

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

**Comportamentos, térmico e mecânico, de
compósitos de polipropileno e resíduo da hidrólise
enzimática do bagaço de cana de açúcar.**

Guaratinguetá

2014

RODRIGO ANDRADE DE OLIVEIRA

Comportamentos, térmico e mecânico, de compósitos de polipropileno e resíduo da hidrólise enzimática do bagaço de cana de açúcar.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^a. Michelle Leali Costa

Co-orientador: Prof. Dr. Mario Oliveira Neto

Guaratinguetá

2014

O48
2c Oliveira, Rodrigo Andrade de
 Comportamentos, térmico e mecânico, de compósitos de polipropileno
 e resíduo da hidrólise enzimática do bagaço de cana de açúcar / Rodrigo
 Andrade de Oliveira – Guaratinguetá, 2014.
 132 f : il.

Bibliografia: f. 95-103

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Michelle Leali Costa

Coorientador: Prof. Dr. Mario de Oliveira Neto

1. Bagaço de cana 2. Hidrólise 3. Polipropileno I. Título

CDU 664.111(043)

unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

RODRIGO ANDRADE DE OLIVEIRA

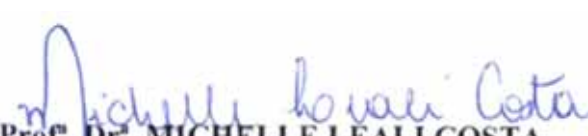
**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA
UNESP/FEG


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
UNESP/FEG


Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
UNIFESP/SJC

Agosto de 2014

DADOS CURRICULARES

RODRIGO ANDRADE DE OLIVEIRA

NASCIMENTO	28.08.1985 – RIBEIRÃO PIRES / SP
FILIAÇÃO	CRISTINA DANTAS LIMA GILMAR ANDRADE DE OLIVEIRA
2003/2007	Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, na Universidade Federal Fluminense, no Campus da Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda.
2007/ atual	Engenheiro de Produto, atuante no desenvolvimento de projetos veiculares do grupo PSA Peugeot Citroën Ltda. voltados para o mercado do MERCOSUL.

Dedicado à minha família, amigos e colegas parceiros(as) de pesquisa que auxiliaram a tornar este estudo uma realidade, em especial ao meu irmão que sempre me serviu de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha família, em especial minha mãe Cristina por todo amor e dedicação ao longo de minha vida;

à Prof^a. Dra. Michelle Leali Costa, que orientou não só a elaboração deste estudo, como toda a minha trajetória ao longo da pós-graduação, sempre com muita sabedoria;

ao Prof. Dr. Mário de Oliveira Neto, co-orientador que auxiliou na idealização do conceito e na execução deste estudo;

ao Prof. Dr. Alcidez Leão, pela disponibilização plena dos laboratórios situados na Faculdade de Ciências Agronômicas-UNESP de Botucatu;

aos colaboradores(as) e colegas de pesquisa, as doutorandas Daniele Chiarelli, Cirlene Fourquet, Samia Danuta, e Larisa Arruda, a mestranda Luiza Conejo, ao técnico de laboratório Elton Espindola, ao Prof. Dr. George Jackson de Moraes Rocha, à empresa prestadora de serviços SR&GR BRAGA Ltda e ao Sr. Laci Gomes Jaloto, pela dedicação prestada para que este estudo fosse concluído;

à minha noiva Patrícia Jaloto e amigos, pelo auxílio e compreensão nos momentos de concentração necessários para a finalização desta etapa de minha trajetória.

“Cultivar estados mentais positivos como a generosidade e a compaixão decididamente conduz a melhor saúde mental e a felicidade”

(DALAI LAMA)

OLIVEIRA, R.A. Comportamentos, térmico e mecânico, de compósitos de polipropileno e resíduo da hidrólise enzimática do bagaço de cana de açúcar. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, Brasil, 2014.

RESUMO

Neste trabalho encontra-se apresentada a produção via misturador termocinético e injeção de compósitos de polipropileno reforçados com bagaço de cana de açúcar deslignificado e com bagaço hidrolisado por enzimas, em diferentes concentrações (5%, 10% e 25%, massa/massa, (m/m)). Em seguida, os compósitos poliméricos foram caracterizados via ensaios mecânicos de tração, flexão em três pontos e impacto Izod. Além disso, ensaios para a determinação das propriedades térmicas (temperaturas de fusão e de cristalização por calorimetria exploratória diferencial (DSC), temperatura de degradação por termogravimetria (TGA) e temperatura de transição vítrea (Tg) por análise dinâmico-mecânica (DMA)) foram realizadas. Análises de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram realizadas nos compósitos produzidos. As amostras foram também submetidas ao condicionamento em câmara de radiação ultravioleta (UV) para avaliar a influência do intemperismo nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos produzidos. Os resultados de FTIR mostram a presença de boa interface entre a matriz (PP) e os materiais lignocelulósicos. As análises de DSC e TGA mostram que as temperaturas de fusão, de cristalização e degradação térmica estão dentro dos valores relatados na literatura, indicando que o processamento termocinético e a injeção não afetaram as propriedades térmicas dos compósitos. A temperatura de transição vítrea (Tg) medida por DMA não foi afetada pela introdução dos reforços. Porém, quando os compósitos foram submetidos à exposição a radiação UV os valores da Tg dos compósitos foram aumentados. As propriedades mecânicas avaliadas no presente trabalho não sofreram alterações ou ganhos significativos com a introdução dos reforços nos compósitos, porém, quando expostos ao condicionamento por radiação UV, tais propriedades sofreram reduções menos expressivas, quando comparados com as amostras do polímero puro (PP).

PALAVRAS-CHAVE: Bagaço de cana de açúcar, hidrólise enzimática, compósitos lignocelulósicos, compósitos de fibra natural, compósitos termoplásticos, polipropileno.

OLIVEIRA, R.A. **Behavior thermal and mechanical of polypropylene and residue of enzymatic hydrolysis of sugar cane bagasse. 2014.** Master thesis (MSc in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, Brazil, 2014.

ABSTRACT

In this work is presented the production via kinetic term mixing and injection of polypropylene composites reinforced with both delignified and enzymatic hydrolyzed residue bagasse from sugarcane, at different concentrations (5%, 10% and 25%, (w / w)). Polymeric composites were characterized via mechanical tests of tensile, three points bending flexural and Izod impact. Furthermore, tests for determining the thermal properties were done (melting and crystallization temperatures by differential scanning calorimetry (DSC), temperature of degradation by thermogravimetric analysis (TGA) and glass transition temperature (Tg) by dynamic mechanical (DMA)). Analyses of Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were done for the composites. After this, the polymeric composites were subjected to conditioning in the ultraviolet radiation camera (UV) to evaluate the wheathering influence on the mechanical and thermal properties. FTIR results showed the presence of interface between the matrix (PP) and lignocellulosic materials. DSC and TGA analyzes showed that the melting temperatures of crystallization and thermal degradation are within the values reported on literature, indicating that the kinetic term processing and injection did not affect the thermal properties of the composites. Tg was not affected by the introduction of reinforcement agents. However, when the composites were subjected to exposure to UV radiation, the values of Tg of the composites were increased. The mechanical properties evaluated in this study did not change or significant gains with the introduction of reinforcements in composites, however, when exposed to UV radiation for conditioning such properties suffered less significant reductions when compared with the samples of the polypropylene.

KEYWORDS: Bagasse sugarcane , enzymatic hydrolysis, lignocellulose composites, polypropylene, natural-fiber composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de eficiência de reação da hidrólise enzimática (DUPONT, 2011).....	21
Figura 2 - Fluxograma metodológico da dissertação realizada.....	24
Figura 3 - Representação esquemática de aproveitamento integral da cana-de-açúcar. .	29
Figura 4 - Representação esquemática da disposição das moléculas de celulose e hemicelulose na parede celular das plantas e apresentação da estrutura da celulose.	29
Figura 5 - Fluxograma do processo de obtenção de bioetanol (GRAF, KOEHLER, OREGON, 2000).....	30
Figura 6 - Efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos (MOSIER, WYMAN, 2005).	31
Figura 7 - Sistema celulolítico de T.reesei. NR - extremo não-redutor, R - extremo redutor, C - regiões cristalinas, EG - endoglicanases e CBHI – celobiohidrolases (BHAT e BHAT, 1997).	34
Figura 8 - Ordenação de estruturas amorfas e cristalinas da celulose (WILSON, IRWIN, 1999).	35
Figura 9 - Representação estrutural da celobiose (WILSON, IRWIN, 1999).	35
Figura 10 - Esquema de dispersão dos nanotubos de carbono em matriz de PP com a aplicação da vibração (variação de pressão na injeção) no momento do processamento do compósito (LIANGBO et al, 2011).....	38
Figura 11 - Imagens de microscopia óptica- (a) representa o compósito considerando o processo de injeção convencional e (b) representa o processo de injeção com variação da pressão (vibração) (LIANGBO et al, 2011).....	38
Figura 12 - Representação esquemática do processo de injeção mostrando a variação da pressão na cavidade do molde. Os números indicados representam respectivamente: (1) túnel de aquecimento, (2) cilindro, (3) pistão de injeção e vibração, (4) válvula e (5) molde (LIANGBO et al, 2011)	39
Figura 13 - Produção global de WPC em 2010, 2012 e uma previsão para o mercado em 2015 (CARUS , EDER , 2014).	42
Figura 14 - Produtos de utilidade doméstica produzido com AGRIPLAST®. Site:(www.biowert.de/products/flaxpp), jun/14	44
Figura 15 - Produto técnico injetado com grãos de ARBOFORM®.....	45
Figura 16 - Interação entre os grupos anidridos maléicos no PP-g-MA e grupos OH na superfície do material lignocelulósico (SPOLJARIC, GENOVESE, SHANKS, 2009).47	47
Figura 17 - Influência do tipo de compatibilizante e do aumento de % de MCC no módulo de Young (GPa) (SPOLJARIC, GENOVESE, SHANKS, 2009).....	47
Figura 18 - Misturador termo cinético marca MH, modelo 6194 utilizado no presente trabalho.....	53
Figura 19 - Higrômetro de precisão marca SHIMADZU modelo (MOC63u).	54
Figura 20 – Moinho de faca da marca MARCONI utilizado.....	55
Figura 21- Injetora SANDRETTO MICRO65 disponível na Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA- UNESP).....	56
Figura 22 - Corpos de prova produzidos em moldes para os ensaios de tração (a), flexão (b) e impacto (c).	56
Figura 23 - Equipamento de ensaios mecânico de tração e flexão.	58
Figura 24 - Equipamento utilizado nos ensaios mecânicos de flexão.....	58
Figura 25 - Equipamento do tipo Izod utilizado no presente trabalho.....	59
Figura 26 - Equipamento de termogravimetria SII NanoTechnology modelo EXSTAR 6000 utilizado.....	60
Figura 27 - Equipamento de calorimetria exploratória diferencial PerkinElmer, modelo	

DSC8500, utilizado.....	61
Figura 28 - Ciclo térmico de execução de ensaio de DSC.....	61
Figura 29 – Equipamento de DMA SII NanoTechnology, modelo DMS6100, utilizado.	62
Figura 30 - Equipamento de espectroscopia (FTIR) do fabricante BRUKER, modelo VERTEX 70.....	63
Figura 31 - Absorbâncias de ligações presentes no PP, RH e BD	65
Figura 32 - Absorbância referente às ligações presentes no PP, BD, compósito de bagaço deslignificado com 3% e 10% de compatibilizante.	66
Figura 33 - Absorbância referente às ligações presentes no PP, RH, compósito de resíduo da hidrólise com 3% e 10% de compatibilizante.	67
Figura 34 - Absorbância referente às ligações presentes no PP, compósitos com bagaço deslignificado e com resíduo da hidrólise ambos com 10% de compatibilizante.....	67
Figura 35 - Curvas de TGA do PP, do BD e do RH obtidas em ar sintético.	68
Figura 36 - Curvas de DTA do PP, do BD e do RH obtidas em ar sintético.	69
Figura 37 - Curva de DTG do PP, BD e RH obtida em ar sintético	70
Figura 38 - Curva característica de degradação de materiais lignocelulósicos (AZWA et al, 2012)	70
Figura 39 - Curvas de TGA do (PP+25%BD), antes e após injeção em atmosfera de ar71	
Figura 40 - Curvas de TGA do (PP+25%RH), antes e após injeção em atmosfera de ar sintético	71
Figura 41 - Curvas de DTG do (PP), (PP+25%BD) e do (PP+25%RH) em atmosfera de ar sintético.	72
Figura 42 - Curvas de DSC do 1º aquecimento comparando-se o PP e os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%BD) (sentido endotérmico para baixo).....	73
Figura 43 - Curvas de DSC do resfriamento para o PP e os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%BD) (sentido endotérmico para baixo).....	73
Figura 44 - Curvas de DSC do 2º aquecimento comparando-se o PP e os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%BD) (sentido endotérmico para baixo).....	74
Figura 45 - Curvas de DSC do 1º aquecimento comparando-se o PP e os compósitos de resíduo da hidrólise enzimática (PP+ X%RH) (sentido endotérmico para baixo)....	75
Figura 46 - Curvas de DSC do resfriamento para o PP e para os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%RH) (sentido endotérmico para baixo).....	75
Figura 47 - Curvas de DSC do 2º aquecimento comparando-se o PP e para os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%RH) (sentido endotérmico para baixo).76	
Figura 48 - Curvas do módulo de elasticidade obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD.	78
Figura 49 - Curvas do módulo de elasticidade obtidos por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%RH; PP+10%RH e PP+25%RH.	79
Figura 50 - Curvas do módulo de perda obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD.....	80
Figura 51 - Curvas do módulo de perda obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%RH; PP+10%RH e PP+25%RH.	80
Figura 52 - Curvas de tan δ das amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD.	81
Figura 53 - Curvas de tan δ obtido das amostras de PP Puro; PP+5%RH; PP+10%RH e PP+25%RH.	81
Figura 54 - Curvas do módulo de elasticidade obtido por DMA do PP Puro (vermelho), PP+25%BD (azul) e PP+25%RH (verde) antes (contínua) e após (tracejada) o condicionamento por radiação UV.	82

Figura 55 - Curvas do módulo de perda obtido por DMA das amostras de PP Puro (vermelho), PP+25%BD (azul) e PP+25%RH (verde) antes (contínua) e após (tracejada) o condicionamento por radiação UV.	82
Figura 56 - Curvas de $\tan \delta$ das amostras de PP Puro e PP+25%BD antes e após o condicionamento por radiação UV.	83
Figura 57 - Curvas de $\tan \delta$ obtido das amostras de PP Puro e PP+25%RH antes e após o condicionamento por radiação UV.	83
Figura 58 - Resultados comparativos de resistência à tração para os compósitos de bagaço deslignificado, resíduo da hidrólise e PP puro, com e sem a influência de condicionamento à radiação UV.	86
Figura 59 - Resultados comparativos de resistência à flexão para os compósitos de bagaço deslignificado, resíduo da hidrólise e PP puro, com e sem a influência de condicionamento a radiação UV.	87
Figura 60 - Resultados comparativos de resistência ao impacto para os compósitos de bagaço deslignificado, resíduo da hidrólise e PP puro, com e sem a influência de condicionamento a radiação UV.	87
Figura 61 - Curvas do módulo de elasticidade obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD.	89
Figura 62 - Curvas do módulo de elasticidade obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%RH; PP+10%RH e PP+25%RH após condicionamento à radiação UV. ..	89
Figura 63 – Imagens de MEV das fraturas do (a)PP+25%BD e (b) PP+25%RH considerando um aumento de 61x dos corpos de prova após os ensaios mecânicos de flexão.....	90
Figura 64– Imagens de MEV das fraturas do PP+25%BD do corpo de prova após os ensaios mecânicos de flexão	90
Figura 65- Imagens de MEV das fraturas do PP+25%RH do corpo de prova após os ensaios mecânicos de flexão	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno considerando o aumento de volume em massa de nanotubos na matriz (BING-XING YANG et al, 2008)	39
Tabela 2 - Comparativo de propriedades típicas entre fibra naturais e reforços sintéticos (HUDA, DRZAL, 2008).	40
Tabela 3 - Comparativo de propriedades típicas entre fibra naturais de juta e linho com aumento de massa de compatibilizante (KEENER T.J. , STUART R.K., BROWN T.K., 2004)	41
Tabela 4 – Propriedades do material AGRIPLAST NFPP 5050/400 HM (extraído do site do fabricante em jun/14 - http://www.biowert.de/products/agriplast)	44
Tabela 5 – Propriedades do material ARBOFORM F45® (extraído do site do fabricante em jun/14 - http://www.tecnaro.de/PDF/ARBOFORM-ARBOBLEND-ARBOFILL-TECNARO.pdf)	45
Tabela 6 - Propriedades do polipropileno H 107 (fonte: CATÁLOGO BRASKEM, 2013).	53
Tabela 7 - Quantidade em gramas para cada componente presente nos compósitos de PP+ X %BD e PP+X%RH.	54
Tabela 8 - Caracterização química (% em massa) do bagaço deslignificado e do resíduo da hidrólise.	64
Tabela 9 - Valores de temperatura inicial, de <i>onset</i> , de pico, final e ΔH para todos os compósitos (BD e RH) e para o polipropileno obtidos através de DSC em seu 1° e 2° ciclo de aquecimento.....	77
Tabela 10- Valores de temperatura inicial, de <i>onset</i> , de pico, final e ΔH para todos os compósitos (BD e RH) e para o polipropileno, obtidos através de DSC em seu ciclo de resfriamento.	77
Tabela 11 - Valores de Tg obtidos por <i>onset</i> de E'; pico de E'' e por $\tan \delta$ das amostras de PP e dos compósitos PP+ X%BD e PP+X%RH	84
Tabela 12 – Síntese dos resultados dos ensaios mecânicos realizados considerando os valores de dispersão presentes em cada avaliação com e sem o condicionamento ambiental	87
Tabela 13 – Módulo elástico para o polímero e os compósitos antes e após o condicionamento à radiação UV	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BD	Bagaço pré-tratado e deslignificado
C	Regiões Cristalinas
CBHI	Celobiohidrolases
CME	Centro de microscopia eletrônica
CNT	Nanotubos de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
CP's	Corpos de prova
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada da Termogravimetria
E	Módulo de Young
EG	Endoglicanses
FCA	Faculdade de Ciências Agrárias
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IPI	Imposto sobre produto industrializado
ISO	Organização internacional de padronização
MAPP	Polipropileno anidrido maléico grafetizado
MCC	Celulose microcristalina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NFC	Compósitos de fibras naturais “ <i>natural fiber composite</i> ”
NR	Extremo não-redutor
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno anidrido maléico grafetizado
PP-g-MA+MCC+SA	Compósito de polipropileno anidrido maléico grafetizado, celulose microcristalina e compatibilizante de ácido graxo
PP+MCC	Compósito de polipropileno e celulose microcristalina
PP+MCC+SA	Compósito de polipropileno, celulose microcristalina e

compatibilizante de ácido graxo

PVC Cloreto de polivilina

R Extremo redutor

RH Resíduo da hidrólise enzimática

T_{ENDSET} Temperatura de fusão final extrapolada

Tg Temperatura de transição vítrea

TGA Termogravimetria

T_{ONSET} Temperatura de fusão inicial extrapolada

UV Radiação ultravioleta

WPC Compósito de madeira plástica “*wood plastic composite*”

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	19
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	19
1.2 MOTIVAÇÃO	21
1.3 OBJETIVOS	22
1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....	23
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA.....	26
2.1 DESENVOLVIMENTO DO ETANOL CELULÓSICO E APROVEITAMENTO DE SEUS RESÍDUOS	26
2.1.1 O princípio: Etanol como biocombustível	26
2.1.2 Projeto Bioetanol no Brasil	27
2.1.3 Produção de bioetanol e seus resíduos	27
2.1.4 Aspectos de uma biorefinaria.....	28
2.1.5 Etapas do processo de obtenção do etanol celulósico.....	29
2.2 A UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COM FIBRAS NATURAIS NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA	36
2.2.1 A aplicação de polipropileno como matriz	36
2.2.2 O estado da arte na utilização de polipropileno como matriz em compósito	37
2.2.3 A aplicação de fibras naturais como reforço de compósitos no setor automotivo	40
2.2.4 A fabricação de produtos de compósito com fibra natural por meio da injeção	42
2.2.5 O estado da arte em compósitos com fibra natural por meio da injeção	43
2.2.6 A aplicação de compatibilizantes em compósitos termoplásticos com fibras naturais	46
2.3 EFEITOS AMBIENTAIS	48
2.3.1 A ação da radiação ultravioleta sobre os materiais poliméricos	48
2.3.2 Processo de absorção de moléculas de água em compósitos	49
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 OBTENÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR DESLIGNIFICADO E DO RESÍDUO DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA.....	51
3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	52
3.3 OBTENÇÃO DOS ELEMENTOS COMPATIBILIZANTES	52
3.4 OBTENÇÃO DO POLIPROPILENO (PP)	52
3.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DOS COMPÓSITOS DE	

PP E MATERIAL LIGNOCELULÓSICO	53
3.5.1 Realização das misturas dos componentes.....	53
3.5.2 Preparação dos grãos de compósito	55
3.5.3 Injeção dos corpos de prova.....	55
3.6 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	57
3.6.1 Ensaio de resistência à tração.....	57
3.6.2 Ensaio de resistência à flexão	58
3.6.3 Ensaio de resistência ao impacto	59
3.7 ANÁLISES TÉRMICAS DOS MATERIAIS	59
3.7.1 Termogravimetria (TGA/DTG)	60
3.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	60
3.7.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	61
3.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	62
3.9 CONDICIONAMENTO AMBIENTAL POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	63
3.10 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	63
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR PRÉ-TRATADO E DESLIGNIFICADO E DO RESÍDUO DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA.....	64
4.2 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	65
4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS TÉRMICOS REALIZADOS	68
4.3.1 Termogravimetria (TGA/DTG)	68
4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	72
4.3.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	77
4.4 ENSAIO MECÂNICOS (TRAÇÃO, FLEXÃO E IMPACTO)	84
4.5 AVALIAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE	88
4.6 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	89
CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	92
5.2 CONCLUSÕES OBTIDAS NO PRESENTE ESTUDO.....	93
5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS	95
ANEXO I	104

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A constante evolução da indústria automobilística traz consigo a necessidade de redução dos impactos gerados por toda esta cadeia produtiva, e uma das vertentes que esta sendo trabalhada é a concepção de “veículos verdes”, onde todo o ciclo de produção e de vida do produto é planejado e gerenciado, de forma a evitar ou reduzir significativamente os impactos ambientais (MULINARI, 2009).

O programa do governo federal, denominado *INOVAR AUTO*, publicou recentemente algumas metas de redução de emissão de CO₂ aos construtores da indústria automobilística nacional, que entrarão em vigor a partir de 2016, para aqueles que atingirem uma média de emissão de CO₂ determinada, de acordo com o volume de vendas de seus produtos. Como exemplo de benefício pode-se citar a manutenção da redução de 30% de IPI, para aqueles que produzem os veículos no país, e bônus adicionais a cada cota extra obtida do programa conforme divulgado no Decreto Oficial da União nº 7.819, de 3 de outubro de 2012 (comunicação interna PSA Peugeot Citroën Ltda., 2013).

Os compósitos de fibra natural com matriz polimérica podem contribuir significativamente com este segmento da indústria, auxiliando na obtenção de tais benefícios, uma vez que oferecem uma redução expressiva de densidade quando comparados com os polímeros comumente utilizados na fabricação de peças, contribuindo para a redução da massa do veículo (HUDA, 2008).

De acordo com Tay, Shannon-Ong e Rozman (2011) um dos principais desafios na concepção de um compósito termoplástico lignocelulósico encontra-se em obter uma boa interface de ligação entre a matriz e o elemento de reforço, devido às suas diferenças de polaridade, sendo o material polimérico hidrofóbico e as fibras hidrofílicas (TAY, SHANNON-ONG, ROZMAN, 2011). Esta interação possui um papel determinante nas propriedades do material, pois é por meio da interface que ocorre a transferência de carga no material. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca do material, comprometendo as propriedades mecânicas do compósito, devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz,

conforme descrito em literaturas científicas (BHATNAGAR, SAIN, 2005; LI, HU, YU, 2008; ZHENG, 2007).

Avaliações mecânicas mostram, em geral, que a adição de agentes compatibilizantes no momento do processamento do material confere um ganho significativo nas propriedades do compósito polimérico, como é o caso da aplicação recomendada de polipropileno grafitizado anidrido maléico (PP-g-MA), descrito por Ashori et al (2010).

A norma de qualificação ISO 14000 confere a esses compósitos a chance de ser considerado não somente como uma alternativa isolada de melhoria de propriedades, mas também uma estratégia para reduzir problemas ambientais (MEDINA, GOMES, 2003).

Além da questão de redução de massa dos veículos citada anteriormente, existe também a vantagem da utilização de um menor volume de polímeros oriundos do petróleo na obtenção de peças, substituindo-os por uma porcentagem expressiva de material proveniente de fontes renováveis, o que pode ser largamente explorado como fator de marketing do produto, atrelando a imagem da empresa como parceira do meio ambiente.

Assim, em função deste ambiente favorável, esta dissertação de mestrado visa à produção e o estudo do comportamento mecânico e físico-químico de compósitos poliméricos obtidos com matriz termoplástica de polipropileno, devido à sua vasta aplicação na indústria automobilística, reforçados com resíduos do processo de hidrólise enzimática do bagaço da cana, visando a concepção de peças para veículos.

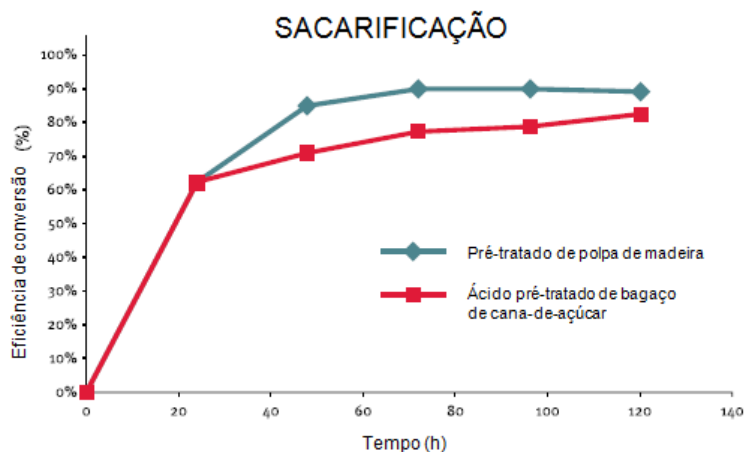
Em âmbito tecnológico nacional, este estudo pretende colaborar com o acréscimo de experiência na obtenção de compósitos que auxiliem a viabilização comercial do etanol de segunda geração, dando a um resíduo de um processo em desenvolvimento, um fim de aplicação nobre com valor agregado final, sendo utilizado como reforçante de compósitos de aplicação automotiva, melhorando, assim, a viabilidade econômica de um desenvolvimento estratégico para o país no perímetro energético.

1.2 MOTIVAÇÃO

As usinas sucroalcooleiras possuem em grande parte uma dificuldade na estocagem dos altos volumes de bagaço oriundo de seu processo de obtenção de açúcar e etanol. Uma parte deste bagaço é reaproveitada no processo de produção de açúcar e álcool, alimentando as caldeiras, mas devido ao aumento da eficiência das plantas de produção, um grande volume de bagaço tem sido estocado nas usinas, adicionando o risco de combustão espontânea nos pátios de estocagem.

O processo produtivo do etanol de segunda geração utiliza o bagaço citado para geração de combustível estando, desta forma, de acordo com a “química verde”, utilizando a hidrólise enzimática para sacarificação das cadeias de celulose. Este processo possui uma eficiência em torno de 80%, utilizando o coquetel enzimático comercial Accelerase 1500, conforme resultados apresentados pela DuPont (LEMOS, STRADIOTTO, 2012) (Figura 1).

Figura 1 - Curva de eficiência de reação da hidrólise enzimática (DUPONT, 2011)



O resíduo recorrente deste processo é um material lignocelulósico que, conforme apresentado neste estudo, pode ser utilizado como agente reforçante, conferindo melhorias nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos. A lignina presente em alta porcentagem neste resíduo, quando associada a um polímero/agente compatibilizante como, por exemplo, o polipropileno grafitizado anidrido maléico (PP-g-MA), reforça a estrutura do material resultante, uma vez que é a parte estrutural

presente nos vegetais e possui elevados valores de resistência ao impacto (RODRIGUES, 2011).

A preservação do meio ambiente é hoje uma das grandes questões globais e o Brasil é um dos participantes mais ativos desta corrida em busca da sustentabilidade, este conceito na indústria automobilística vem associando evoluções tecnológicas ao desenvolvimento de novos produtos, de forma a reduzir, por exemplo, emissões futuras de CO₂. Assim, a indústria automobilística vem utilizando conceitos menos nocivos ao meio ambiente, desde a concepção dos projetos até o final da vida útil dos veículos, visando compensar os efeitos danosos gerados por toda sua cadeia produtiva.

Existem muitos trabalhos na literatura (ASHORI, et. al, 2010) (SPOLJARIC, 2009), descrevendo o uso do polipropileno juntamente com reforços naturais, porém pouca informação está disponível quando se trata do uso de resíduo hidrolisado como agente reforçante.

A cadeia de obtenção de etanol de segunda geração é recente no país e encontra-se em desenvolvimento. Por este fato, se faz necessário aumentar as possibilidades de uso, e, conseqüentemente, do valor agregado do resíduo deste processo.

Com isto, o presente estudo visa cooperar com o desenvolvimento da sustentabilidade, reutilizando o bagaço pré-tratado hidrolisado oriundo do resíduo da biomassa processado para obtenção do etanol de segunda geração, agregando valor a este resíduo na fabricação de compósitos poliméricos para a indústria de peças automotivas, que por sua vez necessita cada vez mais utilizar materiais que não agredam o meio ambiente.

1.3 OBJETIVOS

Em função do ambiente favorável supracitado, o objetivo principal deste estudo é produzir e caracterizar as propriedades mecânicas e físico-químicas, de compósitos poliméricos com matriz termoplástica de polipropileno, devido à sua vasta aplicação na indústria automobilística para a concepção de peças para veículos. Como elemento de reforço, propõe-se a utilização de resíduos do processo de hidrólise enzimática do bagaço da cana, processo este realizado na obtenção de etanol de segunda geração.

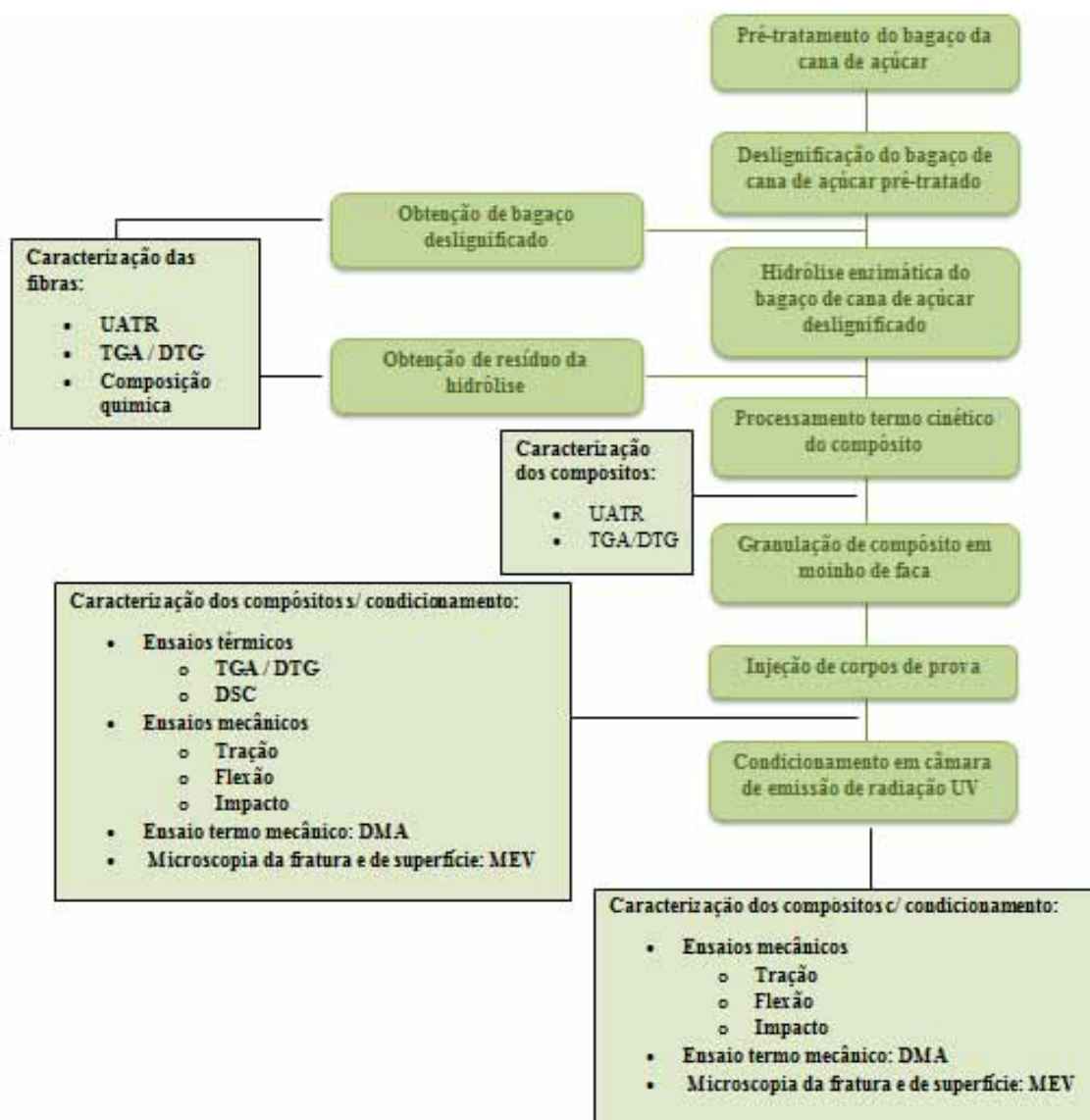
Em suma, este trabalho visou produzir e caracterizar dois tipos de compósitos poliméricos: (1) compósitos de polipropileno reforçados com diferentes concentrações

de resíduo de bagaço de cana de açúcar pré-tratado e deslignificado (5%, 10% e 25%, m/m) e (2) compósitos de polipropileno reforçados com diferentes concentrações de resíduo de bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado (5%, 10% e 25%, m/m). Estes compósitos foram avaliados por ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, bem como por análise térmica, visando obter informações a respeito da temperatura de fusão por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), de degradação térmica via termogravimetria (TGA) e temperatura de transição vítrea (T_g) pelo método de análise dinâmico-mecânica (DMA). Todos os tipos de compósitos poliméricos produzidos tiveram suas propriedades comparadas ao termoplástico puro, ou seja, o polipropileno. Além disso, todos os materiais estudados (polímero puro e compósitos) foram condicionados em câmara de radiação ultravioleta (UV), visando avaliar a influência da incidência desta radiação em suas propriedades mecânicas e térmicas.

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A Figura 2 apresenta o fluxograma da metodologia aplicada a esta dissertação, envolvendo a produção e a caracterização dos compósitos poliméricos de polipropileno/resíduo do bagaço de cana de açúcar (a) pré-tratado e deslignificado, (b) hidrolisado enzimaticamente. Além deste capítulo de introdução, este trabalho é composto de outros 5 capítulos e mais um Apêndice.

Figura 2 - Fluxograma metodológico da dissertação realizada.



O Capítulo 2, Revisão da Literatura, aborda os conceitos básicos sobre o desenvolvimento do etanol de segunda geração e a produção de resíduos, a estrutura molecular da biomassa, a utilização de compósitos de fibra natural na indústria automobilística, a fabricação de compósitos de matriz polimérica a partir do processo de injeção, a aplicação de compatibilizantes para a melhoria de interface, e o efeito de condicionamentos ambientais sobre compósitos de fibra natural.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, apresenta o procedimento experimental utilizado no desenvolvimento do presente trabalho, sendo: a preparação de amostras para a execução de ensaios; análises de espectroscopia de infravermelho com

transformada de Fourier (FTIR), análises térmicas de DSC, TGA e DMA, e mecânicas de tração, flexão e impacto, considerando tanto amostras sem o condicionamento por radiação UV, como após a influência do mesmo.

No Capítulo 4, os resultados obtidos pela sistemática do Capítulo 3 são apresentados e discutidos.

As conclusões finais desta dissertação, e sugestões de trabalhos futuros, encontram-se no Capítulo 5.

A bibliografia utilizada, para consulta em ordem alfabética, conforme norma ABNT NBR 10520 de 2007, encontra-se no Capítulo 6.

No Anexo A encontram-se as especificações técnicas do material utilizado e no Apêndice A todos os ensaios térmicos e mecânicos realizados para os diferentes tipos de compósitos obtidos.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 DESENVOLVIMENTO DO ETANOL CELULÓSICO E APROVEITAMENTO DE SEUS RESÍDUOS

2.1.1 O princípio: Etanol como biocombustível

A preocupação com o meio ambiente, juntamente com o esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, tem gerado grande interesse, por parte de vários setores da sociedade em tornar mais acessíveis e eficientes os modos de produção de biocombustíveis. Petróleo, gás natural e seus derivados representam 55% do consumo mundial de energia. Estes combustíveis fornecem uma limitada e não renovável fonte de abastecimento (CGEE, 2008).

O preço e a reserva do petróleo mundial têm aumentado e diminuído, respectivamente, e o aumento da população mundial juntamente com o aumento por subsídios básicos, como alimentos e eletricidade, têm tomado dimensões cada vez mais preocupantes (OTERO, PANAGIOTOU, OLSSON, 2007). É preciso encontrar alternativas para esses combustíveis e nada é mais racional do que produzi-los com base em matéria orgânica renovável (biomassa) (HOOD, LOVE, 2007).

O etanol como biocombustível surgiu como grande produto biotecnológico, com cerca de 51 bilhões de litros produzidos em 2006 no mundo todo. No Brasil, o etanol, produzido de cana-de-açúcar, já substitui hoje mais da metade da gasolina, que seria consumida e seu custo é competitivo (salvo sob períodos de variação de preço da safra) graças aos subsídios que viabilizaram o programa em seu início. Este patamar foi atingido somente 30 anos após a criação do *Proálcool*, programa lançado no país em meados da década de 1970 para reduzir a dependência da importação do petróleo (CGEE, 2008). Assim, o uso do etanol a partir de matéria-prima renovável, como o bagaço de cana-de-açúcar, representa uma potencial alternativa como fonte de energia.

2.1.2 Projeto Bioetanol no Brasil

Visando um aumento da produtividade na obtenção de etanol da biomassa de cana-de-açúcar (bagaço e palha), o projeto Bioetanol desenvolve estudos químicos e físicos dos materiais lignocelulósicos em todas as etapas do processo (pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação dos hidrolisados) (CGEE, 2009).

Estudos topoquímicos da lignina são realizados com o objetivo de determinar, por análises da disposição e estrutura molecular, as melhores condições para a remoção deste agente inibidor, que interfere devido à sua estrutura rígida na acessibilidade à cadeia de celulose (CGEE, 2009). Além da lignina, são realizados estudos químicos e estruturais das celulosas, a fim de minimizar sua perda, de acordo com os parâmetros adotados nos processos. Também é avaliada, em nível macro e microscópico, a hidrólise enzimática de biomassa. O custo das celulasas, como são denominadas as enzimas do processo, e sua disponibilidade têm uma importância central neste projeto. Como as celulasas industriais são importadas e caras, esse projeto atende também, por razões de custo, ao desenvolvimento de complexos celulolíticos para um aumento da eficiência da hidrólise da biomassa da cana e em consonância com o pré-tratamento a ser utilizado (CGEE, 2009).

Com o desenvolvimento do projeto Bioetanol, espera-se melhoria econômica do agronegócio da cana, responsável por 8% do PIB agrícola (US\$ 3,16 bilhões em exportações em 2004). Além disso, com o aumento de produtividade deste novo processo estima-se produzir em torno de 1,1 bilhão de litros de etanol a partir de 4,7 bilhões de bagaço seco e sua expansão dependendo apenas da maior disponibilidade da biomassa da cana (CGEE, 2009).

2.1.3 Produção de bioetanol e seus resíduos

Uma das fontes de açúcares fermentescíveis existentes na natureza consiste nos materiais celulósicos. A fonte celulósica é altamente distribuída e abundante. As florestas, por exemplo, compreendem cerca de 80% da biomassa mundial (BADGER, 2002). Uma das vantagens da bioconversão de lignocelulósicos para a obtenção de etanol é a oportunidade de se criar biorefinarias (BALAT, CAHIDE, 2008). A

biorefinaria da cana-de-açúcar associada à produção do bioetanol, diz respeito ao aproveitamento integral dos coprodutos produzidos na conversão do bagaço a etanol.

Estes coprodutos gerados como resíduos do processo possuem potencial de reutilização, e por este fato o conceito de biorefinaria é parte de um amplo desenvolvimento sustentável, um conceito que se baseia no tripé biodiversidade, biomassa e biotecnologia e que pode servir de alavanca para o lugar que a biomassa poderá representar nas próximas décadas. O resíduo que será focado no presente trabalho trata-se do resíduo obtido na hidrólise enzimática, onde é feita a extração de uma parte da cadeia carbônica pelas enzimas para produção do biocombustível de segunda geração (BALAT, CAHIDE, 2008).

2.1.4 Aspectos de uma biorefinaria

A biorefinaria é responsável pelo processo de conversão desta biomassa em uma variedade de produtos, com pouco desperdício e mínimas emissões. Por meio da biorefinaria, é possível transformar materiais brutos de fonte renovável, como bagaço de cana, bambu, palha de cereais, madeira, entre outros, em produtos de maior valor agregado, como combustíveis sólidos e líquidos, biomateriais, produtos químicos, etc. Por exemplo, os açúcares gerados no processo podem ser utilizados em fermentações com bactérias em condições aeróbias e anaeróbias, produzindo-se, assim, uma variedade de outros produtos como: ácido láctico, o qual pode ser processado em plásticos e outros produtos. Já os componentes não carboidratos, ou seja, as ligninas possuem um potencial para obtenção de produtos de maior valor agregado como: agentes quelantes, dispersantes, resinas fenólicas, entre outros (RODRIGUES, 2011). A Figura 3 representa um modelo esquemático de uma biorefinaria.

O entendimento da conversão de biomassa a etanol celulósico depende do conhecimento da complexidade química e estrutural dos três principais polímeros, que compõem a parede celular das plantas: lignina, celulose e hemicelulose (Figura 4). O peso seco de uma parede celular tipicamente consiste de 35 a 50% de celulose, 20 a 35% de hemicelulose e 10 a 25% de lignina dependendo da espécie da planta e do tipo celular (SAHA, 2004).

Figura 3 - Representação esquemática de aproveitamento integral da cana-de-açúcar.

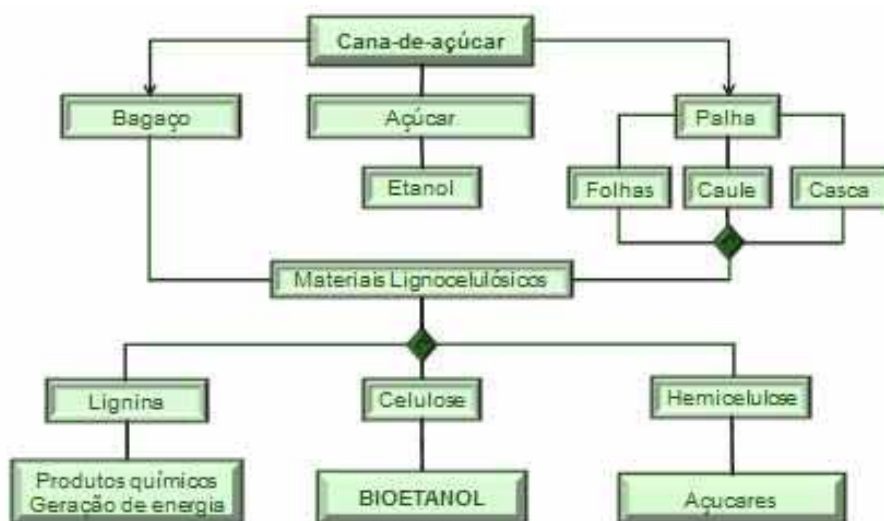
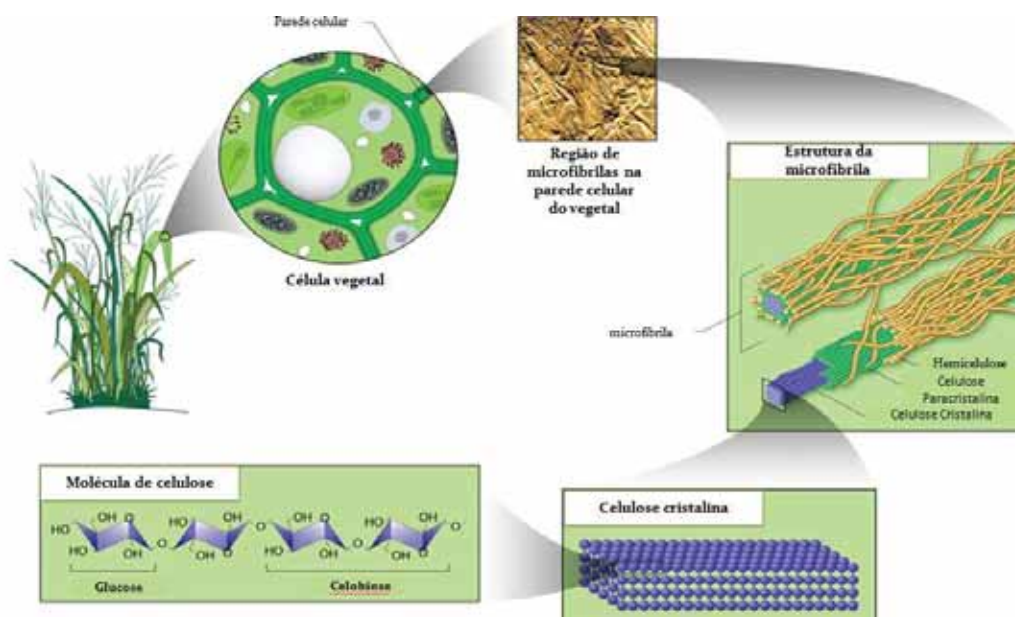


Figura 4 - Representação esquemática da disposição das moléculas de celulose e hemicelulose na parede celular das plantas e apresentação da estrutura da celulose.

Fonte: Cellulose Degradation and Conversion, 2007 <http://genomicsgtl.energy.gov>, 2009



2.1.5 Etapas do processo de obtenção do etanol celulósico

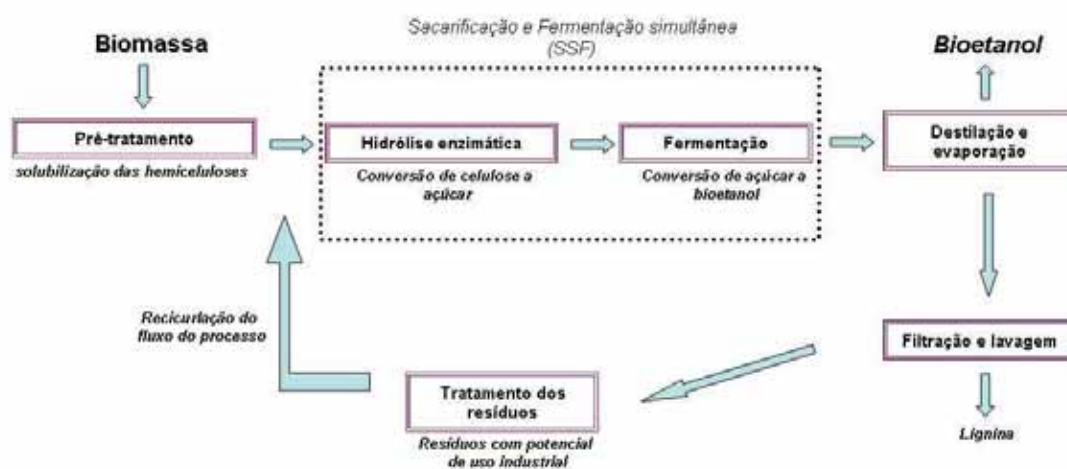
O processamento de lignocelulósicos a etanol consiste em quatro principais operações (GRAF, KOEHLER, OREGON, 2000):

1. pré-tratamento;
2. hidrólise (química ou enzimática);

3. fermentação;
4. destilação e separação de produtos.

A etapa 1 ainda é considerada como crucial para desencadear a produção de etanol a partir de biomassa. A Figura 5 apresenta o fluxograma que descreve o processo de obtenção do bioetanol.

Figura 5 - Fluxograma do processo de obtenção de bioetanol (GRAF, KOEHLER, OREGON, 2000).

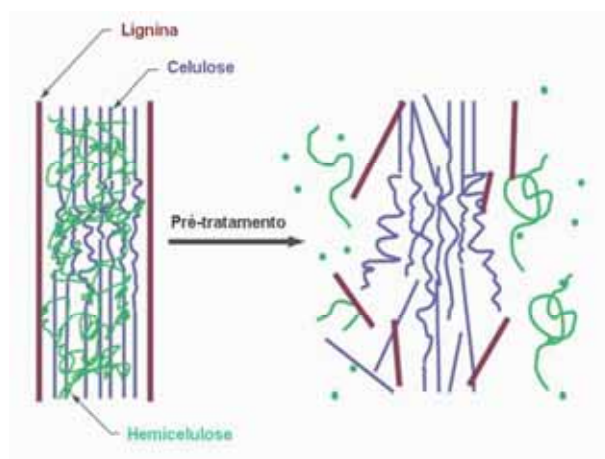


Nesta dissertação somente o pré-tratamento e a hidrólise enzimática serão abordados detalhadamente, uma vez que são as informações necessárias para compreender a origem do reforço utilizado no presente estudo.

2.1.5.1 Pré-tratamento da biomassa

O pré-tratamento é a primeira etapa da bioconversão de lignocelulósicos a bioetanol. A finalidade do pré-tratamento consiste em alterar e remover os componentes responsáveis por dificultar o acesso das enzimas hidrolíticas, na etapa posterior de hidrólise enzimática, à celulose (GRAF, KOEHLER, OREGON, 2000). O pré-tratamento promove a quebra da matriz lignocelulósica para facilitar a hidrólise, conforme indicado na Figura 6.

Figura 6 - Efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos (MOSIER, WYMAN, 2005).



O pré-tratamento é determinante para viabilizar a tecnologia de obtenção de bioetanol a partir de lignocelulósicos, isto porque esta etapa define o rendimento e o custo para o qual os carboidratos de celulose e hemicelulose podem ser convertidos a bioetanol (BALAT, CAHIDE, 2008).

Este processo pode ser conduzido de diferentes formas: pré-tratamento mecânico (RIVERS, EMERT, 1987), explosão com amônia (ALIZADEH, TEYMOURI, GILBERT, 2005), tratamento com CO₂ supercrítico (KIM, HONG, 2001), álcali/ácido (SILVERSTEIN, CHEN, 2007), pré-tratamento com ozônio (INDACOECHEA, BOLADO, 2006) e explosão a vapor (BROWNELL, SADDLER, 1987).

Atualmente, o processo de explosão a vapor tem sido considerado um processo viável no pré-tratamento de biomassa para a produção de insumos químicos, combustíveis, alimentos e polímeros (BALLESTEROS, NEGRO, 2006). A explosão a vapor requer uma menor quantidade de energia comparada com o processo mecânico (que requer até 70% mais energia). Além disso, permite a recuperação de grande parte dos componentes dos materiais lignocelulósicos, minimizando a sua degradação (AVELLAR, GLASSER, 1998).

Neste processo, o material lignocelulósico é introduzido em um reator fechado à alta pressão e temperatura. Após alguns minutos, a pressão é liberada, fazendo com que o vapor sofra expansão dentro da matriz lignocelulósica, separando fibras individuais, com um mínimo de perda do material (MABEE, SADDLER, NIELSEN, 2006). Como consequência, as hemiceluloses são hidrolisadas e a hidrólise dos grupos acetil promove a formação de ácido acético, o qual associado a hemicelulose catalisa a desidratação da glicose e xilose. Os produtos formados desta degradação são: o furfural e o

hidroximetilfurfural, que são considerados inibidores da etapa de fermentação (MABEE, SADDLER, NIELSEN, 2006). Além disso, no processo de explosão a vapor ocorre deslignificação (HAHN-HAGERDAL, GALBE, 2006). A fragmentação da lignina promove a formação de diversos compostos aromáticos, que são também inibidores da fermentação.

Portanto, para que efeitos indesejáveis, neste caso formação de inibidores, não ocorram, diversos parâmetros devem ser analisados durante a explosão a vapor, dentre os mais importantes tem-se: temperatura, tempo de residência e acidez. Outros fatores secundários são: tamanho das partículas de biomassa, volume do reator, pureza dos reagentes, umidade do material a ser processado e pressão do sistema (SENDELIUS, STEAM, 2005).

Além do monitoramento dos parâmetros operacionais do pré-tratamento, várias técnicas são aplicadas ao material pré-tratado para evitar ou diminuir, na etapa de hidrólise enzimática, o efeito inibidor dos compostos oriundos do pré-tratamento. Mes-Hartree e Saddler (1983) e Saddler (1993) notaram que a sacarificação enzimática de substratos pré-tratados por explosão a vapor só foi eficiente após a lavagem com água. Além dessa lavagem, como as frações de lignina degradada são os principais compostos inibidores da hidrólise enzimática e da fermentação, uma etapa adicional de extração de lignina do material pré-tratado pode ser requerida (LIN, TANAKA, 2006; HONGZHANG, LIYING, 2007). Para isso, a extração alcalina, a oxidação com peróxido de hidrogênio, a extração com solventes e o uso de enzimas ligninolíticas podem ser empregados.

2.1.5.2 Hidrólise enzimática

Após o pré-tratamento do material lignocelulósico é necessária uma etapa de hidrólise da celulose para obter açúcares fermentescíveis. Vários processos para hidrolisar a celulose em glicose têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos. Os dois processos mais usuais são as hidrólises enzimática e ácida, os quais utilizam respectivamente, enzimas celulolíticas e ácido sulfúrico (MOSIER, WYMAN, 2005). A via de conversão ácida é mais rápida, porém, esta apresenta grandes limitações, incluindo a corrosão dos equipamentos, a formação de subprodutos tóxicos, a

dificuldade em separar o ácido do hidrolisado e o baixo rendimento comparado ao da hidrólise enzimática (KELLER, 1996).

Ao contrário da hidrólise ácida, a hidrólise enzimática é altamente específica, atuando somente no material lignocelulósico, não gerando subprodutos que interferem na fermentação dos açúcares (GREEG, BOUSSAID, SADDLER, 1998). Por isso, há um maior incentivo em pesquisas na utilização de enzimas para hidrólise, já que um problema enfrentado para sua utilização é o elevado custo. Sendo assim, vários estudos vêm sendo realizados a fim de reduzir o custo destas enzimas, tais como: aumento de produtividade e atividade enzimática, redução de custos no processo de obtenção, obtenção por organismos geneticamente modificados e reciclagem destas enzimas durante o processo de hidrólise (LU et al, 2002).

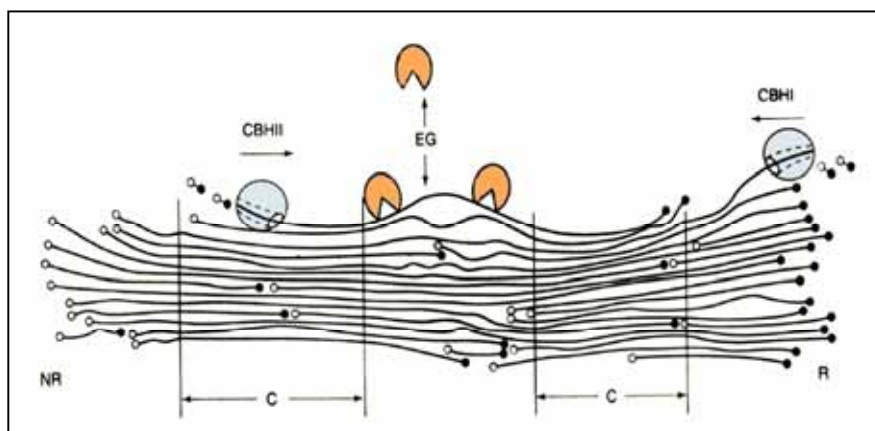
A hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos, que não sofrem pré-tratamento e extração alcalina, possui uma baixa velocidade e rendimento de conversão e isto ocorre devido ao impedimento causado pela conformação estrutural do substrato. Portanto, alguns parâmetros como: acessibilidade à celulose, conteúdo de lignina e hemicelulose presentes, área superficial e cristalinidade da celulose, influenciam diretamente no rendimento da hidrólise enzimática (PAN, GILKES, SADDLER, 2006).

A bioconversão de celulose a açúcares solúveis e glicose é catalisada por um grupo de enzimas chamadas celulasas. Microrganismos, incluindo fungos e bactérias, produzem principalmente três tipos: endoglucanases (endo-1,4- β -D-glucanase), exoglucanase (celobiohidrolase) e β -glicosidase, de forma independente ou complexada, conforme apresentado na Figura 7 (BHAT, BHAT, 1997).

Todos os organismos que degradam celulose amorfa ou cristalina secretam sistemas mais ou menos complexos de celulasas, podendo ser compostos por uma ou mais enzimas de cada uma das três classes descritas, as quais agem em sinergia hidrolisando a celulose (BÉGUIN, 1990).

As endoglucanases desempenham um papel importante na hidrólise, pois clivam as cadeias de celulose aleatoriamente, promovendo uma forte degradação e fragmentação do polímero (OYEKOLA, 2004). Esta clivagem gera novas extremidades, as quais serão clivadas pelas celobiohidrolases que, conseqüentemente, produzirão celobiose. As celobioses geradas no meio serão hidrolisadas pelas β -glicosidases produzindo finalmente glicose. A atuação das β -glicosidases tem como objetivo formar glicose e, conseqüentemente, evitar a inibição das celobiohidrolases pela alta quantidade de celobiose liberada no meio (ZHANG, HIMMEL, MIELENZ, 2006).

Figura 7 - Sistema celulolítico de *T.reesei*. NR - extremo não-redutor, R - extremo redutor, C - regiões cristalinas, EG - endoglicanases e CBHI – celobiohidrolases (BHAT e BHAT, 1997).



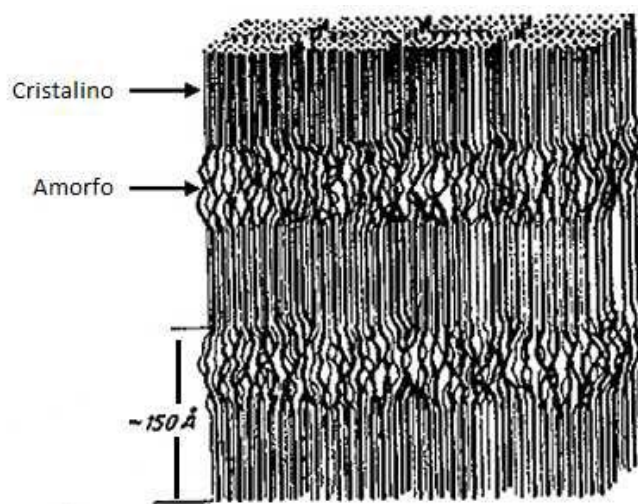
Fungos filamentosos como *Aspergillus niger* e *Trichoderma reesei* são expressivos produtores de enzimas para hidrólise da celulose, já aplicados em um grande número de processos industriais, do ramo de papel e celulose ou alimentícia. Nos últimos 30 anos muitas pesquisas que levaram à produção de etanol a partir da celulose focaram em sistemas fúngicos (principalmente *Trichoderma reesei*) para a quebra da celulose em açúcares no processo de sacarificação, acoplada ao processo de fermentação por leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) (DEMAIN, NEWCOMB, DAVID, 2006). As celobiohidrolases são as enzimas produzidas em maior quantidade (em torno de 80%) no total das proteínas celulolíticas deste fungo. Similarmente, as endoglucanases I e II são dominantes e atuam em conjunto com as celobiohidrolases na natureza (GUSAKOV, SALANOVICH, 2007).

2.1.5.3 A estrutura do resíduo da hidrólise enzimática

O enorme potencial da celulose como fonte renovável de energia foi reconhecido somente depois que enzimas que a degradam, as celulasas, foram identificadas (BHAT, BHAT, 1997).

Dependendo do grau de polimerização formado pelas ligações de hidrogênio entre as microfibrilas de celulose, esse polissacarídeo pode ser encontrado na forma cristalina ou amorfa, conforme apresentado na Figura 8 (WILSON, IRWIN, 1999).

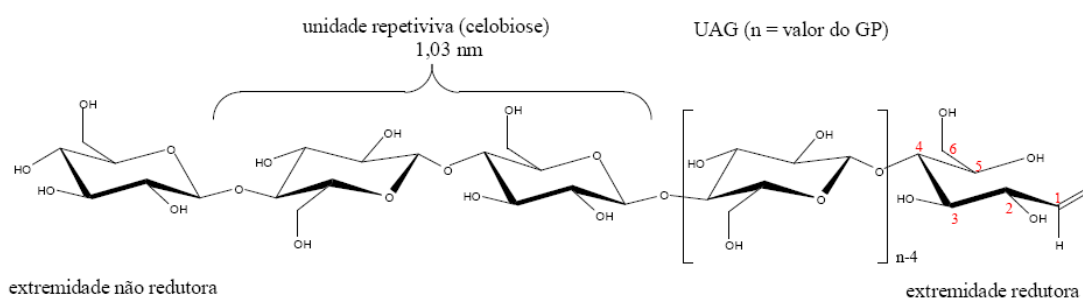
Figura 8 - Ordenação de estruturas amorfas e cristalinas da celulose (WILSON, IRWIN, 1999).



A degradação da celulose amorfa a açúcares fermentescíveis, seguido da posterior fermentação e destilação produz o etanol celulósico. A porção cristalina da celulose não pode ser completamente hidrolisada, devido às ligações de hidrogênio das microfibrilas de celulose adjacentes. Tal parte cristalina pode ser utilizada como material de reforço em uma matriz polimérica, gerando desta forma, compostos com elevada resistência mecânica e com baixa densidade, se comparado com alguns materiais como alumínio, ferro e vidro (EICHHORN, DUFRESNE, ARANGUREN, 2009).

A celulose, que dá origem as regiões microcristalinas, é um homopolímero linear formado por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β . Sua unidade repetitiva é a celobiose, que é um dos produtos obtidos após a hidrólise enzimática (WILSON, IRWIN, 1999) representada na Figura 9.

Figura 9 - Representação estrutural da celobiose (WILSON, IRWIN, 1999).



2.2 A UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS TERMOPLÁSTICOS COM FIBRAS NATURAIS NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

A preservação do meio ambiente é hoje uma das grandes questões globais e o Brasil é um dos participantes mais ativos desta corrida em busca da sustentabilidade. Este conceito na indústria automobilística vem associando evoluções tecnológicas ao desenvolvimento dos novos produtos, de forma a reduzir, por exemplo, emissões futuras de CO₂.

Atualmente, principalmente no mercado europeu e norte-americano, este fator é utilizado com vigor como marketing dos produtos ofertados. O mercado brasileiro, por sua vez, vem aplicando de forma mais efetiva esta filosofia, utilizando conceitos menos nocivos ao meio ambiente desde a concepção dos projetos, até o final da vida útil dos veículos visando compensar os efeitos danosos gerados por toda sua cadeia produtiva (comunicação interna PSA Peugeot Citroën Ltda., 2013).

2.2.1 A aplicação de polipropileno como matriz

O polipropileno (PP) ou polipropeno é um termoplástico derivado do propeno ou propileno, sendo este um material reciclável. Este pode ser identificado em materiais por meio do símbolo triangular de reciclável, com um número "5" por dentro e as letras "PP" por baixo. A sua forma molecular é $(C_3H_6)_n$ originado a partir do processo de reação de poliadição, apresentando uma massa molar resultante entre 80.000 e 500.000 g/mol. Este polímero é apresentado em forma semi-cristalina com seu índice de refração em torno de 1,45, e massa específica aproximada de 0,9 g/cm³. Este termoplástico possui suas temperaturas de transição vítrea e de fusão, respectivamente, próximos a -18°C e 165°C (OTA, 2004).

Quanto a morfologia da matriz proposta neste estudo, este material pode ser classificado como atático, isotático ou sindiotático, de acordo com o posicionamento do grupo metil existente na cadeia do polímero. Para aplicações industriais tal como a fabricação de peças, o polipropileno do tipo isotático é o preferido devido principalmente, ao seu reduzido custo, a presença de temperaturas de distorção acima 100° C e sua elevada rigidez (OTA W, 2004).

O polipropileno pode ser moldado por injeção, extrusão e por sopro. Este polímero pode, também, ser processado em formas de chapas, filmes, tubos, fios e revestimento de cabos. Esta facilidade de moldagem, aliada à baixa massa específica, baixo custo, excelente resistência química, isolamento elétrico, bom acabamento superficial e a ausência de odores após o processamento, têm propiciado o crescente uso do polipropileno na indústria automobilística (HAN-SEUNG, DOUGLAS, JACQUES, 2012).

Devido às propriedades que o polipropileno apresenta, este polímero é uma boa opção para a utilização como matriz polimérica em materiais compósitos, podendo ser utilizado em temperaturas de aproximadamente 130°C, pois sua temperatura de fusão encontra-se próxima a 165°C, conforme citado anteriormente. Como o polipropileno apresenta propriedades mecânicas moderadas, torna-se necessário o uso de reforço para determinadas aplicações, sendo esta mais uma razão para sua utilização em compósitos, preferencialmente com reforços fibrosos (JACOB, RAJESH, 2009).

2.2.2 O estado da arte na utilização de polipropileno como matriz em compósito

No início da década de 90, foi publicado pelo pesquisador Iijima (1991), a descrição da estrutura referente ao nanotubo de carbono (CNT). A aplicação destes nanotubos em matrizes poliméricas pode ser considerada, o estado da arte deste segmento. Isto ocorre, principalmente, devido às boas propriedades obtidas com este tipo de compósito, e a evolução recentemente observada dos processos de incorporação, visando obter uma melhoria propriedades oferecidas por este elemento reforçante quando comparado com compósitos de dispersão aleatória. (LIANGBO et al, 2011; BING-XING YANG et al, 2008) Uma das matrizes que é considerada em estudos recentemente publicados para este tipo de compósito é o polipropileno.(TONGFEI et al, 2013).

Os CNT's possuem condutividade elétrica em torno de 1000 vezes melhor que o cobre (TONGFEI et al, 2013). Esta excelente propriedade, associada a parâmetros aplicados ao processamento do compósito, torna capaz a melhoria a condutividade do produto final através da adequada dispersão dos nanotubos de carbono na matriz. A dispersão conseguida por LIANGBO e colaboradores (2011) está representada na

Figura 10, e pode ser vista através de microscopia óptica na Figura 11 (LIANGBO et al, 2011).

Figura 10 - Esquema de dispersão dos nanotubos de carbono em matriz de PP com a aplicação da vibração (variação de pressão na injeção) no momento do processamento do compósito (LIANGBO et al, 2011)

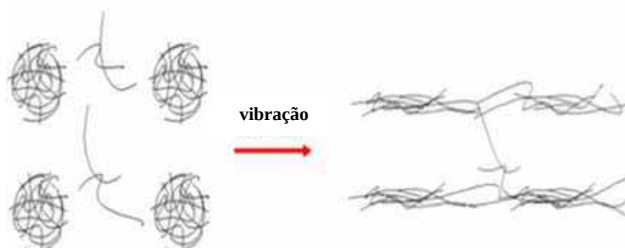
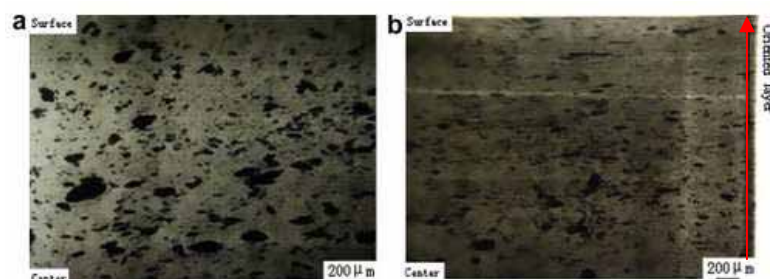
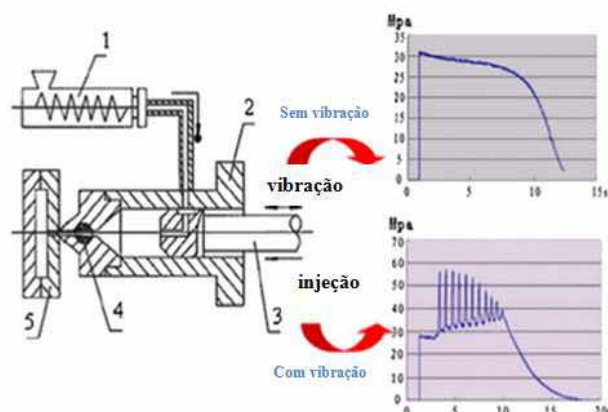


Figura 11 - Imagens de microscopia óptica- (a) representa o compósito considerando o processo de injeção convencional e (b) representa o processo de injeção com variação da pressão (vibração) (LIANGBO et al, 2011)



Este resultado pode ser observado, considerando a utilização de vibração aplicada sobre o compósito em seu estado fundido, utilizando a variação da pressão de injeção no cilindro de aquecimento através do método apresentado na Figura 12 (LIANGBO et al, 2011).

Figura 12 - Representação esquemática do processo de injeção mostrando a variação da pressão na cavidade do molde. Os números indicados representam respectivamente: (1) túnel de aquecimento, (2) cilindro, (3) pistão de injeção e vibração, (4) válvula e (5) molde (LIANGBO et al, 2011)



Além das boas propriedades elétricas, os CNT's possuem também, excelentes propriedades de módulo de elasticidade e resistência, podendo variar de 10 a até 100 vezes superior, quando comparadas com o aço (TONGFEI et al, 2013).

Para a fabricação de compósitos de matriz de polipropileno e nanotubos de carbono, a adição de compatibilizante, assim como em compósitos de fibra natural, refletem no aumento das propriedades mecânicas, conforme apresentado na Tabela 01, que representa um compósito produzido por meio de fabricação de filme prensado após a mistura realizada em processo termocinético com (PG) e sem (AR) a aplicação de compatibilizante juntamente com nanotubo de carbono (BING-XING YANG et al, 2008).

Tabela 1 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno considerando o aumento de volume em massa de nanotubos na matriz (BING-XING YANG et al, 2008)

Volume de CNT (% em massa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento até a ruptura(%)	Tenacidade (MJ/m ³)	Módulo de Young (MPa)
0	25,16 ± 0,15	7,2	1,29 ± 0,18	773 ± 12
0,5%PG	39,14 ± 0,29	7,6	2,03 ± 0,15	1123 ± 15
1,0%PG	53,15 ± 0,36	9,8	3,77 ± 0,20	1324 ± 19
1,5%PG	60,74 ± 0,38	10,7	4,99 ± 0,23	1610 ± 23
2,0%PG	54,64 ± 0,42	7,7	3,11 ± 0,27	1684 ± 25
1,0%AR	31,11 ± 0,38	4,2	0,82 ± 0,12	1032 ± 17

*PG e AR são respectivamente, PP-g-MA + CNT e CNT puro

Nos resultados vistos acima, é possível observar para o compósito compatibilizado, a queda da resistência a tração a partir de 1,5% de CNT em massa na matriz. Entretanto, o módulo de elasticidade continuou aumentando com o acréscimo de CNT.

2.2.3 A aplicação de fibras naturais como reforço de compósitos no setor automotivo

Pode-se citar como uma das ações de redução de impacto ao meio ambiente no setor automotivo, a utilização de fibras naturais em materiais conhecidos como “verde”, que já são utilizadas na fabricação de peças de automóveis como tapetes e forrações interiores, estruturas de para-sol, painéis de porta, elementos acústicos para filtragem, entre outras, proporcionando propriedades satisfatórias ao uso de forma mais leve e sustentável (comunicação interna PSA Peugeot Citroën Ltda., 2011).

No comparativo de consumo energético de produção, a fibra natural gasta até sete vezes menos do que a fibra de vidro para ser fabricada. Com relação ao custo de produção, a fibra de vidro apresenta um intervalo de U\$\$ 1200 – 1800 / ton. Enquanto as fibras naturais são mais baratas, com um custo entre U\$\$200-1200 / ton. Além das vantagens citadas, as mesmas são abundantes, possuem baixa densidade, boas propriedades mecânicas específicas, são biodegradáveis e colaboram com o ambiente (HUDA, DRZAL, 2008).

As propriedades mecânicas comparativas entre algumas fibras naturais e as sintéticas encontram-se na Tabela 2, que foi gerada utilizando alguns valores disponíveis na literatura (BISMARCK et al, 2006; LUZA et al, 2010; LUZ, 2008; CARASHI, LEAO, 2002). A indústria automobilística recorreu a essas boas propriedades e vêm utilizando compósitos de fibras naturais (NFC) com matriz de diversos materiais poliméricos como: polipropileno (PP), polietileno (PE) e cloreto poli(vinílico) (PVC) (HUDA, DRZAL, 2008).

Tabela 2 - Comparativo de propriedades típicas entre fibra naturais e reforços sintéticos (HUDA, DRZAL, 2008).

Fibra	Massa específica (gcm ⁻³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento até ruptura (%)
Linho	1,5	345 - 1500	27,6	2,7 - 3,2
Cânhamo	1,47	690	70	1,6
Juta	1,3 - 1,49	393 - 800	13 - 26,5	1,16 - 1,5
Sisal	1,45	468 - 700	9,4 - 22	3-7
Algodão	1,5 - 1,6	287 - 800	5,5 - 12,6	7-8
Couro	1,15 - 1,46	131 - 220	4 - 6	15 - 40
Bagaço de cana ^(a)	1,0	24,5		7,5
Vidro (E Glass)	2,55		73	2,5
Talco	1,25	24,8		
Kevlar	1,44	3000	60	2,5-3,7
Carbono	1,78	3400 ^(b) – 4800 ^(c)	240 ^(c) – 425 ^(b)	1,4 - 1,8

(a) Bagaço sem tratamento

(b) Fibra de carbono de alto módulo

(c) Fibra de carbono de alta tenacidade

O aumento do módulo de Young (E), obtido com compósitos reforçados com fibras contínuas, é um dos fatores apreciados pela indústria automobilística que, geralmente, obtém esta melhoria por meio da adição de cargas minerais e outros agentes que não são considerados biodegradáveis.

Entretanto, para desfrutar das melhorias citadas acima, é necessária a avaliação criteriosa de uma série de parâmetros. Entre estes estão a origem da fibra a ser utilizada, a porcentagem em massa na aplicação e até mesmo a adição de compatibilizantes de interface (OKSMAN, MATHEW, 2009). Os resultados expostos na Tabela 3 comprovam a eficácia da compatibilização na elaboração de compósitos de fibra natural (KEENER, STUART, BROWN, 2004).

Tabela 3 - Comparativo de propriedades típicas entre fibra naturais de juta e linho com aumento de massa de compatibilizante (KEENER T.J. , STUART R.K., BROWN T.K., 2004)

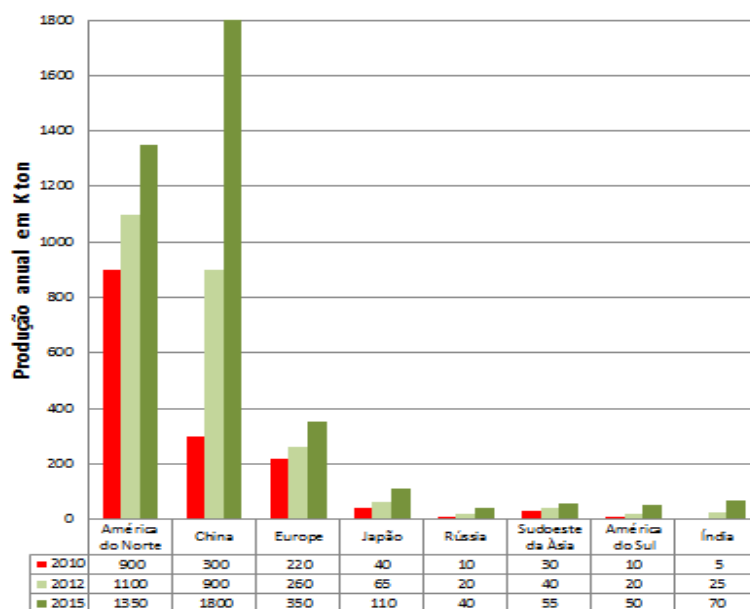
		Resistência a tração (MPa)	Resistência a Flexão (MPa)	Resistência ao impacto (kJ/m ²)
PP+30% Linho	Sem compatibilizante	49,3	33,2	14,2
	1% PP-g-MA	52,7	36,0	13,0
	3% PP-g-MA	57,0	39,6	13,0
	5% PP-g-MA	61,5	41,9	13,6
PP+30% Juta	Sem compatibilizante	52,4	34,1	11,8
	1% PP-g-MA	55,2	36,3	10,3
	3% PP-g-MA	63,2	42,8	11,0
	5% PP-g-MA	70,2	47,6	12,9

Huda e Drzal (2008) apresentaram uma divisão do uso de fibras naturais por setor da indústria. A utilização de fibras naturais na indústria automotiva se encontra na dianteira desta aplicação, que se iniciou na década de 90 na Europa, e vêm ganhando cada vez mais força ao longo dos anos em todo mundo (HUDA, DRZAL, 2008).

Em março de 2014, um estudo publicado, pelo instituto alemão *NOVA-Institute* em conjunto com a empresa austríaca de consultoria em compósitos *ASTA EDER Company*, apresentou o cenário de aplicação na União Européia de produção dos biocompósitos no ano de 2012. Considerando que os biocompósitos, englobam tanto os compósitos de madeira plástica (WPC) quanto os compósitos de fibras naturais (NFC), 352.000 toneladas foram produzidas, sendo que aproximadamente 43% destes materiais foram aplicados na indústria automobilística. Considerando somente os compósitos de fibra natural (NFC), este volume de produção foi de 92.000 toneladas, com aproximadamente 98% destinados a esta indústria.

A Figura 13 apresenta o cenário global de consumo de WPC desde o ano de 2010, juntamente com a perspectiva até o ano de 2015. Esta previsão mostra uma visível tendência de crescimento deste mercado (CARUS M, EDER A, 2014).

Figura 13 - Produção global de WPC em 2010, 2012 e uma previsão para o mercado em 2015 (CARUS , EDER , 2014).



Pode-se observar que o mercado da América do Sul ainda possui um baixo volume de produção, quando comparado com os mercados da China e da América do Norte. Isto remete a um futuro promissor deste segmento, com um grande potencial de expansão em nosso país. A esta consideração, pode-se também acrescentar o fato do Brasil estar localizado em uma região rica de biodiversidade, isto proporciona uma infinidade de fontes naturais para este tipo de aplicação, como por exemplo, a cana de açúcar, juta, curauá, carua, côco, entre outras.

Ainda no estudo citado (CARUS, EDER, 2014), é discutido, o efeito de políticas de incentivo público visando o aumento do volume de mercado de biocompósitos (WPC e NFC) na União Europeia como uma perspectiva de mercado para 2020.

2.2.4 A fabricação de produtos de compósito com fibra natural por meio da injeção

Uma das maiores dificuldades da indústria de autopeças, para atender as exigências demandadas pelos construtores é de se conseguir aliar um alto volume de produção, à qualidade final dos produtos realizados. É por este motivo que um dos

principais métodos utilizados neste tipo de indústria, quando o assunto é termoplástico, é o método de fabricação por injeção (comunicação interna PSA Peugeot Citroën Ltda., 2013).

A moldagem por injeção é um processo de manufatura utilizado para se produzir peças a partir de matérias-primas como os termoplásticos. O processo de injeção de termoplásticos consiste na fusão do material, na forma de grãos ou pó, por meio de um cilindro de metal aquecido. Dentro deste cilindro encontra-se uma rosca transportadora reciprocante, que plastifica o material acumulando o mesmo na sua extremidade. Após esse processo o material é empurrado pela rosca e injetado dentro da cavidade de um molde projetado e confeccionado com as dimensões do produto a ser obtido. Após um período de resfriamento, a peça é extraída deste molde com suas dimensões desejadas. Este é o processo mais usado atualmente para transformação de termoplásticos, devido à sua rapidez, à diversidade de peças que podem ser obtidas e à precisão dimensional. Neste processo fabricam-se desde pequenas utilidades domésticas sem requisitos funcionais elevados, até peças automobilísticas ou aeroespaciais que demandam precisão dimensional e características funcionais controladas. Este processo tem a característica de ser bastante flexível quanto às proporções dos produtos desejados, podendo se injetar desde minúsculas peças até grandes para-choques de carros, além de painéis, peças para o sistema de resfriamento de motores, entre outras (HARADA, YUEKI, 2010).

Este tipo de processamento, associado à utilização de compósitos de fibra naturais, oferece menos desgaste aos equipamentos do que quando realizados com fibras inorgânicas. No caso da injeção, as fibras resultantes geralmente são menores do que 3mm (BLEDZKI et al, 2008).

2.2.5 O estado da arte em compósitos com fibra natural por meio da injeção

A abordagem realizada para a definição de estado da arte dos compósitos termoplásticos injetados com fibras naturais, basicamente considerou como foco, o ponto de vista ambiental ao qual este projeto encontra-se inserido.

Conforme discutido anteriormente, uma das vantagens ambientais, da aplicação de compósitos considerando a utilização de materiais lignocelulósicos, é a redução dos

termoplásticos oriundos de combustível fóssil. Tomando em conta este fato, a empresa alemã BIEWERT possui em seu portfólio de produtos o AGRIPLAST®. Os grãos deste biocompósito, com matriz de polipropileno ou polietileno, possuem entre 40 e 75% em massa de fibras de celulose. A possibilidade de injetar produtos considerando este volume de fibra demonstra, conforme descrito pelo fornecedor, a presença de uma boa fluidez no processo de injeção, que é um dos fatores que dificultam o aumento da porcentagem de fibra na matriz para este tipo de material (CATÁLOGO AGRIPLAST®, BIEWERT, 2014).

Figura 14 - Produtos de utilidade doméstica produzido com AGRIPLAST®.

Site: (www.biowert.de/products/flaxpp), jun/14



A descrição de algumas propriedades deste material pode ser consultada em detalhes na Tabela 4, e o catálogo completo encontra-se disponível na seção Anexo I do presente trabalho.

Tabela 4 – Propriedades do material AGRIPLAST NFPP 5050/400 HM (extraído do site do fabricante em jun/14 -<http://www.biowert.de/products/agriplast>)

Propriedades	Valor
Resistência à tração (MPa)	≥ 30
Alongamento até ruptura-tração (%)	2
Resistência ao impacto (com entalhe) (KJ/m ²)	4,1
Massa específica (g/cm ³)	1,0

Apesar da porcentagem de fibra associada no compósito acima descrito, ser um destaque do ponto de vista ambiental, a invenção da empresa desenvolvedora de biocompósitos, a TECNARO, intitulada comercialmente de ARBOFORM®, representa o estado da arte nesta área, levando em consideração que o mesmo é totalmente biodegradável, devido à ausência de polímeros sintéticos em sua composição. Segundo o fabricante o material é composto por ceras naturais compatibilizantes, matriz

polimérica oriunda de lignina do processo de papel e celulose e fibras de madeira (resíduos da mesma indústria). A Figura 15 apresenta uma pequena peça com detalhes precisos, obtida por injeção utilizando o ARBOFORM®, conhecido também por “madeira líquida” (CATÁLOGO ARBOFORM®, TECNARO, 2014)

Figura 15 - Produto técnico injetado com grãos de ARBOFORM®.

<http://www.tecnaro.de/PDF/ARBOFORM-ARBOBLEND-ARBOFILL-TECNARO.pdf>



A descrição de algumas propriedades deste material pode ser consultada em detalhes na Tabela 5, e o catálogo completo encontra-se disponível na seção Anexo I do presente trabalho.

Tabela 5 – Propriedades do material ARBOFORM F45® (extraído do site do fabricante em jun/14 - <http://www.tecnaro.de/PDF/ARBOFORM-ARBOBLEND-ARBOFILL-TECNARO.pdf>)

Propriedades	Valor
Resistência à tração (MPa)	23
Alongamento até ruptura-tração (%)	0,3
Resistência ao impacto (com entalhe) (KJ/m ²)	5
Massa específica (g/cm ³)	1,0

Outra vertente desta categoria de biocompósitos, que envolvem a aplicação de polímeros sintéticos, teve a sua recente exploração através de publicações que descrevem a utilização de nanotubos de carbono em matrizes termoplásticas, juntamente com fibras naturais (HAN, REN, GENG, 2014) (HAMZAOUI et al, 2014) (SHEN, JIA, CHEN, 2014).

2.2.6 A aplicação de compatibilizantes em compósitos termoplásticos com fibras naturais

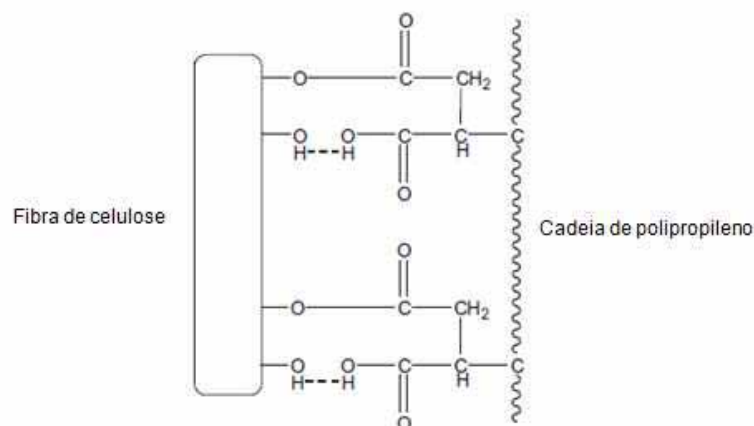
Uma boa interação entre matriz e reforço, é um dos requisitos para alcançar uma interface de boa qualidade, de forma que o estresse mecânico sofrido pelo material seja transferido da matriz para o reforço, resistindo de forma mais eficaz as altas tensões, devido à rigidez das fibras inclusas (TAY, SHANNON-ONG, GOH, ROZMAN, 2011).

Quando a qualidade da interface é baixa pode ocorrer uma redução das propriedades finais do material, pois aquele ponto onde se deveria realizar uma boa transferência da energia na interação entre matriz e fibra, passa a agir como um agente concentrador de tensão, fragilizando a região, facilitando a propagação de uma trinca em alguns casos da ruptura (YAN, YIU-WING, LIN, 2000).

Existem formas mecânicas e químicas de se conseguir uma melhoria de interface, este trabalho irá abordar a utilização do compatibilizante conhecido como polipropileno grafitizado com anidrido maléico, PP-g-MA, que na literatura é apresentado como uma alternativa efetiva e o mais popular processo químico de compatibilização de fibras naturais (NEZAFEIROPOULOS, 2009).

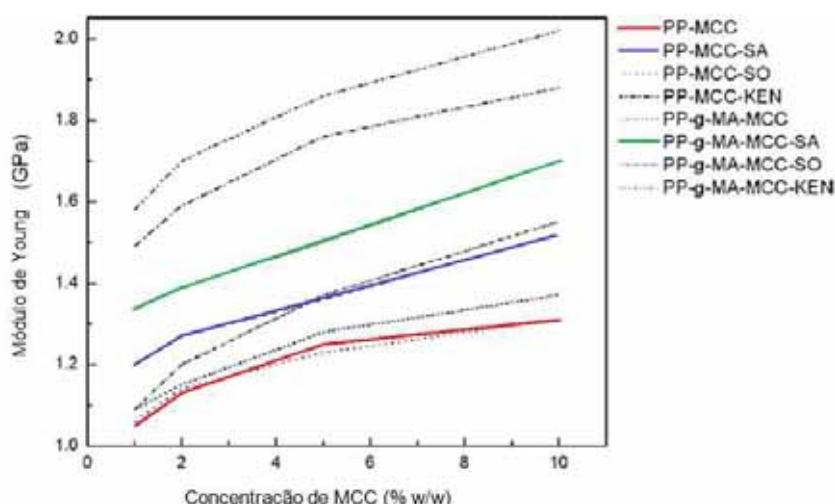
Observa-se na literatura (SPOLJARIC, GENOVESE, SHANKS, 2009), que um compósito de PP e celulose microcristalina produzido com compatibilizante (PP-g-MA) possui maior estabilidade térmica, medida por termogravimetria, que o mesmo compósito produzido sem o compatibilizante. Esta diferença foi justificada, devido à ocorrência de fortes ligações entre a celulose e o anidrido maléico, que ocorre pela esterificação dos grupos anidridos e as hidroxilas da celulose, conforme mostrado na Figura 16 (SPOLJARIC, GENOVESE, SHANKS, 2009).

Figura 16 - Interação entre os grupos anidridos maléicos no PP-g-MA e grupos OH na superfície do material lignocelulósico (SPOLJARIC, GENOVESE, SHANKS, 2009).



Spoljaric, Genovese e Shanks (2009) também compararam as propriedades mecânicas dos diferentes compósitos de polipropileno e celulose microcristalina (MCC). De forma geral, o aumento de porcentagem em massa de celulose microcristalina foi responsável pelo aumento do módulo elástico do compósito, assim como, com a adição de PP-g-MA, que elevou ainda mais esta propriedade conforme pode ser observado na Figura 17 (SPOLJARIC, GENOVESE, SHANKS, 2009).

Figura 17 - Influência do tipo de compatibilizante e do aumento de % de MCC no módulo de Young (GPa) (SPOLJARIC, GENOVESE, SHANKS, 2009).



Com os resultados apresentados na Figura 17, é possível concluir que o aumento da porcentagem da celulose microcristalina é benéfico para o módulo de Young do material. Além disto, pode ser visto respectivamente em vermelho, azul e verde, os

compósitos somente com polipropileno e celulose microcristalina (PP+MCC), com um aditivo do tipo ácido graxo (PP+MCC+SA), e o efeito da adição de um compatibilizante do tipo anidrido maléico grafitizado (PP-g-MA+MCC+SA). Para cada adição de um dos componentes citados, o módulo elástico apresentou um acréscimo (SPOLJARIC, GENOVESE, SHANKS, 2009).

Os compósitos avaliados nesta dissertação foram gerados considerando tanto tratamento de superfície dado pela adição do ácido graxo (SA), como a compatibilização com o polipropileno anidrido maléico grafitizado (PP-g-MA). Por este motivo os outros compósitos utilizando os compatibilizantes descritos por Spoljaric, Genovese e Shanks (2009) não serão abordados.

Conforme informações disponíveis pelo fabricante do ácido graxo utilizado (STRUKTOL®), as principais funções deste aditivo é: aumentar a dispersão de fibras na matriz polimérica, promover a redução das temperaturas de processamento do material e reduzir o torque resultante nos equipamentos de processamento (CATÁLOGO STRUKTO TPH 306, 2013).

2.3 EFEITOS AMBIENTAIS

Os compósitos poliméricos utilizados em aplicações automobilísticas e aeronáuticas, quando em serviço, podem ficar expostos a severas condições ambientais. As principais agressões ambientais sobre os materiais são causadas pela radiação ultravioleta, efeito higrotérmico e variação da temperatura externa durante o uso. Nessas condições, os compósitos poliméricos, quando associados aos diversos tipos de carregamento mecânico, tais como: tração, compressão e cisalhamento, nas condições estáticas e/ou dinâmicas, podem apresentar o surgimento dos primeiros sinais de delaminação ou trinca interlaminar (TARANTILI, KIOSE, 1998; CÂNDIDO, 2001; KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; COSTA, 2002; MAZUR, 2010).

2.3.1 A ação da radiação ultravioleta sobre os materiais poliméricos

Os materiais poliméricos, quando expostos à radiação ultravioleta do sol, podem sofrer o processo de degradação a partir de um processo conhecido como cisão. A

radiação ultravioleta do sol, que incide sobre a superfície da terra, encontra-se na faixa de 290-400 nm. A energia relacionada com esta faixa de frequências é comparável à energia de dissociação das ligações covalentes dos polímeros, que geralmente encontra-se entre 290-460 kJ/mol. Desta maneira, a radiação ultravioleta pode ocasionar uma reação foto-oxidativa que altera a estrutura química do polímero, com a presença de cisão e/ou a formação de ligações cruzadas (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010).

A cisão consiste no rompimento ou na ruptura de ligações das cadeias moleculares. Esse processo causa a separação dos segmentos da cadeia polimérica, reduzindo, conseqüentemente, a massa molar do polímero. A incidência da radiação UV mais próxima à superfície do compósito pode favorecer a formação de ligações cruzadas superficiais, que conduzem a uma excessiva fragilidade e, conseqüentemente, à formação de microtrincas na superfície do material. A presença desse tipo de dano compromete as resistências mecânica e térmica do componente (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; CALLISTER, 2006; MAZUR, 2010).

2.3.2 Processo de absorção de moléculas de água em compósitos

A influência do efeito da umidade do ambiente é também uma das principais causas da degradação dos compósitos poliméricos. Embora estejam presentes outros fatores que influenciam na absorção de umidade, tais como o tipo, a orientação e a fração volumétrica das fibras, a natureza da matriz é o fator dominante nesse processo. Os polímeros termoplásticos do tipo olefínicos apresentam uma menor interação com a água, pois são menos polares, entretanto, a difusão de moléculas de água no interior da matriz polimérica pode causar o aumento do volume livre entre as cadeias das macromoléculas. Esse fenômeno de inchamento faz com que a amostra se expanda, processo esse que pode comprometer as propriedades mecânicas e viscoelásticas do material, devido ao processo de plasticização, que consiste no rompimento das ligações de van der Waals entre as cadeias poliméricas (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; CALLISTER, 2006; MAZUR, 2010).

A difusão das moléculas de água para o interior da matriz polimérica não ocorre somente por meio das interações polares, mas também como uma função das diferentes configurações espaciais da molécula do polímero. Em uma estrutura mais aberta a água

pode se alojar nos interstícios da estrutura da molécula. Dessa maneira, as taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas (menor grau de empacotamento) do que através das regiões cristalinas (maior grau de empacotamento) (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; CALLISTER, 2006; MAZUR, 2010).

Outros dois mecanismos de absorção de umidade podem também estar presentes: o mecanismo da capilaridade e o de transporte de moléculas de água através de microtrincas e vazios. O mecanismo da capilaridade envolve o fluxo de moléculas de água ao longo da interface fibra/matriz e o mecanismo por microtrinca envolve tanto o fluxo quanto o armazenamento de água nas trincas, poros ou pequenos canais existentes na estrutura do compósito. Essas imperfeições podem ser originadas durante o processamento do material ou devido aos efeitos ambientais e/ou de serviço. Apesar desses mecanismos agirem conjuntamente, o efeito global sobre os compósitos poliméricos pode ser convenientemente modelado, considerando somente o mecanismo da difusão (COSTA, 2002; ESPERT, VILAPLANA, KARLSSON, 2004; ARICI, 2007; MAZUR, 2010).

Dois fatores governam o comportamento da difusão: a taxa na qual a umidade é absorvida e o nível de saturação alcançado. A taxa na qual ocorre a absorção de umidade pelo material é tipicamente uma função da temperatura e, não do teor de umidade do ambiente. A saturação da absorção de umidade alcançada, após um longo período de exposição é geralmente governada pelo teor de umidade, no qual o material foi exposto. Desta maneira, o teor de umidade e a temperatura atuam juntos para estabelecer a taxa e a quantidade máxima de umidade absorvida pelo material (RUFNER, 2001; MAZUR 2010).

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR DESLIGNIFICADO E DO RESÍDUO DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

Os processos de obtenção de bagaço deslignificado e de resíduo da hidrólise enzimática podem ser descritos, respectivamente, em duas e três etapas conforme discutido na revisão bibliográfica, sendo que a primeira e segunda etapa foram realizadas em colaboração com o pesquisador do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, Prof. Dr. George Jackson de Moraes Rocha, e a terceira etapa (hidrólise enzimática) foi realizada em colaboração com a doutoranda Daniele Chiarelli na Faculdade de Ciências Agrárias da UNESP de Botucatu:

1) *Pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar*: o pré-tratamento do bagaço foi realizado em 20 kg de bagaço (massa seca), utilizando 200L de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) na concentração de 1% (m/v), relação sólido-líquido 1:10 (m/v) e agitação de 100 rpm. Inicialmente, o reator foi aquecido com 160L de água. Ao atingir aproximadamente 95°C, foram adicionados 20 kg de bagaço (massa seca) em solução contendo 2 kg de H_2SO_4 (base 100%) preparada com 20 L de água. Foram utilizados mais 20 L de água para lavar o sistema e completar o sistema. O reator foi fechado e aquecido até 120°C, monitorando-se a temperatura a cada 15 min por aproximadamente 1 h.

2) *Deslignificação do bagaço de cana de açúcar*: esta etapa foi realizada, submetendo o bagaço pré-tratado à uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), na relação sólido-líquido 1:15, com a utilização de NaOH 1,5% (m/v) em reator piloto à temperatura de 120°C durante 30 min. Cerca de 400 g do bagaço em massa seca, após a conclusão desta etapa, foram separados para a produção do compósito.

3) *Hidrólise enzimática*: O resíduo da hidrólise enzimática foi obtido após a realização do processo de *hidrólise enzimática* em frascos de 2 L contendo a polpa pré-tratada e deslignificada de bagaço de cana, somada às enzimas comerciais (celulases + beta-glicosidasas) em meio tampão citrato 0,05 M com um pH 4,8. O tempo de permanência da polpa neste processo foi de 72 h sob rotação realizada por um mecanismo do tipo Shaker a 150 rpm, à temperatura de 50°C. Realizando este processo

cerca de 260 g de resíduo da hidrólise foram separados para a produção da outra variação de compósito presente no estudo.

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A caracterização química das amostras foi realizada empregando-se a metodologia analítica para bagaço de cana, desenvolvida por Rocha (1997) e validada por Gouveia (2009). Esta caracterização foi realizada em colaboração com o pesquisador do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, Prof. Dr. George Jackson de Moraes Rocha.

3.3 OBTENÇÃO DOS ELEMENTOS COMPATIBILIZANTES

Para a realização do tratamento e compatibilização do bagaço pré-tratado deslignificado e do resíduo da hidrólise foram cedidos pelo fornecedor Polyram, os produtos identificados comercialmente por BONDYRAM® 1001 e STRUKTOL® TWP113, sendo estes o PP anidrido maléico e o ácido graxo, respectivamente (CATÁLOGO POLYRAM, 2013).

3.4 OBTENÇÃO DO POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno homopolímero, denominado comercialmente por H107, produzido pela empresa Braskem foi adquirido do fornecedor Pyramidal, presente na cidade de Santana do Parnaíba-SP, na quantia de 25 kg. O H107 é um homopolímero de altíssimo índice de fluidez, aditivado para uso geral. Este produto apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, boa transparência e brilho, sendo adequado para a injeção de peças de parede fina e compósitos (CATÁLOGO BRASKEM, 2013). As principais propriedades descritas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades do polipropileno H 107 (fonte: CATÁLOGO BRASKEM, 2013).

Índice de fluidez (230°C/2,16 kg)	Massa específica	Módulo de flexão secante 1%	Resistência à tração no escoamento	Alongamento no escoamento	Dureza Rockwell	Resistência ao Impacto Izod a 23°C	Temperatura de Deflexão Térmica (455 kPa)
g/10 min	g/cm ³	GPa	MPa	%	Escala R	J/m	°C
80	0,905	1,3	37	10	103	20	93

3.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DOS COMPÓSITOS DE PP E MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

3.5.1 Realização das misturas dos componentes

Para a realização das misturas necessárias entre polímero, fibra e compatibilizantes foram determinadas as variações a serem estudadas, sendo estas para o compósito de polipropileno e bagaço de cana de açúcar pré-tratado e deslignificado (BD), em porcentagens de fibra variando em 5, 10 e 25% em massa nas composições (PP+ X% BD), e para o compósito de polipropileno e resíduo da hidrólise enzimática (RH) considerando as mesmas porcentagens em massa (PP+ X%RH).

Para a definição da quantidade de compatibilizante a ser utilizado, primeiramente foram realizados com o auxílio de um misturador termocinético da marca MH e modelo 6194 (Figura 18), os compósitos (PP+ 25% BD) e (PP+ 25%RH) considerando os volumes em massa de 3 e 10% de PP-g-MA em porções de 10 g. As intensidades das ligações presentes nos compósitos foram avaliadas por meio da técnica de FTIR, em módulo de reflectância (ATR).

Figura 18 - Misturador termo cinético marca MH, modelo 6194 utilizado no presente trabalho.

O bagaço de cana pré-tratado e deslignificado (BD) e o resíduo da hidrólise (RH) foram mantidos em estufa a 120°C pelo período de 24 h, até que os materiais fossem misturados e em seguida processados. O polipropileno também permaneceu nesta mesma condição.

Antes da realização da mistura de cada composição, a umidade das fibras foi determinada por meio de um higrômetro de precisão, marca SHIMADZU, modelo (MOC63u), conforme apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Higrômetro de precisão marca SHIMADZU modelo (MOC63u).



O teor de umidade obtido foi de 3,6% e de 2,8% para o BD e para o RH, respectivamente. As misturas de cada tipo de compósito foram separadas em porções de 50 g até totalizar 1 kg para os seis tipos de compósitos estudados. O balanço das quantidades finais dos componentes utilizados é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Quantidade em gramas para cada componente presente nos compósitos de PP+ X %BD e PP+X%RH.

% de fibra	PP(g)	Fibra(g)	BONDYRAM(g)	STRUKTOL(g)
5%	830	50	100	20
10%	780	100	100	20
25%	630	250	100	20

Conforme indicação do fabricante o STRUKTOL® foi adicionado na mistura considerando o valor de 2% da massa total do compósito.

3.5.2 Preparação dos grãos de compósito

Após a realização das misturas, as mesmas alimentaram o misturador termo cinético apresentado na Figura 18. As misturas de polímero, fibra e compatibilizantes, sofreram ação centrífuga a partir da rotação das palhetas presentes no eixo dentro do compartimento de processamento, que tornou possível a fusão do material devido ao atrito presente, responsável pela elevação da temperatura a aproximadamente 180°C, visando não interferir na integridade das fibras.

Após a fabricação das massas de compósitos, os mesmos foram transformados em grãos com o auxílio de um moinho de faca da marca MARCONI apresentada na Figura 20.

Figura 20 – Moinho de faca da marca MARCONI utilizado.



Posteriormente, os grãos foram mantidos pelo tempo mínimo de 3h em estufa, a temperatura de 105°C, visando evitar a absorção de umidade pelos compósitos produzidos antes do processo de injeção.

3.5.3 Injeção dos corpos de prova

Para a fabricação dos corpos de prova, através do processo de injeção, foi utilizado o equipamento de marca SANDRETTO, modelo MICRO65, disponível na Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA- UNESP/Botucatu), conforme mostra a Figura 21.

Figura 21- Injetora SANDRETTO MICRO65 disponível na Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA- UNESP).

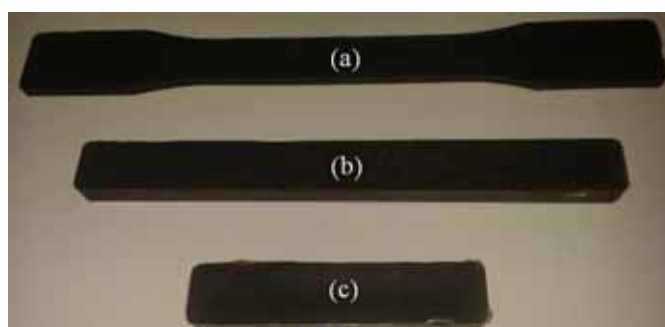


Os parâmetros mais importantes ajustados para a injeção dos corpos de prova foram, a temperatura nas 4 zonas disponíveis, sendo a zona 1, 2 e 3 referentes à temperatura ao longo da rosca de transferência do equipamento, e a temperatura 4 referente ao bico de injeção, para a sua entrada subsequente no molde. Elas foram ajustadas para a temperatura de 180°C. As resistências de aquecimento do equipamento utilizado foram ajustadas para permitir uma dispersão de temperatura em torno de $\pm 10^\circ\text{C}$.

Na confecção dos corpos de prova de impacto, o comprimento útil de rosca para a injeção do material na cavidade do molde foi de 85 mm. Já para a obtenção de corpos de prova de flexão e tração este valor precisou ser alterado para 130 mm. Estes valores são importantes para evitar a perda de material pelas laterais das cavidades do molde devido ao transbordo.

Os corpos de prova (CP's) obtidos, por meio dos processos descritos acima, são apresentados na Figura 22. As dimensões dos moldes estão de acordo com as preconizações regidas pela ASTM para execução dos ensaios mecânicos.

Figura 22 - Corpos de prova produzidos em moldes para os ensaios de tração (a), flexão (b) e impacto (c).



Os corpos de prova de impacto posteriormente foram submetidos a usinagem para criação dos entalhes. Seguindo as três variações de molde apresentadas, foram obtidos os CP's do polímero puro (PP), e das seis variações de compósitos de (PP+X%RH) e (PP+X%BD).

3.6 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Para a realização de ensaios de caracterização de um material compósito de matriz polimérica, é preconizado o respeito às normas que podem ser encontradas no guia de ensaios publicado na norma ASTM D4762. Os ensaios mecânicos foram realizados na Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA- UNESP/Botucatu) com o auxílio da doutoranda Danielle Chiarelli.

3.6.1 Ensaio de resistência à tração

Para realização do ensaio de tração foi utilizada a norma ASTM D638. Conforme descrito na mesma, o ensaio foi executado utilizando-se cinco corpos de prova de PP puro e de cada tipo de compósito produzido com e sem exposição à radiação UV, considerando as dimensões de 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura. Os mesmos foram tracionados a uma velocidade 5 mm/min, onde o alongamento foi monitorado por meio de sensores de extensão ao longo da execução do ensaio.

O equipamento utilizado foi da marca EMIC modelo DL, acoplado a um computador com software de controle do equipamento disponível. Este equipamento permite ensaios de até 50 kN, e pode ser visto na Figura 23.

Figura 23 - Equipamento de ensaios mecânico de tração e flexão.



3.6.2 Ensaio de resistência à flexão

Para o ensaio de flexão a norma disponível para o material estudado é a ASTM D790. Conforme descrito na mesma, o ensaio foi executado utilizando cinco corpos de 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6 mm de espessura. Os mesmos foram flexionados à velocidade 2,5 mm/min.

O equipamento utilizado foi o mesmo que o citado para o ensaio de tração. Entretanto, com a preparação dos bi-apoios com 100 mm de espaço entre eles e um ponto de carregamento central conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Equipamento utilizado nos ensaios mecânicos de flexão.



3.6.3 Ensaio de resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados em um equipamento do tipo Izod segundo a norma ASTM D256. O equipamento utilizado no ensaio pode ser visto na Figura 25. Foram ensaiadas amostras de PP puro e dos seis diferentes tipos de compósitos produzidos no presente trabalho.

Figura 25 - Equipamento do tipo Izod utilizado no presente trabalho.



O equipamento foi calibrado antes da execução dos ensaios e todas as seções transversais dos cinco corpos de provas, de cada variação de compósito e de PP puro, foram mensuradas conforme preconizado na norma.

3.7 ANÁLISES TÉRMICAS DOS MATERIAIS

As análises térmicas de TGA/DTG e de DMA foram realizadas no Laboratório de Análise Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá (FEG) com o auxílio do técnico de laboratório Elton Espindola e da doutoranda Cirlene Fourquet Bandeira. Já as análises de DSC foram realizadas pela empresa prestadora de serviços SR& GR BRAGA Ltda.

3.7.1 Termogravimetria (TGA/DTG)

As amostras foram analisadas em uma termobalança marca SII NanoTechnology, modelo EXSTAR 6000, apresentada na Figura 26, aplicando-se uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de ar sintético de $100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperaturas de 30 a 700°C , utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra.

Figura 26 - Equipamento de termogravimetria SII NanoTechnology modelo EXSTAR 6000 utilizado.



A análise foi aplicada ao resíduo da hidrólise, ao PP puro e aos compósitos produzidos, a fim de se determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico.

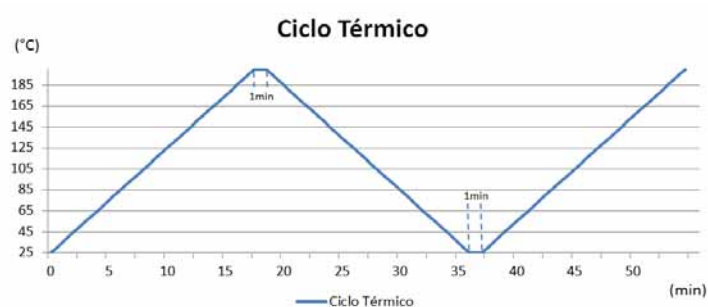
3.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro marca PerkinElmer, modelo DSC8500, com acessório de resfriamento tipo Intracooler 2, apresentado na Figura 27, sob atmosfera de nitrogênio ($20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), a uma taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, aquecendo-se e resfriando cerca de 10 mg de cada amostra na faixa de temperatura de 25 a 200°C , conforme o ciclo térmico descrito na Figura 28, utilizando-se um porta-amostra hermético de alumínio.

Figura 27 - Equipamento de calorimetria exploratória diferencial PerkinElmer, modelo DSC8500, utilizado.



Figura 28 - Ciclo térmico de execução de ensaio de DSC.



As análises foram realizadas, com o objetivo de conhecer as temperaturas de fusão e a entalpia envolvidas neste processo, assim como, a temperatura de cristalização e a entalpia envolvida neste processo identificado no resfriamento. Nas análises, foi possível avaliar, a temperatura de fusão antes e após a destruição do histórico térmico.

3.7.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Com o objetivo de caracterizar as propriedades viscoelásticas do PP puro e dos compósitos oriundos do bagaço designificado e do resíduo da hidrólise, corpos de prova de 10 mm de largura, 50 mm de comprimento e 3 mm de espessura foram submetidos a análises dinâmico-mecânicas em equipamento marca SII NanoTechnology, modelo DMS6100, conforme Figura 29.

Figura 29 – Equipamento de DMA SII NanoTechnology, modelo DMS6100, utilizado.



Os corpos de prova foram ensaiados da temperatura de -60°C até 80°C , à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, frequência de 1 Hz, amplitude de $15\text{ }\mu\text{m}$ em modo flexão *single cantilever*, em atmosfera de nitrogênio de $20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

Esta análise proporciona dados importantes sobre a caracterização térmica de um material como, por exemplo, a temperatura de transição vítrea, os módulos de armazenamento e de perda. Tais propriedades em um compósito de fibras naturais podem auxiliar na interpretação das condições de interface entre matriz e fibra (HUDA, 2008).

3.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os ensaios de FTIR foram realizados no Departamento de Física da UNESP de Bauru com o auxílio da doutoranda Larisa Arruda. O equipamento do fabricante Bruker, modelo Vertex 70 conforme apresentado na Figura 30, foi utilizado para avaliar os grupos funcionais no resíduo da hidrólise, do bagaço deslignificado, do polipropileno puro (PP) e dos compósitos (PP+25%BD) e (PP+25%RH) considerando 3 e 10% de compatibilizantes. Posteriormente a seleção da quantidade de compatibilizante, os compósitos processados considerando a mesma quantidade de fibra foram avaliados para comparação.

As análises foram realizadas no módulo de reflectância total atenuada (ATR) (%T em função do número de onda em cm^{-1}). Os espectros foram obtidos na região MIR, na faixa de 4000 a 350 cm^{-1} com resolução 4 cm^{-1} .

Figura 30 - Equipamento de espectroscopia (FTIR) do fabricante BRUKER, modelo VERTEX 70.



3.9 CONDICIONAMENTO AMBIENTAL POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

O condicionamento por UV foi realizado em uma câmara de teste de radiação UV/condensação/borrifação (*spray*), que simula os efeitos de degradação na superfície de produtos causados pela luz solar, chuva e orvalho, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá. Este condicionamento foi realizado com o auxílio da doutoranda Samia Danuta, de acordo com a norma ASTM D 4329-99. A câmara possui dois sistemas: de umidade e de luz UV. O sistema de umidade é composto pela condensação e/ou borrifação de água e o sistema de luz UV é composto pelos tipos de lâmpadas utilizadas (UVA-340 ou UVB-313) e pela intensidade da radiação aplicada.

Para o condicionamento por radiação ultravioleta, foram confeccionados 5 corpos de prova de cada tipo de ensaio à ser realizado, e para todas as variações de compósito, além do PP puro. Os mesmos foram caracterizados tal como os corpos de prova que não sofreram condicionamento, para determinação de algumas de suas propriedades, mecânicas e térmicas. As amostras dos compósitos foram expostas a repetidos ciclos com oito horas de radiação UVB-313 e intensidade de $0,76\text{W}/(\text{m}^2.\text{nm})$ a 60°C , alternados com quatro horas de condensação a 50°C . As amostras foram expostas a esta condição por 720 h.

3.10 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) na UNESP de Botucatu, com a utilização do equipamento da marca FEI COMPANY modelo QUANTA 200. As amostras foram metalizadas antes da análise, com o auxílio da doutoranda Daniele Chiareli na Faculdade de Ciências Agrárias da UNESP de Botucatu.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADO E DESLIGNIFICADO E DO RESÍDUO DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

A caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado e deslignificado e do resíduo da hidrólise enzimática pode ser visualizada na Tabela 8. Os valores totais verificados estão de acordo com o erro esperado para a metodologia que é de $\pm 2\%$.

Tabela 8 - Caracterização química (% em massa) do bagaço deslignificado e do resíduo da hidrólise.

Componentes	BD	RH
Celulose	80,5%	66,8%
Hemicelulose	3,9%	6,3%
Lignina	9,8%	19,7%
Cinzas	5,3%	5,9%
Totais	99,5%	98,7%

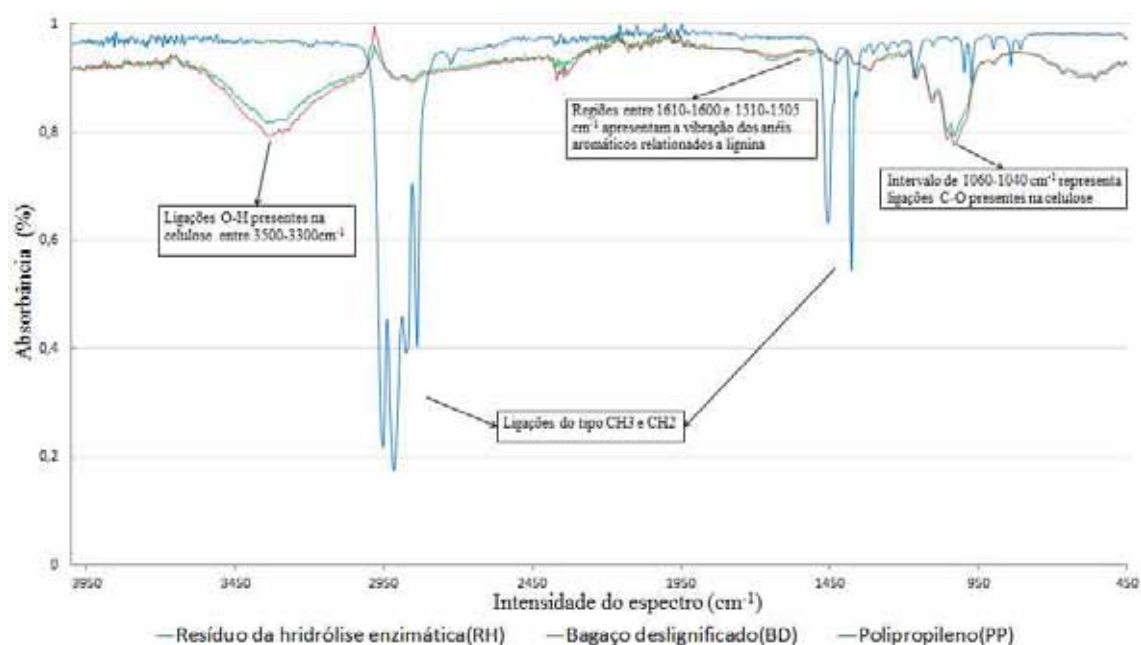
Os valores apresentados mostram a redução da porcentagem de celulose entre o bagaço antes e depois da hidrólise enzimática. Consequentemente, pode ser observado um aumento da porcentagem da lignina presente no resíduo da hidrólise, uma vez que as enzimas empregadas têm como função hidrolisar as microfibrilas de celulose a açúcares fermentescíveis (MOSIER, WYMAN, 2005).

Conforme comentado no Capítulo 2, na seção 2.2, a lignina presente em maior porcentagem no resíduo da hidrólise, quando associada a um polímero/agente compatibilizante, como exemplo, o polipropileno grafetizado com anidrido maléico (PP-g-MA), reforça a estrutura do material resultante, uma vez que é a parte estrutural presente nos vegetais e possui altos valores de resistência ao impacto (RODRIGUES, 2011).

4.2 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Avaliando a absorbância apresentada nas Figuras 31 a 33, é possível detectar quais são as ligações presentes em maior quantidade no material que se tem o objetivo de caracterizar. A Figura 31 apresenta o gráfico de intensidade de absorbância no intervalo de espectro avaliado em cm^{-1} , da amostra de resíduo da hidrólise (em verde), do bagaço deslignificado (em vermelho) e do PP puro (em azul).

Figura 31 - Absorbâncias de ligações presentes no PP, RH e BD



Pode-se observar no espectro do PP, a presença das bandas características de CH_3 em 2962, 2872, 1460, 1375 cm^{-1} e do -CH_2 em 2926, 2863, 1435 cm^{-1} , conforme relatado na literatura (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRIL, 1991).

Os espectros, tanto de resíduo da hidrólise quanto do bagaço deslignificado, apresentam ligações características de celulose nas bandas de 3500 a 3000 cm^{-1} e 1060 a 1040 cm^{-1} conforme descrito na literatura (ZHAO, WANG, LIU, 2008), onde pode-se ver claramente a maior presença deste componente no bagaço deslignificado com relação ao resíduo da hidrólise, conforme o esperado. Da mesma maneira, é possível verificar uma maior absorbância no resíduo da hidrólise enzimática, nas regiões de espectro entre 1610 a 1600 cm^{-1} e 1510 a 1505 cm^{-1} , que representa os anéis aromáticos da lignina (ZHAO, WANG, LIU, 2008).

Conforme citado no Capítulo 3, referente aos métodos experimentais, foram realizadas as análises sobre compósitos de BD e RH, considerando, 3 e 10% de PP-g-MA. Esta verificação teve a finalidade de avaliar a quantidade de compatibilizante a ser adotado nas misturas de ambos compósitos previamente à fabricação do volume necessário para a injeção dos corpos de prova. O resultado pode ser verificado nas Figuras 32 e 33, respectivamente, para os compósitos de bagaço deslignificado e de resíduo da hidrólise. As Figuras também apresentam os espectros da matriz e dos referentes reforços para a realização de uma análise comparativa. Em todos os compósitos avaliados, é evidenciada a redução da quantidade de ligações do tipo $-CH_3$, e $-CH_2$ (2962 , 2872 , 146 e, 1375 cm^{-1}) característicos do polímero utilizado, assim como para as ligações presentes nas fibras para a celulose (3500 a 3000 cm^{-1} e 1060 a 1040 cm^{-1}). A modificação da absorvância entre o espectro de 3000 a 2750 cm^{-1} , também foi relatada por Mulinari (2009) como sendo a representação da interface entre a fibra e a matriz.

Figura 32 - Absorvância referente às ligações presentes no PP, BD, compósito de bagaço deslignificado com 3% e 10% de compatibilizante.

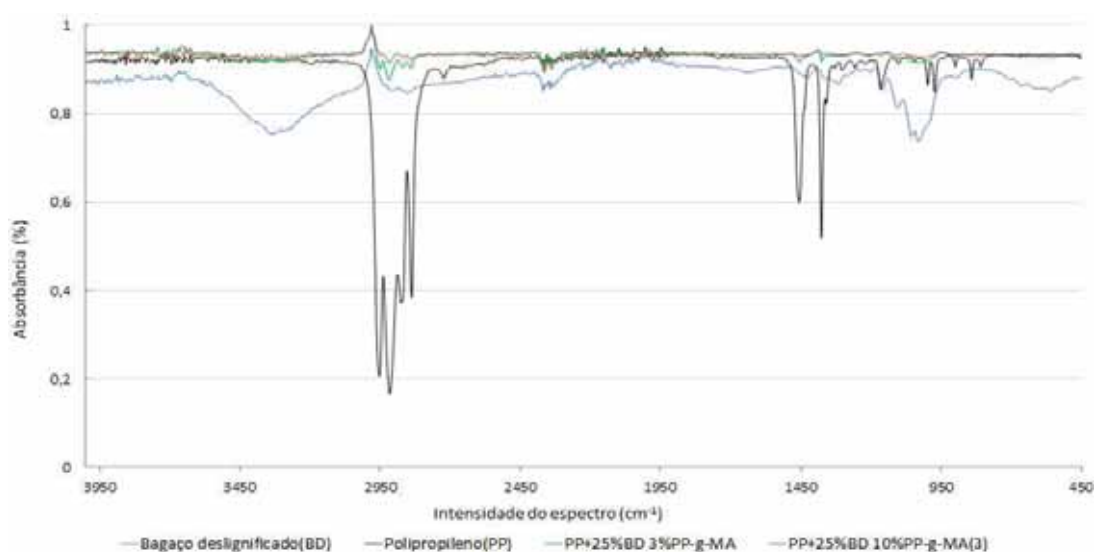
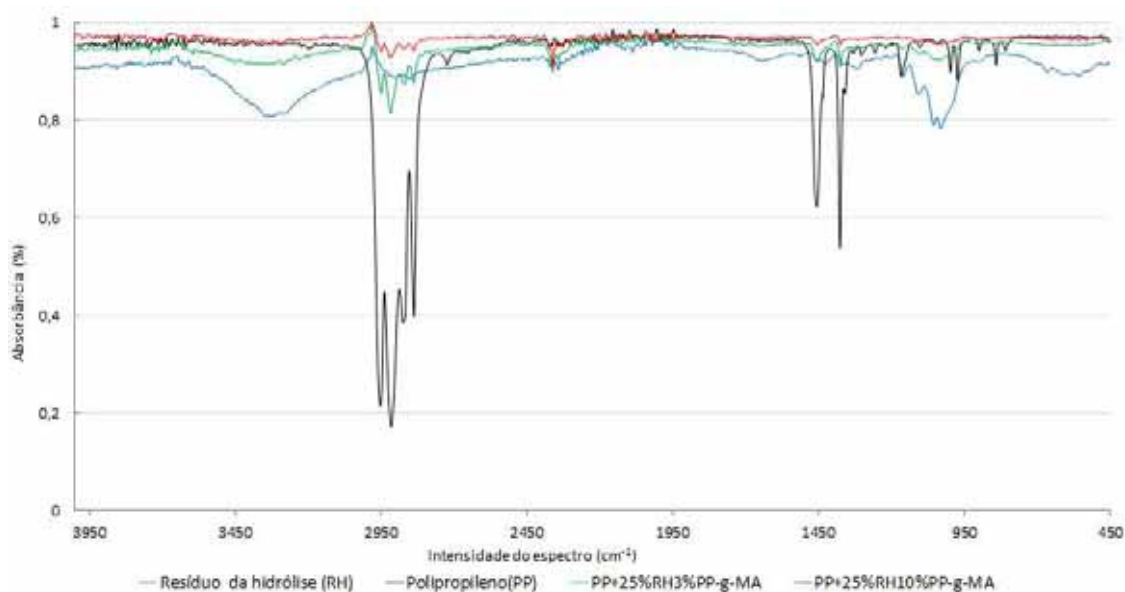
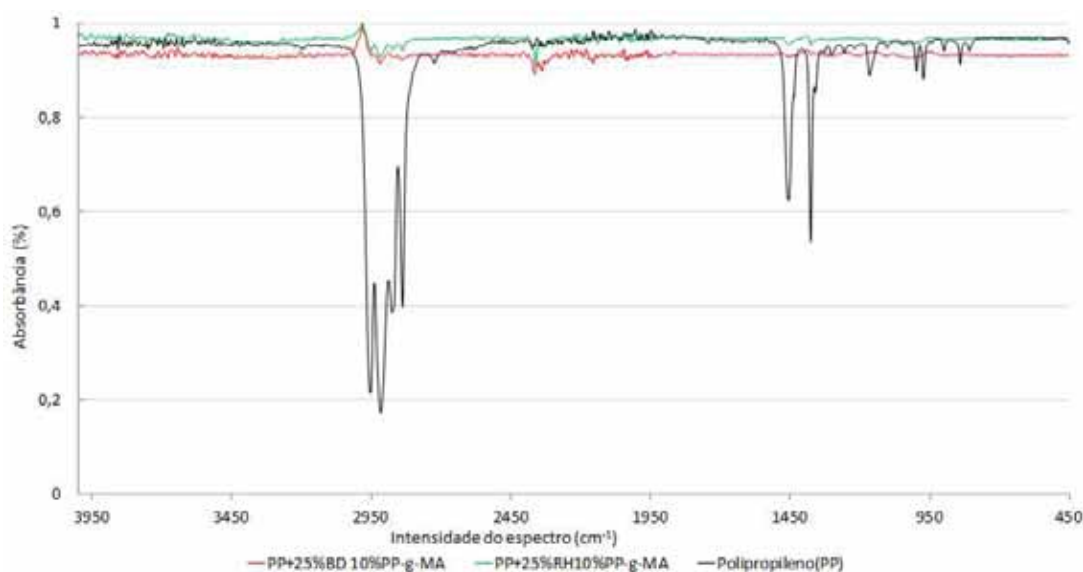


Figura 33 - Absorbância referente às ligações presentes no PP, RH, compósito de resíduo da hidrólise com 3% e 10% de compatibilizante.



Por meio da comparação entre os espectros do compósito de bagaço designificado e de resíduo da hidrólise, pode-se evidenciar um comportamento semelhante das ligações moleculares presentes entre matriz e reforço nos dois casos avaliados, conforme demonstrado na Figura 34. Isso sugere que o resíduo da hidrólise oriundo do processo do bioetanol, possui o mesmo potencial de ligação com matrizes poliméricas quando comparado com o bagaço designificado que é citado na literatura como um possível elemento reforçante (MULINARI, 2009; LUZ et al, 2008).

Figura 34 - Absorbância referente às ligações presentes no PP, compósitos com bagaço designificado e com resíduo da hidrólise ambos com 10% de compatibilizante.

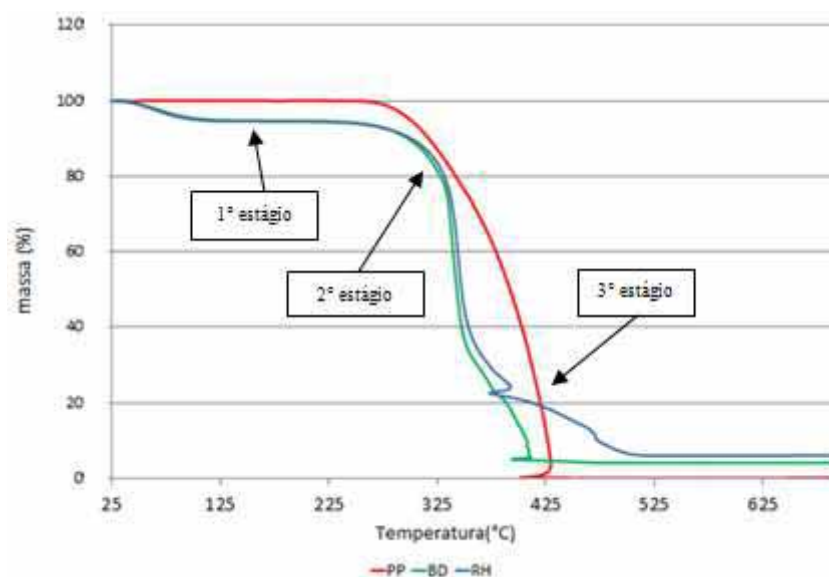


4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS TÉRMICOS REALIZADOS

4.3.1 Termogravimetria (TGA/DTG)

A Figura 35 mostra o ensaio termogravimétrico realizado no PP, BD e RH, onde se podem identificar as principais temperaturas do evento de degradação termo-oxidativa para os três componentes. Pode ser observada, a presença de três estágios de perdas termo-oxidativas no RH, enquanto no BD é visto de forma mais proeminente dois e o PP por sua vez somente um estágio.

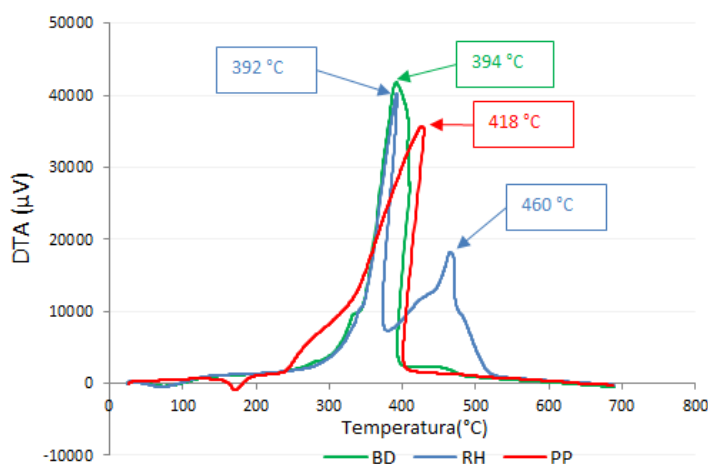
Figura 35 - Curvas de TGA do PP, do BD e do RH obtidas em ar sintético.



Ainda com base na Figura 35, pode-se identificar a primeira perda de massa em aproximadamente 100°C para o BD e o RH, de cerca de 6% em massa, associada à perda de voláteis e umidade presentes no bagaço deslignificado e no resíduo da hidrólise. É válido ressaltar, que a umidade das fibras foi verificada antes da produção dos compósitos com auxílio de um higrômetro, e o valor encontrado foi em torno de 3%. Esta diferença relatada entre o TGA e o higrômetro ocorre, principalmente, devido ao TGA apresentar a somatória de água e voláteis que são perdidos em massa durante o aquecimento, e não somente em água como no higrômetro. Outro fator a ser mencionado é que na etapa final de degradação do PP, do BD e do RH, em temperatura

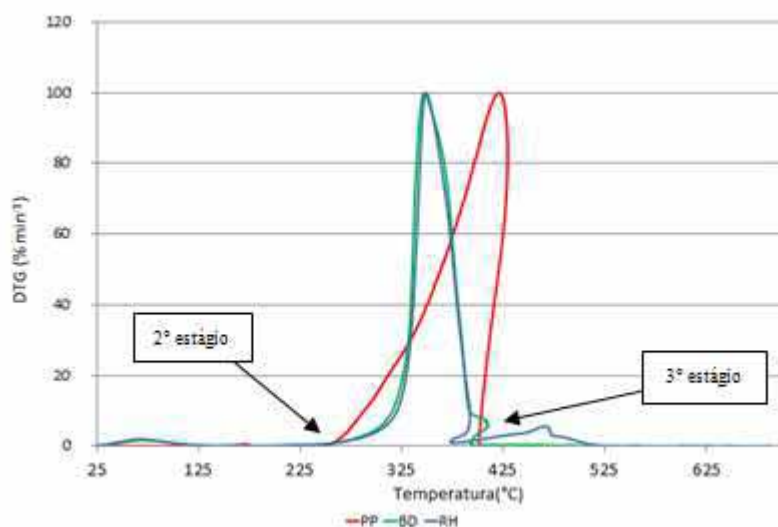
aproximadamente de 420°C, pode-se observar um desvio dos gráficos de TGA, indicando que a temperatura diminui. Este fato é devido a estas reações de decomposição serem muito exotérmicas, portanto, liberam uma elevada quantidade de energia nesta temperatura, assim, o equipamento perde o controle da taxa de aquecimento e entende que tem que reduzir a mesma para compensar este efeito do aumento da temperatura pela liberação de calor devido à reação de decomposição (MATHOT, 1994). As temperaturas onde os fluxos exotérmicos são identificados, também podem ser observadas através das curvas DTA, conforme apresentado na Figura 36.

Figura 36 - Curvas de DTA do PP, do BD e do RH obtidas em ar sintético.



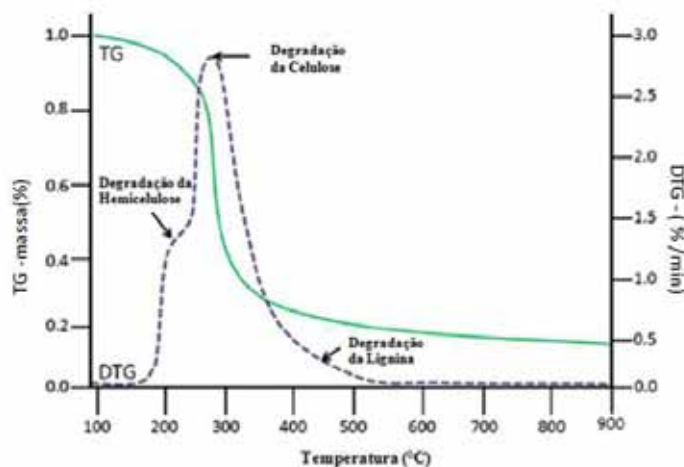
Conforme apresentado nas Figuras 35 e 37, o segundo estágio da degradação termo-oxidativa acontece em torno de 250°C em ambas as fibras, devido ao fato do início da degradação da celulose, que mostra um pico máximo da derivada em 342°C, onde se tem a maior velocidade de perda de massa. Este mesmo comportamento térmico foi verificado também por Chen e Tu (2010), onde a temperatura de pico de degradação para a celulose ocorreu à 360°C (CHEN, TU, 2010). A faixa de temperaturas entre 400°C e 500°C, indica a degradação conjunta da porção de celulose restante e da lignina (METHACANON, 2010). Este terceiro estágio é mais evidente no resíduo da hidrólise devido à porcentagem maior de lignina presente, conforme os resultados da caracterização química vistos anteriormente.

Figura 37 - Curva de DTG do PP, BD e RH obtida em ar sintético



Também na Figura 37, pode-se confirmar a baixa presença de hemicelulose tanto no bagaço deslignificado quanto no resíduo da hidrólise, o que também está de acordo com os resultados da caracterização química apresentada, devido à ausência do patamar característico desta degradação que é descrito na literatura para materiais lignocelulósicos (AZWA et al, 2012) conforme mostra a Figura 38.

Figura 38 - Curva característica de degradação de materiais lignocelulósicos (AZWA et al, 2012)



Analisando as curvas apresentadas nas Figuras 39 e 40, foi constatada a ausência de degradação das fibras ao longo do processo de injeção, através da comparação dos compósitos, (PP+ 25%BD) e (PP+ 25%RH), antes e depois de sofrer tal processamento. Também é possível verificar uma redução da parcela de massa referente à umidade e aos voláteis no material.

Figura 39 - Curvas de TGA do (PP+25%BD), antes e após injeção em atmosfera de ar

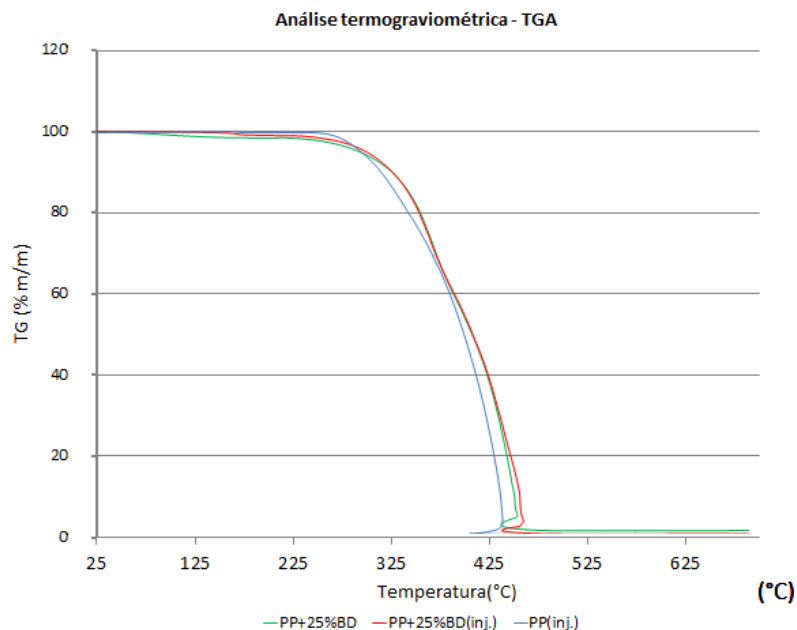
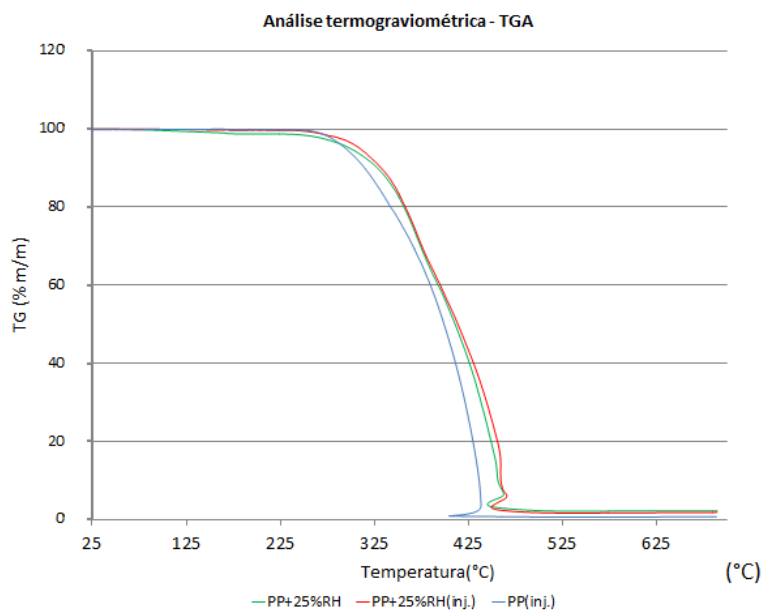
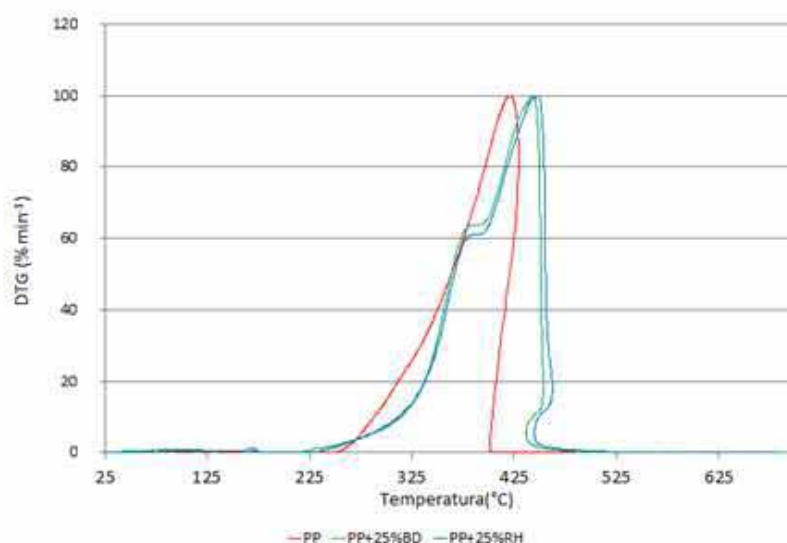


Figura 40 - Curvas de TGA do (PP+25%RH), antes e após injeção em atmosfera de ar sintético



A Figura 41 apresenta as curvas de DTG das amostras de PP, (PP+ 25%BD) e (PP+ 25%RH). É verificada nos resultados, uma redução ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) das temperaturas de início de degradação termo-oxidativa de ambos os compósitos. Essa diminuição está associada, a uma perda de estabilidade da cadeia do compósito com relação ao polímero puro.

Figura 41 - Curvas de DTG do (PP), (PP+25%BD) e do (PP+25%RH) em atmosfera de ar sintético.

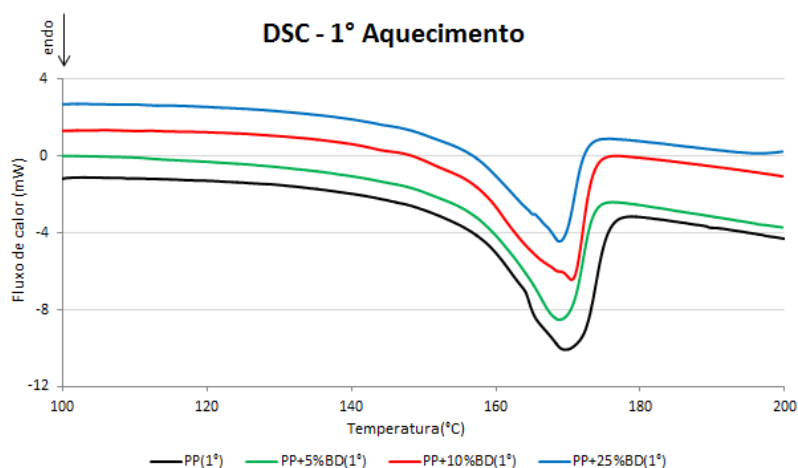


4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas para o PP, e os compósitos avaliados no presente estudo, após o processo de injeção, uma vez que se pretende avaliar as propriedades térmicas para um produto final que será submetido a tal processo de fabricação.

A Figura 42 apresenta os resultados para a análise das curvas de DSC, em seu primeiro ciclo de aquecimento, para as amostras de PP (curva em preto) e as variações do compósito de bagaço deslignificado utilizando 5% (curva em verde), 10% (curva em vermelho) e 25% (curva em azul) de fibra com relação a massa total. O sentido dos eventos endotérmicos é orientado para baixo. Visualmente pode-se observar que a temperatura de pico de fusão praticamente não se alterou quando se compara o PP puro e os compósitos, porém, a entalpia de fusão foi reduzida significativamente com a introdução do reforço BD.

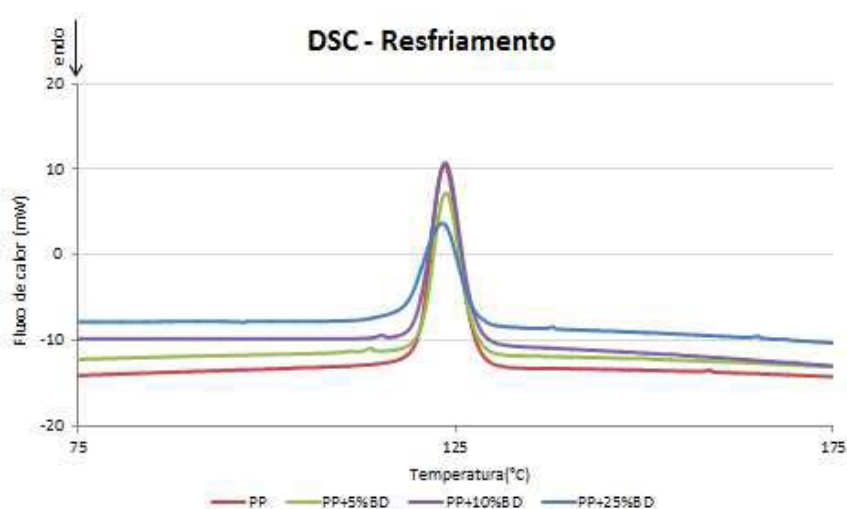
Figura 42 - Curvas de DSC do 1º aquecimento comparando-se o PP e os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%BD) (sentido endotérmico para baixo).



A Figura 43 apresenta a curva de DSC da cristalização do PP puro e dos compósitos de BD, sendo o volume de fibra de 5% (curva em verde), para 10% (curva em roxo), para 25% (curva em azul) e por fim em preto do polímero puro (curva em vermelho). O sentido da reação endotérmica encontra-se orientado para baixo.

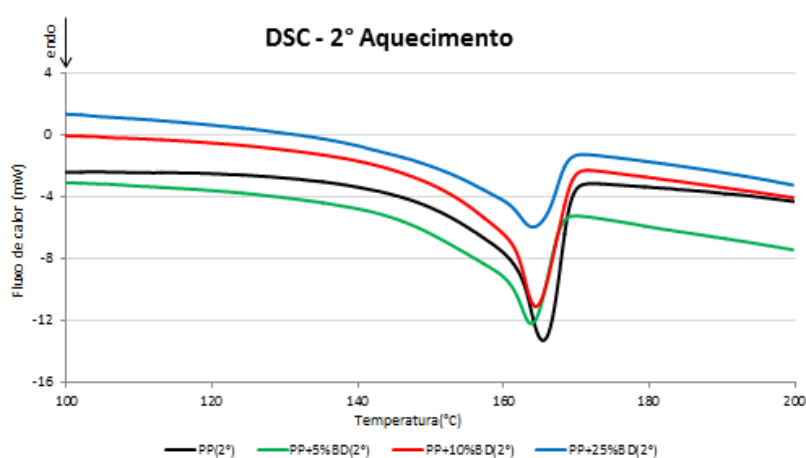
De forma geral, pode se observar novamente que para os compósitos do bagaço deslignificado as temperaturas de pico da cristalização não sofreram alterações relevantes, entretanto, pode se observar uma redução na entalpia envolvida na reorganização das cadeias da matriz polimérica.

Figura 43 - Curvas de DSC do resfriamento para o PP e os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%BD) (sentido endotérmico para baixo).



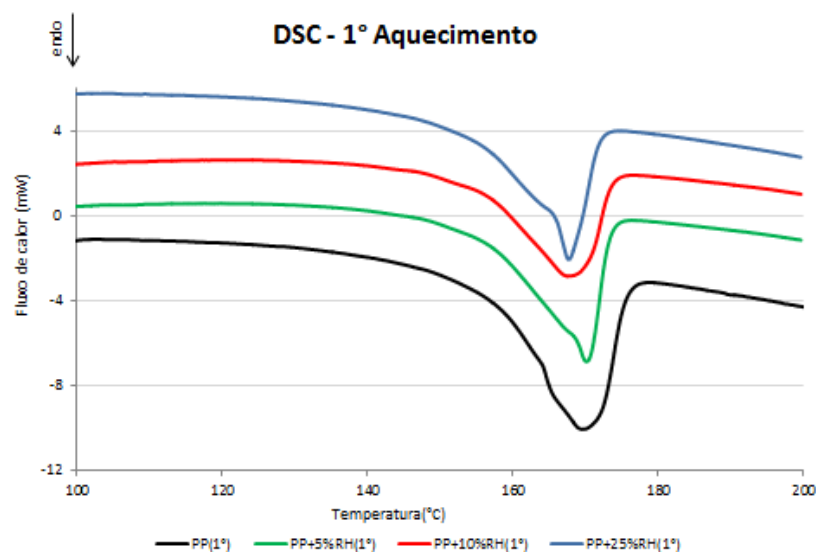
A Figura 44 apresenta os resultados de DSC para o segundo aquecimento do PP puro e dos compósitos de bagaço deslignificado. Observa-se que mesmo após a destruição do histórico térmico dos materiais, ocorrida no primeiro aquecimento, o formato das curvas da Figura 42 foram mantidas. Assim como o resultado avaliado no primeiro aquecimento, não foi verificada uma modificação significativa da temperatura de pico de fusão, entretanto, houve da mesma forma uma redução da entalpia envolvida.

Figura 44 - Curvas de DSC do 2º aquecimento comparando-se o PP e os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%BD) (sentido endotérmico para baixo).



Os resultados apresentados na Figura 45 demonstram uma análise comparativa das curvas de DSC, em seu primeiro aquecimento, para as amostras de PP (curva em preto) e as variações do compósito de resíduo da hidrólise considerando a utilização de 5% (curva em verde), 10% (curva em vermelho) e 25% (curva em azul) de fibra na composição. O sentido dos eventos endotérmicos é orientado para baixo. Assim como a avaliação dos compósitos realizados com o bagaço deslignificado, visualmente pode-se observar que a temperatura de pico de fusão praticamente não se alterou quando se compara o PP puro e os compósitos de resíduo da hidrólise, entretanto, a entalpia sofreu uma redução conforme a adição da porcentagem de reforço.

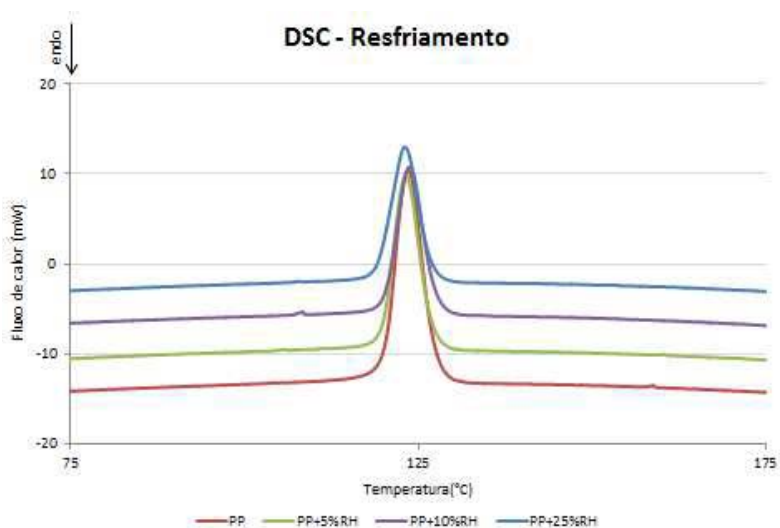
Figura 45 - Curvas de DSC do 1º aquecimento comparando-se o PP e os compósitos de resíduo da hidrólise enzimática (PP+ X%RH) (sentido endotérmico para baixo).



Os resultados verificados no resfriamento estão disponíveis na Figura 46 para os compósitos de RH, considerando o volume de fibra de 5% (curva em verde), para 10% (curva em roxo), para 25% (curva em azul) e por fim em preto do polímero puro (curva em vermelho). O sentido da reação endotérmica encontra-se orientado para baixo.

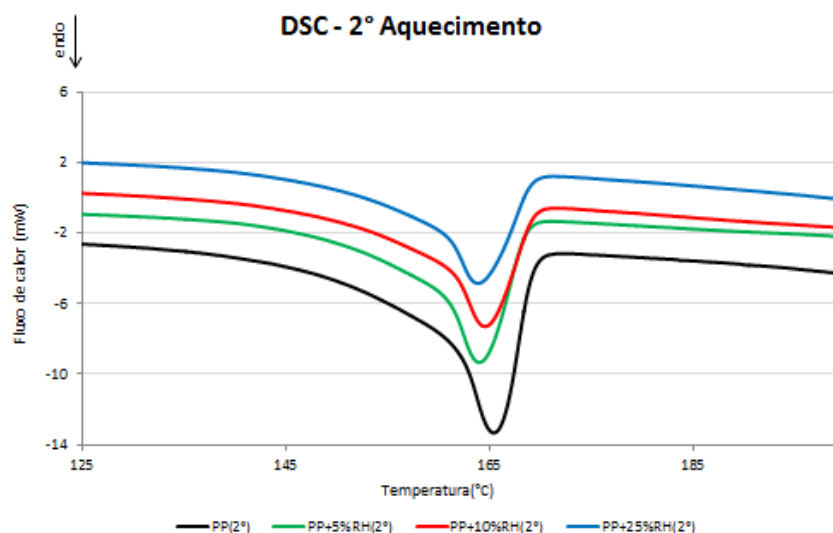
Novamente, pode-se observar que as temperaturas de pico da cristalização não sofreram alterações relevantes, entretanto, ocorreu uma redução na entalpia envolvida na reorganização das cadeias da matriz polimérica de até 25% para os compósitos produzidos com o resíduo da hidrólise.

Figura 46 - Curvas de DSC do resfriamento para o PP e para os compósitos de bagaço deslignificado (PP+ X%RH) (sentido endotérmico para baixo).



O segundo aquecimento dos compósitos supracitados foi estudado. As curvas comparativas podem ser vistas na Figura 47 de forma que as cores e a orientação endotérmica se mantiveram com as mesmas configurações da Figura 45. Os resultados verificados não apresentaram variações expressivas temperatura de pico de fusão, mas assim como no primeiro aquecimento, foi verificada a redução da entalpia conforme o aumento da porcentagem de fibra no compósito.

Figura 47 - Curvas de DSC do 2º aquecimento comparando-se o PP e para os compósitos de bagaço designificado (PP+ X%RH) (sentido endotérmico para baixo).



Os resultados anteriormente descritos estão resumidos na Tabela 9 para os ciclos de aquecimento e na Tabela 10 para o resfriamento. Em ambas, são apresentados os valores das temperaturas inicial, de *onset*, de pico e final e a variação de entalpia (ΔH) das amostras estudadas: PP puro; PP+5%BD; PP+10%BD; PP+25%BD, bem como as de PP+5%RH, PP+10%RH e PP+25%RH todos após a injeção dos corpos de prova conforme já citado.

Tabela 9 - Valores de temperatura inicial, de *onset*, de pico, final e ΔH para todos os compósitos (BD e RH) e para o polipropileno obtidos através de DSC em seu 1º e 2º ciclo de aquecimento.

Ciclo de aquecimento	Temp. inicial(°C)		Temp. onset(°C)		Temp. de pico (°C)		Temp. final (°C)		ΔH de fusão (J/g)	
	1º	2º	1º	2º	1º	2º	1º	2º	1º	2º
PP	129	118	161	160	170	165	180	172	86	98
PP+5%BD	126	117	159	158	169	164	173	168	80	83
PP+10%BD	136	121	156	159	170	164	173	169	66	85
PP+25%BD	127	118	160	156	169	164	172	169	67	75
PP+5%RH	130	123	164	159	170	164	173	169	80	88
PP+10%RH	138	137	158	160	168	165	173	169	72	78
PP+25%RH	138	130	163	159	168	163	172	169	64	70

Tabela 10- Valores de temperatura inicial, de *onset*, de pico, final e ΔH para todos os compósitos (BD e RH) e para o polipropileno, obtidos através de DSC em seu ciclo de resfriamento.

Ciclo de resfriamento	Temp. inicial(°C)	Temp. onset(°C)	Temp. de pico (°C)	Temp. final (°C)	ΔH de fusão (J/g)
PP	137	127	124	104	106
PP+5%BD	140	128	124	121	108
PP+10%BD	140	128	124	120	98
PP+25%BD	138	128	123	118	85
PP+5%RH	136	127	123	120	97
PP+10%RH	136	128	124	121	88
PP+25%RH	137	127	123	119	77

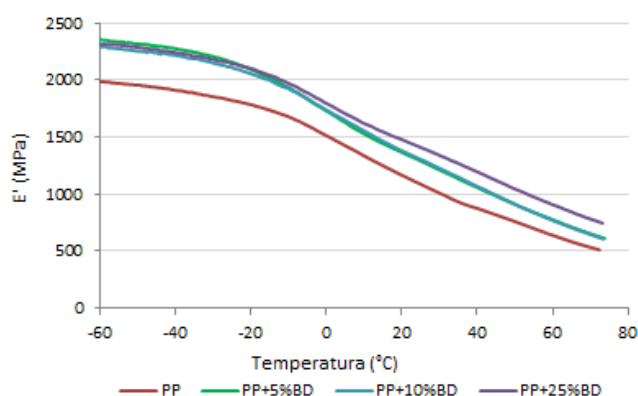
A literatura apresenta a fusão do PP como sendo entre 160°C e 175°C (CANEVAROLO, 2004), assim, o valor obtido no presente trabalho, de 165°C (considerando o 2º de aquecimento), está dentro da faixa descrita pela literatura. Observa-se em todas as análises dos compósitos realizados, tanto para o processo de fusão quanto de cristalização uma redução da entalpia. Isto é esperado pela teoria clássica de análise térmica, na qual é apresentada que quanto mais puro for o material mais estreito será o seu pico de fusão e de maior amplitude (CANEVAROLO, 2004), pois no caso do presente trabalho o reforço altera a ordenação do polímero reduzindo desta forma a entalpia tanto na fusão quanto na cristalização. Esta tendência de redução dos valores de entalpia de fusão do PP com adição de reforço também foi observada por MULINARI (2009).

4.3.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A Figura 48 apresenta os resultados de DMA para as amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD. Os compósitos produzidos com o bagaço

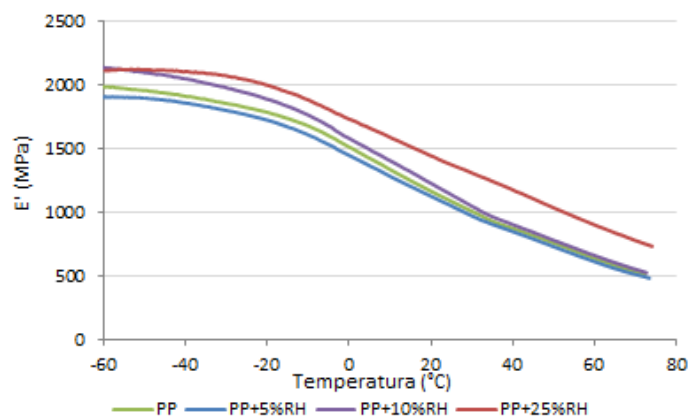
deslignificado apresentaram um aumento do módulo de elasticidade, considerando as três porcentagens de massa avaliadas (5,10 e 25%), e em toda a faixa de temperaturas ensaiada (entre -60°C e 80 °C). O aumento do módulo de armazenamento de um compósito lignocelulósico pode ser explicado principalmente por dois fatores, conforme encontrado na literatura (HUDA, 2008), seja pela presença de ligações intramoleculares entre a matriz e o reforço ou pela formação de um esqueleto rígido de celulose na matriz polimérica.

Figura 48 - Curvas do módulo de elasticidade obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD.



A Figura 49 apresenta os resultados da análise de DMA para os compósitos de resíduo da hidrólise. É observado um comportamento semelhante aos resultados dos compósitos do bagaço deslignificado, para o PP+10%RH e PP+25%RH, onde o módulo de elasticidade apresentou um aumento ao longo da faixa de temperaturas estudada. Entretanto, para os compósito de 5% de resíduo da hidrólise pode ser visto um desvio de comportamento não esperado, pois a presença das ligações com a celulose observadas na análise de FTIR tenderia a aumentar o módulo de elasticidade, assim como observado na literatura (HUDA, 2008).

Figura 49 - Curvas do módulo de elasticidade obtidos por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%RH; PP+10%RH e PP+25%RH.



Verifica-se, ainda, que a temperatura de transição vítrea (T_g) obtida por meio de onset de E' , sofreu um pequeno decréscimo para todos os compósitos avaliados, conforme apresentado na Tabela 11. Ao contrário do que se esperava, por meio deste método, o resultado apresentado mostra que a introdução do reforço facilita a movimentação da cadeia polimérica reduzindo, desta forma, o valor da T_g do compósito em relação ao polímero puro. Uma possível explicação seria que, a estruturação da celulose tem efeito maior sobre o sistema compósito aumentando o E' . Porém a interface polímero/reforço pode estar enfraquecida, sendo evidenciada pela redução da T_g . Vale a pena mencionar que a T_g do PP puro obtida em literatura (CANEVAROLO, 2004) encontra-se na faixa de -20°C a $+20^{\circ}\text{C}$, enquanto a encontrada neste trabalho foi de -12°C . Portanto, os valores medidos encontram-se dentro da faixa esperada (MENARD, 2008).

As Figuras 50 e 51 apresentam os resultados do comportamento do módulo de perda (E'') obtida pela técnica de análise dinâmico-mecânica, respectivamente, para as amostras dos compósitos de bagaço deslignificado e do resíduo da hidrólise, ambas comparadas ao de PP puro.

Figura 50 - Curvas do módulo de perda obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD.

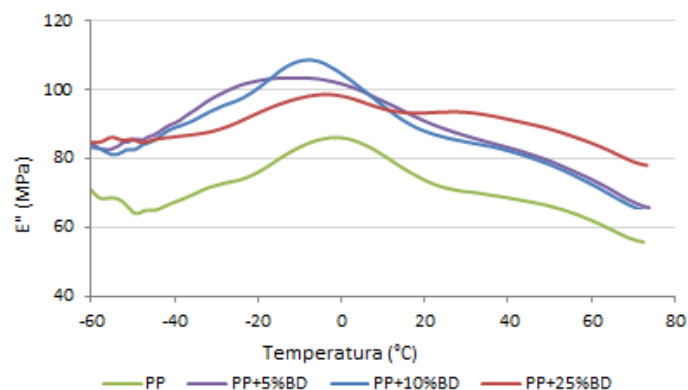
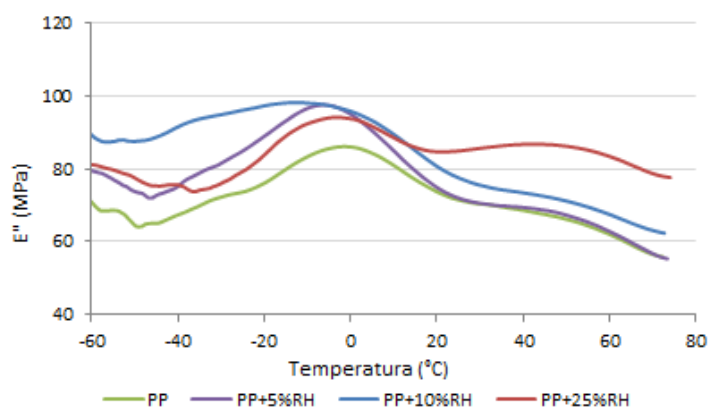


Figura 51 - Curvas do módulo de perda obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%RH; PP+10%RH e PP+25%RH.



A medida da temperatura de transição vítrea pelo método do pico em E'' , apresenta a mesma tendência de pequenas reduções para todos os compósitos avaliados, podendo, inclusive, para os compósitos com 25% de fibra dos dois tipos presentes, considerá-las desprezíveis, variando em torno de 1°C .

As curvas de $\tan \delta$ para os compósitos de bagaço deslignificado e de resíduo da hidrólise são apresentadas nas Figuras 52 e 53. Observa-se que o valor da T_g obtida para os compósitos passa a ser positivo em todos os casos. Aqui, pode-se explicar que a introdução do reforço dificulta a movimentação da cadeia polimérica, elevando, assim, o valor da temperatura de transição vítrea dos compósitos em relação ao polímero puro (MENARD, 2008). Como o presente estudo destina-se a uma aplicação voltada para a indústria automobilística, a temperatura de transição vítrea a ser considerada é a obtida por $\tan \delta$, pois a mesma elimina o efeito do erro associado à medida e é a mais usada na literatura (MENARD, 2008).

Figura 52 - Curvas de $\tan \delta$ das amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD.

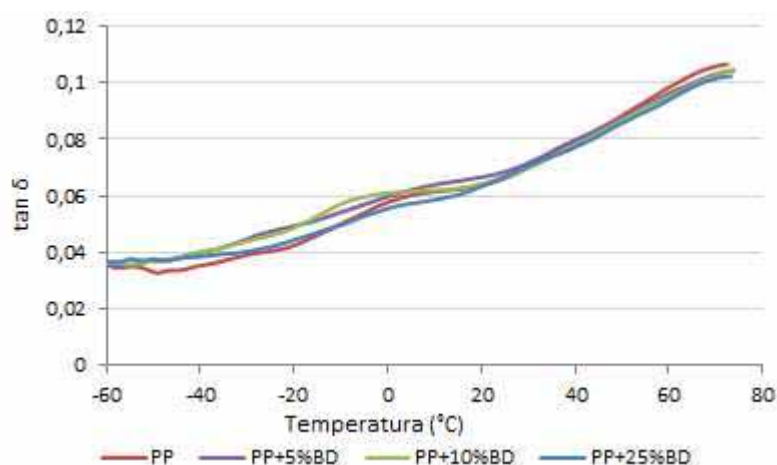
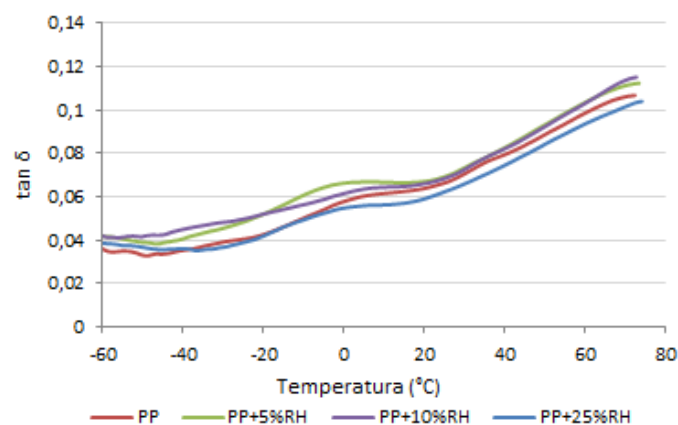
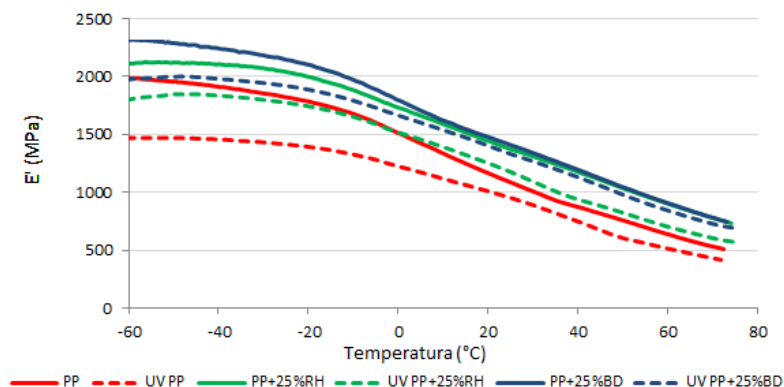


Figura 53 - Curvas de $\tan \delta$ obtido das amostras de PP Puro; PP+5%RH; PP+10%RH e PP+25%RH.



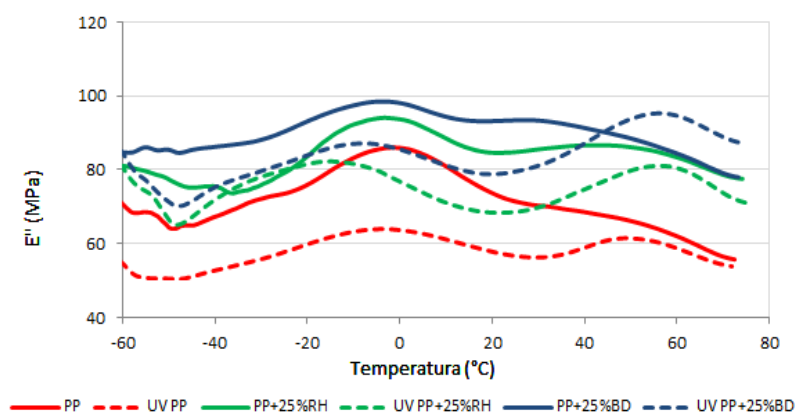
A Figura 54 apresenta os resultados do comportamento do módulo elástico (E') obtidos para o PP puro (curvas em vermelho) e os compósitos de BD (curvas em azul) e RH (curvas em verde) com 25% de fibra antes (curvas contínuas) e após (curvas tracejadas) a realização do condicionamento por radiação UV. Para os três materiais citados pode-se observar uma redução do módulo de elasticidade em toda a faixa de temperaturas avaliada após o condicionamento. Este resultado mostra que a rigidez do polímero puro e dos compósitos foi afetada pela radiação UV sugerindo que ocorreu degradação da matriz polimérica causando perda de propriedade elástica (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010).

Figura 54 - Curvas do módulo de elasticidade obtido por DMA do PP Puro (vermelho), PP+25%BD (azul) e PP+25%RH (verde) antes (contínua) e após (tracejada) o condicionamento por radiação UV.



O efeito da cisão da cadeia polimérica, também resultado do processo de degradação pelo condicionamento à radiação UV (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010), pode ser também observado na Figura 55. É possível verificar o aparecimento de um segundo pico em E'' . Isto pode estar relacionado com a cisão da cadeia polimérica em diferentes porções com diferentes massas molares, que por sua vez apresentam movimentação da cadeia polimérica em diferentes temperaturas.

Figura 55 - Curvas do módulo de perda obtido por DMA das amostras de PP Puro (vermelho), PP+25%BD (azul) e PP+25%RH (verde) antes (contínua) e após (tracejada) o condicionamento por radiação UV.



As Figuras 56 e 57 apresentam, respectivamente, os resultados das curvas de tan delta para os compósitos de bagaço deslignificado e de resíduo da hidrólise, comparados ao polímero puro, antes e após o condicionamento por radiação UV. Novamente, pode-se observar a formação de um segundo pico em tan delta nas amostras submetidas ao condicionamento por UV, sugerindo que a matriz polimérica tenha sofrido cisão e tenha

seu fracionamento em diferentes porções com diferentes massas molares, que por sua vez apresentam movimentação da cadeia polimérica (T_g) em diferentes faixas de temperatura.

Figura 56 - Curvas de $\tan \delta$ das amostras de PP Puro e PP+25%BD antes e após o condicionamento por radiação UV.

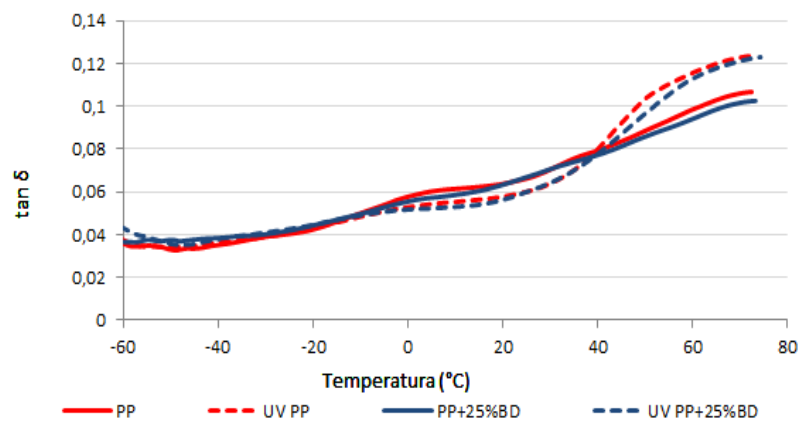
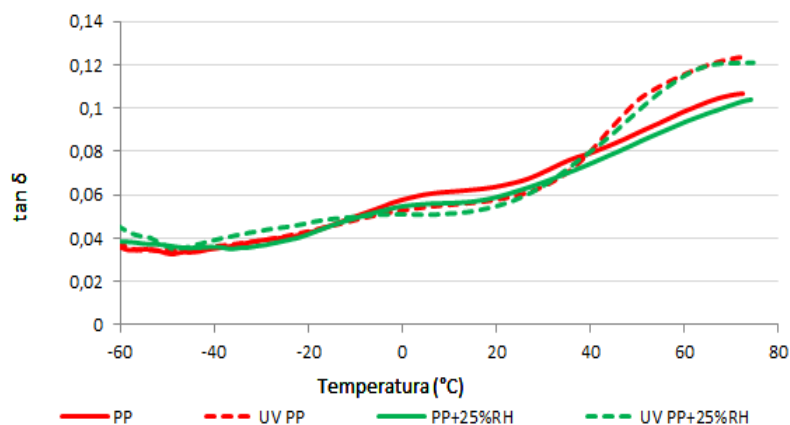


Figura 57 - Curvas de $\tan \delta$ obtido das amostras de PP Puro e PP+25%RH antes e após o condicionamento por radiação UV.



Conforme já citada, a Tabela 11 apresenta os valores obtidos pelos três métodos de análise da temperatura de transição vítrea, considerando as amostra antes e após o condicionamento térmico.

Tabela 11 - Valores de Tg obtidos por onset de E'; pico de E'' e por tan δ das amostras de PP e dos compósitos PP+ X%BD e PP+X%RH

Método de obtenção da Tg	Onset E' (°C)		Pico de E'' (°C)		Pico de tan δ (°C)	
Condicionamento	S/ UV	C/ UV	S/ UV	C/ UV	S/ UV	C/ UV
PP	-12	-18	-1	-4	-7	4
PP+ 5%BD	-19	-18	-12	-8	10	3
PP+10%BD	-19	-21	-8	-1	0	3
PP+25%BD	-16	-18	-4	-8	4	3
PP+ 5%RH	-14	-18	-6	-22	3	-19
PP+10%RH	-11	-22	-12	-19	7	-11
PP+25%RH	-20	-21	-3	-14	6	-7

Comparando os resultados de tan delta apresentados na Tabela 11, pode-se verificar uma redução na temperatura de transição vítrea para os compósitos de resíduo da hidrólise, assim como, para o bagaço deslignificado (exceto para o PP+10%BD), após a exposição à radiação UV. Além disso, avaliando as curvas de ambos os compósitos, é possível observar um segundo pico na curva que encontra-se próximo a 60°C, sugerindo que a matriz polimérica realmente foi degradada e fracionada em diferentes massas molares.

4.4 ENSAIO MECÂNICOS (TRAÇÃO, FLEXÃO E IMPACTO)

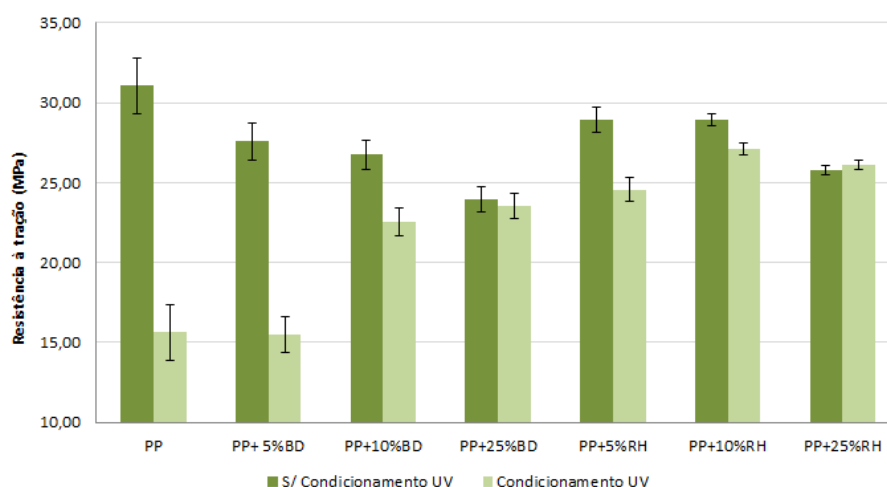
Utilizando os corpos de prova obtidos, com e sem o condicionamento de radiação ultravioleta, os ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto foram realizados. A Figura 58 e a Tabela 12 apresentam os resultados obtidos para a resistência à tração dos compósitos de bagaço deslignificado, resíduo da hidrólise e PP puro, com e sem a influência de condicionamento à radiação UV.

Pode-se observar na Tabela 12 que o valor obtido para resistência à tração do PP puro (31 MPa) está abaixo do valor mencionado pelo fornecedor, que é de 37 MPa (CATÁLOGO BRASKEM, 2013). Esta diferença pode estar relacionada tanto com as condições ótimas operacionais nas quais são produzidas as amostras para serem ensaiadas e catalogadas pelo fornecedor, como pode ser uma indicação de que o processo de injeção, utilizado no presente trabalho, causou alguma alteração no PP, reduzindo, assim, a sua resistência à tração.

Na Figura 58, pode-se observar que as amostras contendo o bagaço deslignificado sofreram uma redução do valor de resistência à tração com o aumento da concentração do reforço. Esta redução do valor da resistência à tração chegou a ser de 22%. Este comportamento também é descrito na literatura (LUZ, et. al., 2008) para compósitos de bagaço de cana de açúcar e polipropileno, onde a partir de análises microscópicas foi constatada a presença de pequenos vazios, ou bolhas, que interferem no resultado mecânico por facilitar o escorregamento entre a matriz e a fibra, uma vez que esses defeitos tendem a se formar nas regiões de interface. A inclusão destes vazios, pode estar associado ao processo de injeção sem a utilização de vácuo. Já para os compósitos produzidos com o resíduo da hidrólise, observa-se também uma redução do valor de resistência à tração com aumento da concentração do reforço, porém em menor intensidade (16%).

Ainda na Figura 58, pode-se verificar o efeito deletério da exposição dos materiais a radiação UV. Todas as amostras apresentaram uma redução significativa da resistência à tração após a exposição à radiação UV. Isto pode ser explicado, conforme descrito no Capítulo 2, pelo efeito da radiação UV que provoca cisão e/ou a formação de ligações cruzadas no polímero, reduzindo suas propriedades mecânicas (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010). Porém, deve-se mencionar que os compósitos produzidos com o resíduo da hidrólise foram pouco afetados pela exposição à radiação UV (25 a 27 MPa de variação da resistência à tração), e isto se deve à presença de maior quantidade de lignina em sua composição, que por sua vez, possui uma boa estabilidade a este tipo de exposição (AZWA, et. al, 2012). Vale ainda ressaltar, que o PP puro foi o material mais afetado pela exposição à radiação UV. Assim, pode-se afirmar que os dois tipos de reforços utilizados serviram de proteção contra a radiação UV para os compósitos estudados.

Figura 58 - Resultados comparativos de resistência à tração para os compósitos de bagaço deslignificado, resíduo da hidrólise e PP puro, com e sem a influência de condicionamento à radiação UV.



A Figura 59 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à flexão para as amostras de PP puro, compósitos de bagaço deslignificado e de resíduo da hidrólise com e sem exposição à radiação UV. Com o auxílio da Tabela 12, pode-se verificar que a introdução do reforço no polímero, tanto do tipo BD quanto do RH, não afeta sua resistência à flexão. Novamente, após a exposição à radiação UV, o PP puro é o material mais afetado, tendo uma redução no valor de sua resistência à flexão de 36%. Já para os compósitos de ambas as fibras, os valores de resistência à flexão não são afetados pela exposição à radiação UV. Mais uma vez, o reforço parece atuar como elemento protetivo no compósito, sendo que no caso do RH, os valores tendem a aumentar ligeiramente.

Já a Figura 60 apresenta os resultados dos ensaios de resistência ao impacto para as amostras de PP puro, compósitos de bagaço deslignificado e de resíduo da hidrólise com e sem exposição à radiação UV. Novamente, com auxílio da Tabela 12, pode-se verificar que a introdução do reforço, tanto do tipo BD quanto de RH, no polímero não afeta sua resistência ao impacto. Como visto no caso anterior, após a exposição à radiação UV, o PP puro é o material mais afetado, tendo uma redução no valor de sua resistência ao impacto de 31%. Já para os compósitos, os valores de resistência ao impacto praticamente não são afetados pela exposição à radiação UV. Confirmando também por esta propriedade a característica do reforço proposto de atuar como elemento protetivo no compósito.

Figura 59 - Resultados comparativos de resistência à flexão para os compósitos de bagaço designificado, resíduo da hidrólise e PP puro, com e sem a influência de condicionamento a radiação UV.

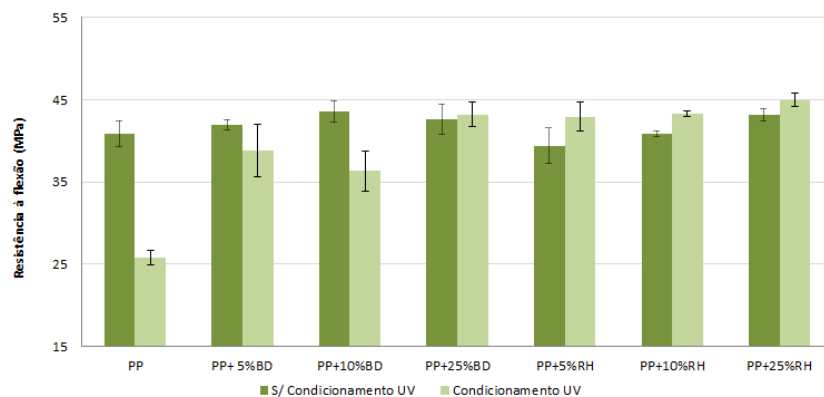


Figura 60 - Resultados comparativos de resistência ao impacto para os compósitos de bagaço designificado, resíduo da hidrólise e PP puro, com e sem a influência de condicionamento a radiação UV.

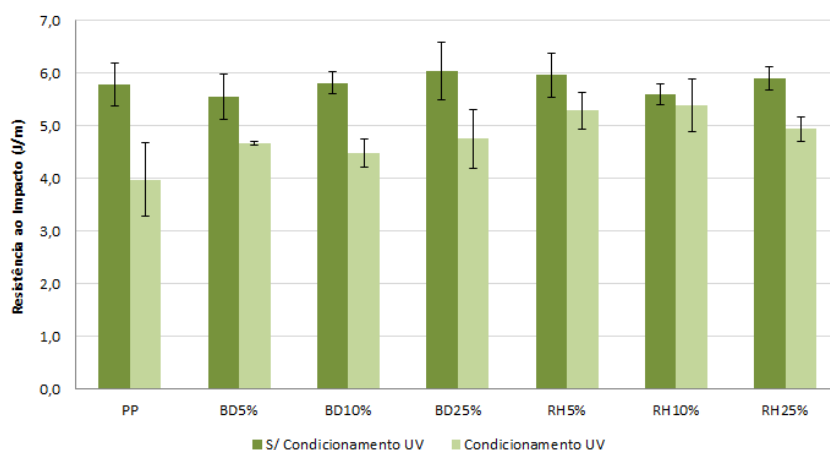


Tabela 12 – Síntese dos resultados dos ensaios mecânicos realizados considerando os valores de dispersão presentes em cada avaliação com e sem o condicionamento ambiental

	Condicionamento	PP	PP+5%BD	PP+10%BD	PP+25%BD	PP+5%RH	PP+10%RH	PP+25%RH
Resistência à tração (MPa)	S/ UV	31±1,0	28±2,4	27±1,4	24±0,8	29±0,3	29±1	26±1,2
	C/ UV	16±0,9	16±3,5	23±0,4	23±1,0	25±2,4	27±0,6	26±0,7
Resistência à flexão (MPa)	S/ UV	41±1,6	42±0,5	44±1,3	43±1,8	39±2,2	41±0,4	43±0,7
	C/ UV	26±0,9	39±3,2	36±2,4	43±1,5	43±1,7	43±0,3	45±0,8
Resistência ao impacto (J/m)	S/ UV	5,8±0,4	5,6±0,4	5,8±0,2	6,0±0,6	6,0±0,4	5,6±0,2	5,9±0,2
	C/ UV	4,0±0,69	4,7±0,04	4,5±0,26	4,8±0,56	5,3±0,35	5,4±0,49	4,9±0,22

4.5 AVALIAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE

Os resultados obtidos através do ensaio de resistência a tração e da análise dinâmico-mecânica (DMA), permitiram uma avaliação qualitativa com relação ao módulo de elasticidade dos materiais. Utilizando os dados observados de resistência a tração e alongamento dos corpos de prova na deformação plástica, foi possível calcular o módulo de elasticidade das amostras através da Equação (1):

$$E = \frac{\sigma \cdot l}{l_0} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde foram considerados para o ensaio avaliado:

σ = tensão resistência à tração

l = comprimento final da amostra

l_0 = comprimento inicial da amostra

Desta forma, foram obtidos, conforme apresentado na Tabela 13, os módulos de elasticidade para os materiais avaliados antes e depois da exposição à radiação UV.

Tabela 13 – Módulo elástico para o polímero e os compósitos antes e após o condicionamento à radiação UV

<i>E (MPa)</i>	PP	BD5%	BD10%	BD25%	RH5%	RH10%	RH25%
S/ UV	281	387	422	735	342	397	808
C/ UV	684	867	756	1279	380	485	897

Conforme observado nas Figuras 61 e 62, sendo estas respectivamente, as curvas de E' para os compósitos de BD antes do condicionamento e para os compósitos de RH após o condicionamento, os resultados apresentaram por ambos os métodos a mesma sequência qualitativa de módulo de elasticidade. Os resultados devem ser comparados considerando a temperatura de aproximadamente 23 °C para correlacionar os resultados verificados com o ensaio mecânico.

Esta correlação verificada reforça a coerência dos resultados obtidos por ambos os métodos. A avaliação do compósito de BD apresentou uma tendência crescente do

módulo de elasticidade com a adição de fibras. Já para a análise dos compósitos de RH pós-condicionamento, foi verificado que os valores dos módulos aumentam respectivamente para PP+5%RH, PP+10%RH, PP e por fim o PP+25%RH.

Figura 61 - Curvas do módulo de elasticidade obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%BD; PP+10%BD e PP+25%BD.

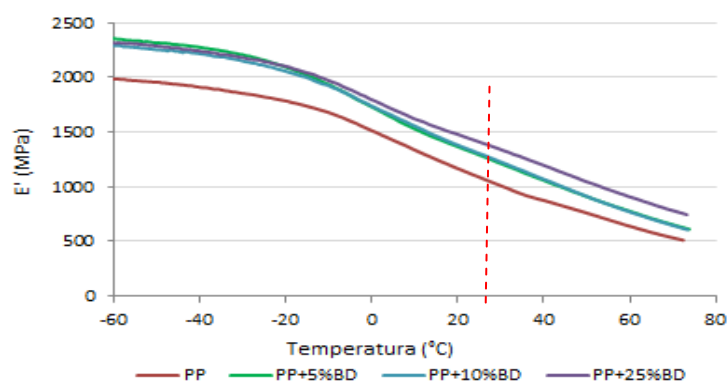
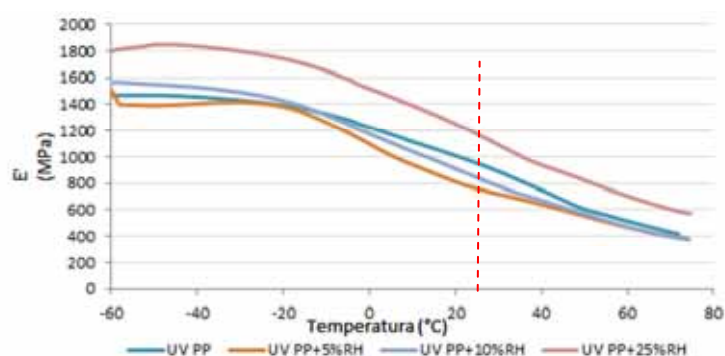


Figura 62 - Curvas do módulo de elasticidade obtido por DMA das amostras de PP Puro; PP+5%RH; PP+10%RH e PP+25%RH após condicionamento à radiação UV.

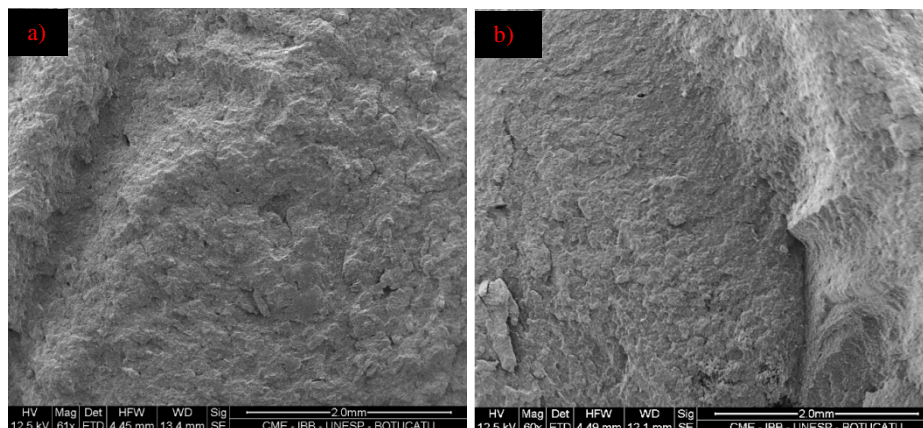


4.6 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas considerando as amostras dos corpos de prova que sofreram o esforço mecânico de flexão. A Figura 63 (a) apresenta um aumento de 61x para a fratura da amostra do compósito de bagaço deslignificado com 25% de fibra. Já a Figura 63 (b) apresenta a

amostra fraturada do compósito de resíduo da hidrólise também com 25% de fibra considerando a mesma proporção de aumento.

Figura 63 – Imagens de MEV das fraturas do (a) PP+25%BD e (b) PP+25%RH considerando um aumento de 61x dos corpos de prova após os ensaios mecânicos de flexão



Os resultados apresentados foram semelhantes para os dois compósitos avaliados, onde foi possível verificar uma homogeneidade em ambos os materiais e a baixa presença de fibras arrancadas da matriz após a solicitação mecânica, processo esse denominado como “pull out”, conforme pode ser visto de forma mais clara nas Figuras 64 e 65, para os respectivos compósito PP+25%BD e PP+25% PP+25%RH.

Figura 64– Imagens de MEV das fraturas do PP+25%BD do corpo de prova após os ensaios mecânicos de flexão

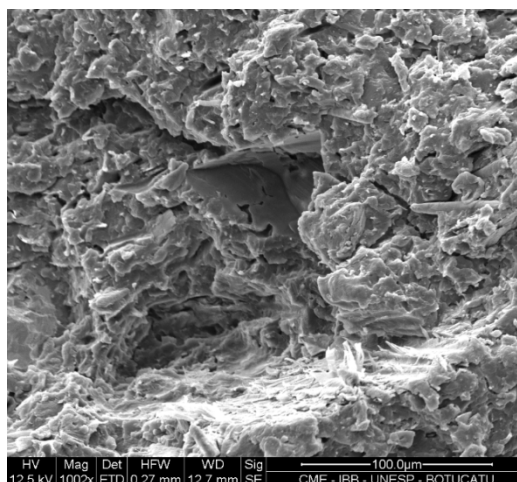
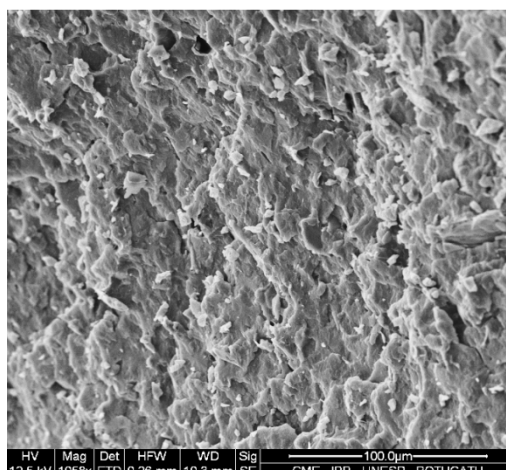


Figura 65- Imagens de MEV das fraturas do PP+25%RH do corpo de prova após os ensaios mecânicos de flexão



De forma geral, foi possível constatar uma menor presença de vazios nas amostras do compósito do resíduo da hidrólise. Este fato pode explicar o melhor desempenho mecânico deste compósito quando submetido a tração, conforme os resultados mecânicos discutidos e também abordados na literatura (LUZ et al, 2008).

CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para iniciar a apresentação da conclusão do estudo realizado é importante relembrar a motivação pela qual o presente estudo se iniciou, conforme apresentado no primeiro capítulo desta dissertação: é importante para o auxílio no desenvolvimento da cadeia produtiva do bioetanol, conferir um valor agregado ao resíduo do processo de obtenção de etanol de segunda geração que se encontra em desenvolvimento no país. Com foco nesta proposta as conclusões obtidas seguem abaixo.

- Avaliando os resultados de FTIR, é possível verificar que o resíduo utilizado no presente trabalho possui uma formação bastante próxima do bagaço deslignificado. Na literatura (Mulinari, 2009), a deslignificação do bagaço é sugerida como um tratamento realizado visando à melhoria da interface para a obtenção de compósitos desta fibra natural. Sendo assim, o resíduo utilizado no presente trabalho possui uma etapa a menos na preparação de um compósito lignocelulósico com uma interface satisfatória entre fibra e matriz, uma vez que a deslignificação do bagaço ocorre na obtenção do bioetanol para facilitar o acesso às celulosas e hemicelulosas na extração das cadeias carbônicas para obtenção do biocombustível.

- Não foi identificado ao longo do processamento dos corpos de provas utilizados nesta dissertação, qualquer contratempo, como por exemplo, a redução da fluidez ou a degradação das fibras, no processo de injeção. Este é um fato importante a ser considerado, uma vez que este é um dos principais processos utilizados na indústria automotiva para fabricação de peças.

- As características térmicas dos compósitos de resíduo da hidrólise enzimática, proposto nesta dissertação, não sofreram alterações significativas, exceto pela alteração na entalpia nos processos de cristalização e fusão do material, que, entretanto, não comprometem a utilização proposta neste estudo. A temperatura de transição vítrea dos compósitos obtidos (medida por tan delta – DMA) é maior que a Tg do PP puro, sugerindo que os reforços utilizados formam ligações cruzadas e apresentam uma boa interface fibra/matriz dificultando a movimentação da cadeia poliméricas. Porém, após a exposição à radiação ultravioleta o valor da Tg, mesmo dos compósitos produzidos,

foi afetada, tendo seus valores reduzidos, indicando que a matriz polimérica ou a interface foram degradadas pela exposição a radiação UV.

- Do ponto de vista das propriedades mecânicas, foi possível observar a manutenção das principais propriedades dos compósitos, mesmo após a aplicação de 25% de fibra em massa na matriz. Também foi evidenciada uma significativa melhora da resistência dos compósitos com relação à resistência à radiação ultravioleta. Desta forma, os reforços utilizados se mostraram atuar como protetivos contra a radiação UV, o que torna este material ainda mais atrativo, uma vez que componentes sintéticos geralmente são adicionados nos polímeros para fabricação de peças automotivas para reduzir a degradação ao longo da vida útil do veículo.

- As análises de MEV realizadas mostraram uma boa dispersão das fibras na matriz polimérica e baixa presença de “pull out”, sugerindo um bom resultado obtido no processamento do material e uma boa interface entre matriz e fibras, entretanto, a ausência de utilização de vácuo no equipamento de injeção pode ter influenciado na redução da propriedade mecânica de tração em ambos os compósitos.

5.2 CONCLUSÕES OBTIDAS NO PRESENTE ESTUDO

Através dos resultados obtidos, é possível concluir que o material em estudo, o resíduo da hidrólise, possui um potencial interessante de aplicação no setor automotivo, pois apesar de não ter apresentado uma melhora significativa nas propriedades mecânicas, o reforço se mostrou bastante estável a degradação de radiação UV, o que pode justificar o uso do mesmo como carga protetora a este tipo de exposição. Além disto, não se pode deixar de comentar a leveza que é conferida aos compósitos lignocelulósicos, que hoje, é uma busca contínua desta indústria visando a redução de emissão CO₂ para atender as novas legislações em vigor a partir de 2016 no país.

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, visando o aprimoramento dos resultados obtidos nesta dissertação são propostos alguns estudos complementares que não foram abordados até o momento:

- Estudo do detalhamento das ligações obtidas na interface entre constituintes da fibra, polímero e os compatibilizantes;
- A verificação de outros tipos de compatibilizantes, que não o PP-g_MA utilizado no presente estudo, e até mesmo compatibilizantes naturais oriundos da lignina conforme material apresentado no estado da arte dos biocompósitos;
- Um estudo semelhante ao realizado considerando como processo de fabricação do compósito termoformado, que permite uma porcentagem maior de fibra no material;
- Uma avaliação a respeito dos efeitos da cristalização no compósito proposto;
- A adição de nanotubos de carbono visando uma melhoria das propriedades mecânicas;
- Avaliar a ação de outros condicionamentos ambientais, como por exemplo, a avaliação em câmara higrotérmica;
- Realizar avaliações reológicas do compósito proposto;

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS

Al.; Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX). **Applied biochemistry biotechnol** v.124 p.1133–1141; 2005.

ARICI, A. A.; Effect of hygrothermal aging on polyetherimide composites. **Journal of reinforced plastic and composites**, v. 26, ed. 18, p. 1937-1942; 2007.

ASHORI, A. ; NOURBAKHS, A. Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites. **Composites part b-engineering**, v.41, p.578-581; 2010.

AVELLAR, B. K.; GLASSER, W. G.; Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, ed.3, p. 205-218; 1998.

AZWA, Z.N.; YOUSIF, B.F.; MANALO A. C.; KARUNASENA, W.; A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and design**, p. 424–442, 2012.

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of Cellulose Nanofiber- Reinforced Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.24, p.1259-1268, 2005.

BADGER, P.C.; Ethanol from cellulose: A general review. Reprinted from: Trends in new crops and new uses. **ASHS Press**, Alexandria, VA., 2002.

BALAT, M.; BALAT, H.; CAHIDE, O.; Progress in bioethanol processing. **Progress in energy and combustion science** v. 34, p. 551–573, 2008.

BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; OLIVA J. M.; CABAÑAS, A.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, M.; Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw. **Applied biochemistry and biotechnology**. v.129-132, p. 496-508, 2006.

BÉGUIN, P.; Molecular biology of cellulose degradation. **Annual review of microbiology**. v.44, p.219-248, 1990.

BING-XING, Y.; JIA-HUA, S.; PRAMODA, K; SUAT, H. G.; Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes. **Composites science and technology**. v.68 p. 2490–2497, 2008.

BISMARCK, A.; BALTAZAR, A.; SARIKAKIS, K.; Green composites as panacea socio-economic aspects of green materials. **Environment, development and sustainability**. v.8, p.445–463, 2006.

BLEDZKI, A.K.; JASZKIEWICZ, A. ; MURR, M.; SPERBER, V.E; Processing techniques for natural- and wood-fibre composites. , **Propertiers and performace of natural-fibre composites**. ed. Pickerning. p.163-190, 2008.

BHAT, M.K.; BHAT, S.; Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications. **Biotechnology Advances**. v. 15, p. 583-620, 1997.

BROWNELL, H.H.; SADDLER J. N.; Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis. **Biotechnol Bioeng**. v.29 p.228–235, 1987.

CÂNDIDO, G.M.; **Influência do condicionamento ambiental na resistência à delaminação de borda livre em compósitos avançados**. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 234 f., 2001.

CANEVAROLO, S.JR. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Ed Artiber, São Paulo, 2004.

CALLISTER, JR.; W. D.; **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. ed.2, Rio de Janeiro, LTC, 2006.

CARASHI, J.C.; LEAO, A.L.; Woodflour as reinforcement of polypropylene. **Materials Research**. p.405–409, 2002.

CARUS, M.; EDER, A.; Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): **European and Global Markets 2012 and Future Trends** - Nova-Institute (Germany), Asta Eder Composites Consulting (Austria/Finland) , 2014

CATALOGO (STRUKTOLTPH306), acesso realizado em nov/2013 (<http://www.struktol.com/pdfs/TD%20TPW306.pdf>),

CATALOGO BRASKEM, <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos?codProduto=112>, acesso 05 de dezembro de 2013.

CATÁLOGO POLYRAM, www.polyram.co.il/Polyram/SendFile.asp?DBID=1&LNGID=1, acesso 05 de dezembro de 2013.

CGEE e BNDES, Bioetanol de Cana-de-Açúcar energia para o desenvolvimento sustentável, 1a edição, Rio de Janeiro, 2008

CGEE, Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil, Brasília-DF, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009

CHAMPAGNE, P.; Feasibility of producing bio-ethanol from waste residues: a Canadian perspective feasibility of producing bio-ethanol from waste residues in Canada. **Ressources conservation recycling**. v.50 p.211–230, 2007.

COSTA, M. L.; **Estudo do conteúdo de vazios no comportamento mecânico de compósitos avançados carbono/epóxi e carbono/bismaleimida**. Tese (Doutorado em Ciências) -Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 200 f., 2002.

CUNHA, H.C.M.; **Caracterização do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: Identificação de inibidores potenciais de processos fermentativos e enzimáticos**. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP, 1999. p.101 (Dissertação de Mestrado).

DEMAIN, A. L.; NEWCOMB, M.; DAVID, J.H., Cellulase, clostridia, and ethanol. **Microbiology and molecular biology reviews**. v. 69, p. 124–154, 2005.

EICHHORN, S. J. ; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R. ; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; et. al.; Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of materials science**. v.45, e.1, p. 1-33, jan 2010.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S.; Comparison of Water Absorption in Natural Cellulosic fibres from Wood and One-year Crops in Polypropylene Composites and Its Influence on their Mechanical Properties. **Composites: Part A** 35 (2004), p1267-1276, 2004.

FARIA, M. C. M.; **Avaliação do Efeito Higrotérmico nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de PPS/Fibras Contínuas**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP), Guaratinguetá, 166 f., 2008.

GUSAKOV, A.V.; SALANOVICH, T.N.; ANTONOV, A.I.; USTINOV, B.B.; OKUNEV, O.N.; BURLINGAME, R.; et. al.; Design of highly efficient cellulose mixtures for enzymatic hydrolysis of cellulose. **Biotechnol Bioeng** vol.97 p.1028–38, 2007

GRAF, A.; KOEHLER, T.; Cellulose-ethanol study: an evaluation of the potential for ethanol production in Oregon using cellulosebased feedstocks. Salem, Oregon, USA: Oregon Dept of Energy; June, p. 96, 2000

GREGG, D.J.; BOUSSAID, A.; SADDLER, J.N.; Techno-economic evaluations of a generic wood-to-ethanol process: effect of increased cellulose yields and enzyme recycle. **Bioresource Technology**, v. 63, p.7-12, 1998

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R.T.; SOUTO-MAIOR, A.M.; ROCHA, G. J. M.; Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**. v. 32, p. 1500-1503, 2009.

TAY, G. S.; SHANNON-ONG, S.H.; GOH, S.W.; ROZMAN, H.D.; Thermoplastic-lignocellulose composites enhanced by chemically treated Alcell lignin as compatibilizer, **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.26, p.733–746, 2011

HAHN-HAGERDAL B, Galbe M, Gorwa-Grauslund MF, Liden G, Zacchi G.; Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today. **Trends Biotechnol**, v24, p.549–56, 2006.

HARADA, J. ; UEKI, M. M.. **Injeção para Termoplásticos – produtividade com qualidade**. ; Editora Artliber, 269 páginas, São Paulo ,2010.

HAN, S.; Ren, K.; Geng, C.; Enhanced interfacial adhesion via interfacial crystallization between sisal fiber and isotactic polypropylene: direct evidence from single-fiber fragmentation testing, **polymer international**, v. 63 e. 4, p. 646-651, 2014.

HAMZAOU, R.; Guessasma, S.; Mecheri, B.; Microstructure and mechanical performance of modified mortar using hemp fibres and carbon nanotubes, **MATERIALS & DESIGN**, v. 56, p 60-68, 2014.

HOOD, E.; Love, R.; Lane,J.; Bray, J., Clough, R.; Poppu, K.; Drees, C.; Hood, K.R.; Yoon, S.; Ahmad, A.; Howard, J.A.; Subcellular targeting is a key condition for high-level accumulation of cellulase protein in transgenic maize seed. **Plant Biotechnology Journal**, v. 5, p. 709–719, 2007.

HONGZHANG, C.; Liying, L.; Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction. **Bioresource Technology**, vol. 98, p. 666-676, 2007.

HUDA, M.S., Drzal, Han-Seung, Yang; GARDNER, Douglas J.; NADER, Jacques W, Characteristic impact resistance model analysis of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites, **COMPOSITES PART A-APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING**, Vol.: 42, p.2028-2035, 2012

HUDA, M.S.; Drzal ; Natural-fiber composites in the automotive sector, **Properties and performance of natural-fibre composites**, ed. Pickering, cap 7., 2008

IJIMA S, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature publishing group, Pg: 56-58, Vol.: 354, Ed. 6348, 1991

INDACOECHEA I, Bolado S, Garcí'a-Cubero MT, Diez R.; Pretreatment processes of lignocellulosic material for bioethanol conversion: ozonolysis. 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, Chisa, Prague, 2006.

JACOB, J.; RAJESH, Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites, **Composites part A - applied science and manufacturing**, v. 40, ed.4 p.442-448, 2009.

KEENER T.J.; Stuart R.K.; Brown T.K.; Maleated coupling agents for natural fibre composites, **Composites: Part A**, v.35, p.357-362 2004

KELLER, F.A.; Integrated bioprocess development, **Handbook on Bioethanol: Production and Utilization**, Wyman, C.E. (Editor). Taylor & Francis, Washington, Capítulo 17, p. 381-394, 1996.

KIM KH, Hong J.; Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. **Bioresource Technol** vol.77 p.139-44, 2001.

OKSMAN, K.; Aji P. M.; Runar L.; Birgitha N; Kuruvilla J; The influence of fiber microstructure on fiber breakage and mechanical properties of natural fiber reinforced polypropylene, **Composites Science and Technology** 69 (2009) 1847-1853

KUMAR, B. G.; SINGH R.P.; NAKAMURA, T.; Degradation of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation, **Journal of Composite Materials**, vol.36, n° 24, 2002

LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, R. N.; Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação. São Paulo, ed. Cultura Acadêmica, p.252-269, 2012

LIANGBO, Y.; FANGHUI, I; HESHENG, X.; XINYUAN, Q.; KAIZHI, S.; JIE, Z.; Improving the electrical conductivity of a carbon nanotube/polypropylene composite by vibration during injection-moulding, *Carbon*, ed.49, p.3274 –3283, 2011

LIN Y e Tanaka S.; Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 69 p. 627-642, 2006.

LI, Y.; Mai Y.W., YE, L.; Sisal fiber and its composites: a review of recent developments, **Composites science and technology**. v.60, p.2037-2055, 2000.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. **Composites: Part A**, v.39, p.570-579, 2008.

LU Y, Yang B, Gregg D, Mansfield S, Saddler J.; Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. *Appl. Biochem Biotechnol* vol.98–100 p.641–54, 2002.

LUZ, S.M.; GONÇALVES, A.R.; DEL'ARCO, A.P. Jr.; Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites, **Composites part A**, v.38, p.1455–1461, 2008.

LUZA S. Caldeira A, Paulo M.C. FerrPa, Environmental benefits of substituting talc by sugarcane bagasse fibers as reinforcement in polypropylene composites: Ecodesign and LCA as strategy for automotive components. **Resources, Conservation and Recycling**, v.54, p. 1135–1144, 2010.

MATHOT, V.B.F. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Hanser Publishers, New York, 1994

MABEE WE, Saddler JN, Nielsen C, Nielsen LH, Jensen ES.; Renewable-based fuels for transport. In: *Renewable energy for power and transport*. Riso energy report vol.5 p. 47–50, 2006.

MAZUR, R. L. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CARBONO/PEKK COM APLICAÇÕES AERONÁUTICAS. Dissertação de Mestrado, UNESP, Guaratinguetá, 2010.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, vol. 83, p. 37-46, 2002.

M.D.H. Beg, K.L. Pickering, Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermalageing, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, p.1748–1755, 2008.

MEDINA, H. V.; gomes, D. E. B. Reciclagem de automóveis, estratégias, práticas e perspectivas. CETEM/MCT, p.13, 2003.

MENARD K. P. *Dynamic Mechanical Analysis: A Pratical Introduction*. CRC Press, New York, 1999

METHACANON P, Weerawatsophon U, Sumransin N, Prahsarn C, Bergado DT. Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles. *Carbohydr Polym* 2010;82:1090–6.

MOE M. T.; LIAO, K.; Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, *Composites Science and Technology* v.63, p.375–387, 2003

MOSIER N, Wyman C, Dale B, Elander R, Holtzaple YYLM, Ladisch M.; Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technol* vol. 96 p.673–86, 2005.

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** , Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009.

NEZAFEIROPOULOS, Universyt of Ioannina, Greece, publicado no **Properties and performance of natural-fibre composites**, ed. Pickering, cap 3, 2008

OTA Waldir , **Análise de polipropileno e fibra de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional**, Tese de Mestrado em Engenharia, Curitiba, 2004

OTERO, J.M., Panagiotou, G., Olsson, L. Fueling Industrial Biotechnology Growth with Bioethanol. **Advances in Biochemical Engineering-Biotechnology**. v.108, p.1-40, 2007.

OYEKOLA O.O.; The enzymology of sludge solubilisation under biosulphidogenic conditions: isolation, characterisation and partial purification of endoglucanases. Masters thesis, Rhodes University, Grahamstown, South Africa, 2004

PAAKKO, M., Ankerfors, M. H. Kosonen A. Nykänen, S. Ahola,| M. Osterberg, J. Ruokolainen, J. Laine,| P. T. Larsson, O. Ikkala, and T. Lindström, Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels, *Biomacromolecules* 2007, 8, 1934-1941

PAN, X.; GILKES, N.; SADDLER, J.N.; Effect of acetyl groups on enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates. **Holzforschung** vol.60 p.398–40, 2006.

PASQUINI, N.; HandBook polypropylene, ed.2, 2005

RIVERS DB, Emert GH.; Lignocellulose pretreatment: a comparison of wet and dry ball attrition. *Biotechnol Lett* vol.9 p.365–8, 1987.

RODRIGUES, J. A.R.; Do engenho à biorrefinaria. a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis, *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1242-1254, 2011

RUFFER, D. R., The Boeing Company, ASM Handbook, Materials Park, Ohio, 44073-0002, Composites, v.21, 2001.

SAHA, B.C. Lignocellulose Biodegradation and Applications in Biotechnology. *Lignocellulose Biodegradation*, American Chemical p.2-34, 2004.

SENDELIUS J; STEAM; Pretreatment Optimisation for Sugarcane Bagasse in Bioethanol Production, Lund University, 2005.

SHEN, Xi; Jia, Jingjing; Chen, Chaozhong; et. al., , *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, Vol: 49 Edição: 8 Pg: 3225-3233, 2014

SILVERSTEIN RA, CHEN Y, SHARMA-SHIVAPPA RR, BOYETTE MD, OSBORNE J.; A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technol* vol.98 p. 3000–3011, 2007.

SILVERSTEIN, R.M. BASSLER, G.C, MORRIL, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compunds*. 5th Edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1991.

SPOLJARIC Steven, Genovese Antonietta, Robert A. Shanks, Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties, *Composites: Part A* 40 (2009) 791–799

TARANTILI, P.A.; KIOSE V.; Effect of Accelerated Aging on the Structure and Properties of Monolayer and Multilayer Packaging Film. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.109, 674-682, 2008.

TONGFEI, W. ; YONGZHENG, P. ; ERJIA, L. ; LIN, L.; Carbon Nanotube/Polypropylene Composite Particles for Microwave Welding. **Journal of Applied Polymer Science**, p.283-290, 2012

WILSON D.B., IRWIN D.C.; Genetics and properties of cellulases. *Advances in biochemical engineering/biotechnology* vol. 63, p. 2-4, 1999.

XING W., YUAN H., ZHANG P., YANG H., SONG L., HU Y., Functionalized lignin for halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam: preparation, thermal stability, fire performance and mechanical properties, 2013

ZHANG YHP, Himmel ME, Mielenz JR.; Outlook for cellulose improvement: screening and selection strategies. *Biotechnol Adv* vol.24 p.452–81, 2006.

ZHANG L, Wang T, Jiao S, Hao C, Mao Z.; Effect of steam-explosion on biodegradation of lignin in wheat straw. *ASAE Annual Meeting*, Paper number 077076, Minneapolis, Minnesota, June p.17–20, 2007.

ZHAO X., Wang L., Liu D.; Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China , 2008

ZHENG, Y.; CAO, D.; WANG, D.; CHEN, J. Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC. *Composites: Part A*, v.38, p.20.25, 2007.

ANEXO I

Catálogo técnico Polipropileno homopolímero de alta fluidez (Braskem H107®)

Tipo de PP PP Type	Braskem Grade	Descrição de Aplicação Description of Application	Índice de Fluxão (230 °C / 216 kg) Melt Flow Rate	Densidade Density	Contração Shrinkage	Módulo de Flexão Secante 1% Flexural Modulus 1% Secant	Resistência à Tração no Escoramento Tensile Strength at Yield	Alongamento no Escoramento Tensile Elongation at Yield	Dureza Rockwell Rockwell Hardness	Resistência ao Impacto Iod a 23 °C Iod Impact Strength 23 °C	Resistência ao Impacto Iod a -20 °C Iod Impact Strength -20 °C	Temperatura de Deflexão Térmica (455 kPa) Deflection Temperature Under Load
Método ASTM ASTM Method	Unidades / Units		D 1238	D 792A	Braskem	D 790A	D 638	D 785	D 256A	D 648		
			g/10 min	g/cm ³	DMDT, %	GPa	MPa	%	Escala R	J/m	°C	
HOMO	H 107	Compostos de elevada fluidez e peças de paredes finas. Compounds with high melt flow rates and thin-walled parts.	80	0,905	1,75/1,94	1.300	37	10	103	20	-	93
	HP 648S	Compostos de elevada fluidez e peças de paredes finas. Compounds with high melt flow rates and thin-walled parts.	40	0,905	1,80/1,80	1.400	37	9,2	103	20	-	110
	H 103	Compostos de elevada fluidez e peças de paredes finas. Compounds with high melt flow rates and thin-walled parts.	40	0,905	1,57/1,57	1.200	34	12	101	20	-	98
	H 202HC Minimart	Rígido elevadíssimo e alta fluidez para peças técnicas de grande volume e eletrodomésticos. Very high stiffness and high melt flow rate for high-volume technical parts and home appliances.	23	0,905	2,00/2,00	2.100	43	6	110	20	-	133
	H 503	Compostos e eletrodomésticos de elevada performance mecânica. Compounds and home appliances with high mechanical performance.	3,5	0,905	1,79/1,57	1.400	35	11	99	40	-	98
	H 502HC	Rígido elevadíssimo para peças técnicas de grande volume. Very high stiffness for high-volume technical parts.	3,3	0,905	2,02/1,99	2.100	39	7	110	20	-	130
HECO	CP 100	Compostos de elevada fluidez, alto teor de cargas e peças de paredes finas. Baixo VOC. Compounds with high melt flow rates, high loads and thin walls. Low VOC.	100	0,900	1,64/1,79	1.450	27	4	99	25	20	115
	EP 548S	Compostos de elevada fluidez, bom impacto e peças de paredes finas. Compounds with high melt flow rates, good impact resistance and thin walls.	44	0,903	1,68/1,72	1.350	28	7	71	55	35	105
	CP 141	Compostos de elevada fluidez, bom impacto e peças de paredes finas. Compounds with high melt flow rates, good impact resistance and thin walls.	43	0,900	1,89/1,87	1.300	26	6	83	90	45	110
	ES 540S	Compostos de elevada fluidez, bom impacto, peças de paredes finas e baixo VOC. Compounds with high melt flow rates, good impact resistance, thin walls and low VOC.	42	0,900	1,68/1,72	1.350	26	4	89	70	40	111
	CP 202XP	Compostos de elevada fluidez e excelente balanço de propriedades mecânicas, UO. Compounds with high melt flow rates and excellent balance of mechanical properties, appliances.	26	0,900	1,74/1,97	1.600	32	6	97	70	20	126
	CP 295	Resina base para compostos, excelente balanço de propriedades mecânicas. Resin base for compounds, excellent balance of mechanical properties.	20	0,895	1,42/1,46	800	18	8	45	NB	100	80
	CP 286	Resina base para compostos, excelente balanço de propriedades mecânicas. Resin base for compounds, excellent balance of mechanical properties.	18	0,895	1,70/1,70	1.100	22	6	60	NB	75	103
	PCD 0810	Resina base para compostos, excelente balanço de propriedades mecânicas. Resin base for compounds, excellent balance of mechanical properties.	12	0,895	1,58/1,62	900	20	6	53	NB	65	81
	CP 442XP	Peças automotivas. Resin for compounds.	6,0	0,895	1,37/1,35	1.100	24	7	68	NB	50	93
	CP 401HC	Peças automotivas e utensílios domésticos. Resin for compounds and appliances.	6,0	0,900	1,89/1,94	1.700	34	7	96	70	25	124
	CP 393	Resina base para compostos, baixíssima contração, excelente balanço de propriedades. Resin base for compounds, ultra-low contraction, excellent balance of properties.	9,0	0,895	1,33/1,13	1.000	21	8	55	NB	70	90
	CP 496	Resina base para compostos, altíssima resistência ao impacto. Resin base for compounds with high impact resistance.	7,5	0,895	1,29/1,44	900	17	7	44	NB	NB	76
	EP 200K	Injeção de peças que requerem alto impacto. Injection of parts that require high impact resistance.	3,5	0,895	1,56/1,59	1.100	23	7	68	NB	60	86

Aplicações Applications

- Interior automotivo
- Injeção
- Compostos

- Automotive interiors
- Injection molding
- Compounds

fonte: http://www.braskem.com.br/catalogos2013/AF_Compostos_2013.pdf (acesso: dez/2013)



Bondyram® 1001

Maleic Anhydride-Modified Polypropylene

Product Description:

Bondyram® 1001 is a Maleic Anhydride Modified Homo-polypropylene recommended for coupling of glass and other fillers in polypropylene composites.

Typical Properties Data

Property	ISO Test Method	Unit	Bondyram® 1001
MFI	1133, 190 °C/2.16 kg	g/10min	100
Density	1183	g/cm ³	0.90
Melting point	DSC	°C	160
Maleic Anhydride level	FTIR	%	Very high

Packaging

Supply in pallet form, 20 kg in PE bags,
600 kg in pallet, also available in 600 kg carton boxes.

The technical data contained herein are guides to use Polyram resins.
Information contained herein is to the best knowledge, true and
Assure.
The customer is nevertheless obliged to run an incoming material control.

Version A
28.06.2011



Polyram, Ram-On Industries LP, Ram-On 19205 Israel, Tel: 972-4-6599900
Fax: 972-4-6499763 www.polyram.co.il E-Mail: mail@polyram.co.il



Catálogo técnico STRUKTOL

**Struktol Company of America**

201 E. Steels Corners Road • P. O. Box 1849
 Slow, Ohio 44224-0649 • www.struktol.com
 Phone (330) 928-5188 • Fax (330) 928-8726

**TECHNICAL
DATA****STRUKTOL® TPW 306****PROCESSING ADDITIVE****COMPOSITION**

Fatty aliphatic carboxylic derivatives

TYPICAL PROPERTIES

Appearance	Off-white to light tan powder
Dropping point (°C)	97 - 120
Physiological Behavior	Refer to safety data sheet
Storage Stability	At least 2 years under normal storage conditions
Packaging	55 lb. bag or 2000 lb. SS

RECOMMENDATIONS FOR APPLICATION

STRUKTOL® TPW 306 is a unique blend of lubricants designed specifically for wood fiber/flour filled polyolefins. This product will provide improved surface quality, increased output rates and a wider processing window leading to overall improved processability.

STRUKTOL® TPW 306 can also be used in other polyolefin compounds where improved processability or output rates are required.

DOSAGE

Typical usage levels are 2 – 6% of total compound weight.

(12/02/2010)ZB/mds

The information herein is believed to be reliable, but is presented without guarantee or warranty, express or implied. Nothing contained herein is to be construed as a recommendation for any use which is in violation of an existing patent.

fonte: <http://www.struktol.com/pdfs/TD%20TPW306.pdf> (acesso: dez/13)

Especificações técnicas de AGRIPLAST® - Material estado da arte (Não utilizado na confecção dos compósitos estudados)

AgriPlast^{BW}

USING AGRIPLAST™ CAN REDUCE PETROLEUM-BASED PLASTIC REQUIREMENTS BY MORE THAN 50% – A HUGE STEP IN THE RIGHT DIRECTION.

- AgriPlast™ plastic granules are 40 – 75% cellulose fibres, obtained from grasses, and 25 – 50% polyethylene or polypropylene.
- AgriPlast™ granules are free-flowing and can be processed into moulded components such as spoons, brackets, machine cases, and protective caps, using any injection moulding machine. The granules can also be dyed with any colour pigment.
- AgriPlast™ is ideal for injection moulding due to its excellent ease of flow. This enables high cycle times, even when manufacturing complex moulded parts.
- Moulded parts made of AgriPlast™ are up to 20% lighter than the same components made of 100% polyethylene or polypropylene.
- Processing notes for AgriPlast NFPP 5050 / 400 HM: sufficiently dry at 70 – 80°C, heating zones of 200°C decreasing to 170°C, possible short term peak mass temperature of 210°C, tool temperature 40 – 50°C, friction heat and shearing heat should be avoided, ensure excellent ventilation of the tool.

AGRIPLAST NFPP 5050 / 400 HM

Property	Test method	Unit	Value
Tensile modulus	ISO 527	MPa	> 3500
Yield stress	ISO 527	MPa	> 30
Yield strain	ISO 527	%	2
Bending stress	ISO 527	N	80
Bending strain	ISO 527	mm	6
Impact strength (23 °C)	ISO 179	kJ/m²	> 12
Notch impact strength (23 °C)	ISO 179	kJ/m²	4,1
Heat deflection temperature	Vicat B/50	°C	120
MFR (230 °C/ 2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	5
Density	ISO 1183	g/cm³	1,0

The values and processing notes featured here are intended solely as a guide. Users must carry out their own checks and make adjustments according to the application.

DIRECT SALES AND FURTHER INFORMATION: WWW.BIOWERT.DE

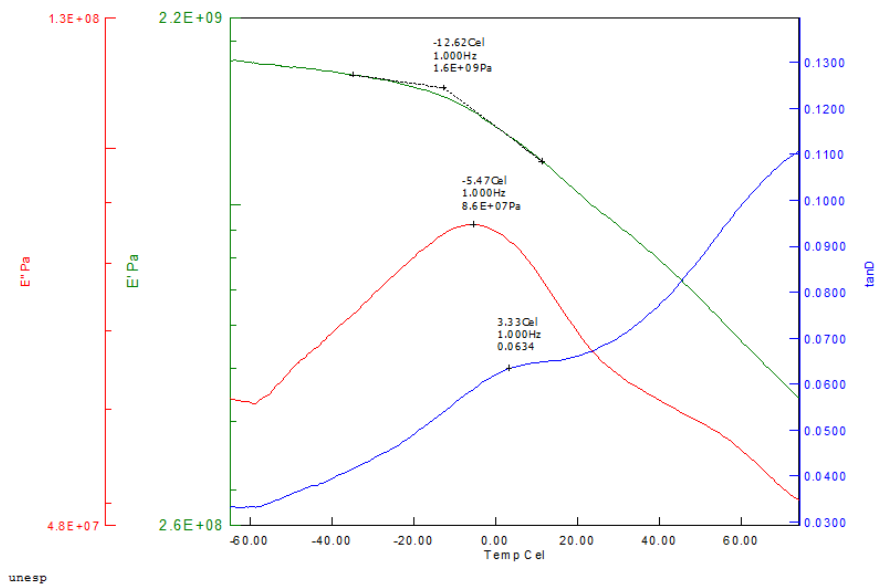
Apêndice A

Resultado DMA: PP

Module: DMS
 Data Name: PP Puro
 Measurement Date: 11/14/2013
 Sample Name: PP Puro
 Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Nitrogênio (100ml/min)

Sample Shape:
 Geometry Factor: 5.468E-004 m
 Length: 20.000 mm
 Width: 10.170 mm
 Thickness: 3.290 mm

Temperature Program:
 Cel Cel Cel/min min
 1 -60 80 5 0
 Sampling: 3.0 s

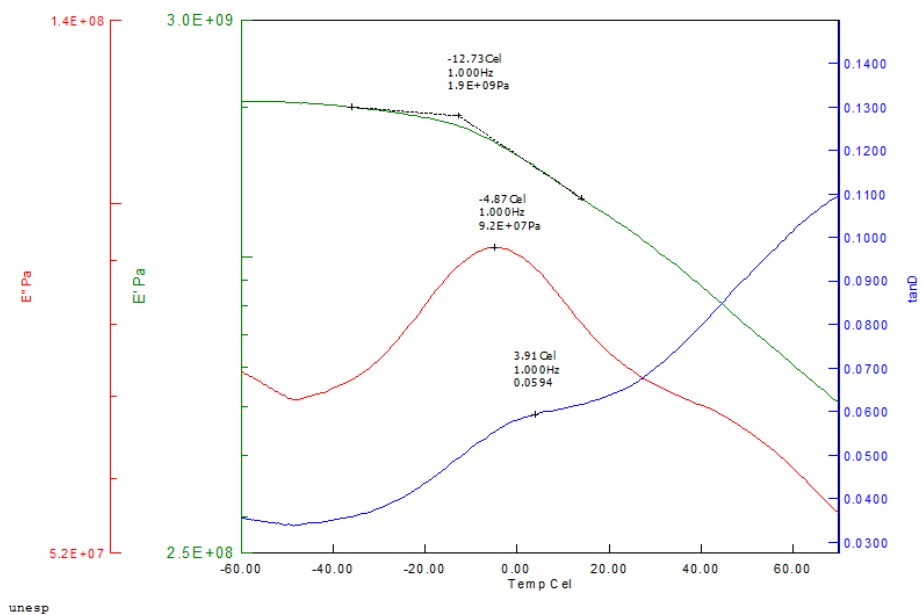


Resultado DMA: PP+5% BD

Module: DMS
 Data Name: 5% PP + BD
 Measurement Date: 11/13/2013
 Sample Name: 5% PP + BD
 Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Nitrogênio (100ml/min)

Sample Shape:
 Geometry Factor: 4.428E-004 m
 Length: 20.000 mm
 Width: 9.980 mm
 Thickness: 3.050 mm

Temperature Program:
 Cel Cel Cel/min min
 1 -60 80 5 0
 Sampling: 3.0 s



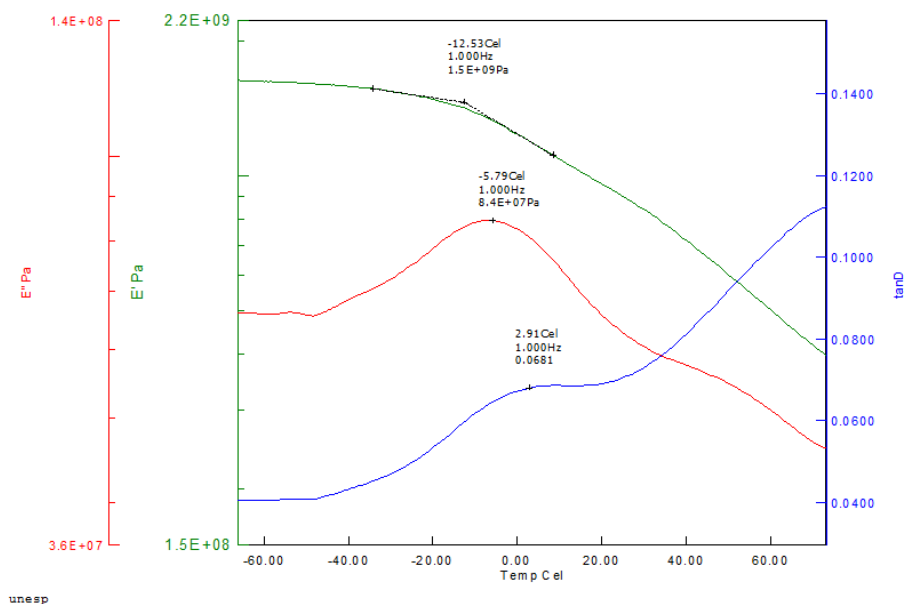
Resultado DMA: PP+10% BD

Module: DMS
 Data Name: 10 % PP + BD
 Measurement Date: 11/14/2013
 Sample Name: 10 % PP + BD

Sample Shape:
 Geometry Factor: 4.475E-004 m
 Length: 20.000 mm
 Width: 9.920 mm
 Thickness: 3.070 mm

Temperature Program:
 1 Cel Cel Cel/min min
 1 -60 80 5 0
 Sampling: 3.0 s

Comment:
 Operator: Cirlene
 Gas1: Nitrogênio (100ml/min)



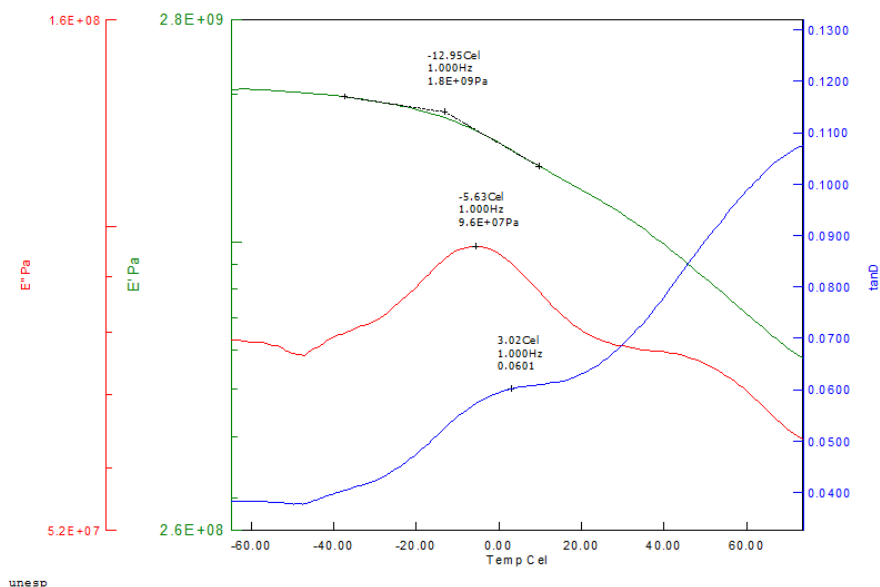
Resultado DMA: PP+25% BD

Module: DMS
 Data Name: 2,5 % PP + BD
 Measurement Date: 11/14/2013
 Sample Name: 2,5 % PP + BD

Sample Shape:
 Geometry Factor: 5.616E-004 m
 Length: 20.000 mm
 Width: 10.210 mm
 Thickness: 3.320 mm

Temperature Program:
 1 Cel Cel Cel/min min
 1 -60 80 5 0
 Sampling: 3.0 s

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Nitrogênio (100ml/min)



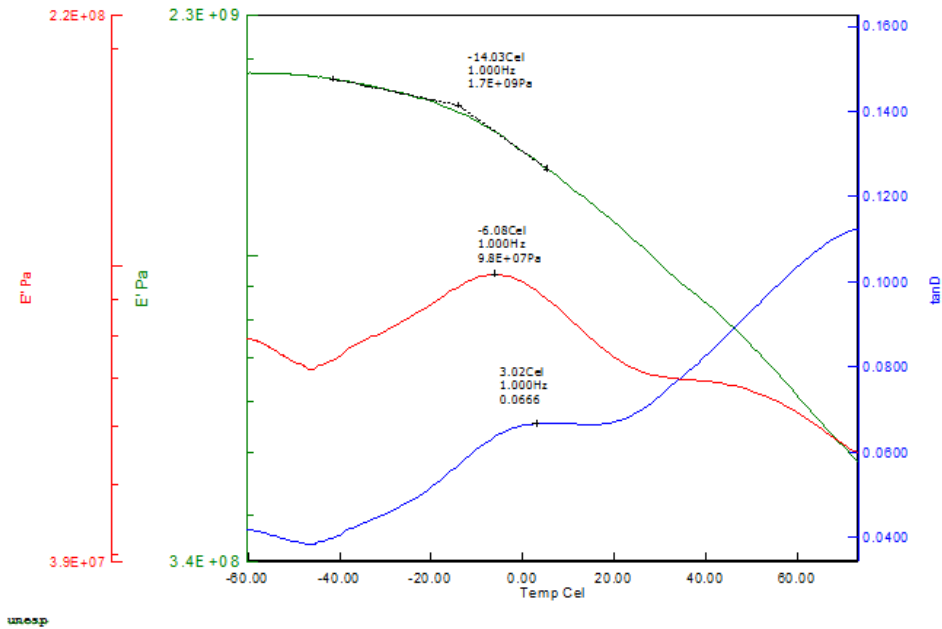
Resultado DMA: PP+5% RH

Module: DMS
Data Name: RH 5%
Measurement Date: 3/19/2014
Sample Name: RH 5%

Sample Shape:
Geometry Factor: 5.229E-004 m
Length: 20.000 mm
Width: 10.080 mm
Thickness: 3.250 mm

Temperature Program:
Cell, Cell, Cell/min min
1, 60, 80 5 0
Sampling: 3.0 s

Comment:
Operator: Elton
Gas: Nitroqênio (100ml/min)



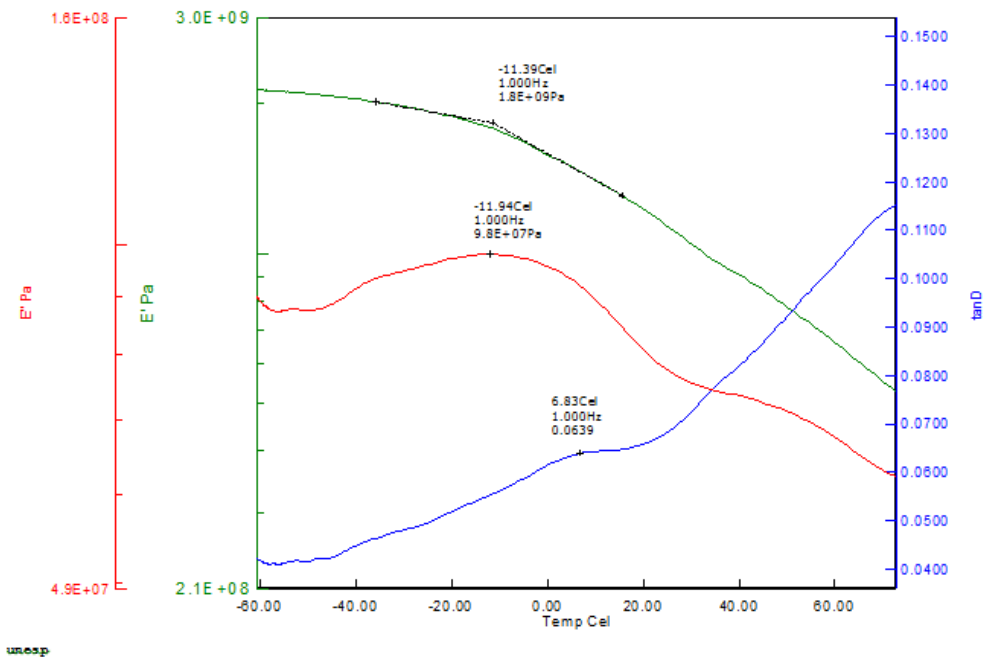
Resultado DMA: PP+10% RH

Module: DMS
Data Name: RH 10%
Measurement Date: 3/19/2014
Sample Name: RH 10%

Sample Shape:
Geometry Factor: 5.164E-004 m
Length: 20.000 mm
Width: 10.300 mm
Thickness: 3.200 mm

Temperature Program:
Cell, Cell, Cell/min min
1, 60, 80 5 0
Sampling: 3.0 s

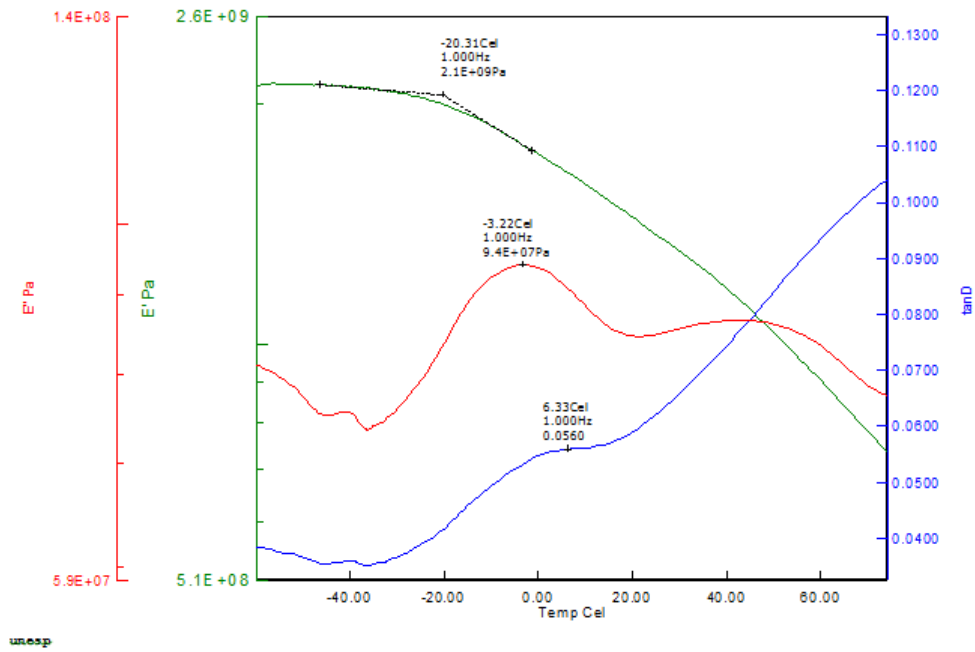
Comment:
Operator: Elton
Gas: Nitroqênio (100ml/min)



Resultado DMA: PP+25% RH

Module:	DMS	Sample Shape:	Temperature Program:
Data Name:	RH 25%	Geometry Factor:	Cel...Cel Cel/min min
Measurement Date:	3/17/2014	Length:	1...60 80 5 0
Sample Name:	RH 25%	Width:	Sampling: 3.0 s
		Thickness:	

Comment:
Operator: Elton
Gas1: Nitroqênio (100ml/min)

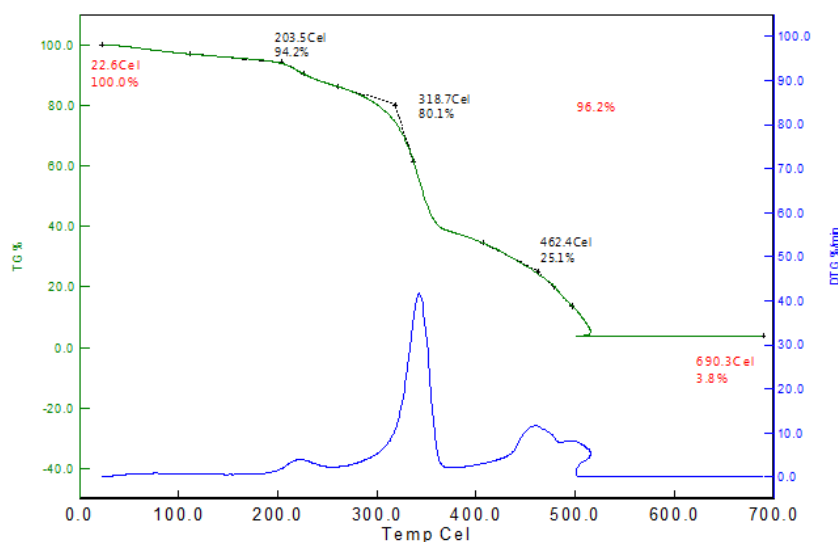


Resultados TG/DTG: Resíduo da hidrólise enzimática

Module: TG/DTA
 Data Name: Bagaço - Resíduo - Hidrólise
 Measurement Date: 11/13/2013
 Sample Name: Bagaço - Resíduo - Hidrólise
 Sample Weight: 10.060 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.989 mg

Temperature Program:
 1* Cel Cel Cel/min min s
 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1:
 Gas2: Ar sintético (100ml/min)
 Pan: platina

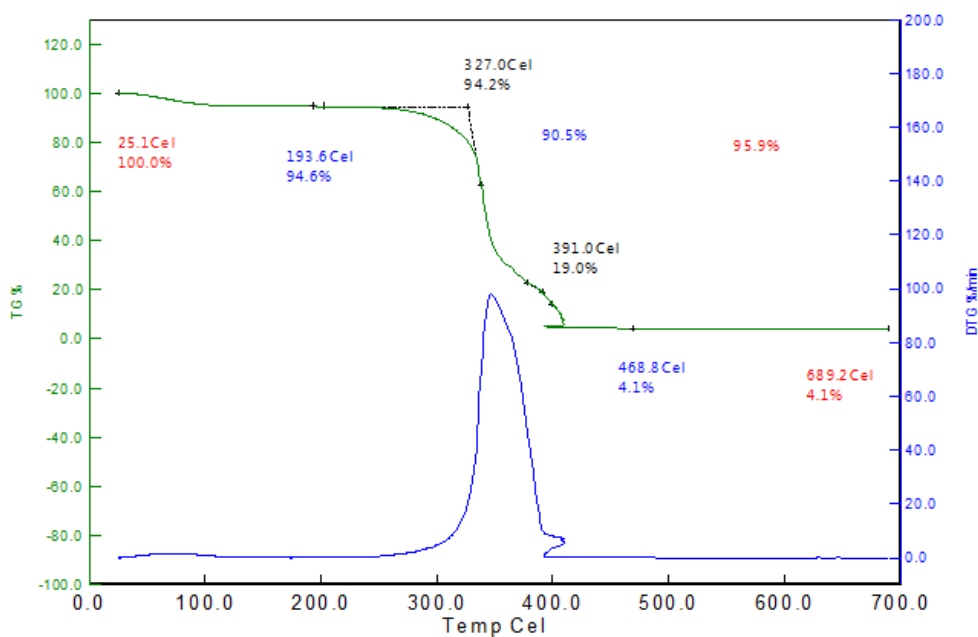


Resultados TG/DTG: Bagaço Deslignificado

Module: TG/DTA
 Data Name: BD - Rep
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: BD
 Sample Weight: 10.223 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* Cel Cel Cel/min min s
 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1:
 Gas2: Ar sintético (100ml/min)
 Pan: platina

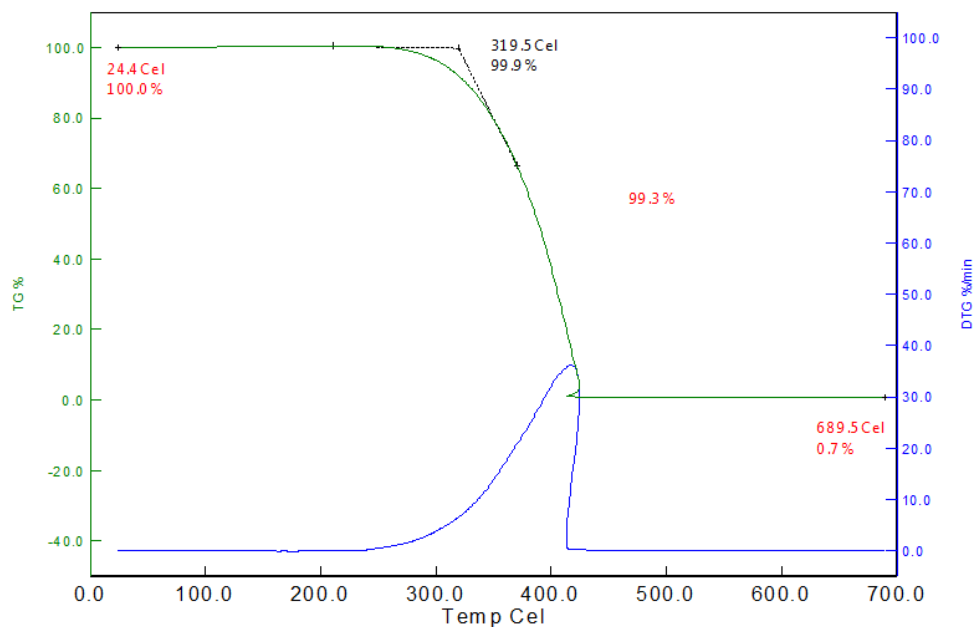


Resultados TG/DTG: Polipropileno puro injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: PP Puro Injetado
 Measurement Date: 8/17/2002
 Sample Name: PP Puro Injetado
 Sample Weight: 10.030 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.989 mg

Temperature Program:
 1* 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1:
 Gas2: Ar sintético(100ml/min)
 Pan: platina

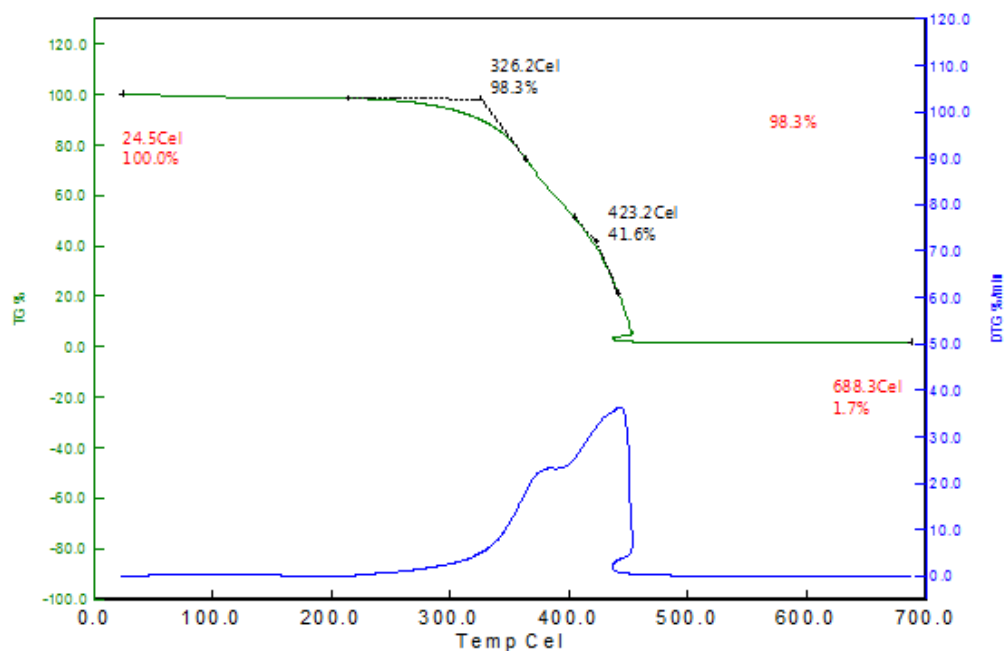


Resultados TG/DTG: Polipropileno puro não injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: HD 25 % - Não Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: HD 25 %
 Sample Weight: 10.303 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1:
 Gas2: Ar sintético(100ml/min)
 Pan: platina

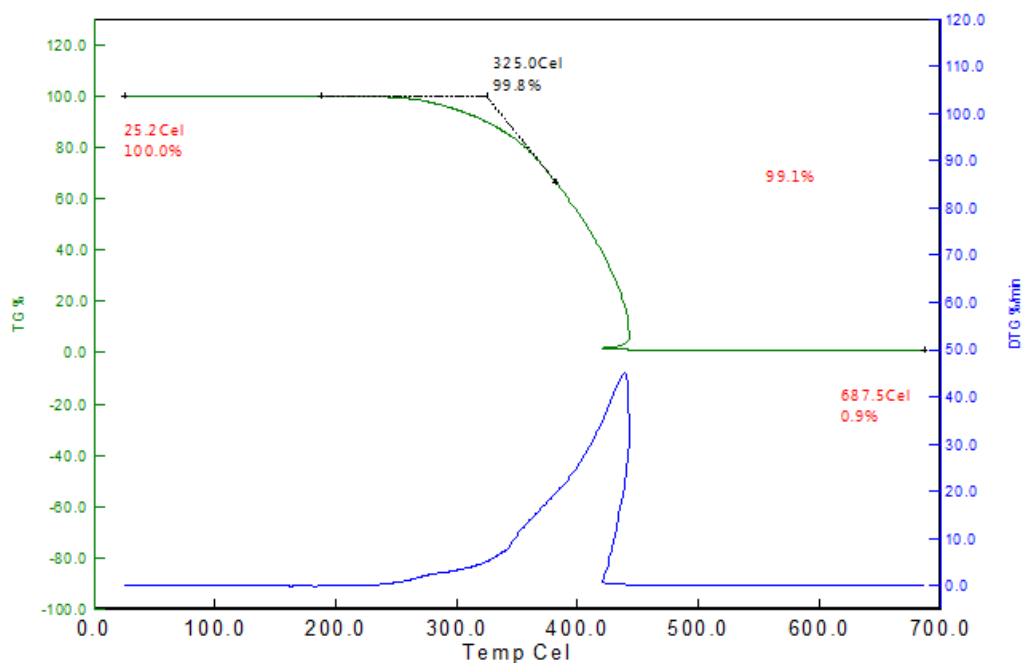


Resultados TG/DTG: PP+5%BD injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: BD 5 % - Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: BD 5 %
 Sample Weight: 10.324 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* Cel Cel/min min s
 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Ar
 Gas2: Ar sintético (100ml/min)
 Sen: platina

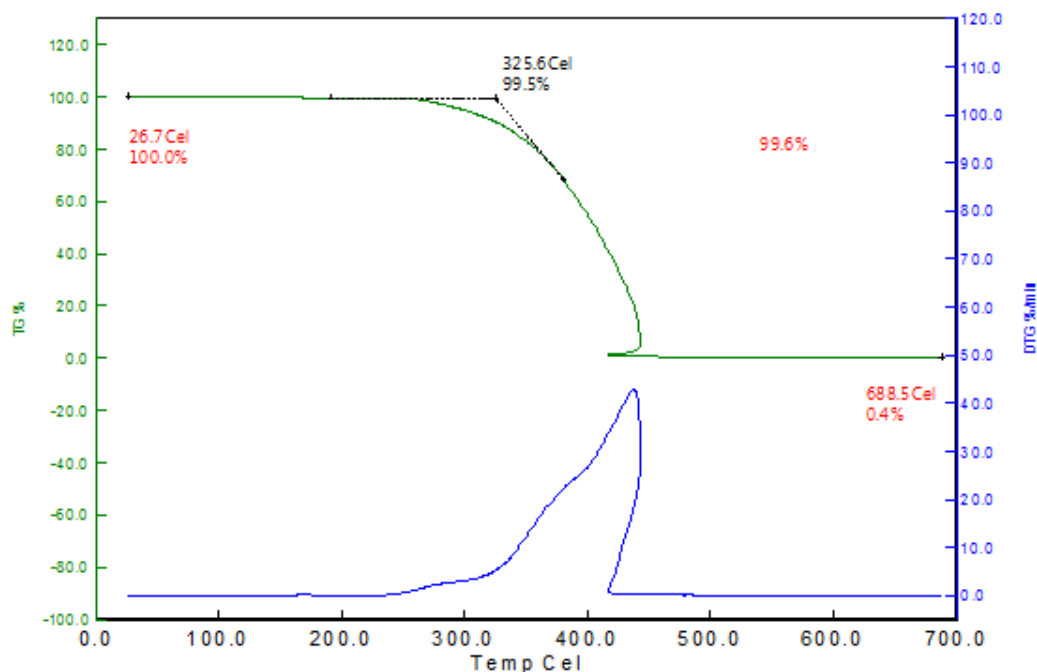


Resultados TG/DTG: PP+5%BD não injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: BD 5 % - Não Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: BD 5 %
 Sample Weight: 10.097 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* Cel Cel/min min s
 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Ar
 Gas2: Ar sintético (100ml/min)
 Sen: platina

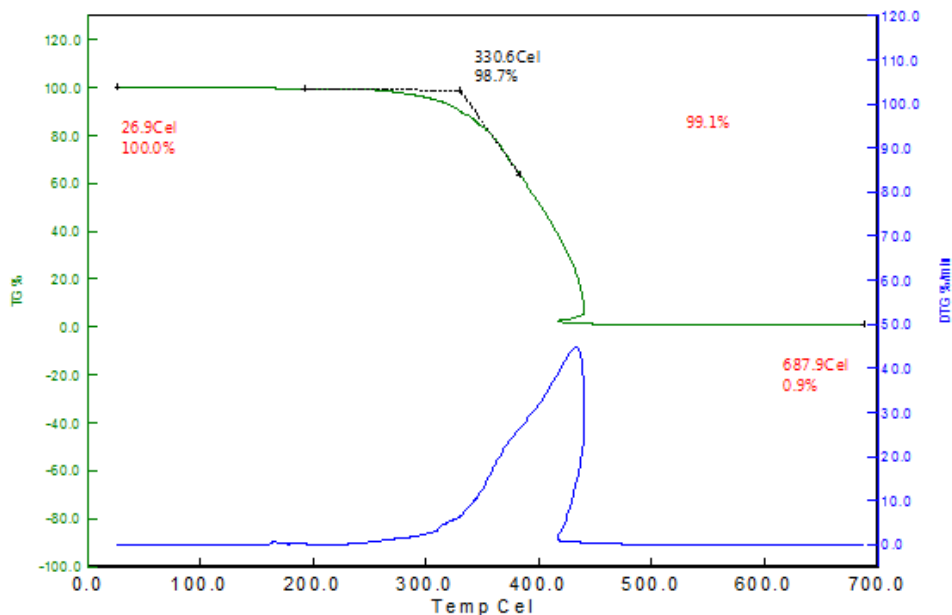


Resultados TG/DTG: PP+10%BD injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: BD 10 % - Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: BD 10 %
 Sample Weight: 10.319 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Breakdown:
 1* Cel Cel/min min s
 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operation: Elton
 Gas1: Nitrogen
 Gas2: Ar flow: 40ml/min
 Pan: platina

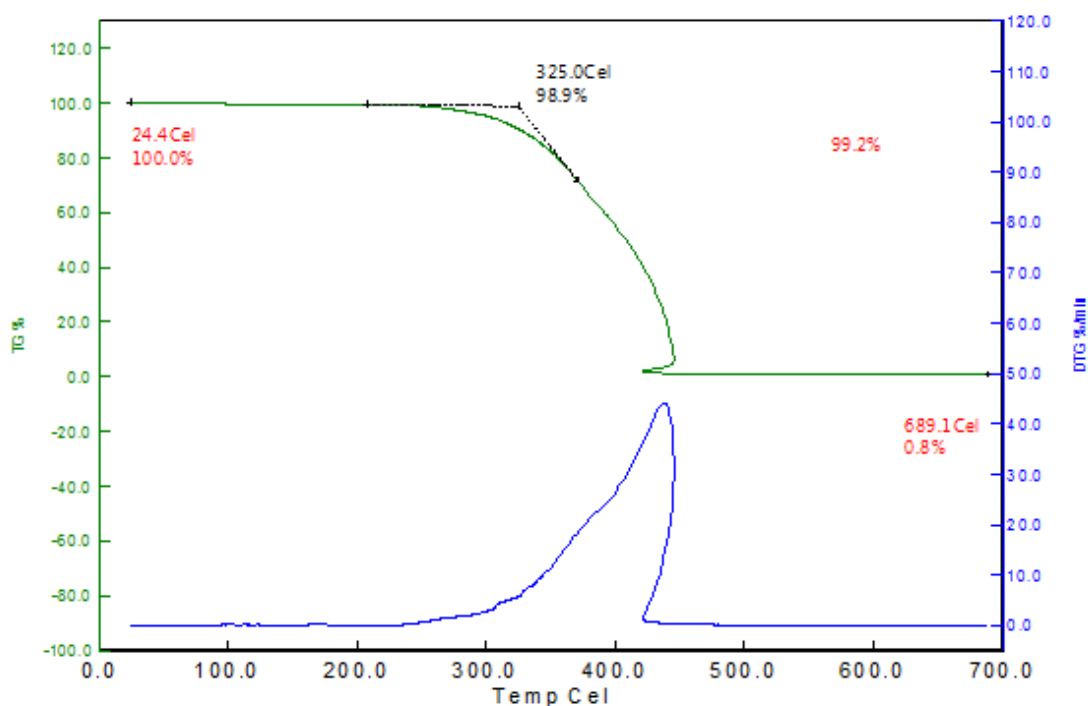


Resultados TG/DTG: PP+10%BD não injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: BD 10 % - Não Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: BD 10 %
 Sample Weight: 10.508 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Breakdown:
 1* Cel Cel/min min s
 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operation: Elton
 Gas1: Nitrogen
 Gas2: Ar flow: 40ml/min
 Pan: platina

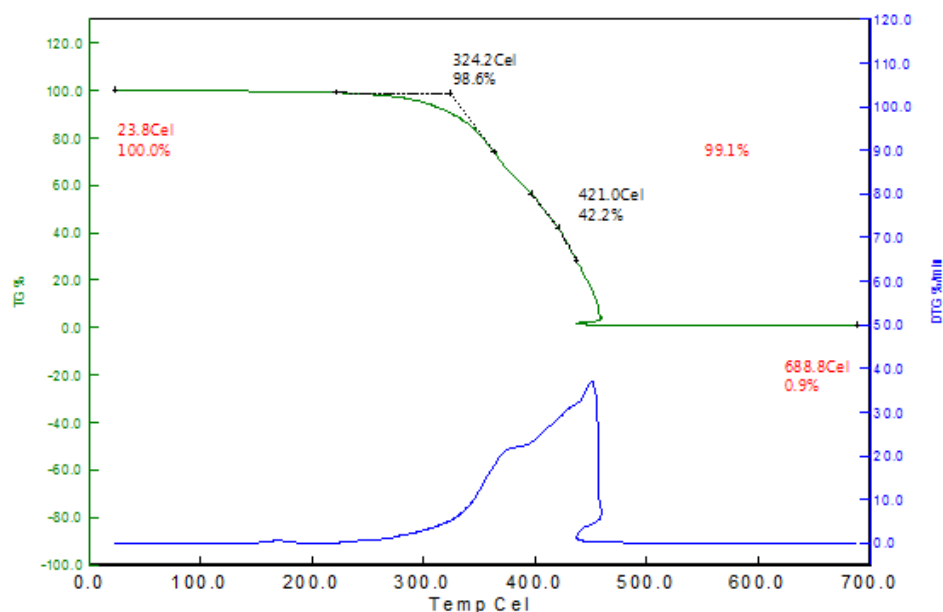


Resultados TG/DTG: PP+25%BD injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: BD 25 % - Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: BD 25 %
 Sample Weight: 10.121 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Eikon
 Gas1: N2
 Gas2: Ar flow: 100ml/min
 Pan: platina

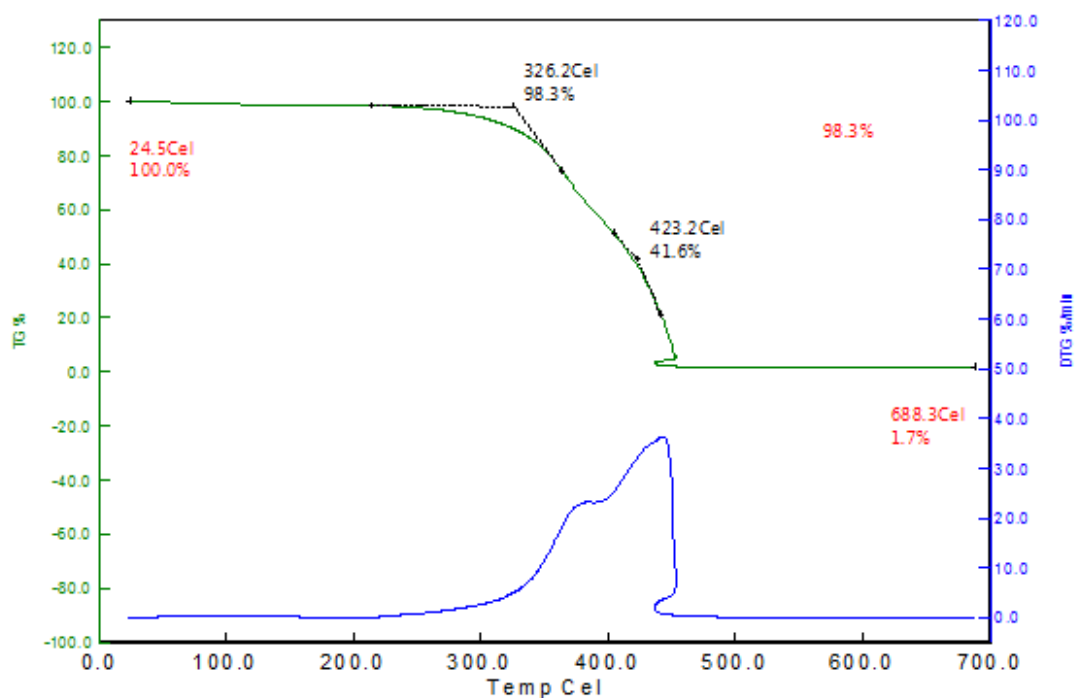


Resultados TG/DTG: PP+25%BD não injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: BD 25 % - Não Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: BD 25 %
 Sample Weight: 10.303 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Eikon
 Gas1: N2
 Gas2: Ar flow: 100ml/min
 Pan: platina

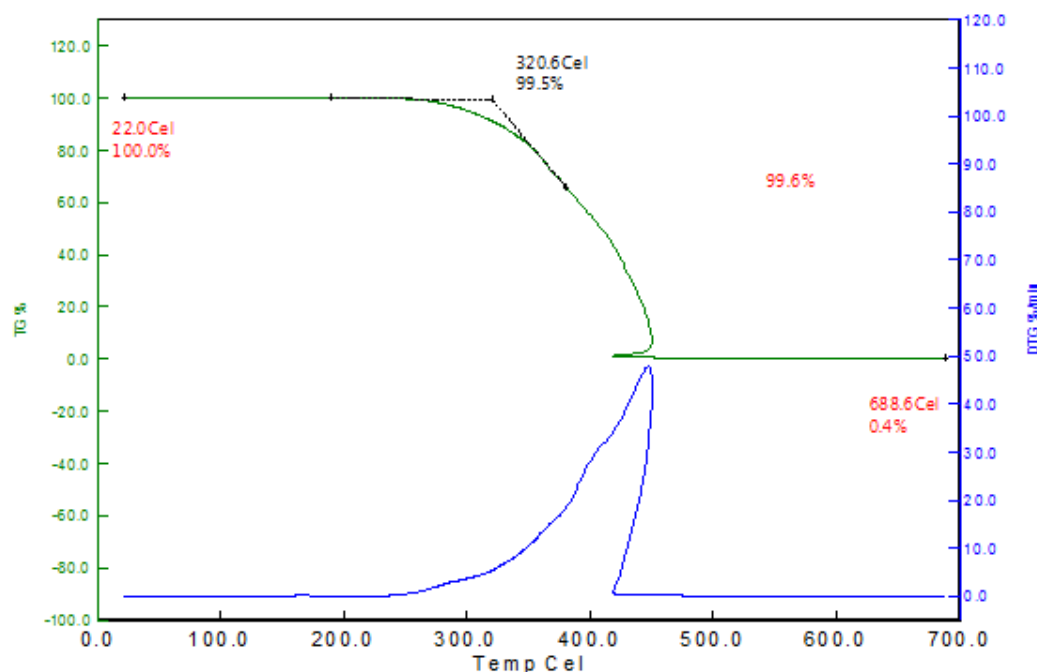


Resultados TG/DTG: PP+5%RH injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: RH 5% - Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: RH 5%
 Sample Weight: 10.104 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operation: E1100
 Gas1: Nitrogen
 Gas2: Ar flow: 100ml/min
 Pan: platina

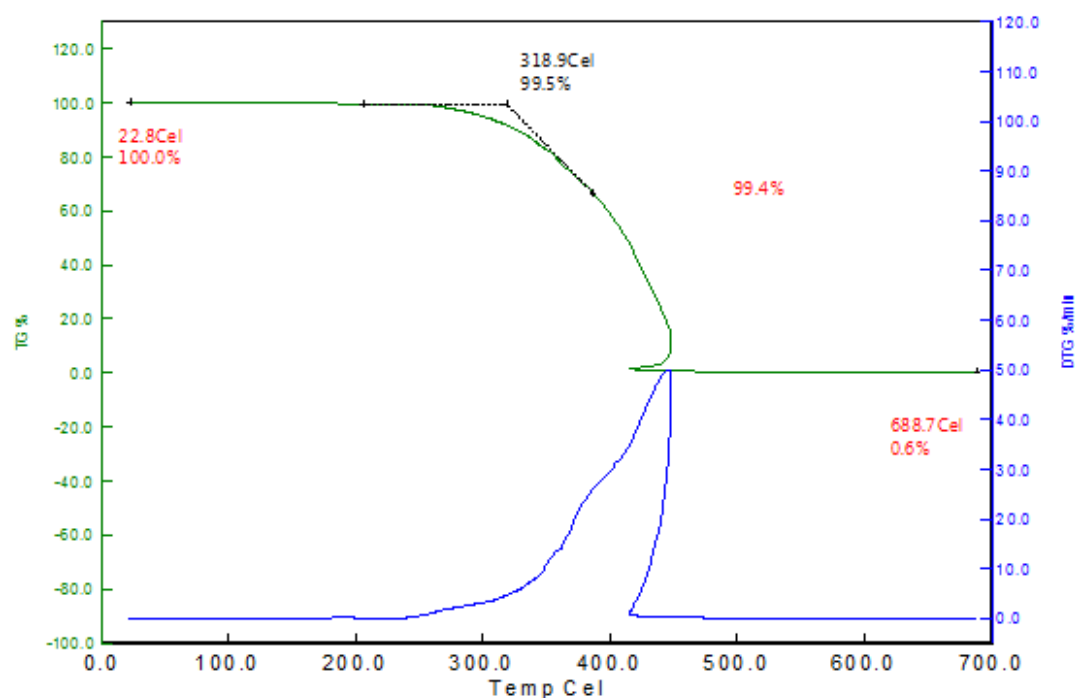


Resultados TG/DTG: PP+5%RH não injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: RH 5% - Não Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: RH 5%
 Sample Weight: 10.360 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operation: E1100
 Gas1: Nitrogen
 Gas2: Ar flow: 100ml/min
 Pan: platina

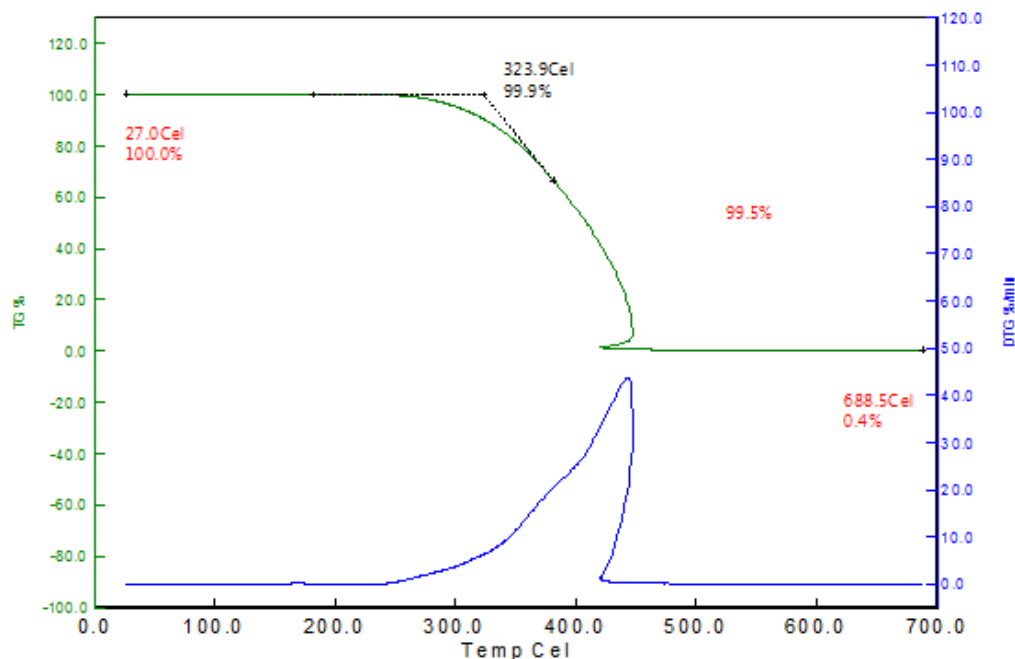


Resultados TG/DTG: PP+10%RH injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: RH 10% - Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: RH 10%
 Sample Weight: 10.528 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Breakdown:
 1* 30 700 Cel/min 20 min 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Nitrogen
 Gas2: Ar (100ml/min)
 Pan: platina

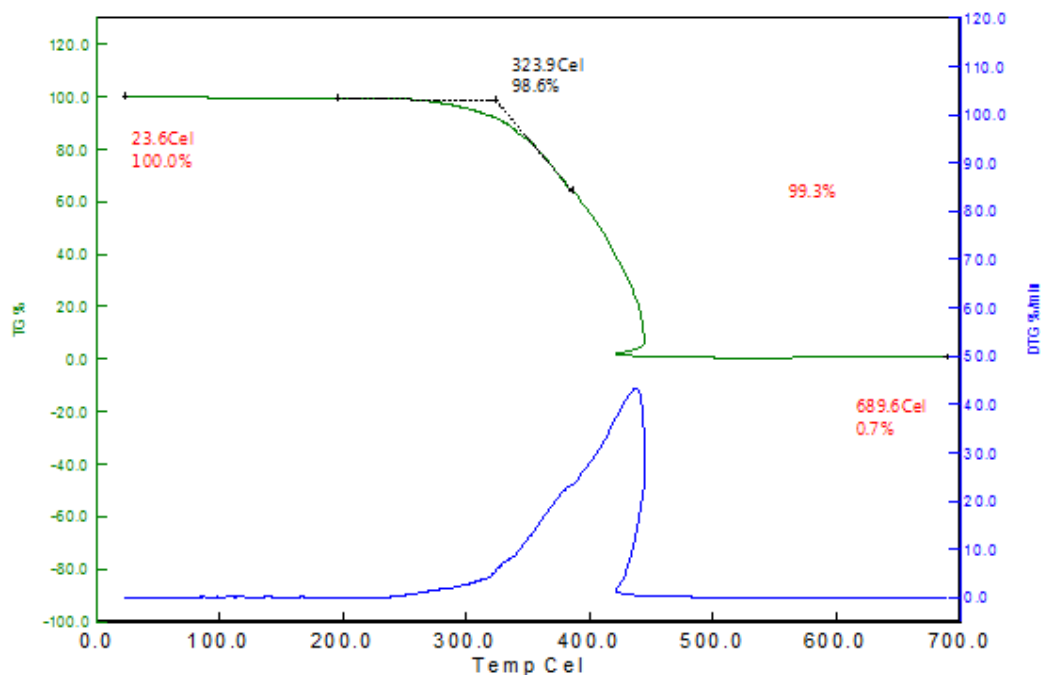


Resultados TG/DTG: PP+10%RH não injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: RH 10% - Não Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: RH 10%
 Sample Weight: 10.370 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Breakdown:
 1* 30 700 Cel/min 20 min 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Nitrogen
 Gas2: Ar (100ml/min)
 Pan: platina

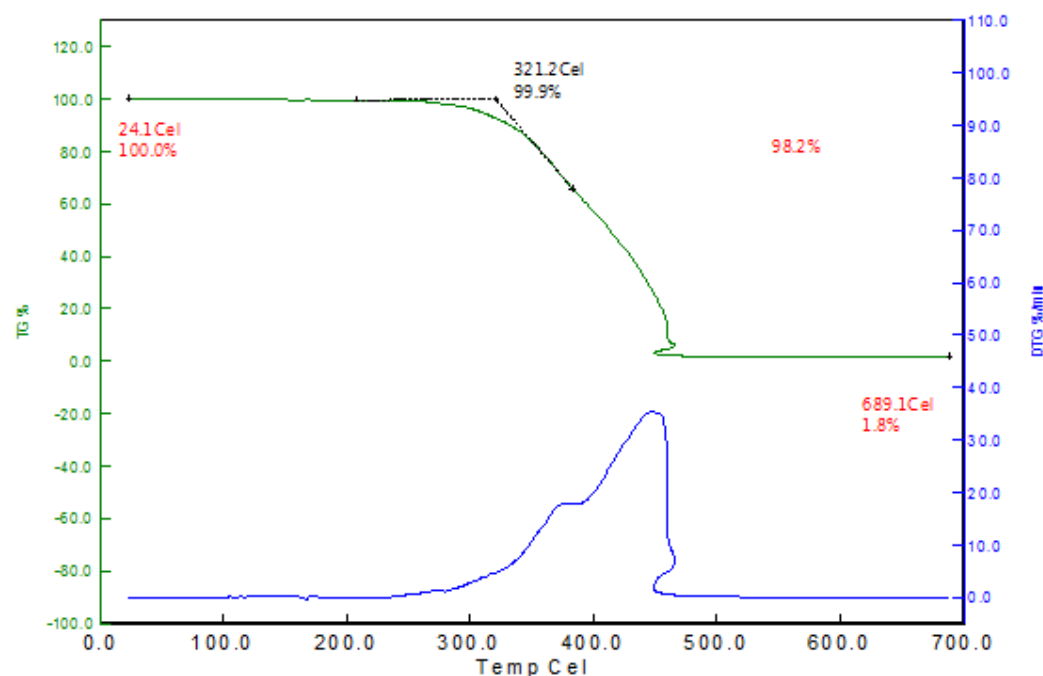


Resultados TG/DTG: PP+25%RH injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: RH 25% - Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: RH 25%
 Sample Weight: 10.004 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Nitrogen
 Gas2: Ar (100ml/min)
 Pan: platina

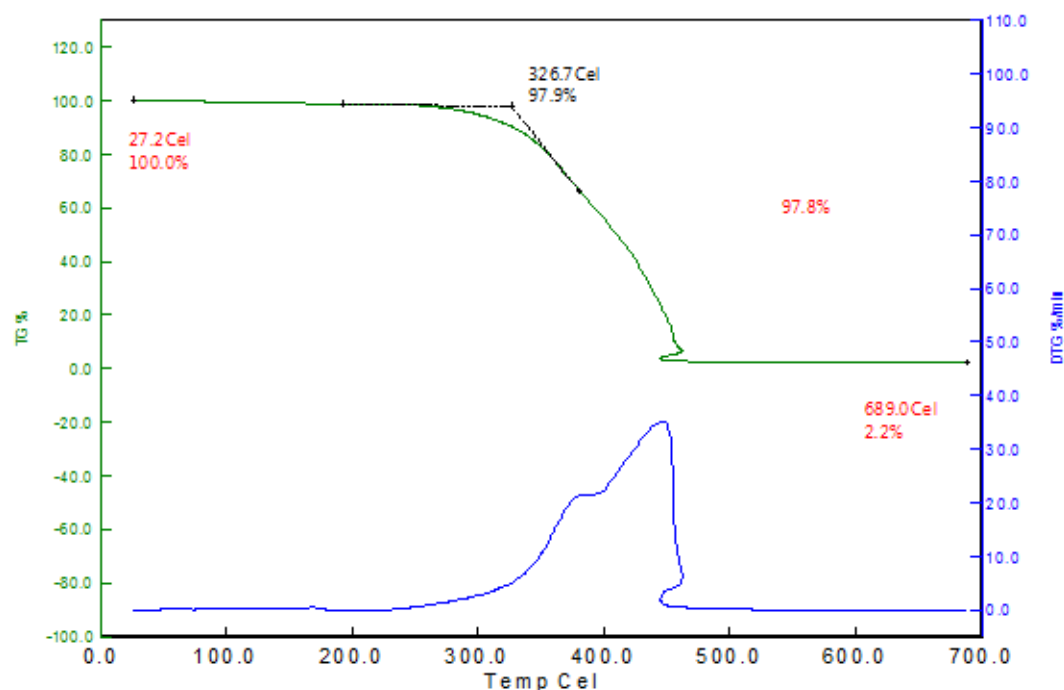


Resultados TG/DTG: PP+25%RH não injetado

Module: TG/DTA
 Data Name: RH 25% - Não Injetado
 Measurement Date: 1/1/2007
 Sample Name: RH 25%
 Sample Weight: 10.438 mg
 Reference Name: Alumina
 Reference Weight: 9.795 mg

Temperature Program:
 1* 30 700 20 0 0.5

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Nitrogen
 Gas2: Ar (100ml/min)
 Pan: platina



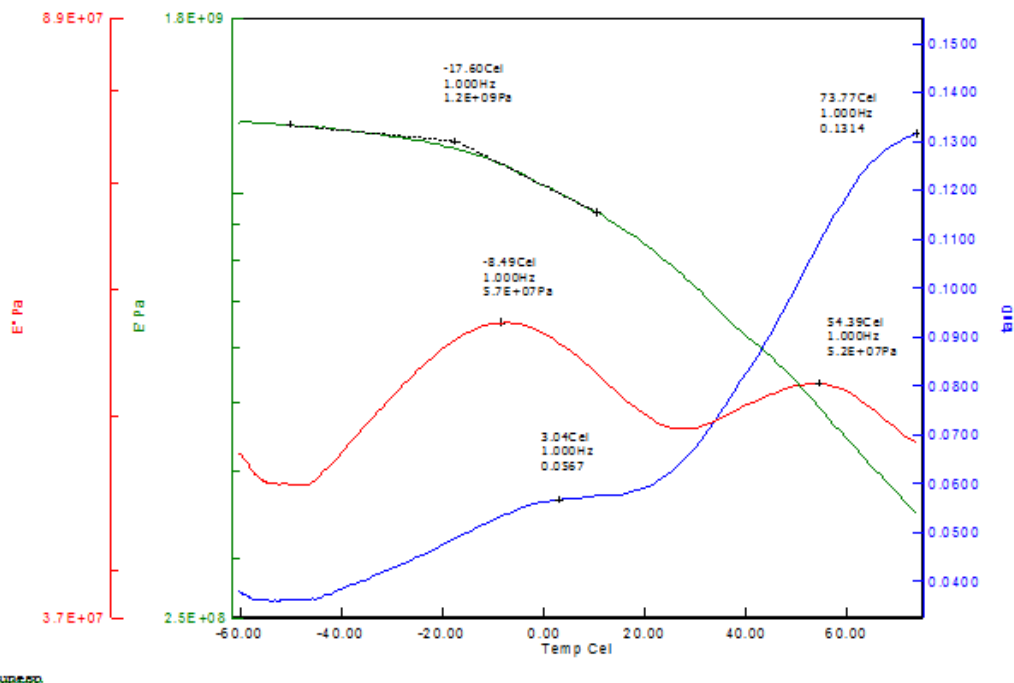
Resultado DMA pós condicionamento UV: PP

Module: DMS
Data Name: BD 5%
Measurement Date: 6/16/2014
Sample Name: BD 5%

Comment:
Operator: Elton
Gas: Nitrogênio (100ml/min)

Sample Shape:
Geometry Factor: 4.193E-004 m
Length: 20.000 mm
Width: 10.120 mm
Thickness: 2.970 mm

Temperature Program:
Cel., Cel/min min
1, -60 80 5 0
Sampling: 3.0 s



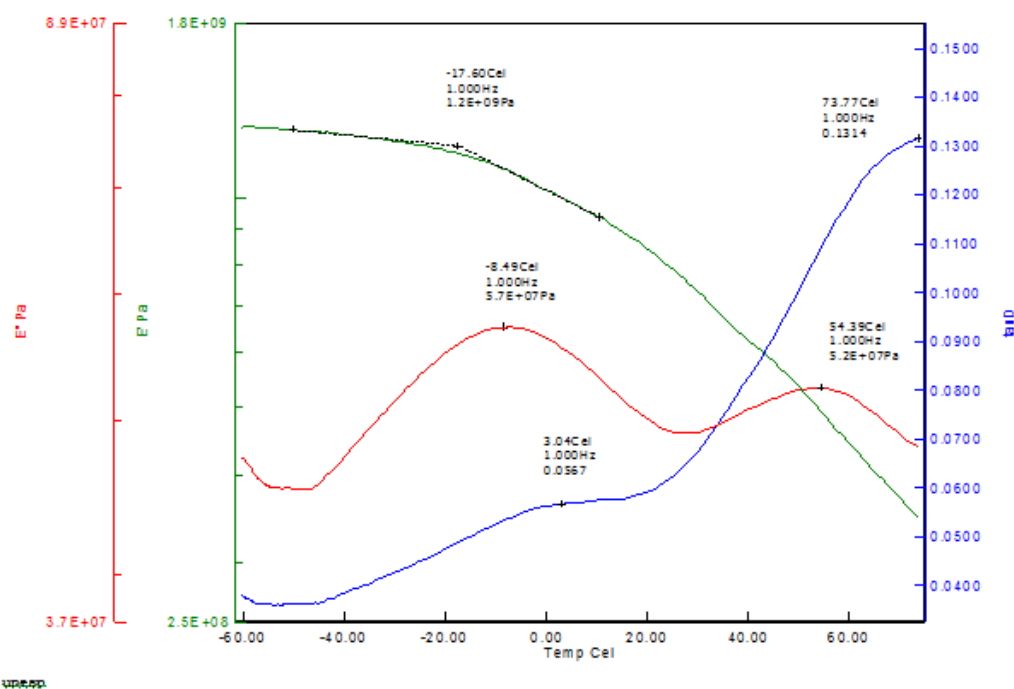
Resultado DMA pós condicionamento UV: PP+5%BD

Module: DMS
Data Name: BD 5%
Measurement Date: 6/16/2014
Sample Name: BD 5%

Comment:
Operator: Elton
Gas: Nitrogênio (100ml/min)

Sample Shape:
Geometry Factor: 4.193E-004 m
Length: 20.000 mm
Width: 10.120 mm
Thickness: 2.970 mm

Temperature Program:
Cel., Cel/min min
1, -60 80 5 0
Sampling: 3.0 s



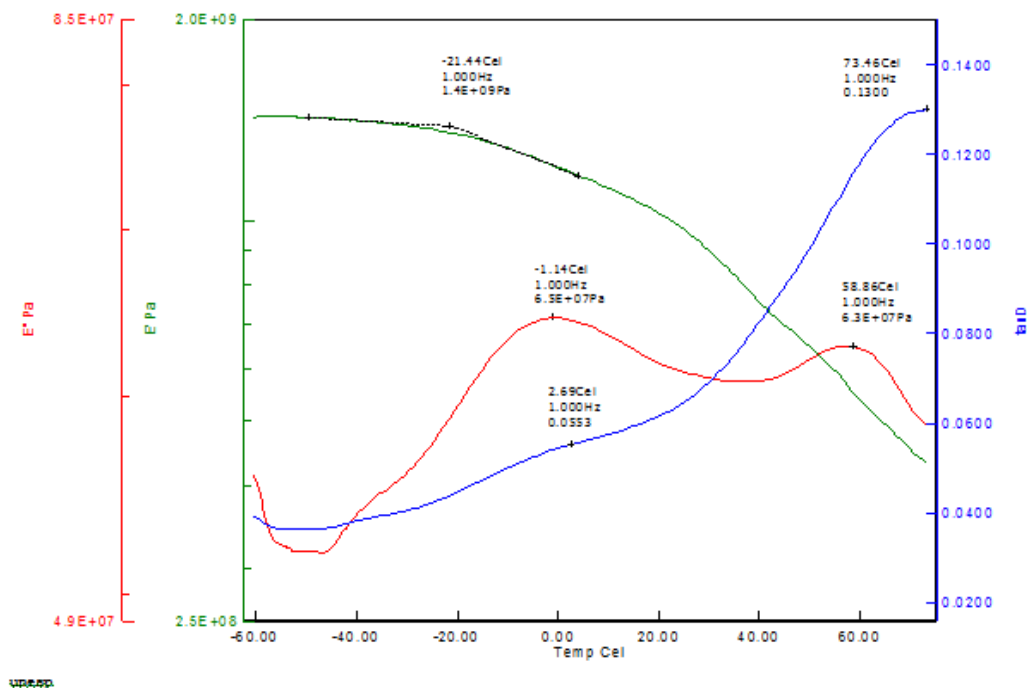
Resultado DMA pós condicionamento UV: PP+10%BD

Module: DMS
Data Name: BD 10%
Measurement Date: 6/16/2014
Sample Name: BD 10%

Sample Shape:
Geometry Factor: 4.638E-004 m
Length: 20.000 mm
Width: 10.280 mm
Thickness: 3.070 mm

Temperature Program:
Cell/Cel Cel/min min
1/-60 80
Sampling: 3.0 s

Comment:
Operator: Elton
Gas: Nitrogênio (100ml/min)



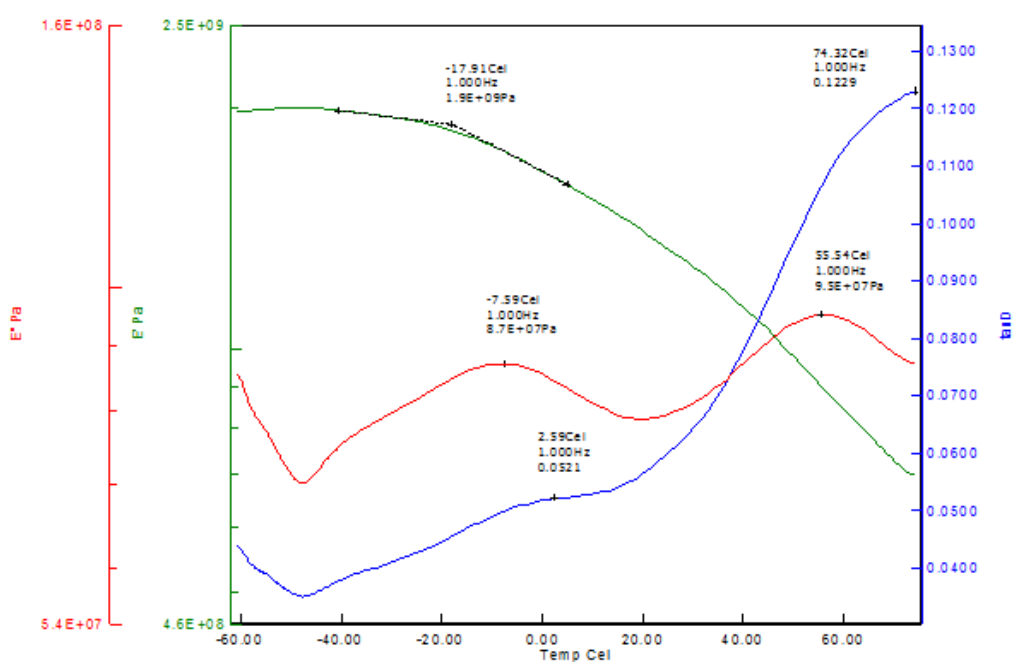
Resultado DMA pós condicionamento UV: PP+25%BD

Module: DMS
Data Name: BD 25%
Measurement Date: 6/12/2014
Sample Name: BD 25%

Sample Shape:
Geometry Factor: 4.699E-004 m
Length: 20.000 mm
Width: 10.160 mm
Thickness: 3.100 mm

Temperature Program:
Cell/Cel Cel/min min
1/-60 80
Sampling: 3.0 s

Comment:
Operator: Elton
Gas: Nitrogênio (100ml/min)



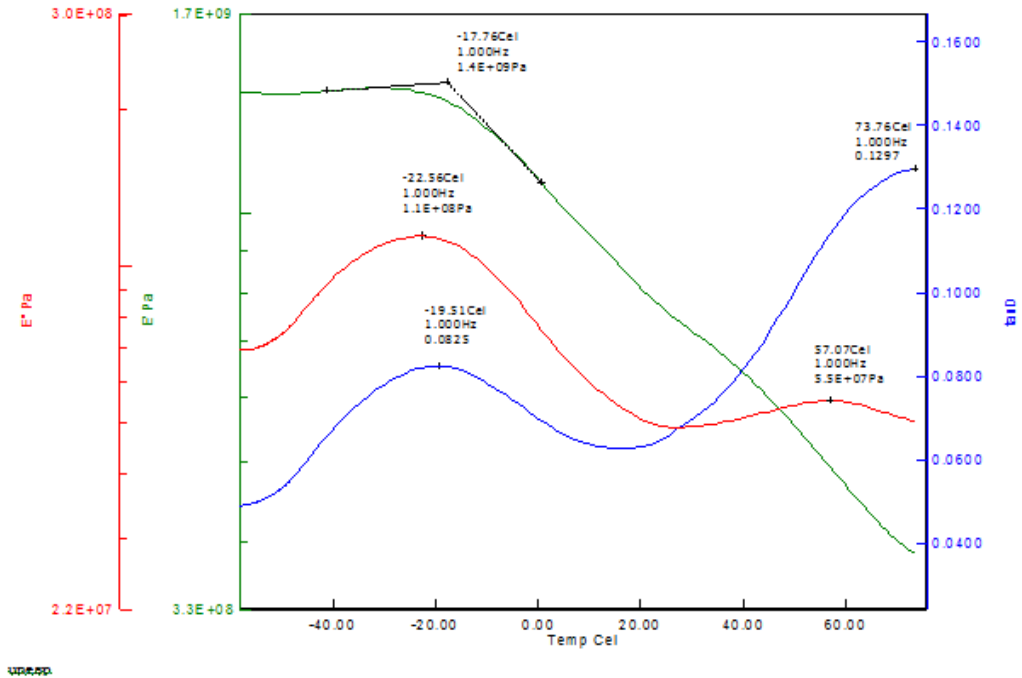
Resultado DMA pós condicionamento UV: PP+5%RH

Module: DMS
Data Name: RH 5%
Measurement Date: 6/16/2014
Sample Name: RH 5%

Comment:
Operator: Elton
Gas: Nitrogênio (100ml/min)

Sample Shape:
Geometry Factor: 4.740E-004 m
Length: 20.000 mm
Width: 10.250 mm
Thickness: 3.100 mm

Temperature Program:
Cell, Cell, Cell/min, min
1, 60, 80, 5, 0
Sampling: 3.0 s



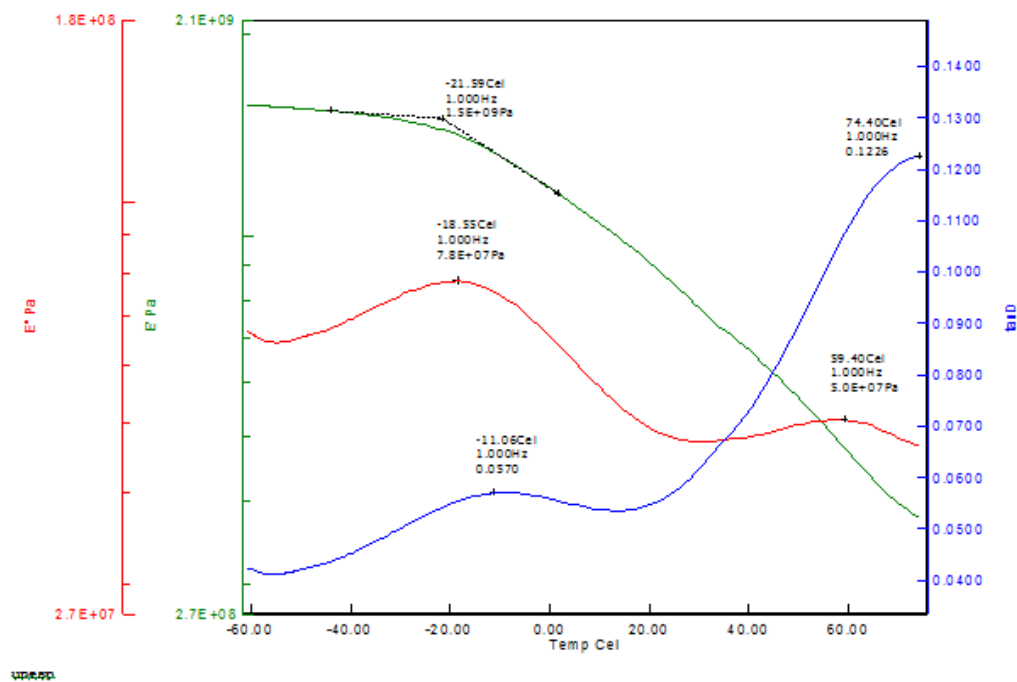
Resultado DMA pós condicionamento UV: PP+10%RH

Module: DMS
Data Name: RH 10%
Measurement Date: 6/16/2014
Sample Name: RH 10%

Comment:
Operator: Elton
Gas: Nitrogênio (100ml/min)

Sample Shape:
Geometry Factor: 4.816E-004 m
Length: 20.000 mm
Width: 10.160 mm
Thickness: 3.120 mm

Temperature Program:
Cell, Cell, Cell/min, min
1, 60, 80, 5, 0
Sampling: 3.0 s



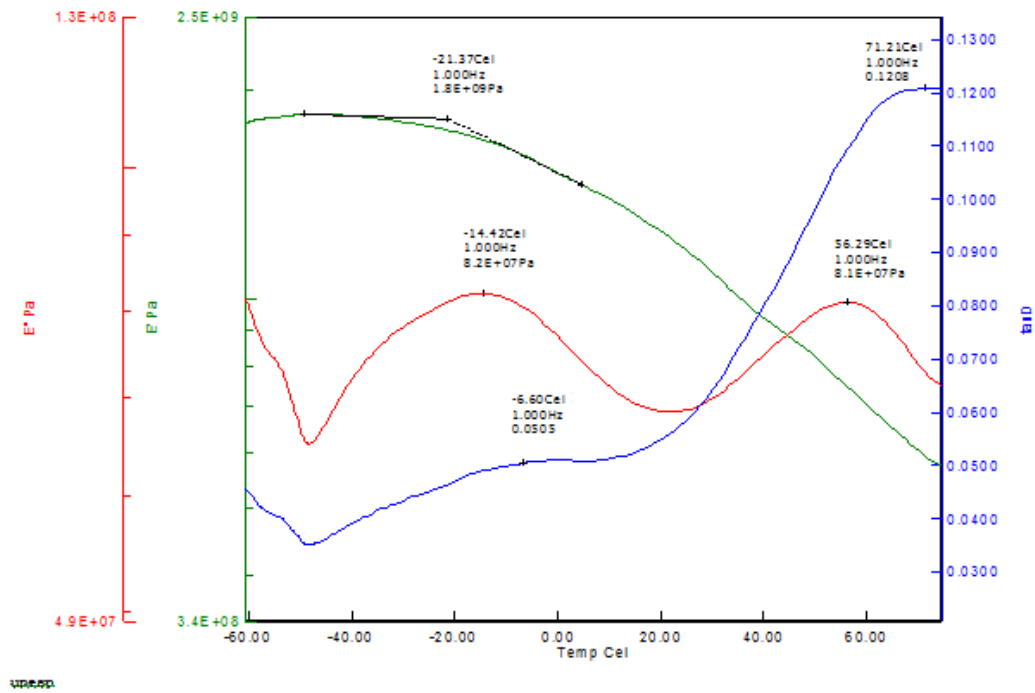
Resultado DMA pós condicionamento UV: PP+25%RH

Module: DMS
 Data Name: RH 25%
 Measurement Date: 6/12/2014
 Sample Name: RH 25%

Sample Shape:
 Geometry Factor: 5.048E-004 m
 Length: 20.000 mm
 Width: 10.230 mm
 Thickness: 2.180 mm

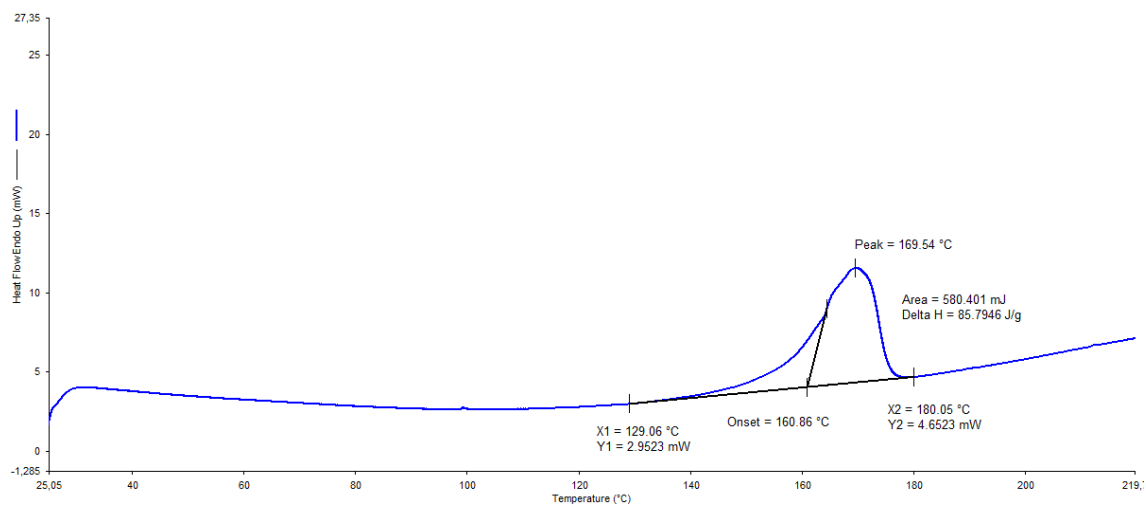
Temperature Program:
 Cel/min min
 1. -60 80 5 0
 Sampling: 2.0 s

Comment:
 Operator: Elton
 Gas1: Nitroqênio (100ml/min)

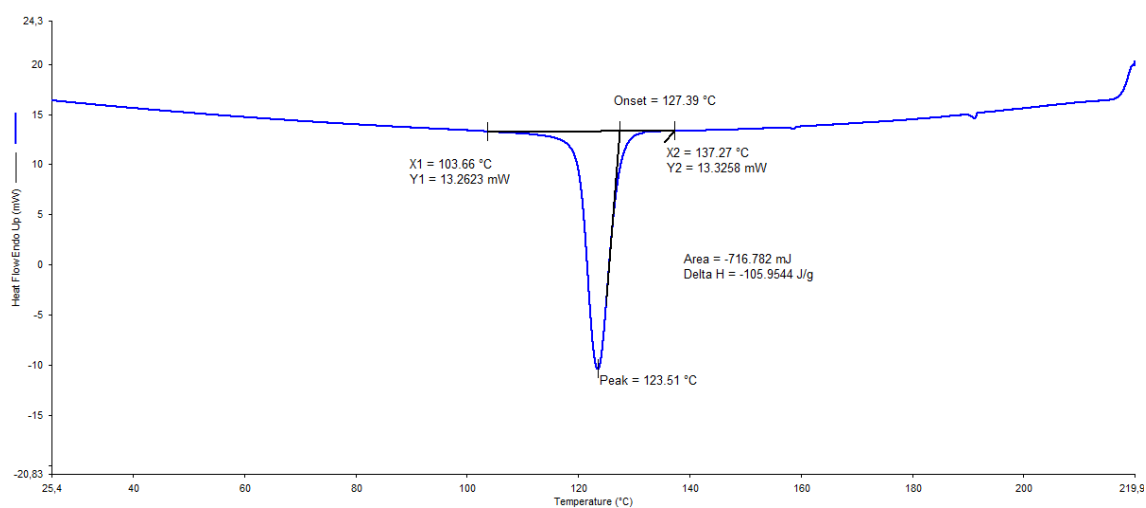


Resultado de DSC

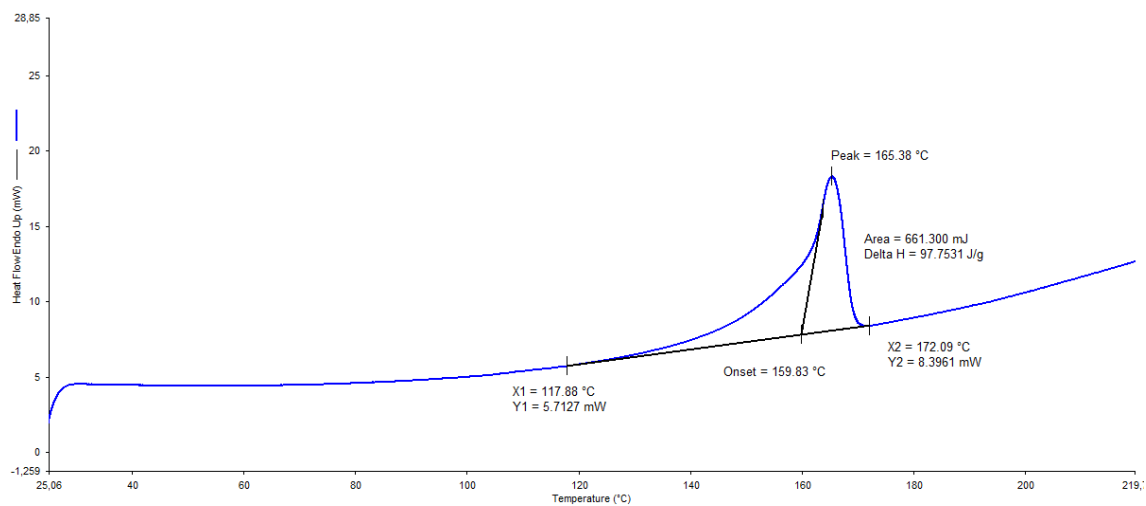
PP primeiro aquecimento



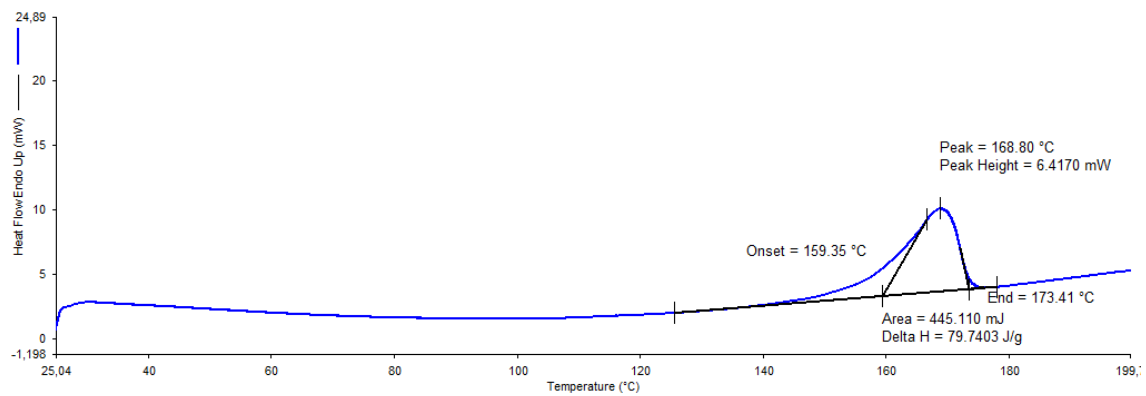
PP resfriamento



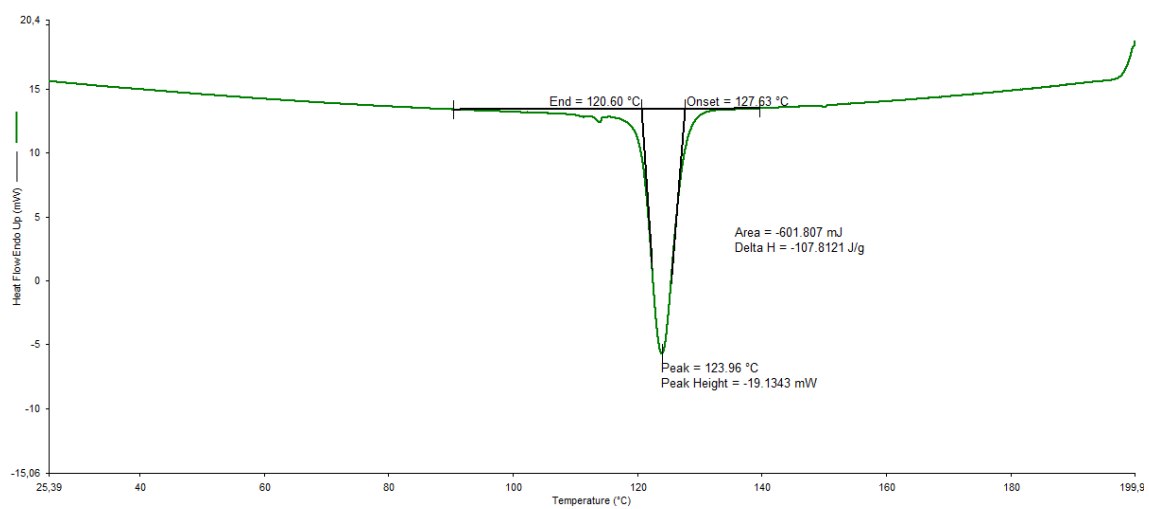
PP segundo aquecimento



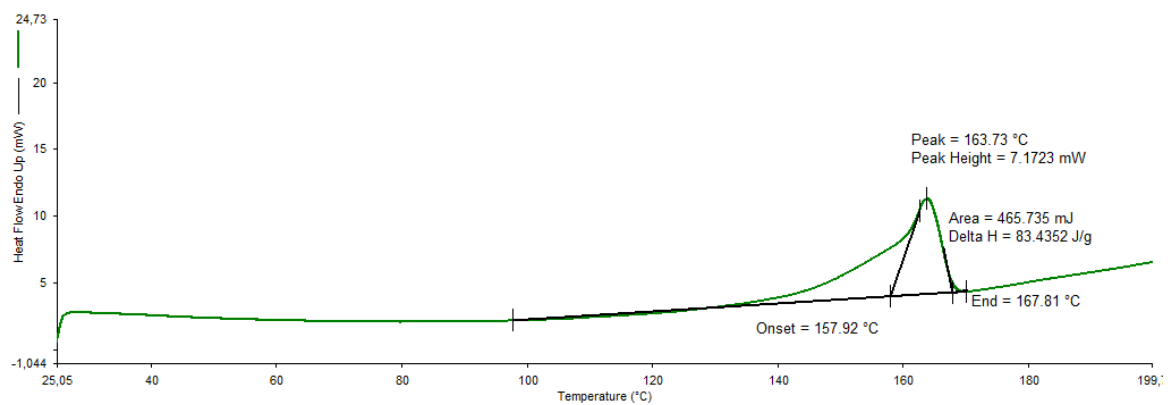
PP+ 5% BD primeiro aquecimento



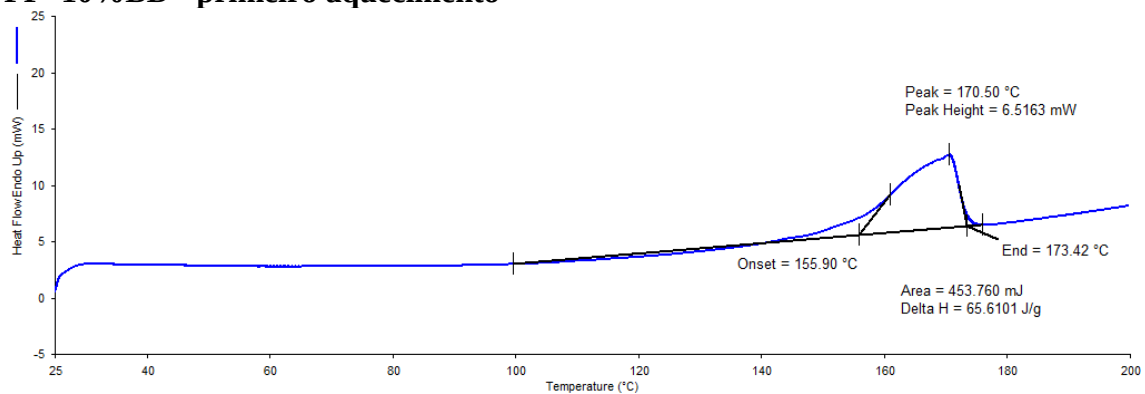
PP+5% BD resfriamento



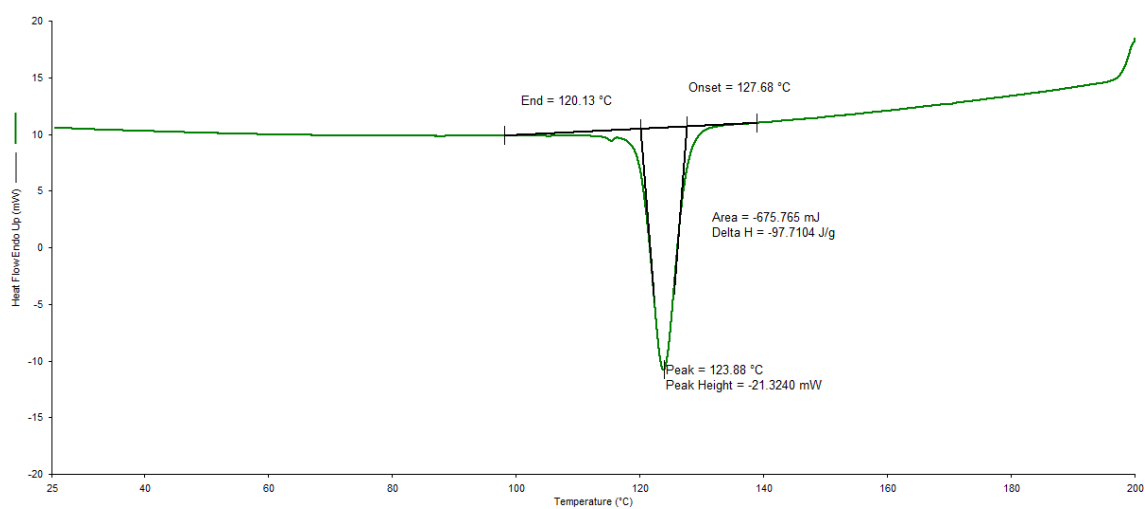
PP + 5%BD - Segundo aquecimento



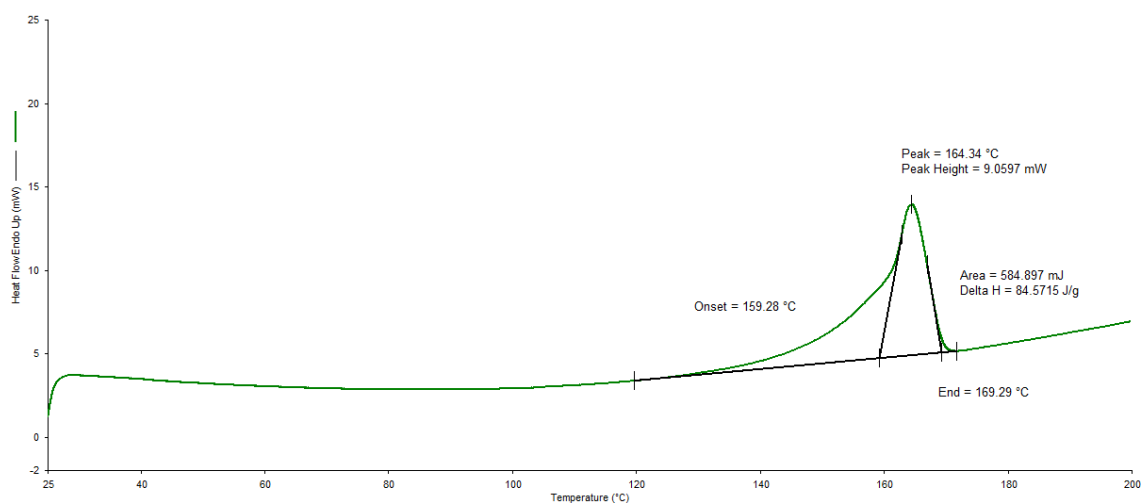
PP+10%BD - primeiro aquecimento



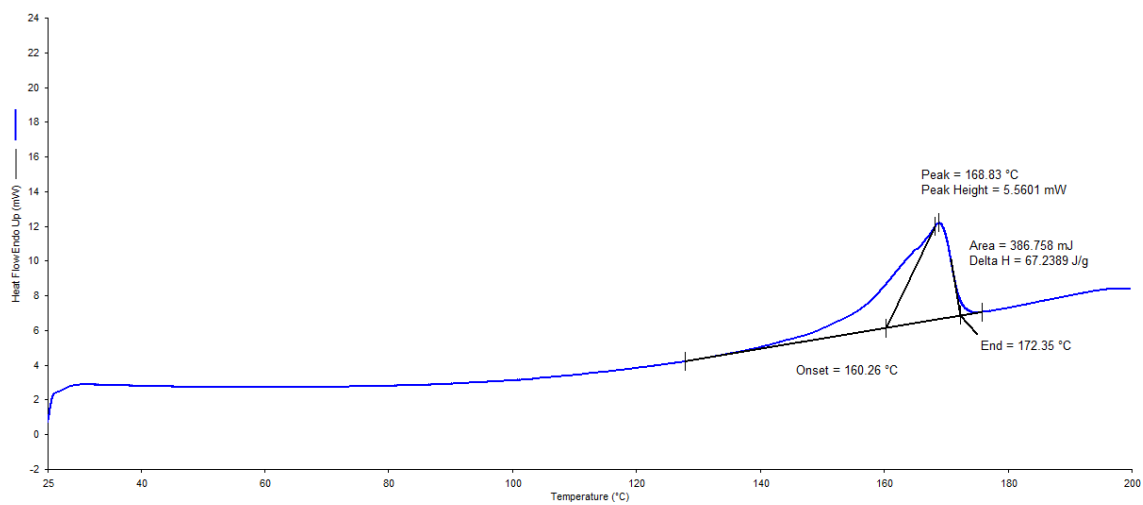
PP+10%BD - resfriamento



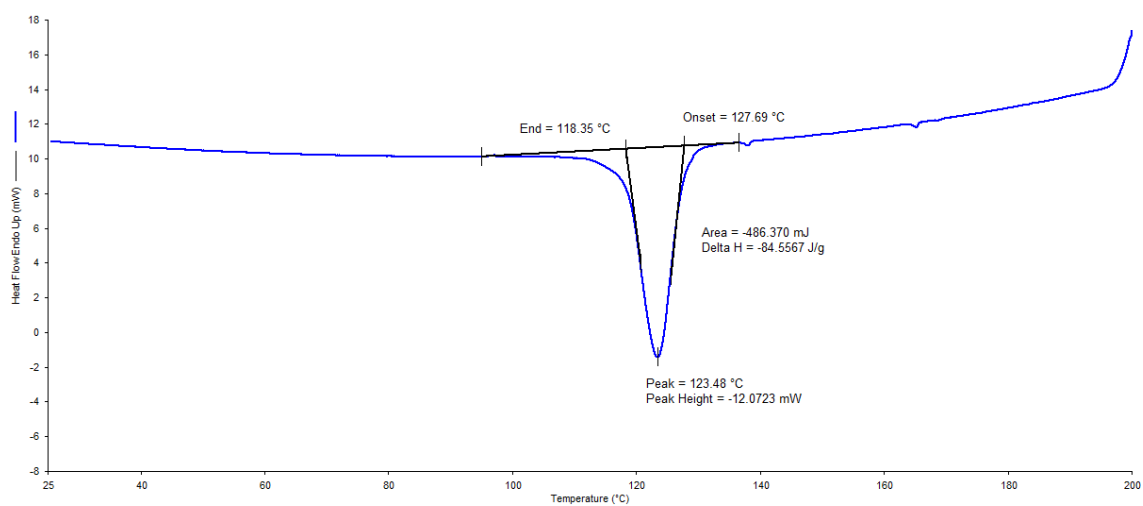
PP+10%BD - Segundo Aquecimento



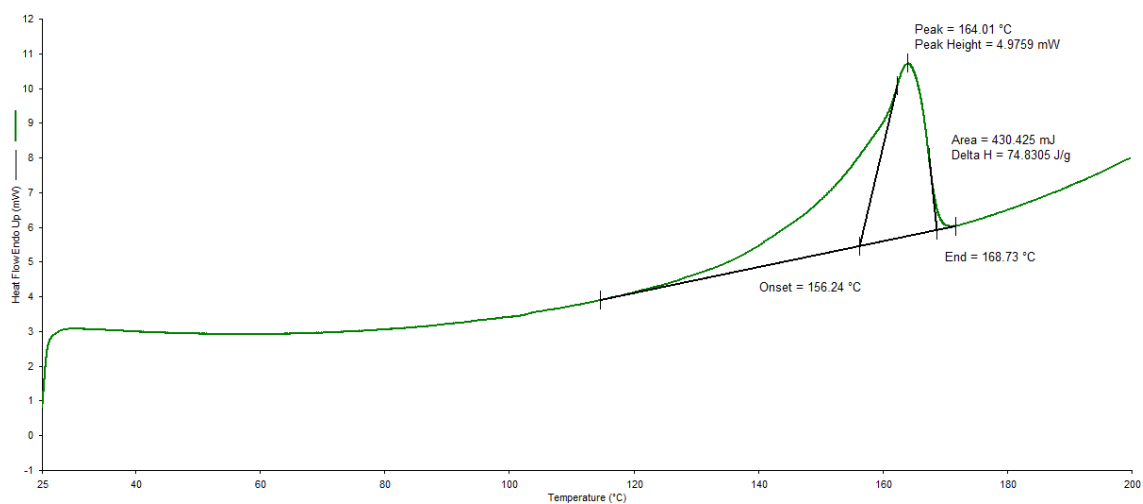
PP+25%BD - Primeiro Aquecimento



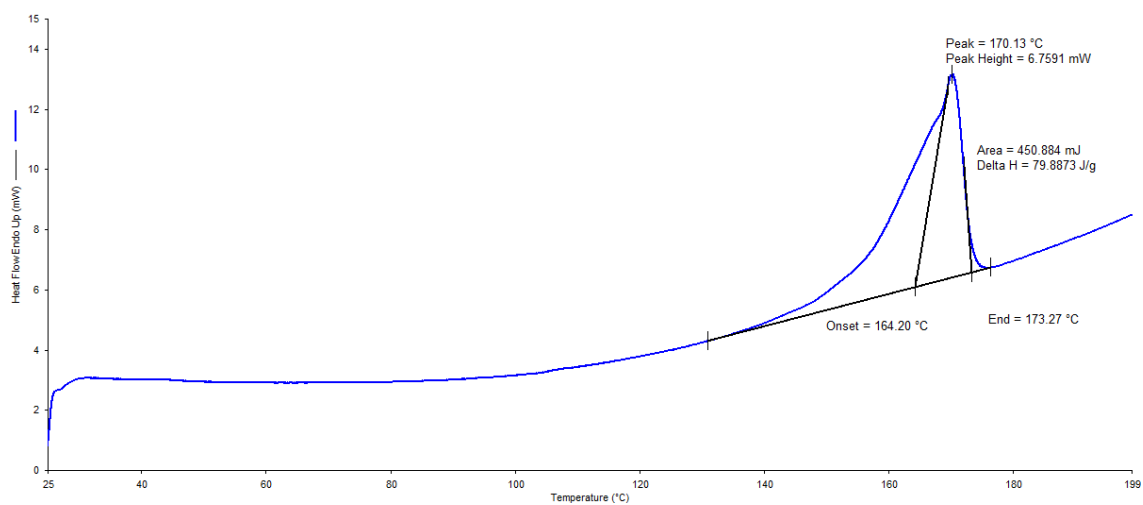
PP+25%BD - Resfriamento



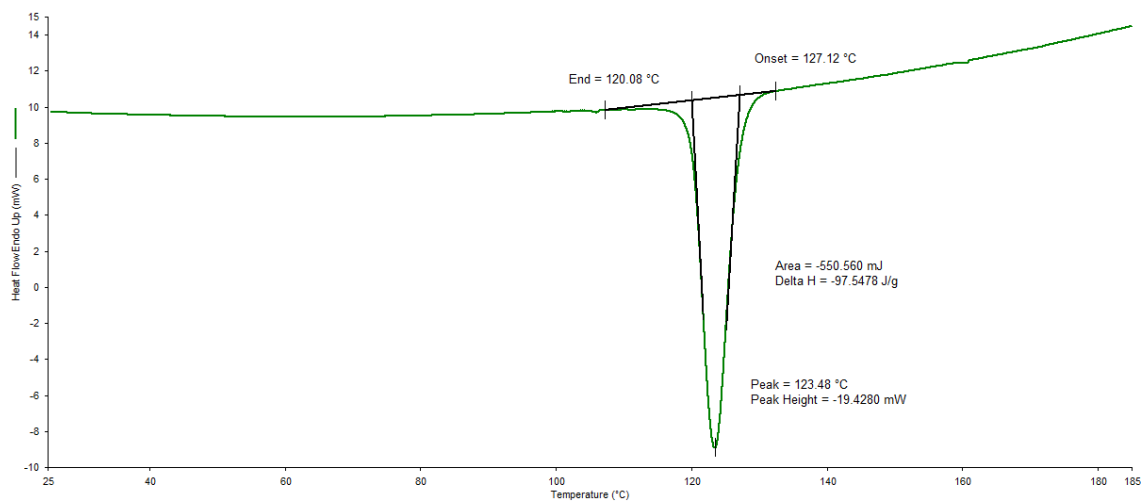
PP+25%BD - Segundo Aquecimento



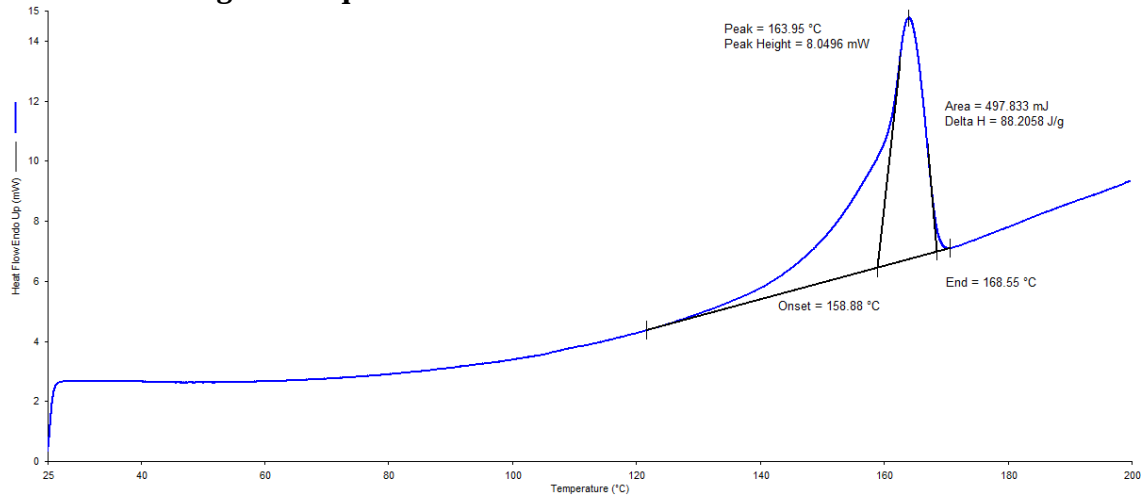
PP+ 5%RH - Primeiro Aquecimento



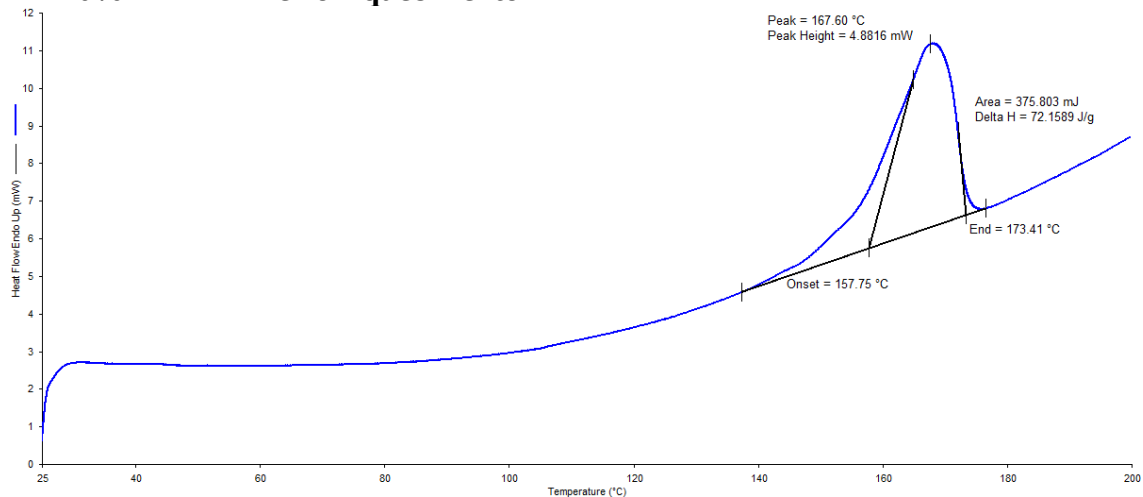
PP+ 5%RH - Resfriamento



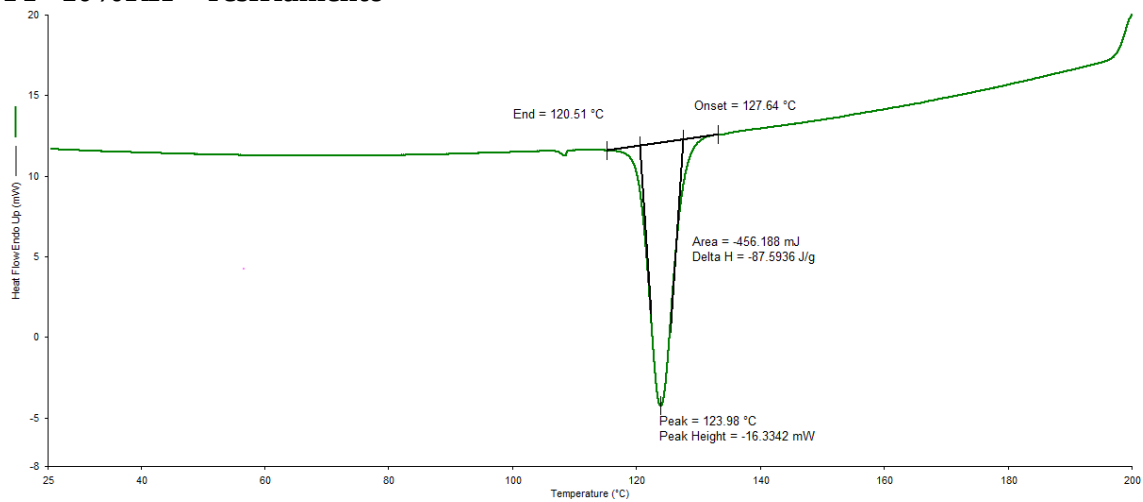
PP+ 5%RH- Segundo Aquecimento



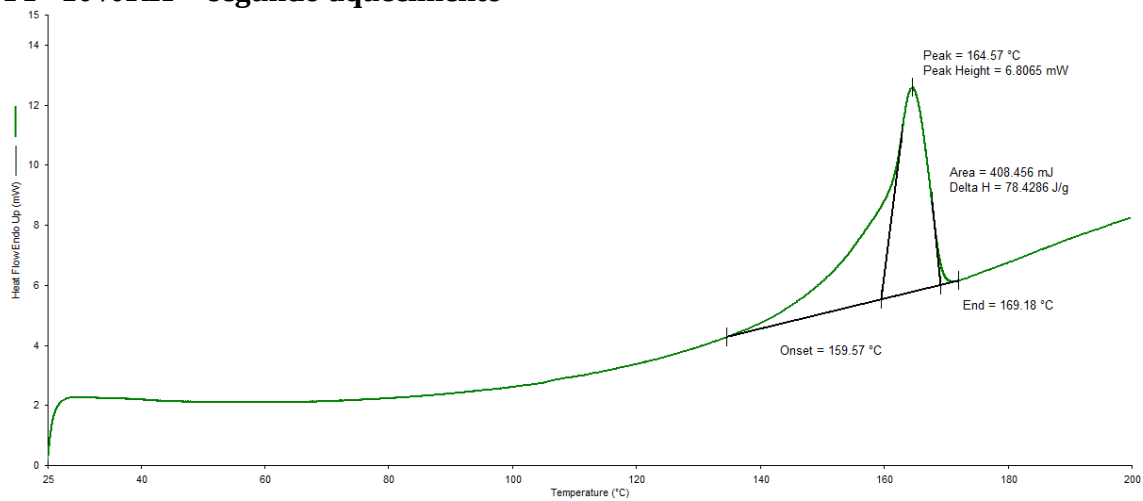
PP+10%RH - Primeiro Aquecimento



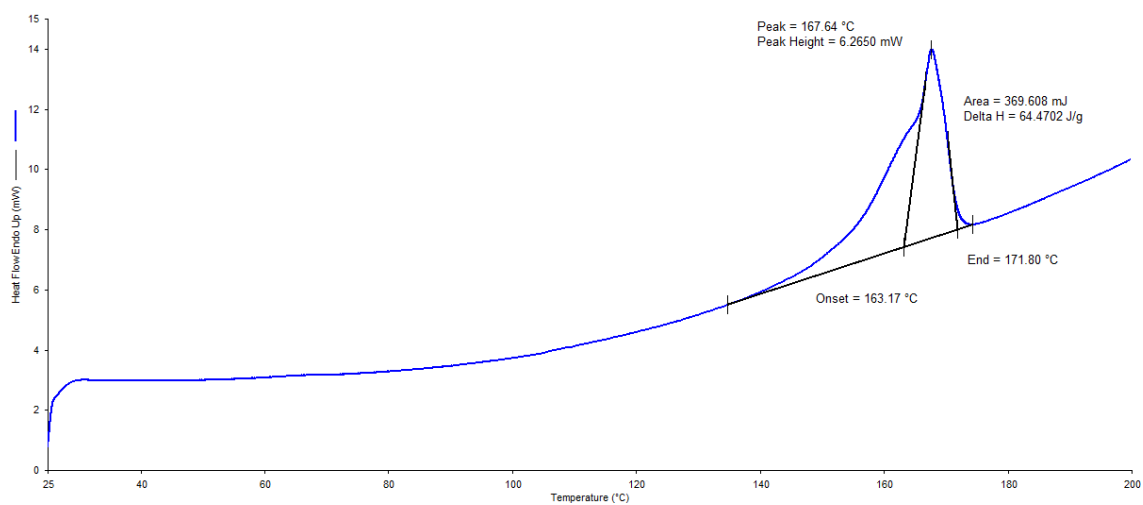
PP+10%RH - resfriamento



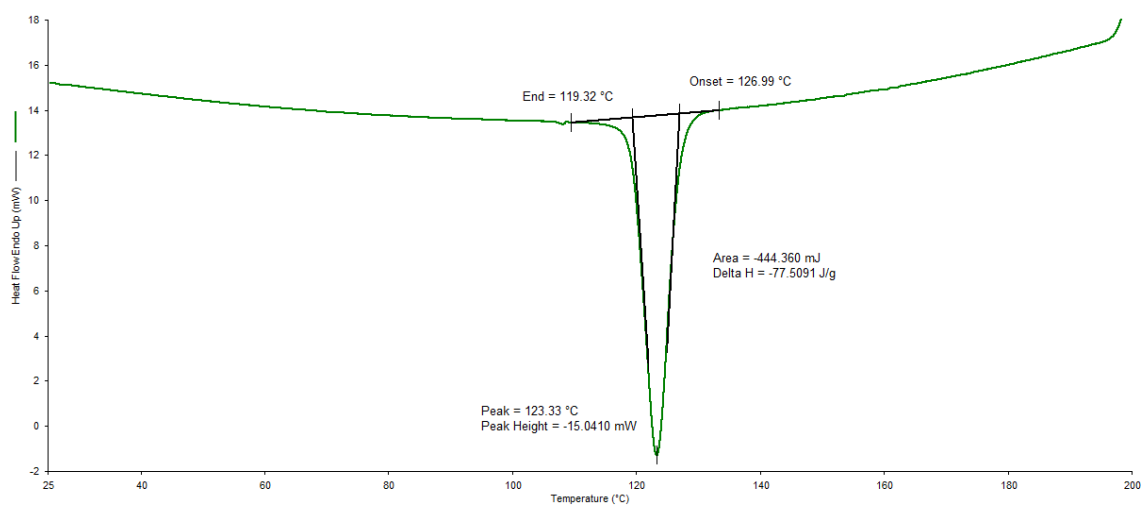
PP+10%RH - segundo aquecimento



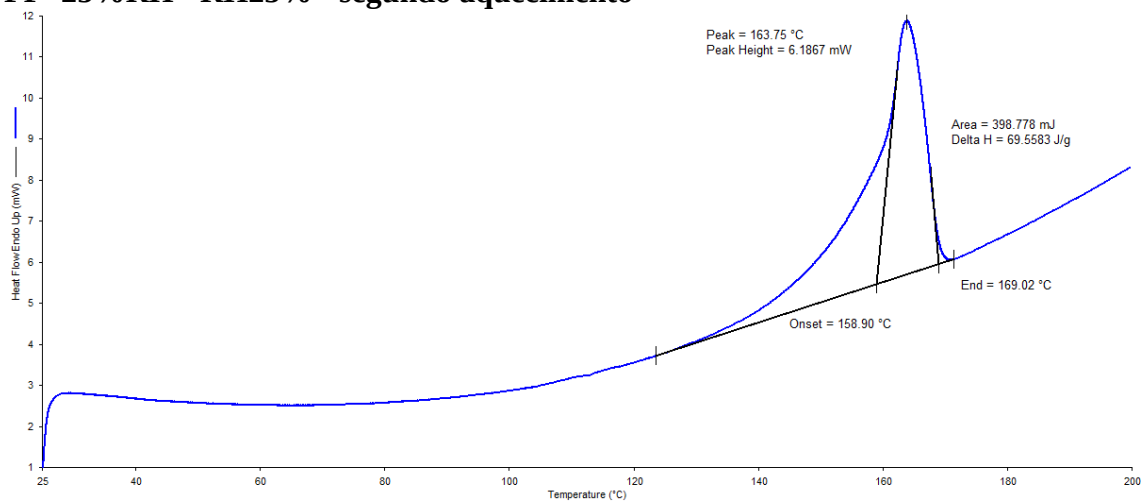
PP+25%RH - Primeiro aquecimento



PP+25%RH - resfriamento



PP+25%RH - RH25% - segundo aquecimento



Resultados obtidos no ensaio mecânico de tração com e sem condicionamento a radiação UV

		S/ Condicionamento UV						
		PP	BD5%	BD10%	BD25%	RH5%	RH10%	RH25%
Força Max(N)	cp1	1287,77	963,11	1037,81	1058,51	1222,39	1221,70	1153,04
	cp2	1245,51	1025,04	1129,58	1011,76	1199,10	1194,10	1127,51
	cp3	1312,44	1164,94	1130,96	964,49	1229,98	1209,62	1080,24
	cp4	1353,84	1170,98	1136,40	993,47	1223,60	1288,80	1016,76
	cp5	1336,07	1194,10	1018,80	1016,07	1207,73	1267,93	1089,04
Média		1307,13	1103,63	1090,71	1008,86	1216,56	1236,43	1093,32
Mediana		1312,44	1164,94	1129,58	1011,76	1222,39	1221,70	1089,04
desv padrão		42,48	102,96	57,42	34,39	12,71	40,19	51,93
Coef. Variação		3,25	9,33	5,26	3,41	1,04	3,25	4,75
Tensão Max(Mpa)	cp1	30	23	25	25	29	29	27
	cp2	29	24	27	24	28	28	27
	cp3	31	28	27	23	29	29	26
	cp4	32	28	27	24	29	31	24
	cp5	32	28	24	24	29	30	26
Média		30,94	26,12	25,83	23,88	28,79	29,26	25,88
Mediana		31,06	27,57	26,74	23,95	28,93	28,92	25,78
desv padrão		1,00	2,44	1,38	0,81	0,30	0,95	1,23
Coef. Variação		3,24	9,32	5,33	3,40	1,04	3,25	4,74

		C/ Condicionamento UV						
		PP	BD5%	BD10%	BD25%	RH5%	RH10%	RH25%
Força Max(N)	cp1	662,77	665,70	980,36	983,98	1076,10	1098,01	1110,95
	cp2	734,71	631,72	952,24	993,99	871,34	1157,70	1165,63
	cp3	658,46	884,62	960,87	1009,34	875,82	1142,00	1102,84
	cp4	650,18	893,42	936,03	1066,96	1037,98	1148,73	1097,49
	cp5		577,21	943,44	956,90	1058,16	1145,97	1086,28
Média		676,53	730,53	954,59	1002,23	983,88	1138,48	1112,64
Mediana		660,62	665,70	952,24	993,99	1037,98	1145,97	1102,84
desv padrão		39,14	148,11	17,16	40,92	101,60	23,35	30,95
Coef. Variação		5,78	20,27	1,80	4,08	10,33	2,05	2,78
Tensão Max(Mpa)	cp1	15,69	15,52	23,20	23,29	25,47	25,99	26,29
	cp2	17,39	14,95	22,54	23,53	20,62	27,40	27,59
	cp3	15,58	20,94	22,74	23,89	20,73	27,03	26,10
	cp4	15,39	21,15	22,15	25,25	24,57	27,19	25,98
	cp5		13,66	22,33	22,65	25,05	27,12	25,71
Média		16,01	17,24	22,59	23,72	23,29	26,95	26,33
Mediana		15,64	15,52	22,54	23,53	24,57	27,12	26,10
desv padrão		0,93	3,54	0,41	0,97	2,41	0,55	0,73
Coef. Variação		5,79	20,50	1,80	4,07	10,33	2,05	2,78

Resultados obtidos no ensaio flexão de tração com e sem condicionamento a radiação UV

		S/ Condicionamento UV						
		PP	PP+ 5%BD	PP+10%BD	PP+25%BD	PP+5%RH	PP+10%RH	PP+25%RH
Força Max(N)	cp1	132	140	147	148	142	137	144
	cp2	137	141	146	146	132	139	144
	cp3	130	144	147	137	129	136	142
	cp4	144	141	137	134	143	137	147
	cp5	137	139	143	143	128	138	148
Média		136	141	144	142	135	137	145
Mediana		137	141	146	143	132	137	144
desv padrão		5,28	1,83	4,24	5,95	7,22	1,17	2,42
Coef. Variação		3,87	1,30	2,94	4,20	5,35	0,85	1,67
Tensão Max(Mpa)	cp1	40	42	44	44	43	41	43
	cp2	41	42	44	44	39	41	43
	cp3	39	43	44	41	39	41	42
	cp4	43	42	41	40	43	41	44
	cp5	41	41	43	43	38	41	44
Média		41	42	43	42	40	41	43
Mediana		41	42	44	43	39	41	43
desv padrão		1,6	0,5	1,3	1,8	2,2	0,4	0,7
Coef. Variação		3,875	1,300	2,941	4,196	5,348	0,854	1,667

		C/ Condicionamento UV						
		PP	PP+ 5%BD	PP+10%BD	PP+25%BD	PP+5%RH	PP+10%RH	PP+25%RH
Força Max(N)	cp1	82	128	117	145	147	144	151
	cp2	91	130	116	149	142	143	150
	cp3	86	136	122	146	144	145	153
	cp4	87	147	132	137	145	146	155
	cp5	85	118	133	139	132	146	148
Média		86	132	124	143	142	145	151
Mediana		86	130	122	145	144	145	151
desv padrão		2,92	10,67	8,06	5,00	5,86	1,13	2,79
Coef. Variação		3,38	8,10	6,49	3,50	4,12	0,78	1,84
Tensão Max(Mpa)	cp1	25	38	35	43	44	43	45
	cp2	27	39	35	44	42	43	45
	cp3	26	41	36	43	43	43	46
	cp4	26	44	39	41	43	43	46
	cp5	25	35	40	41	39	44	44
Média		26	39	37	43	42	43	45
Mediana		26	39	36	43	43	43	45
desv padrão		0,9	3,2	2,4	1,5	1,7	0,3	0,8
Coef. Variação		3,383	8,099	6,492	3,500	4,124	0,779	1,844