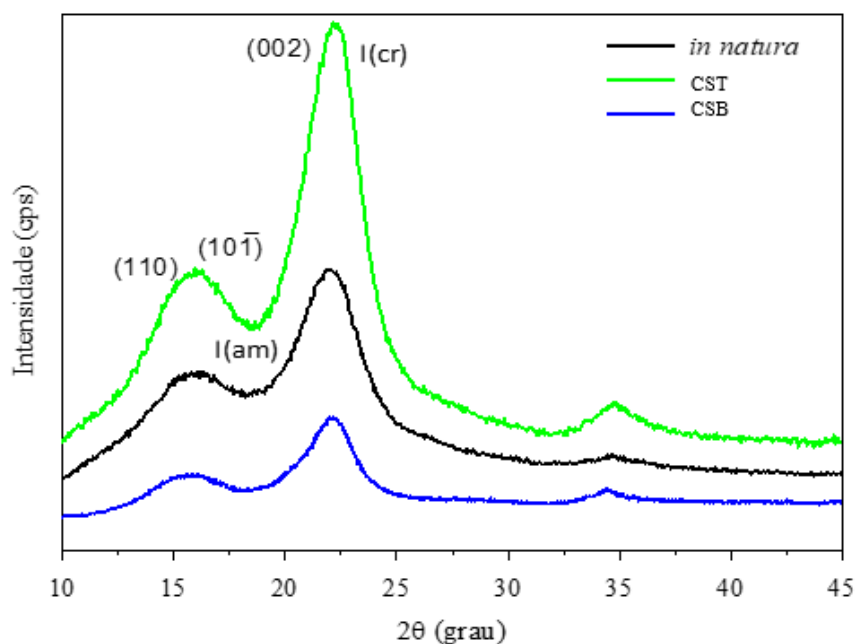
A banda bipartida presente em 2885 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico da ligação C-H (celulose e hemicelulose), não foi observada nos espectros dos CST e CSB, o que também indica a retirada dos componentes amorfos após os tratamentos químicos (BASAK; CHOUDHURY; PANDEY, K. M., 2018).

Ademais, a banda de absorção em 1234 cm^{-1} , por exemplo, referente ao estiramento C-O do grupo acetil, ligação presente na lignina e hemicelulose, é apenas observada para o capim-sapê *in natura* e CST, o que permite inferir que a retirada de lignina residual pelo branqueamento foi efetiva (SAWPAN; PICKERING, Kim L.; FERNYHOUGH, 2011). Assim sendo, tais resultados corroboram que a retirada dos componentes amorfos foi eficaz, como já apontaram outras análises como a verificação da coloração e a análise térmica.

4.6 DRX DOS REFORÇOS

O efeito dos tratamentos de polpação acetosolv e branqueamento também foi avaliado por meio da técnica de DRX. Os difratogramas relativos ao capim-sapê *in natura*, CST e CSB podem ser observados na Figura 20. A técnica de DRX avalia, através da interação de elétrons com o material em estudo, sua estrutura, para determinar características como o índice de cristalinidade, espaçamento inter-planar das estruturas cristalinas, tamanho de cristalito, entre outras (SURYANARAYANA; NORTON, 2013).

Figura 19 - Difratogramas do capim-sapê *in natura*, CST e CSB



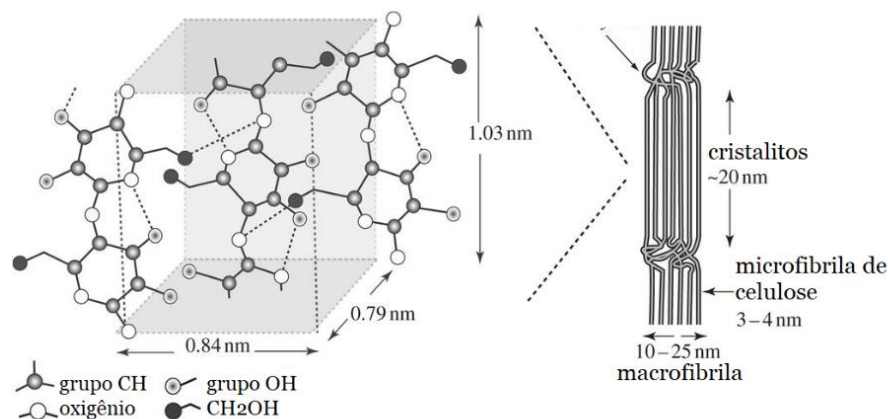
Fonte: Autor (2021).

Desta forma, ao observar inicialmente os difratogramas do capim-sapê *in natura* é possível identificar um padrão correspondente a um material semicristalino, uma vez que observa pequena quantidade de picos, e esses picos não são intensos nem mesmo relativamente estreitos (SURYANARAYANA; NORTON, 2013). Os difratogramas do capim-sapê apresentam apenas dois picos expressivos encontrados em aproximadamente 16° e $22,2^\circ$; correspondentes ao plano cristalográfico (101) e (002), que são picos característicos da celulose do tipo I (MULINARI, D., 2009).

Com relação aos índices de cristalinidade (IC), foram obtidos para as amostras: 40,48% para o capim-sapê *in natura* e de 49,55% para o CST o que demonstra que a polpação foi efetiva na retirada dos componentes amorfos do CST. Por fim, tem-se que para o CSB alcançou um IC de 54,31%, maior índice das 3 amostras estudadas neste trabalho.

No caso do capim-sapê *in natura*, o menor índice de cristalinidade refere-se ao elevada porcentagem de componentes amorfos presentes na estrutura do reforço e ao conteúdo de celulose do tipo I, correspondente à celulose como extraídas da natureza, uma vez que o material ainda não foi tratado (LENGOWSKI *et. al.*, 2012). Para entender o aumento na cristalinidade é necessário retomar a estrutura e a composição das fibras lignocelulósicas. A celulose encontra-se na parede celular das fibras e é composta de longas cadeias poliméricas (Figura 21) que se unem formando as microfibrilas (diâmetro de 3-4 nm). As microfibrilas de celulose possuem regiões cristalinas (também denominadas cristalitos) e não cristalinas (amorfas) juntas, o que a caracteriza como um material semicristalino (AZEVEDO, 2011; GIBSON, 2012).

Figura 20 - Composição e estrutura hierárquica da celulose indicando as regiões amorfas e cristalinas



Fonte: Adaptado de Gibson (2012).

Desta maneira, na polpação acetosolv as elevadas temperaturas oferecem a oportunidade das cadeias amorfas formarem cristalitas em torno de núcleos de celulose existentes I e II. Além disso, com a despolimerização da lignina e hemicelulose (isto é, a dissociação das longas cadeias poliméricas), seus oligômeros são dissolvidos no ácido acético. Não obstante, ocorre ainda a formação de novas ligações de hidrogênio nas cadeias de celulose, o que resulta em uma maior organização destas que, juntamente à retirada dos componentes amorfos são responsáveis pelo aumento do índice de cristalinidade do reforço (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et. al.*, 2016; JOHNSON FORD *et. al.*, 2010).

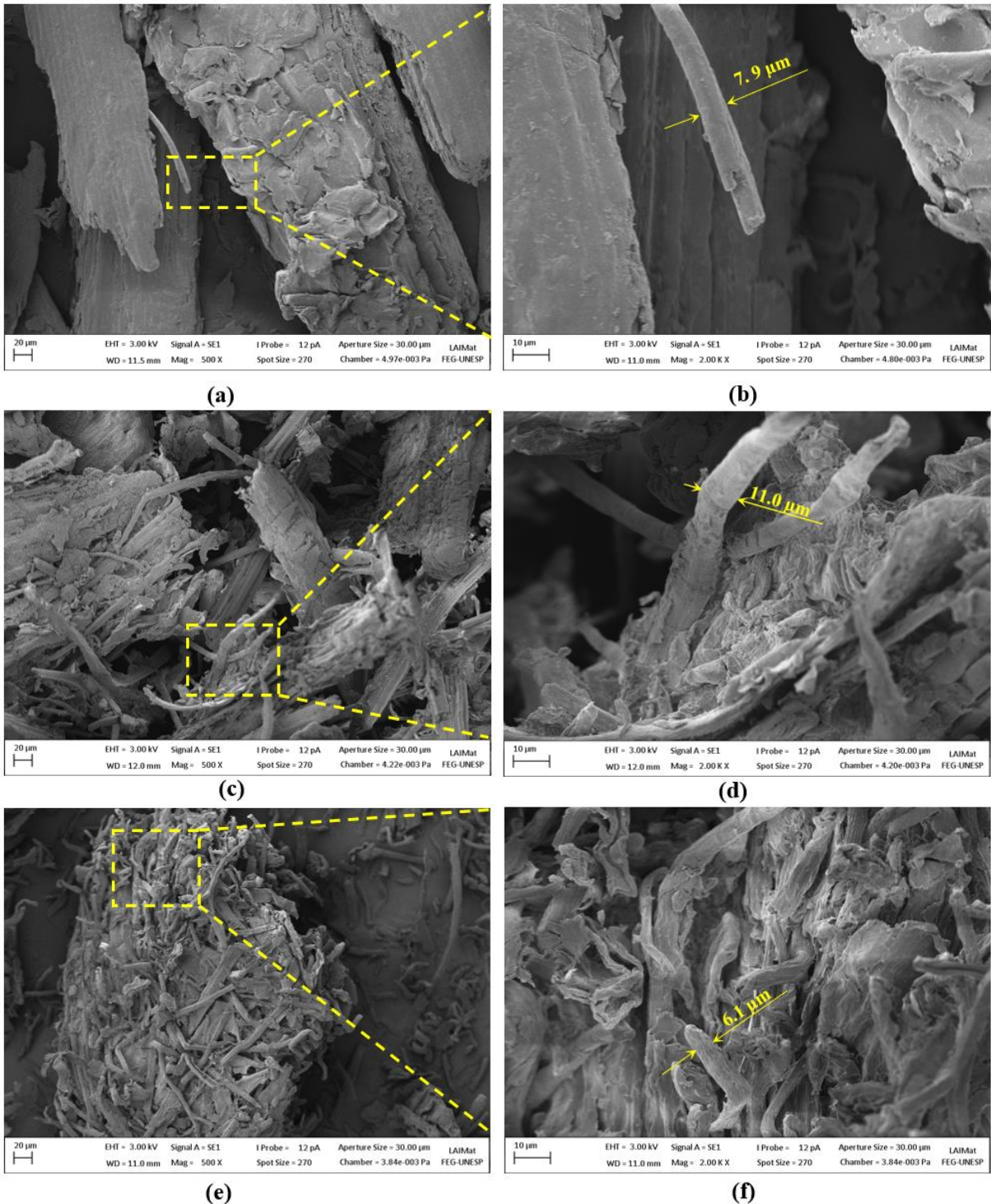
O maior IC obtido no CSB é atribuído à retirada da lignina residual do reforço, o que faz com que a celulose cristalina seja evidenciada e assim o índice de cristalinidade aumente. Com maior índice de cristalinidade, os reforços apresentam melhores propriedades mecânicas, característica interessante para aplicação em reforço de compósitos (MILOSEVIC, M. STOOFF, D. PICKERING, 2017).

4.7 MEV DOS REFORÇOS

As micrografias da superfície do capim-sapê *in natura*, CST e CSB podem ser vistas na Figura 22. Ao se analisar as imagens da Figura 22a e 22b, é possível observar que a superfície do capim-sapê *in natura* está coberta por camadas, possivelmente de ceras e extrativos. As diversas microfibrilas são encobertas por essas camadas de substâncias como pectina, lignina e outras impurezas. Além disso, pode-se observar ainda que as microfibrilas se unem para formar o feixe de fibras (KARGARZADEH *et. al.*, 2012). Em destaque (Figura 22b) tem-se uma das microfibrilas formadoras do feixe de fibras com diâmetro aproximado de 7.9 μm .

As Figuras 22c e 22d apresentam as micrografias do CST. Na polpação acetosolv há o fracionamento dos constituintes lignocelulósicos, que através da ação do solvente orgânico a altas temperaturas destrói a parede celular da fibra, ocorrendo em concomitância com a deslignificação do material (GILLGREN; HEDENSTRÖM; JÖNSSON, 2017; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et. al.*, 2016). Estas modificações estruturais e superficiais são corroboradas através da Figura 22d, dadas pela expressiva mudança tanto na disposição quanto na morfologia das fibras, que se mostram desfibriladas e, por conseguinte tem-se uma superfície mais desfibrilada.

Figura 21 - MEV do capim-sapê *in natura* (a) 500x e (b) 2000x; CST (c) 500x e (d) 2000x; CSB (e) 500x e (f) 2000x



Fonte: Autor (2021).

Quanto ao branqueamento (Figuras 22e e 22f), o processo de desfibrilação é ainda mais acentuado uma vez que há uma maior retirada dos componentes amorfos (principalmente a lignina residual), o que foi corroborado pela análise química e resultou em uma maior desfibrilação (ESPINACH *et. al.*, 2018). Como elucidado (Figura 22f), a diminuição da seção

transversal das fibrilas é confirmada pelo diâmetro médio obtido de 6,1 μm . Além disso, devido as reações e as condições de tratamentos, a superfície apresenta um maior número de reentrâncias ao final do tratamento (BENINI, 2015) , como ilustra a Figura 22f. Estas reentrâncias que ocorrem pela desfibrilação, são importantes para posterior aplicação do capim-sapê como reforço nos compósitos, pois ela facilita a ancoragem mecânica com a matriz polimérica além de facilitar as ligações com os grupos hidroxilas da matriz (BENYAHIA *et. al.*, 2013).

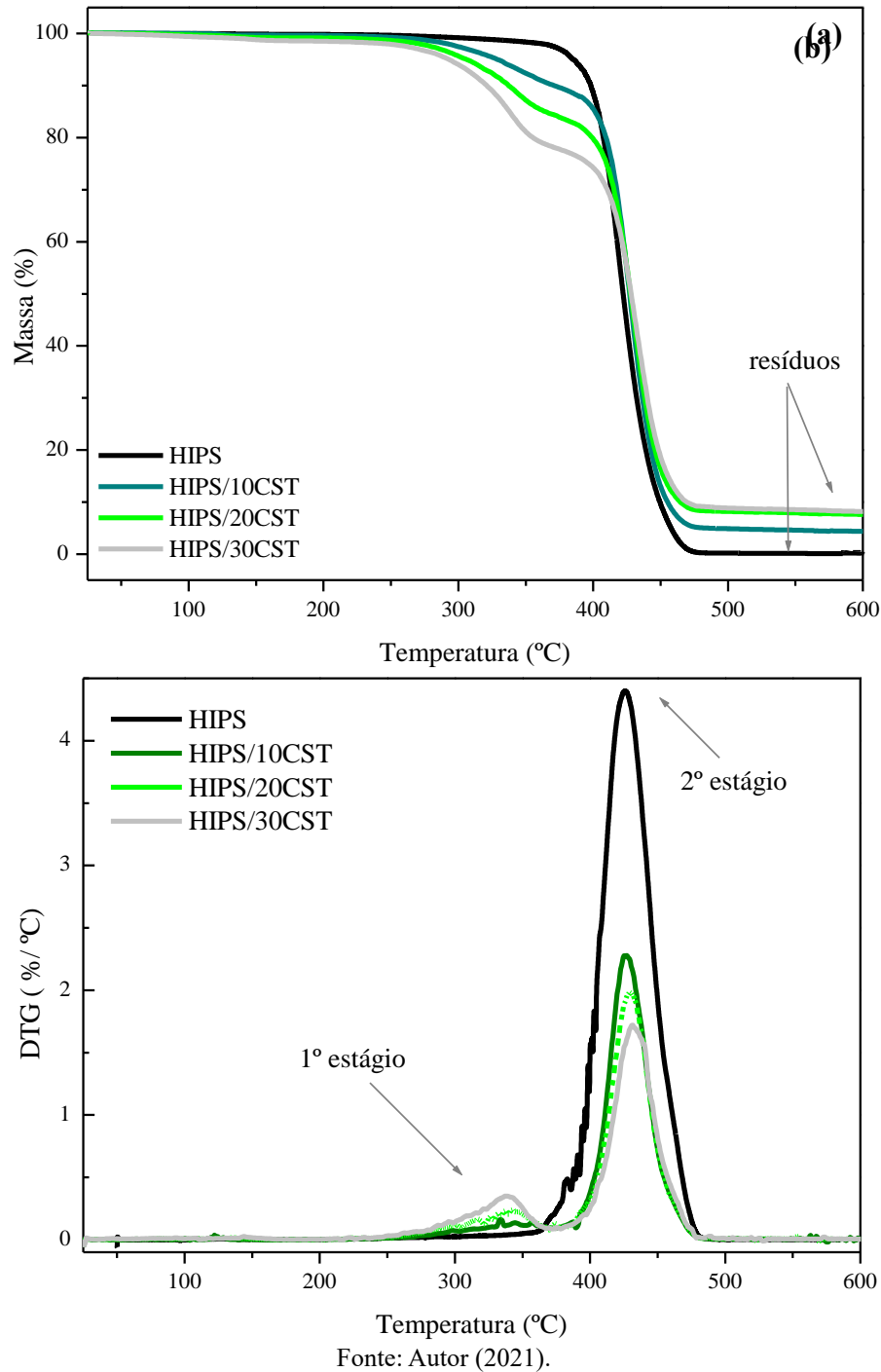
4.8 TGA DOS COMPÓSITOS TRITURADOS

Os gráficos das Figuras 23 mostram as curvas de TGA e DTG do HIPS e dos compósitos HIPS/CST. Os estágios de degradação e os demais valores referentes a cada evento térmico, do HIPS e dos compósitos, podem ser observados na Tabela 13.

Observando o gráfico de TGA da Figura 23a, pode-se concluir que o HIPS é termicamente estável até 360 °C. Após esta temperatura, o HIPS inicia seu processo de degradação que vai de 360 a 500 °C, sendo observado apenas um estágio de degradação.

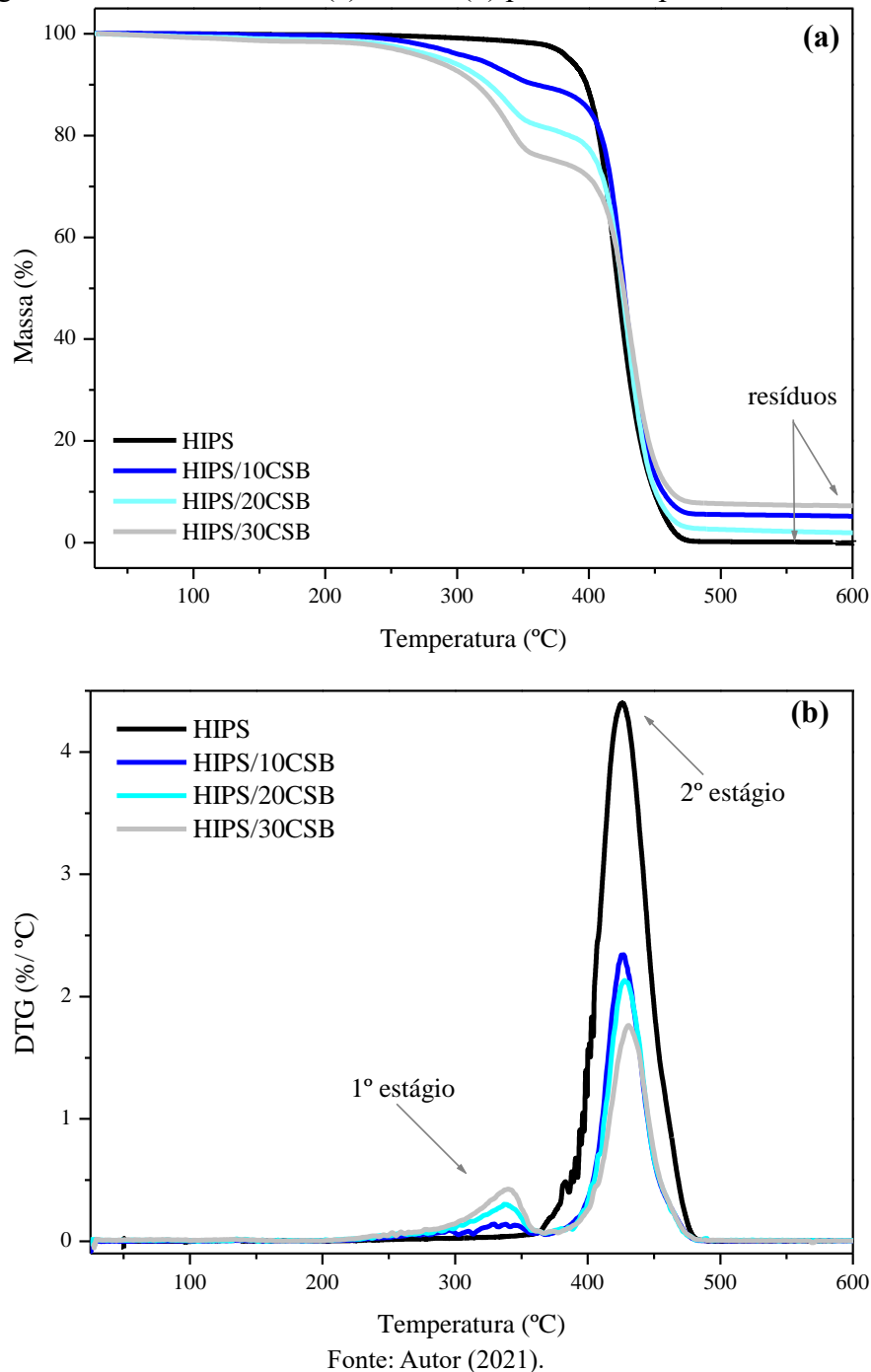
Após a adição do CST, houve uma mudança no comportamento térmico dos compósitos com relação ao HIPS puro. Primeiramente, foi possível observar uma diminuição da estabilidade térmica de todos os compósitos HIPS/CST para 255, 240 e 236 °C para os compósitos HIPS/10CST; HIPS/20CST e HIPS/30CST, respectivamente. Além disso, a partir da curva DTG (Figura 23b), conclui-se que a degradação do compósito ocorreu em dois estágios. O primeiro referente à degradação principalmente do reforço, em uma faixa de temperatura de 255 a 380 °C para o HIPS/CST; de 240 a 380 °C para o HIPS/20CST e por fim, para o HIPS/30CST ocorreu de 236 a 380 °C. O segundo estágio, de 380 a 500 °C, está associado à decomposição principalmente do HIPS para todos os compósitos HIPS/CST. A inserção de reforço lignocelulósico na matriz polimérica tende a diminuir a estabilidade térmica da matriz, visto que o reforço degrada a menores temperaturas, fenômeno observado em trabalhos correlatos da literatura (GUNTI; RATNA PRASAD; GUPTA, 2018).

Figura 23 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) para os compósitos HIPS/CST



A adição de CSB na matriz de HIPS também foi avaliada termicamente. Os gráficos das Figuras 24a e 24b mostram o TGA e o DTG do HIPS e dos compósitos. Ao analisar a curva TG da Figura 24a, observa-se a decomposição do HIPS e dos compósitos HIPS/CSB, cujo comportamento é semelhante às curvas TG dos HIPS/CST (Figura 23a).

Figura 24 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) para os compósitos HIPS/CSB



Fonte: Autor (2021).

Através da análise da curva DTG da Figura 24b, conclui-se que a degradação dos compósitos HIPS/CSB ocorreu em dois estágios, para todas as porcentagens de reforço. Este comportamento também foi observado para os compósitos HIPS/CST. O primeiro estágio vai de 220 a 370 °C, para o HIPS/10CSB. E, de 210 a 370 °C para os HIPS/20CSB e HIPS/30CSB, sendo referente à degradação principalmente do reforço CSB para todos os compósitos. O segundo estágio (280 – 500 °C) corresponde à degradação do HIPS. Este comportamento é observado na literatura, na qual os trabalhos mostram que a estabilidade térmica do compósito

é intermediária à estabilidade do reforço e da matriz, separadamente. Ainda, a medida que a porcentagem de reforço aumenta, diminui também a estabilidade térmica do compósito, assim como ocorrido neste trabalho (GUNTI; RATNA PRASAD; GUPTA, 2018; MARTIN *et. al.*, 2010).

Tabela 13 - Perda de massa e temperaturas de degradação para o HIPS puro e os compósitos HIPS/CST HIPS/ CSB (misturados e triturados)

Amostras	Estágios de degradação	T_i - T_f (°C)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 700°C (%)
HIPS	1	360 - 500	425	99,3	0,08
HIPS/10CST	1	255 - 380	334	10,06	4,5
	2	380 - 500	426	82,51	
HIPS/20CST	1	240 - 380	342	16,29	7,9
	2	380 - 500	429	74,82	
HIPS/30CST	1	236 - 380	338	21,13	8,4
	2	380 - 500	431	68,23	
HIPS/10CSB	1	220 - 370	338	9,35	5,5
	2	370 - 500	426	83,74	
HIPS/20CSB	1	210 - 370	338	16,3	2,1
	2	370 - 500	428	78,69	
HIPS/30CSB	1	210 - 370	340	21,92	7,4
	2	370 - 500	430	67,56	

Fonte: Autor (2021).

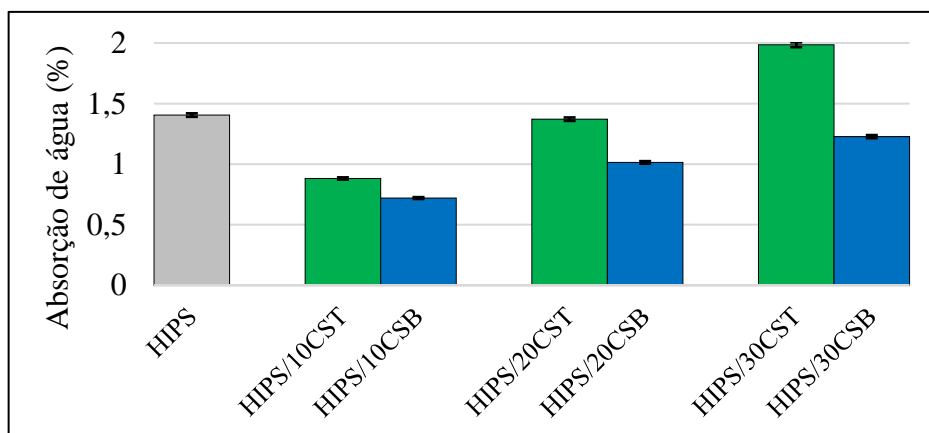
Ao analisar os dados da Tabela 13 é possível observar que a porcentagem de resíduos cresce à medida que se aumenta a porcentagem de reforço na matriz polimérica, como demonstrado também em outros trabalhos de compósitos reforçados com reforço lignocelulósico (ESPINACH *et. al.*, 2018; GUNTI; RATNA PRASAD; GUPTA, 2018). Entretanto, observa-se que apenas para o compósito HIPS/20CSB houve uma diminuição significativa da quantidade de resíduos. De acordo com a análise térmica do CST e CSB, a porcentagem de resíduos a 700 °C pode estar associado aos constituintes principalmente da lignina, que não sofrem decomposição até esta temperatura. A estrutura da lignina é mais complexa, contendo grupos aromáticos, que continuam como resíduos ao final do evento térmico (MARTIN *et. al.*, 2010).

Para todos os casos houve uma queda na estabilidade térmica do compósito, se comparada ao HIPS puro, fato que é explicado pela adição de reforço. Todavia, destaca-se que, ao se comparar as estabilidades térmicas dos reforços isolados com as dos compósitos, constata-se expressivo aumento. Tal aumento pode ser explicado pela interação do reforço com a matriz, formada no compósito. Esta interação torna mais difícil a degradação do reforço, que está processada junto à matriz (ARUAN EFENDY; PICKERING, K. L., 2014). O compósito é, portanto, um material intermediário, com estabilidade térmica também intermediária, como aqui evidenciado.

4.9 ABSORÇÃO DE ÁGUA HIPS E DOS COMPÓSITOS INJETADOS

Tanto o HIPS como os compósitos foram avaliados quanto à influência da adição de reforços na matriz no que diz respeito à absorção de água de cada material. Os resultados obtidos do ensaio podem ser observados no gráfico da Figura 25.

Figura 25 - Absorção de água do HIPS e compósitos após ensaio de 24h



Fonte: Autor (2021).

É possível observar um aumento na porcentagem de absorção de água em função do aumento da quantidade de reforço na matriz polimérica. No entanto, ao se comparar os compósitos com a matriz pura, apenas o HIPS/30CST superou a matriz, alcançando cerca de 2% de absorção. Neste contexto, sabe-se que a absorção de água é uma característica de cada material e trabalhando-se com compósito reforçado com fibra lignocelulósica, fatores como a porcentagem de reforço, o volume de poros e a hidroflicidade de cada componente separadamente afetam esta característica. Entretanto, sabe-se também que a absorção de água é uma propriedade de que deve ser minimizada, principalmente se o material for utilizado em

aplicações externas (SALLEH *et. al.*, 2012). Diferentemente dos valores encontrados aqui, Ayrimis, Tasdmir e Akbulut (2017) encontraram valores de 0,03% de absorção de água para suas amostras de HIPS puro, valor expressivamente menor que deste trabalho. Os autores utilizaram outro tipo de HIPS (porene HIPS HI650) passando-o por extrusão e peletização antes da injeção.

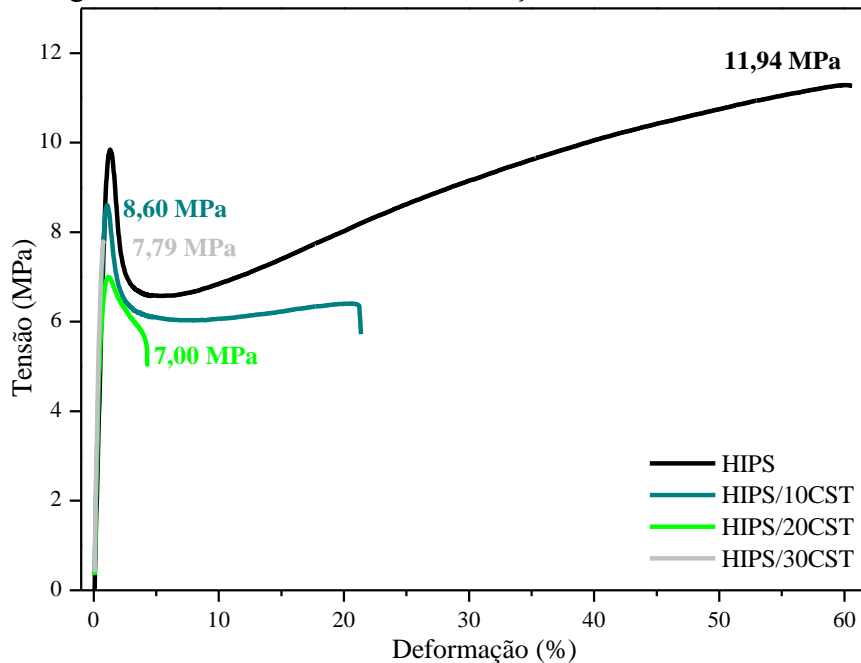
Bujjibabu *et. al* (2018) processaram um compósito híbrido de matriz de polipropileno com reforços em diferentes porcentagens de fibras de banana e de coco, mantendo a porcentagem de 80% fixa da matriz. Ao avaliarem o efeito da adição de fibra no PP, quanto à absorção de água, os autores encontraram resultados condizentes aos encontrados neste trabalho, com porcentagens de absorção de água em torno de 1% para a composição de 5%Banana/15%Coco/80%PP (BUJJIBABU *et. al.*, 2018).

Cruz *et. al* (2018) estudaram o comportamento de dois diferentes compósitos, um processado com camadas de fibras E-glass imersas em matriz de resina epóxi e o outro acrescentando-se no mesmo compósito com fibras de sisal. O objetivo foi estudar as propriedades mecânicas dos compósitos secos e após absorverem água. Os resultados, que corroboram com os aqui apresentados, indicaram um aumento na absorção de 0,41 para 4,99 % ao se acrescentar fibra de sisal ao material. Esta tendência foi ainda comprovada pela lei de Fick, que calculou a taxa de difusão da umidade, superior para o compósito com sisal (CRUZ *et. al.*, 2018).

4.10 ENSAIO DE TRAÇÃO DO HIPS E DOS COMPÓSITOS INJETADOS

Os gráficos de tensão *versus* deformação para todas as amostras podem ser observados nas Figuras 26 e 27. A Figura 26 ilustra o comportamento mecânico do HIPS puro em relação aos compósitos de HIPS/CST e a Figura 27 do HIPS puro em relação aos compósitos de HIPS/CSB. A Tabela 14 traz as propriedades mecânicas do HIPS puro e dos compósitos.

Figura 26 - Curva Tensão x Deformação do HIPS e HIPS/CST



Fonte: Autor (2021).

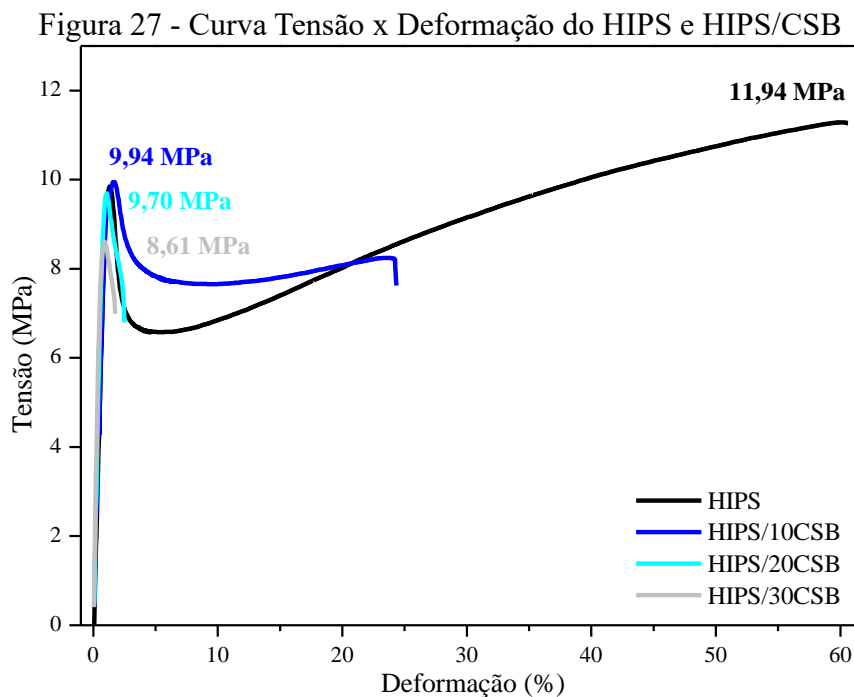
A análise do gráfico da Figura 26 permite observar que tanto HIPS puro como os compósitos com CST apresentaram um comportamento típico de materiais termoplásticos, apresentando deformação elástica seguida de um escoamento até se deformarem plasticamente antes de romper. Comportamento diferente foi observado no compósito HIPS/30CST, que rompeu fragilmente a uma tensão de ruptura intermediária de 7,79 MPa.

Com relação à resistência à tração, os resultados obtidos para o HIPS puro (11,94 MPa) foi inferior aos reportados na literatura. Benini, Voorwald e Cioffi (2011) processaram o mesmo HIPS 825 (FINA Technology) como matriz de compósitos reforçados com fibra de cana de açúcar e casca de coco verde após mercerização e branqueamento e obtiveram para o HIPS puro uma tensão de ruptura de $24,6 \pm 0,1$ MPa, utilizando as mesmas condições (BENINI, K. C. C.; VOORWALD, H. J.C.; CIOFFI, M. O.H., 2011). Ayrimis, Tasdemir e Akbulut (2017) estudaram compósitos híbridos de PP/HIPS reforçados com fibras de pinha e reportaram uma resistência à tração para o HIPS puro de cerca de 25 MPa. Os compósitos com 40% de fibra, seguiram a mesma tendência deste estudo, apresentaram resistências à tração inferiores para ambas as fibras (AYRILMIS; TAŞDEMİR; AKBULUT, 2017)

É possível observar também a redução da ductilidade diretamente proporcional à adição de reforço lignocelulósico na matriz polimérica. O HIPS puro apresentou uma deformação de 60,6% até a ruptura enquanto os compósitos apresentaram valores menores, chegando até 1,2% para o compósito HIPS/30CSB, como indica a Tabela 14. Com relação ao módulo de Elasticidade do HIPS, à medida que se adicionou reforço a rigidez do compósito aumentou,

pois o reforço lignocelulósico dificulta a movimentação das cadeias poliméricas, o que explica o decréscimo da ductilidade dos biocompósitos, já reportado na literatura (KOMAL *et. al.*, 2018; SARASINI; FIORE, 2018).

A Figura 27 mostra também que os compósitos de HIPS/CSB apresentam comportamento de polímeros com vasta região plástica, antes da ruptura. A redução da deformação, observada pela queda no alongamento na Tabela 14, ainda pode ser atribuída à interface rígida entre matriz e o reforço. À medida que se aumenta a porcentagem de reforço, problemas como o maior volume de interação reforço-matriz podem ser responsáveis pela queda na ductilidade do compósito. Esta queda também pode estar relacionada à aglomeração do reforço na matriz, defeito comum no processamento de compósitos com reforço particulado (FARUK *et. al.*, 2014; MULINARI *et. al.*, 2017).



Fonte: Autor (2021).

Como já elucidado, os melhores resultados de resistência à tração são alcançados por reforços lignocelulósicos com alta porcentagem de celulose (PICKERING; EFENDY; LE, 2016). Logo, os reforços CSB tiveram, provavelmente, uma interação mais eficaz com a matriz e conseqüentemente melhora na transferência da carga, causando, assim, uma maior resistência mecânica, se comparado com compósitos HIPS/CST, independentemente da porcentagem de reforço (SARASINI, F.; FIORE, 2018). Tal afirmação é confirmada pela Tabela 14.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas do HIPS e dos compósitos

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
HIPS	11,9 ± 1,5	61,2 ± 2,4	0,96 ± 0,03
HIPS/10CST	8,2 ± 1,2	22,2 ± 6,1	0,93 ± 0,08
HIPS/20CST	6,20 ± 1,2	3,6 ± 1,4	1,17 ± 0,07
HIPS/30CST	7,85 ± 1,9	1,5 ± 0,6	1,40 ± 0,01
HIPS/10CSB	10,9 ± 2,0	21,2 ± 9,4	1,13 ± 0,08
HIPS/20CSB	9,9 ± 1,5	4,1 ± 2,2	1,29 ± 0,09
HIPS/30CSB	8,3 ± 0,6	1,2 ± 0,3	1,54 ± 0,07

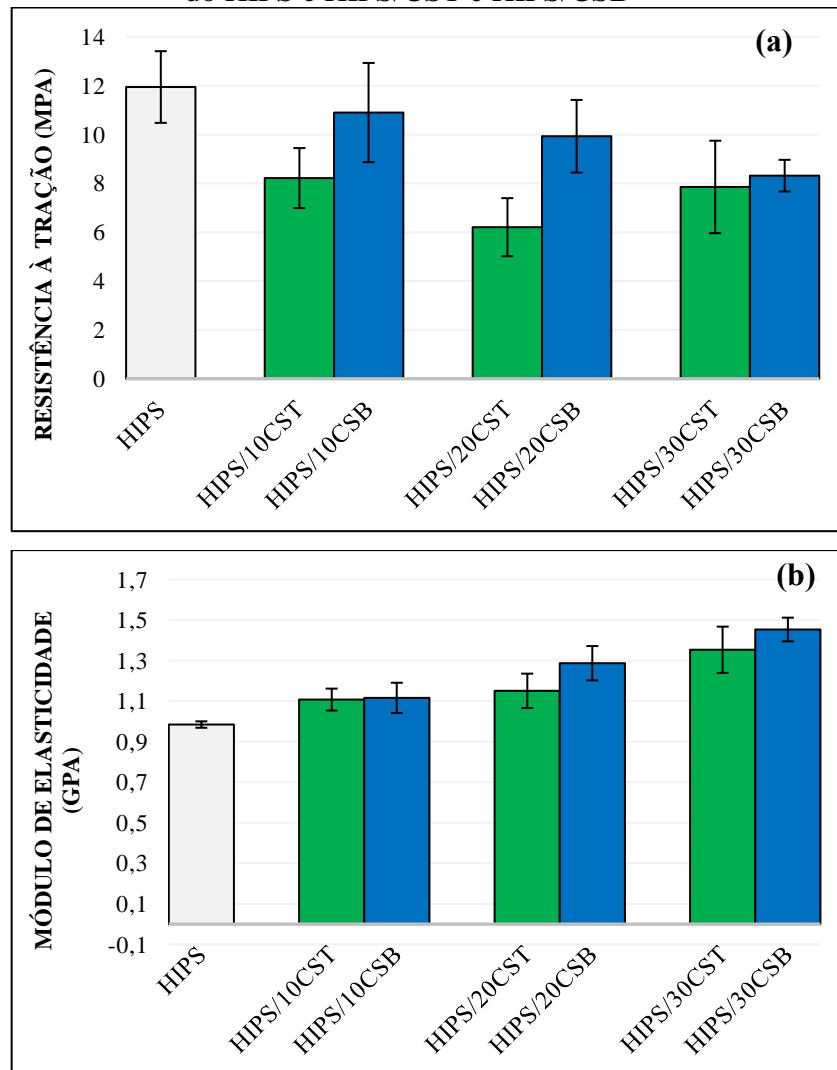
Fonte: Autor (2021).

As Figuras 28a e 28b permitem comparar o HIPS puro com HIPS/CST e HIPS/CSB. De acordo com os dados do gráfico (Figura 28a) é possível observar que, para o compósito HIPS/10CSB, considerando o desvio padrão, tem-se uma resistência à tração igual ao HIPS puro. Este fato valida a sequência de tratamentos utilizada e corrobora com a temática sustentável da proposta, visto que, para uma aplicação prática, um produto fabricado com este compósito apresentaria uma diminuição de até 20% de polímero.

Adicionalmente, a Figura 28a ilustra o decréscimo na resistência à tração de todos os compósitos independente da formulação, porém os HIPS/CSB se mostraram mais resistentes em relação aos HIPS/CST. Comparando estes resultados com os obtidos nas análises de composição química e DRX por exemplo, pelos quais se observou certa retirada dos constituintes amorfos, constata-se a eficiência da celulose cristalina no ganho de resistência mecânica. Tal resultado também foi evidenciado em outros trabalhos no qual o reforço lignocelulósico mais cristalino obteve melhores resultados de resistência mecânica comparado aos reforços menos cristalinos (GUNTI; RATNA PRASAD; GUPTA, 2018).

Perez-Puyana *et. al.*, (2018) processaram um compósito de maneira similar à utilizada neste trabalho, realizando a mistura dos componentes seguida de injeção. A matriz utilizada foi a proteína isolada da soja (um tipo de resina natural) e o reforço foi a montmorilonita (MMT-Na⁺). Os resultados do ensaio de tração demonstraram significativa redução da deformação na ruptura e aumento do módulo de elasticidade. Ademais, o biocompósito com 6% de reforço alcançou um módulo de elasticidade de cerca 13 MPa enquanto a o material sem reforço obteve em torno de 4 MPa (PEREZ-PUYANA *et. al.*, 2018).

Figura 28 - Gráficos para comparação da (a) resistência à tração e (b) módulo de Elasticidade do HIPS e HIPS/CST e HIPS/CSB



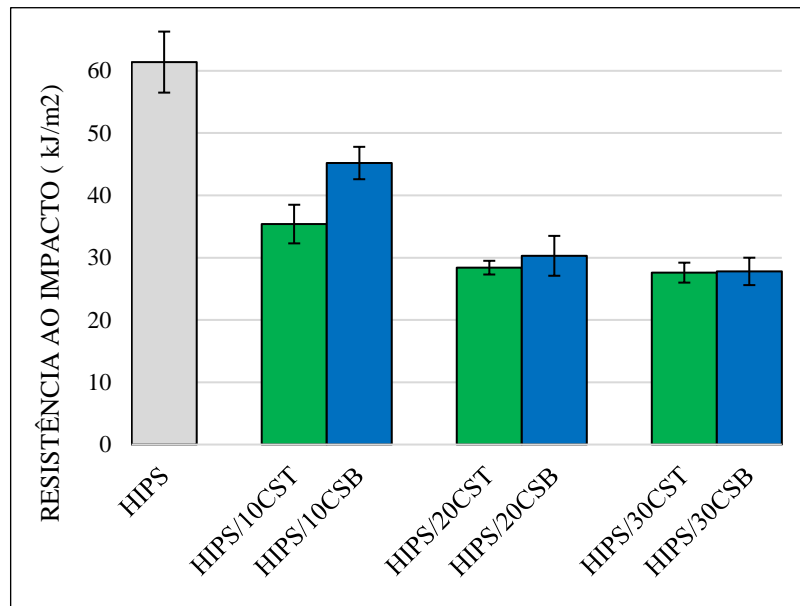
Fonte: Autor (2021).

Finalmente, é possível concluir que a adição de reforço modificou as propriedades da matriz polimérica de HIPS, diminuindo a resistência mecânica, mas, por outro lado, aumentando o módulo de elasticidade, fato que pode ser interessante a depender da aplicação deste material. Outro ponto a se destacar é que os compósitos HIPS/CSB, independente da porcentagem de reforço, obtiveram ganhos em relação aos HIPS/CST, fato que endossa a realização da sequência de tratamentos aqui apresentada.

4.11 ENSAIO DE IMPACTO DO HIPS E DOS COMPÓSITOS INJETADOS

A resistência ao impacto do HIPS puro e dos compósitos pode ser comparada através do gráfico da Figura 29.

Figura 29 - Resistência ao impacto do HIPS e HIPS/CST e HIPS/CSB



Fonte: Autor (2021).

Analisando o gráfico da Figura 29 é possível observar que a matriz de HIPS absorveu 61,4 kJ/m² no ensaio de impacto. Ao se comparar com outros termoplásticos utilizados pela engenharia, o HIPS supera materiais como o Poliestireno (PS) (15-20 kJ/m²) o PEAD (38,9 kJ/m²) e o PLA (22 kJ/m²), por exemplo. Neste contexto, sabe-se que o HIPS é um polímero que tem em sua composição o elastômero polibutadieno, responsável pela relaxação molecular da estrutura quando submetida a esforços como o impacto (LE MOIGNE *et. al.*, 2014; MULINARI *et. al.*, 2017). A tenacidade do HIPS faz com que ele seja um polímero com grande utilização, em diversas áreas, uma vez que essa propriedade está relacionada com a resistência à formação e a propagação de trincas. (COSTA, M. P. M. Da, 2009).

Em comparação aos compósitos, o HIPS absorveu significativamente mais energia, independente do tratamento. Este comportamento já é observado na literatura, uma vez que os reforços aumentam a rigidez do compósito ao dificultarem a movimentação das cadeias poliméricas na deformação, fato também comprovado pelo aumento do Módulo de Elasticidade no ensaio de tração (fragilização do material) (FARUK *et. al.*, 2014). Da mesma forma, as fibras lignocelulósicas na matriz polimérica podem atuar como concentradores de tensão, aumentando a probabilidade de trincas se iniciarem e propagarem, diminuindo assim a resistência ao impacto do material (AYRILMIS; TAŞDEMİR; AKBULUT, 2017; HANANA; RODRIGUE, 2018).

A resistência ao impacto de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas é ainda afetada por fatores relacionados ao processamento, como a presença

de aglomerados do reforço ou poros, que podem causar o decréscimo na resistência ao impacto. Neste caso, o decréscimo na tenacidade ou ainda o decréscimo na energia dissipada durante o impacto para os compósitos, se comparados ao HIPS puro, está relacionado com a queda na energia requerida na propagação das trincas (BUJJIBABU *et. al.*, 2018). Corroborando com as outras análises, os compósitos reforçados com CSB obtiveram melhores resultados de resistência ao impacto (para os valores absolutos), quando comparados aos reforçados com CST, uma vez que quanto mais cristalino o reforço lignocelulósico, maior a resistência à falha (GUNTI; RATNA PRASAD; GUPTA, 2018; SIAKENG *et. al.*, 2020).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, os compósitos foram fabricados utilizando HIPS como matriz, reforçado com capim-sapê, planta invasora com baixo valor agregado. A fim de modificar as propriedades do reforço, o capim-sapê foi tratado quimicamente por acetosolv seguido de branqueamento. Assim, foi feita uma análise da sequência do tratamento e o consequente efeito nas propriedades dos compósitos.

Com base nos resultados da análise química, a sequência de tratamentos foi eficaz considerando que o acetosolv removeu uma parte dos constituintes amorfos, resultado corroborado pelas análises de TGA, DRX e FTIR, bem como a análise da coloração dos reforços. Além disso, o acetosolv preparou a superfície do capim-sapê *in natura* para ser branqueada, uma vez que as micrografias do MEV mostraram uma superfície desfibrilada, sem extrativos e ceras. O branqueamento também removeu os constituintes residuais amorfos, resultando em um reforço rico em celulose, fato comprovado pela análise composicional.

Com relação aos compósitos, tanto os reforçados com CST quanto com CSB, aumentaram sua rigidez, se comparados ao HIPS puro, o que é interessante para aplicações em determinados produtos, por exemplo. A sequência de tratamentos acetosolv-branqueamento se mostrou eficaz pois modificou física e quimicamente os reforços, o que resultou em melhores propriedades mecânicas, como o Módulo de Elasticidade. Levando em consideração esta propriedade o compósito HIPS/30CSB se mostra o mais promissor, sendo uma alternativa para aplicações onde a rigidez é uma propriedade requerida, validando a sequência de tratamentos proposta neste trabalho e corroborando com a temática ambiental, visto que se utilizaria 30% a menos de material prima plástica.

Por fim, este estudo apresentou outra abordagem do uso do capim-sapê, na fabricação de compósitos por processos industriais comuns, ou mesmo como fonte de celulose para outras aplicações, sendo esta última uma sugestão. Os resultados aqui obtidos demonstram o potencial de fabricação de materiais mais ambientalmente corretos (com menos material sintético), permitindo também a expansão dos conhecimentos sobre compósitos poliméricos reforçados com reforço lignocelulósico, especificamente o capim-sapê, fibra pouco explorada na literatura.

6 TRABALHOS FUTUROS

Com este trabalho foi possível estudar parâmetros de processamentos e avaliar propriedades do compósito HIPS/capim-sapê. Contudo, sugere-se para trabalhos futuros estudar a interação fibra-matriz dos compósitos, através da técnica de FTIR. Além disso, caracterizações como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fratura dos ensaios de tração do HIPS e dos compósitos e a Microscopia Óptica dos mesmos materiais são sugestões válidas para estudar a distribuição do reforço e sua influência na fratura.

REFERÊNCIAS

ADEKUNLE, K. F. Surface treatments of natural fibres: a review: part 1. **Open Journal of Polymer Chemistry**, Amsterdã, v. 5, n. 03, p. 41–46, 2015.

ANWER, M. A. S. *et al.* Comparison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin & PLA-Tannin particulate green composites. **Composites Part B: engineering**, Amsterdã, v. 82, p. 92–99, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.028>. Acesso em: 10 set. 2020.

LIMA, R. A. A. *et al.* Effect of surface treatments on interfacial properties of natural intralaminar hybrid composites. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 41, n. 1, p. 314–325, 2020.

ARUAN EFENDY, M. G.; PICKERING, K. L. Comparison of harakeke with hemp fibre as a potential reinforcement in composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Amsterdã, v. 67, p. 259–267, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.08.023>. Acesso em: 10 set. 2020.

AYRILMIS, N.; TAŞDEMİR, M.; AKBULUT, T. Water absorption and mechanical properties of PP/HIPS hybrid composites filled with wood flour. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 38, n. 5, p. 863–869, 2017.

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

BASAK, R.; CHOUDHURY, P. L.; PANDEY, K. M. Effect of temperature variation on surface treatment of short jute fiber-reinforced epoxy composites. **Materials Today: proceedings**, Amsterdã, v. 5, n. 1, p. 1271–1277, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.211>. Acesso em: 10 set. 2020.

BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdã, v. 93, n. 10, p. 1939–1946, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391008001985>. Acesso em: 10 set. 2020.

BENINI, K. C. C. C.; VOORWALD, H. J.C.; CIOFFI, M. O.H. Mechanical properties of HIPS/sugarcane bagasse fiber composites after accelerated weathering. **Procedia Engineering**, Amsterdã, v. 10, p. 3246–3251, 2010.

BENINI, K. C. C. C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrilica por eletrofição**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BENINI, K. C. C. C. *et al.* Characterization of a new lignocellulosic fiber from Brazil: *imperata brasiliensis* (brazilian satintail) as an alternative source for nanocelulose extraction. **Journal of Natural Fibers**, Abingdon, v. 14, n. 1, p. 112–125, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2016.1167647>. Acesso em: 10 out. 2020.

BENYAHIA, A. *et al.* Study the effect of alkali treatment of natural fibers on the mechanical behavior of the composite unsaturated Polyester-fiber alfa. *In: CONGRÈS FRANÇAIS DE MÉCANIQUE.*, 21., 2013, Toulouse. **Proceedings** [...]. Toulouse, 2013. p. 1–6.

BIAN, J. *et al.* Isolation and fractionation of hemicelluloses by graded ethanol precipitation from *Caragana korshinskii*. **Carbohydrate Research**, Amsterdã. v. 345, n. 6, p. 802–809, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2010.01.014>. Acesso em: 10 set. 2020.

BOMFIM, A. S. C. *et al.* Thermal properties study of recycled espresso coffee capsules for biocomposite application. *In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS*, 4., 2018, Rio de Janeiro. **Proceedings** [...]. Rio de Janeiro, 2018. p. 801–806.

BUJIBABU, G. *et al.* Mechanical and water absorption behavior of natural fibers reinforced polypropylene hybrid composites. **Materials Today: proceedings**, Amsterdã. v. 5, n. 5, p. 12249–12256, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.202>. Acesso em: 10 set. 2020. Acesso em: 10 set. 2020.

CAROBOLANTE, J. P. A. **Efeito do tratamento alcalino da fibra na resistência mecânica do compósito epóxi/capim-sapê**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/123071> Acesso em: 10 set. 2020.

CARVALHO, M. M. *et al.* Correção da acidez do solo e controle do capim-sapê. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa. v. 29, n. 1, p. 33–39, 2000.

COSTA, M. P. M. **Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômeros butadiênicos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CRUZ, C. *et al.* Mechanical behavior and water absorption in sisal / glass hybrid composites. **Revista Materia**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, 2018.

DÁNYÁDI, L.; MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Amsterdã, v. 41, n. 2, p. 199–206, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.10.008>. Acesso em: 10 out. 2020.

EL, H. *et al.* Characterization and processability of post-consumer , double-recycled high impact polystyrene from disposable cups. **Materials Today: proceedings**, Amsterdã, v.2, n. 6, p. 801-820 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.935>. Acesso em: 10 out. 2020.

ESPINACH, F. X. *et al.* Composites from poly(lactic acid) and bleached chemical fibres: thermal properties. **Composites Part B: engineering**, Amsterdã, v. 134, n. 8, p. 169–176.

ESTELA, R.; LUIS, J. Hydrolysis of biomass mediated by cellulases for the production of sugars. **Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass: techniques, applications and commercialization**, London, v.3, n. 3, p. 987- 1000, 2013.

FARUK, O. *et al.* Progress report on natural fiber reinforced composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, Hoboken, v. 299, n. 1, p. 9–26, 2014.

FERRER, A. *et al.* Acetosolv pulping for the fractionation of empty fruit bunches from palm oil industry. **Bioresource Technology**, Amsterdã, v. 132, p. 115–120, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.189>. Acesso em: 10 out. 2020.

FOGORASI, M. S.; BARBU, I. The potential of natural fibres for automotive sector: review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Busan, v. 252, p.98-109, 2017.

GARCÍA-TORREIRO, M. *et al.* Simultaneous valorization and detoxification of the hemicellulose rich liquor from the organosolv fractionation. **International Biodeterioration and Biodegradation**, Amsterdã, v. 126, n. 4, p. 112–118, 2018 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.10.010>. Acesso em: 10 out. 2020.

GIBSON, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. **Journal of the Royal Society Interface**, London, v. 9, n. 76, p. 2749–2766, 2012.

GILLGREN, T.; HEDENSTRÖM, M.; JÖNSSON, L. J. Comparison of laccase-catalyzed cross-linking of organosolv lignin and lignosulfonates. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdã, v. 105, p. 438–446, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.061>. Acesso em: 10 out. 2020.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros**, São Carlos, v. 11, n. 3, p. 158–168, 2001.

GUNTI, R.; RATNA PRASAD, A. V.; GUPTA, A. V. S. S. K. S. Mechanical and degradation properties of natural fiber-reinforced PLA composites: jute, sisal, and elephant grass. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 39, n. 4, p. 1125–1136, 2018.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Amsterdã, v. 77, p. 1–2, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>. Acesso em: 10 out. 2020.

HANANA, F. E.; RODRIGUE, D. Rotational molding of self-hybrid composites based on linear low-density polyethylene and maple fibers. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 39, n. 11, p. 4094–4103, 2018.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M. *et al.* Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: influence of process variables and microstructural study. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 86, p. 163–172, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.043>. Acesso em: 10 out. 2020.

HIRAYAMA, D.; SARON, C. Morphologic and mechanical properties of blends from recycled acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene. **Polymers**, Amsterdã, v. 135, p. 271–278, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.038>. Acesso em: 10 out. 2020.

HUANG, J.; RODRIGUE, D. Comparison of the mechanical properties between carbon nanotube and nanocrystalline cellulose polypropylene based nano-composites. **Materials and Design**, Amsterdã. v. 65, p. 974–982, 2015.

JOHNSON FORD, E. N. *et al.* X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, Thousand Oaks, v. 5, n. 1, p. 10–20, 2010.

KABIR, M. M. *et al.* Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. **Composites Part B: engineering**, Amsterdã, v. 43, n. 7, p. 2883–2892, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>. Acesso em: 10 out. 2020.

KARGARZADEH, H. *et al.* Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, New York, v. 19, n. 3, p. 855–866, 2012.

KOMAL, U. K. *et al.* Effect of chemical treatment on mechanical behavior of banana fiber reinforced polymer composites. **Materials Today: proceedings**, Amsterdã. v. 5, n. 9, p. 16983–16989, 2018.

KONG, Y. *et al.* Preparation of polystyrene-b-poly(ethylene/propylene)-b-polystyrene grafted glycidyl methacrylate and its compatibility with recycled polypropylene/recycled high impact polystyrene blends. **Polymers**, Amsterdã. v. 145, n. 8, p. 232–241, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.017>. Acesso em: 10 out. 2020.

NARAYANA, V. L.; RAO, L. B. A brief review on the effect of alkali treatment on mechanical properties of various natural fiber reinforced polymer composites. **Materials Today: proceedings**, Amsterdã, v. 2, p. 987–1000, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.117>. Acesso em: 10 out. 2020.

LEE, H. P. *et al.* An investigation of the sound absorption properties of flax/epoxy composites compared with glass/epoxy composites. **Journal of Natural Fibers**, Oxfordshire. v. 14, n. 1, p. 71–77, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2016.1146643>. Acesso em: 10 out. 2020.

LEMOS, A. L. *et al.* Biocomposites reinforced with natural fibers: Thermal, morphological and mechanical characterization. **Revista Materia**, Rio de Janeiro. v. 22, n. 2, p. 8–10, 2017.

LENGOWSKI, E. C. **Caracterização e predição da cristalinidade da celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

LIU, K.; ZHANG, X.; YAN, K. Bleaching of cotton fabric with tetraacetylhydrazine as bleach activator for H₂O₂. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdã. v. 188, n. 17, p. 221–227, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.111>. Acesso em: 10 nov. 2020.

MARTIN, A. R. *et al.* Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta**, Amsterdã, v. 506, n. 1–2, p. 14–19, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.04.008>. Acesso em: 10 nov. 2020.

MAT NAYAN, N. *et al.* Effects of mercerization on the properties of paper produced from Malaysian pineapple leaf fiber. **International Journal of Engineering & Technology**, New York. v. 13, n. 4, p. 1–6, 2013.

MILOSEVIC, M. STOOFF, D. PICKERING, K. L. Characterizing the mechanical properties of fused deposition modelling natural fiber recycled polypropylene composites. **Journal of Composites Science**, Basel. v. 1, n. 1, p. 7, 2017.

MOCHANE, M. J. *et al.* Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review. **Express Polymer Letters**, Budapest. v. 13, n. 2, p. 159–198, 2019.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, Berlim, v. 10, n. 2, p. 19–26, 2002.

MOIGNE, N. Le *et al.* Study of the interface in natural fibres reinforced poly(lactic acid) biocomposites modified by optimized organosilane treatments. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã. v. 52, p. 481–494, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.022>. Acesso em: 10 nov. 2020.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

NAIDU, D. S.; HLANGOTHI, S. P.; JOHN, M. J. Bio-based products from xylan: a review. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdã. v. 179, n. 7, p. 28–41, 2018.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

OGUNSILE, B. O.; OLADEJI, T. G. Utilization of banana stalk fiber as reinforcement in low density polyethylene composite. **Revista Materia**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 4, p. 953–963, 2016. Disponível em: <https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/view/10570/7865>. Acesso em: 10 nov. 2020.

PANDEY, P. *et al.* Performance of UV weathered HDPE composites containing hull fiber from DDGS and corn grain. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 107, n. 8, p. 409–419, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.050>. Acesso em: 10 nov. 2020.

PANG, Z. *et al.* Analysis of a cellulose synthase catalytic subunit from the oomycete pathogen of crops *Phytophthora capsici*. **Cellulose**, Berlim, v. 9, n. 14, p. 987–1000, 2020.

PAULA, P. G. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, 2011.

PEREDO, K. *et al.* Thermochemical properties of cellulose acetate blends with acetosolv and sawdust lignin: A comparative study. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdã, v. 83, p. 403–409, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.022>. Acesso em: 10 nov. 2020.

PEREZ-PUYANA, V. *et al.* Development of eco-friendly biodegradable superabsorbent materials obtained by injection moulding. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 198, p. 312–319, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.044>. Acesso em: 10 nov. 2020.

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Amsterdã, v. 83, p. 98–112, 2016.

POLETO, M. Polystyrene cellulose fiber composites: Effect of the processing conditions on mechanical and dynamic mechanical properties. **Revista Materia**, Rio de Janeiro. v. 21, n. 3, p. 552–559, 2016.

PRABHU, L. *et al.* A review on natural fiber reinforced hybrid composites: chemical treatments, manufacturing methods and potential applications. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 8, v8, p.987-1002, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.280>. Acesso em: 10 nov. 2020.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 79, n. 5, p. 558–584, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.094>. Acesso em: 10 nov. 2020.

RIBEIRO, V. F.; DOMINGUES, N. S.; RIEGEL, I. C. Estudo da recuperação das propriedades de poliestireno de alto impacto (HIPS) através da incorporação de borracha termoplástica tipo estireno-butadieno-estireno (SBS). **Polimeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 186–192, 2012.

ROCHA, D. B. *et al.* Polylactic acid/Lignocellulosic residue composites compatibilized through a starch coating. **Polymer Composites**, Hoboken, v.13, n. 9, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.25616>. Acesso em: 10 nov. 2020.

ROSA, I. M. *et al.* Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites. **Composites Science and Technology**, Amsterdã, v. 70, n. 1, p. 116–122, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.013>. Acesso em: 10 nov. 2020.

SALAPA, I.; TOPAKAS, E.; SIDIRAS, D. Simulation and optimization of barley straw organosolv pretreatment. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 113, n. 6, p. 80–88, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.018>. Acesso em: 10 nov. 2020.

SALLEH, Z. *et al.* Fracture toughness investigation on long kenaf/woven glass hybrid composite due to water absorption effect. **Procedia Engineering**, Amsterdã, v. 41, n. 9, p. 1667–1673, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.366>. Acesso em: 10 dez. 2020.

SANJAY, M. R. *et al.* Characterization and properties of natural fiber polymer composites: a comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã v. 172, n.19, p. 908-925, 2018.

SANTOS, C. V. *et al.* Materials selection for sustainable executive aircraft interiors. **Materials Research**, São Carlos, v. 19, n. 2, p. 339–352, 2016.

SAPUAN, S. M.; BACHTIAR, D. Mechanical properties of sugar palm fibre reinforced high impact polystyrene composites. **Procedia Chemistry**, Amsterdã, v. 4, p. 101–106, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.015>. Acesso em: 10 dez. 2020.

SARASINI, F.; FIORE, V. A systematic literature review on less common natural fibres and their biocomposites. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã. v. 195, p. 240–267, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.197>. Acesso em: 10 dez. 2020.

SATHISH, S. *et al.* A review of natural fiber composites: extraction methods, chemical treatments and applications. **Materials Today: proceedings**, Amsterdã. v.44, n. 4, p.78-90, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1105>. Acesso em: 10 dez. 2020.

SAWPAN, M. A.; PICKERING, K. L.; FERNYHOUGH, A. Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Amsterdã. v. 42, n. 8, p. 888–895, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.008>. Acesso em: 10 dez. 2020.

SIAKENG, R. *et al.* Alkali treated coir/pineapple leaf fibres reinforced pla hybrid composites: Evaluation of mechanical, morphological, thermal and physical properties. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 14, n. 8, p. 717–730, 2020.

SILVA, F. A.; CHAWLA, N.; TOLEDO FILHO, R. D. An experimental investigation of the fatigue behavior of sisal fibers. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdã, v. 516, n. 1, p. 90–95, 2009.

SINGH, Y. *et al.* Processing and characterization of pineapple fiber reinforced recycled polyethylene composites. **Materials Today: proceedings**, Amsterdã, v. 9, n. 8, p.90-104, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.278>. Acesso em: 10 dez. 2020.

SLUITER, A. *et al.* NREL/TP-510-42618 analytical procedure: determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass. **Laboratory Analytical Procedure (LAP)**, n. 8, p. 17, 2012. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2020.

STEFFENS, F.; STEFFENS, H.; OLIVEIRA, F. R. Applications of natural fibers on architecture. **Procedia Engineering**, Amsterdã, v. 200, p. 317–324, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.045>. Acesso em: 10 dez. 2020.

SUSHEEL KALIA, B.S.; KAITH, I. K. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites: a review. **Polymer engineering and science**, Hoboken, v.8, p. 1253–1272, 2009.

VÁRDAI, R. *et al.* Impact modification of PP/wood composites: a new approach using hybrid

fibers. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 13, n. 3, p. 223–234, 2019.

VIANNA, W. L.; CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A. The effects of the high impact polystyrene morphology on the properties of wood-plastic composites. **Polímeros**, São Carlos, v. 14, n. 5, p. 339–348, 2004.

WEINWURM, F. *et al.* Combined liquid hot water and ethanol organosolv treatment of wheat straw for extraction and reaction modeling. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 165, p. 1473–1484, 2017.. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.215>. Acesso em: 10 dez. 2020.

ZHOU, Y. *et al.* Effect of a novel treatment fiber on mechanical properties, thermal stability and crystallization behaviors of epoxy soybean oil toughened jute fiber/polypropylene composites. **Polymer Composites**, Amsterdã, v.6, n. 5 p. 1–10, 2020.