

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**COMPORTAMENTO TÉRMICO, MECÂNICO E  
MORFOLÓGICO DOS COMPÓSITOS  
DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE  
REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE DO BAGAÇO  
DE CANA DE AÇÚCAR**

**Guaratinguetá  
2009**

DANIELLA REGINA MULINARI

COMPORTAMENTO TÉRMICO, MECÂNICO E MORFOLÓGICO DOS  
COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE  
REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE DO BAGAÇO DE CANA  
DE AÇÚCAR

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

Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald  
Co-orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Lúcia C. P. da Silva

Guaratinguetá  
2009

Mulinari, Daniela Regina

M957c Comportamento térmico mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar / Daniela Regina Mulinari . – Guaratinguetá : [s.n.], 2009

111 f. : il.

Bibliografia: f.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009

Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

1. Bagaço de cana – Fibras 2 Propriedades mecânicas I.

Título

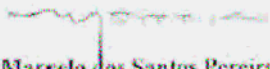
CDU 664.111

*DANIELLA REGINA MULINARI*

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"


PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

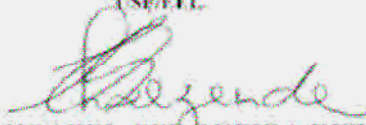
  
Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira  
Coordenador


*BANCA EXAMINADORA:*

  
Prof. Dr. HERMAN JACOBUS CORNELIS VOORWALD  
Orientador / Unesp-Feg

  
Prof. Dr. ADILSON ROBERTO GONÇALVES  
Unesp-Feg

  
Prof. Dr. GEORGE JACKSON ROCHA  
USP/FEL

  
Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE  
ITA/CTA

  
Prof. Dr. SILVIA HELENA PRADO BETTINI  
FEI

agosto de 2009

## **DADOS CURRICULARES**

### **DANIELLA REGINA MULINARI**

NASCIMENTO	31.03.1978 – VOLTA REDONDA / RJ
FILIAÇÃO	Carlos Augusto Mulinari Maria José Margarido Mulinari
1996/2003	Curso de Graduação Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2003/2005	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, nível de Mestrado, na Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2005/2009	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho às pessoas que amo, em especial aos meus pais Carlos Augusto e Maria José; ao meu marido Marcelo e a minha irmã Emanuella, pelo incentivo constante e por fazerem parte da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Eu agradeço a Deus por guiar meus passos, me dar força para enfrentar os contratempos da vida, e por fazer acreditar em mim mesma e na minha capacidade;

à minha família, que sempre me apoiou, incentivou e acreditou em mim e nas minhas capacidades;

ao meu marido Marcelo, pelo companheirismo, carinho, paciência e amor;

ao meu orientador Herman Jacobus Cornelis Voorwald, pela oportunidade, paciência e apoio para a realização deste trabalho;

à minha co-orientadora Maria Lúcia C. P. da Silva, pela paciência e apoio;

à Professora Maria Odila H. Cioffi, pelo apoio, paciência e colaboração para a realização deste trabalho;

aos Professores George J. M. Rocha, Adilson R. Gonçalves, Antônio Del'Arco, Clodoaldo Saron e Silvia H. P. Bettini pela colaboração e por ajudarem na viabilidade experimental deste trabalho;

ao Professor Paulo Suzuki, pela colaboração nas análises de difratometria de Raios X;

às amigas Midori e Sandra, pela amizade, dedicação e por ajudarem sempre que precisei;

aos amigos Paulo, Luciana, Andressa e Têssie, pelo apoio, amizade e dedicação;

aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia – FEG/UNESP - Manoel Francisco dos Santos Filho e Domingos Hasmann Neto, pelo apoio e dedicação nas diversas etapas desse trabalho;

à Cibele Rosa Oliveira, pela colaboração nas análises de FTIR;

à Andreza Moura, pela colaboração nas análises de DSC;

ao INPE, na pessoa de Maria Lucia Brison de Mattos, pela possibilidade de realizar as microscopias eletrônicas de varredura;

à Riopol, pelo fornecimento do polímero.

Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade

- CAPES – através do PROGRAMA DE DEMANDA SOCIAL – PDS.



“Aprender é uma coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”

(Leonardo Da Vinci)

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar.** 2009. 111f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos utilizando fibras naturais como reforço é crescente e vêm ocupando novos segmentos de mercado, devido ao baixo custo das fibras, biodegradabilidade, menor densidade e boas propriedades mecânicas. Nesta pesquisa foram desenvolvidos compósitos, a partir de fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar como reforço em polietileno de alta densidade. Foram avaliados os tratamentos superficiais das fibras, o percentual das fibras, o tipo de processamento, o uso de agente compatibilizante, o tipo de fibra natural e tratamento e as propriedades dos compósitos. Para a caracterização das fibras e dos compósitos foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de Raios X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. As propriedades mecânicas destes materiais foram estudadas através de ensaios normalizados de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto. Também foram avaliadas absorções de água e massa específica dos compósitos. Os resultados obtidos demonstram a influência do tratamento superficial das fibras sobre as propriedades mecânicas. O tipo de processamento, o uso do agente compatibilizante, o tipo de fibra e tratamento influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos. A adição de fibras de bagaço em matriz de PEAD melhorou as propriedades mecânicas comparado à matriz pura, e uma possível redução no custo sugere uma aplicação industrial do produto final.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fibras de bagaço de cana de açúcar, PEAD, interface, propriedades mecânicas.

MULINARI, D. R. Thermal, mechanical and morphological behavior of the high density polyethylene composites reinforced with cellulose fibers from the sugarcane bagasse. 2009. 111f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

### **ABSTRACT**

The development of polymeric material composites using natural fibers as reinforcement is increasing and it is occupying new market segments, due to the fibers low cost, biodegradability, low density and good mechanical properties. In this research composites were developed from sugarcane bagasse cellulose fibers as reinforcement in high density polyethylene. The influence of the superficial treatment on fibers, percentage of fibers, processing type, use of coupling agent, natural fibers type and treatments and properties of the composite were also evaluated. For the characterization of fibers and composites, scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, infrared spectroscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry techniques were used. The mechanical properties of these materials were evaluated through the tensile strength, flexural strength and impact strength standard tests. Water absorption and specific mass of the composites were also studied. The obtained results demonstrated the great influence of the fibers superficial treatment on the mechanical properties. The processing type, use of coupling agent, natural fibers type and treatments influenced the mechanical properties of the analyzed compositions. The addition of sugarcane bagasse cellulose fibers modified and non-modified as reinforcement in the HDPE matrix improved the mechanical properties compared to the matrix, and a possible cost reduction suggests an industrial applicability of the final product.

**KEYWORDS:** Sugarcane bagasse fibers, HDPE, interface, mechanical properties

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 BMW série e as fibras naturais (BMW GROUP, 2006).....	24
Figura 2.2 Unidade repetitiva da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989) .....	26
Figura 2.3 Tipos de ligações que ocorrem entre grupos hidroxilas das moléculas de celulose: A - pontes de hidrogênio intramoleculares; B - pontes de hidrogênio intermoleculares (KOGA, 1988) .....	27
Figura 2.4 Importantes campos de aplicação para o polietileno de alta densidade (ABIQUIM, 2004). .....	32
Figura 2.5 Modelo típico do gráfico tensão-deformação de um polímero semicristalino dúctil.....	35
Figura 2.6 Corpo de prova submetido a ensaio de flexão em 4 pontos com carregamento a $\frac{1}{4}$ do ponto .....	36
Figura 2.7 Exemplo de uma curva DSC.....	38
Figura 3.1 Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.....	40
Figura 3.2 Fluxograma da modificação química das fibras de celulose via precipitação convencional.....	42
Figura 3.3 Detalhe da cápsula de mistura: (a) fibras e PEAD antes da mistura; (b) fibras e PEAD após a mistura.....	43
Figura 3.4 Calandra .....	44
Figura 3.5 (a) Moinho granulador; (b) compósito moído.....	44
Figura 3.6 Máquina Injetora.....	45
Figura 3.7 Instron 8801.....	48
Figura 3.8 Dispositivo usado para o ensaio de flexão .....	49
Figura 3.9 Equipamento para ensaio de impacto Charpy.....	49
Figura 3.10 Diagrama das amostras retiradas do corpo de prova de tração para as análises .....	50
Figura 3.11 Extrusora usada para obtenção dos compósitos .....	52
Figura 4.1 Aspectos visuais das fibras de celulose obtidas do bagaço de cana de açúcar: (a) deslignificada; (b) branqueadas; (c) modificadas quimicamente .....	55
Figura 4.2 MEV das fibras de celulose deslignificada: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X.....	56
Figura 4.3 MEV das fibras de celulose branqueadas: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X .....	57
Figura 4.4 MEV das fibras de celulose modificadas: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X .....	58
Figura 4.5 Difratogramas de Raios X das fibras de celulose e do $ZrO_2 \cdot nH_2O$ .....	59
Figura 4.6 Espectros na região do infravermelho ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) das fibras de celulose: (*) deslignificada; (*) branqueada; (*) modificada. ....	60
Figura 4.7 Tempo de mistura dos compósitos de PEAD reforçados com fibras de celulose.....	62

Figura 4.8 (a) corpos de prova obtidos para os ensaios mecânicos; (b) corpos de prova de compósitos de PEAD reforçados com fibras de celulose (5, 10, 20, 30 e 40% (m/m)).....	63
Figura 4.9 MO dos compósitos ampliada 100X: (a) CB5%; (b) CM5%; (c) CB10%; CM10%; (d) CB20%; (e) CM20% .....	64
Figura 4.10 MO dos compósitos ampliada 100X: (a) CB30%; (b) CM30%; (c) CB40%; CM40% .....	65
Figura 4.11 Módulo de elasticidade em tração dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.....	67
Figura 4.12 Alongamento na tensão máxima dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.....	68
Figura 4.13 Corpos de prova de tração CM40% após fratura .....	68
Figura 4.14 MEV dos compósitos após o ensaio de tração ampliados 2000X: (a) CB5%; (b) CM5%; (c) CB10%; (d) CM10%; (e) CB20%; (f) CM20%.....	69
Figura 4.15 MEV dos compósitos após o ensaio de tração ampliados 2000X : (a) CB30%; (b) CM30%; (c) CB40%; CM40% .....	70
Figura 4.16 Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.....	72
Figura 4.17 Resistência ao impacto dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.....	74
Figura 4.18 MEV dos compósitos após o ensaio de impacto ampliados 500X: (a) CB5%; (b) CM5%; (c) CB10%; (d) CM10%; (e) CB20%; (f) CM20%.....	75
Figura 4.19 MEV dos compósitos após o ensaio de impacto ampliados 500X: (a) CB30%; (b) CM30%; (c) CB40%; (d) CM40% .....	76
Figura 4.20 Resistência à tração dos compósitos obtidos por diferentes processamentos .....	77
Figura 4.21 Propriedades mecânicas dos compósitos: (a) Resistência à tração; (b) Módulo de elasticidade .....	78
Figura 4.22 Representação da interação entre as fibras de celulose e o PE-g-MAH....	79
Figura 4.23 Propriedades mecânicas dos compósitos: (a) Resistência à tração; (b) Módulo de elasticidade .....	80
Figura 4.24 Massa específica dos compósitos reforçados com fibras de celulose .....	81
Figura 4.25 Espectros de FTIR do PEAD (*) e dos compósitos: CB5% (*); CB10% (*); CB20% (*); CB30% (*); CB40% (*).....	82
Figura 4.26 Espectros de FTIR do PEAD (*) e dos compósitos: CM5% (*); CM10% (*); CM20% (*); CM30% (*); CM40% (*).....	83
Figura 4.27 Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas.....	84
Figura 4.28 Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas .....	85
Figura 4.29 Curvas de DTG das fibras de celulose.....	86
Figura 4.30 Curvas de TGA das fibras de celulose.....	87
Figura 4.31 Curvas de DTG dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas e do PEAD.....	88
Figura 4.32 Curvas de TGA dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas e do PEAD.....	88
Figura 4.33 Curvas de DTG dos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas e do PEAD.....	89

Figura 4.34 Curvas de TGA dos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas e do PEAD.....	89
Figura 4.35 Curvas de DSC das fibras de celulose .....	91
Figura 4.36 Curvas DSC dos compósitos (CB) e do PEAD.....	93
Figura 4.37 Curvas DSC dos compósitos (CM) e do PEAD.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Comparação entre fibras naturais e a fibras de vidro (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003).....	23
Tabela 2.2 Especificação técnica do PEAD EI-60070 (RIOPOL, 2008).....	32
Tabela 3.1 Descrição dos compósitos de PEAD reforçados com diferentes fibras de celulose.....	45
Tabela 3.2 Descrição dos compósitos utilizando agente compatibilizante .....	53
Tabela 4.1 Efeito do branqueamento e modificação química nas fibras de celulose....	59
Tabela 4.2 Intensidade dos picos nas fibras de celulose.....	60
Tabela 4.3 Principais vibrações na região do FTIR observados nas fibras provenientes do bagaço de cana (COLOM <i>et al.</i> 2003) .....	61
Tabela 4.4 Dimensões das fibras de celulose antes e após a mistura com PEAD .....	63
Tabela 4.5 Valores do limite de resistência à tração .....	66
Tabela 4.6 Valores do limite de resistência à flexão .....	71
Tabela 4.7 Valores do limite de resistência ao impacto .....	73
Tabela 4.8 Valores do limite de resistência à tração dos compósitos compatibilizados .....	78
Tabela 4.9 Valores do limite de resistência à tração dos compósitos com diferentes tipos de fibras.....	80
Tabela 4.10 Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais .....	90
Tabela 4.11 Resultados obtidos das curvas DSC das fibras de celulose.....	92
Tabela 4.12 Resultados obtidos das curvas DSC do PEAD e dos compósitos.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	- Association Standards Testing Materials
CB	- Fibras de Celulose Branqueadas
CM	Fibras de Celulose Modificadas
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
DRX	Difratometria de Raios X
FA	Fibra proveniente da coroa do abacaxi
FB	Fibra proveniente do pseudocaule da banana
FC	Fibra proveniente do exocarpo do coco verde
FS	Fibra de sapé
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
ISO	International Standard Organization
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
PEAD	Poliétileno de Alta Densidade
TGA	Termogravimetria



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS.....	23
2.2 DISPONIBILIDADE DE MATÉRIA PRIMA: BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR .....	25
2.3 COMPOSIÇÃO E SEPARAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR	26
2.4 TRATAMENTO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS .....	28
2.5 UTILIZAÇÃO DO PEAD COMO MATRIZ.....	31
2.6 PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS.....	33
2.7 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS .....	34
2.8 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS .....	37
2.9 MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DAS FIBRAS NA MATRIZ .....	38
2.10 ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA NOS COMPÓSITOS .....	39
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
3.1 OBTENÇÃO E SEPARAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE PROVENIENTE DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR .....	41
3.2 BRANQUEAMENTO E MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE.....	41
<b>3.2.1 Branqueamento das fibras de celulose deslignificadas.....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.2 Modificação química das fibras de celulose branqueadas .....</b>	<b>41</b>
3.3 MATRIZ .....	42
3.4 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	42
3.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	45
3.6 ANÁLISES TÉRMICAS DOS MATERIAIS .....	46

<b>3.6.1</b>	<b>Termogravimetria (TGA/DTG)</b> .....	<b>46</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>46</b>
3.7	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	47
3.8	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DOS COMPÓSITOS .....	47
3.9	ENSAIOS MECÂNICOS DOS MATERIAIS COMPÓSITOS.....	47
<b>3.9.1</b>	<b>Tração</b> .....	<b>47</b>
<b>3.9.2</b>	<b>Flexão</b> .....	<b>48</b>
<b>3.9.3</b>	<b>Impacto</b> .....	<b>49</b>
3.10	MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DOS MATERIAIS.....	50
<b>3.10.1</b>	<b>Microscopia Óptica</b> .....	<b>50</b>
<b>3.10.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>51</b>
3.11	TESTES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	51
3.12	INFLUÊNCIA DO TIPO DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS .....	51
3.13	INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS .....	52
3.14	INFLUÊNCIA DO TIPO DE FIBRA E MODIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS .....	53
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
4.1	BRANQUEAMENTO E MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE DESLIGNIFICADA .....	55
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE.....	56
<b>4.2.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Difratometria de Raios X</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier</b> .....	<b>60</b>
4.3	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	61
4.4	ENSAIOS MECÂNICOS DOS MATERIAIS COMPÓSITOS.....	65
<b>4.4.1</b>	<b>Resistência à Tração</b> .....	<b>65</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Resistência à Flexão</b> .....	<b>71</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Resistência ao Impacto</b> .....	<b>73</b>
4.5	INFLUÊNCIA DO TIPO DE PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	76
4.6	INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS .....	78

4.7	INFLUÊNCIA DO TIPO DE FIBRA E MODIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS .....	79
4.8	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DOS COMPÓSITOS .....	81
4.9	FTIR DOS COMPÓSITOS .....	82
4.10	ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS .....	84
4.11	ANÁLISE TÉRMICA .....	86
4.11.1	Termogravimetria .....	86
4.11.2	Calorimetria Exploratória Diferencial .....	91
5	CONCLUSÃO.....	96
6	REFERÊNCIAS BIBLOGRÁFICAS .....	98
7	ANEXO 1 .....	111

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de globalização da indústria automobilística trouxe grandes oportunidades para a difusão de novos materiais e vem incentivando pesquisas para produzir “veículos verdes”, onde todo o ciclo de produção e de vida do produto é planejado e gerenciado de forma a evitar qualquer impacto ambiental (ZAH *et al.*, 2007).

A preservação do meio ambiente é hoje uma das grandes questões globais. Dessa tomada de consciência ambiental surgiu o conceito de desenvolvimento sustentável, que, na indústria automobilística vem associando a gestão ambiental à qualidade e a competitividade do automóvel. Hoje é certo que o futuro do automóvel e de sua indústria passam, necessariamente, pela capacidade dos fabricantes de reduzir e/ou compensar seus efeitos danosos sobre o meio ambiente, desde a fabricação de materiais à reciclagem de autopeças e de veículos em seu fim de vida.

De acordo com Medina e Gomes (2003), qualquer busca de solução deve partir das características básicas do problema automóvel versus meio ambiente, tais como: grande volume de resíduos que o automóvel representa; grande diversidade de materiais presentes em seus componentes; toxicidade de alguns elementos químicos desses componentes; extensão e globalização de sua cadeia produtiva; crescimento mundial de seu mercado consumidor; e rápida evolução recente de suas tecnologias e de seus materiais.

Buscando opções para substituir insumos sintéticos, a indústria automobilística vem desenvolvendo pesquisas sobre maior utilização dos recursos naturais, como as fibras naturais. Tais fibras já são utilizadas na fabricação de peças de automóveis proporcionando qualidade e bem estar ao usuário. Dentre suas formas de aplicação estão o uso no enchimento de bancos e encostos de cabeça, laterais e painéis de portas, painel de instrumentos, canal de ar, revestimento do teto, caixa de rodas e outros. Para tais aplicações são utilizados o bagaço de cana, sisal, juta, curauá, fibra de coco entre outras (HABIBI *et al.*, 2008; ZAMPALONI *et al.*, 2007; PANTHAPULAKKAL; SAIN, 2007

Além disso, os resíduos dessas fibras são gerados em grande quantidade e a proposta de utilização, como por exemplo, do bagaço de cana de açúcar, é muito interessante. A fibra de bagaço de cana possui relativa vantagem com relação à abundância e custo, já que é um produto secundário das indústrias açucareiras e usinas de álcool.

Leão (1998) produziu uma peça feita inteiramente de polipropileno e uma peça feita a partir de uma mistura de 50% de polipropileno e 50% de bagaço de cana e verificou uma redução de 40% no custo. Além disso, o material pôde ser reciclado 9 vezes e as novas peças foram mais leves, já que a densidade média das fibras é  $0,3 \text{ g.cm}^{-3}$  e a do polímero como o polipropileno, ao redor de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ . No caso da indústria automobilística, ganhos de custos e de leveza são particularmente bem-vindos.

No entanto, a compatibilidade entre um material lignocelulósico e uma matriz polimérica possui um papel determinante nas propriedades do compósito final, pois é através da interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo o reforço do compósito, devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz (LI; HU; YU, 2008; ZHENG *et. al.*, 2007; BHATNAGAR; SAIN, 2005). A tensão interfacial entre a fibra e a matriz pode ser diminuída submetendo as fibras a modificações (TSERKI *et. al.*, 2005; GOMES *et. al.*, 2007; BERTOTI; LUPORINI; ESPERIDIÃO, 2009; JOHN; ANANDJIWAL, 2009; GU, 2009).

O compósito polimérico reforçado com fibras naturais é um material interessante, por ser altamente eficiente e, principalmente, por não poluir o ambiente de trabalho, que é um dos grandes problemas para quem trabalha com polímeros. Além disso, a ISO 14000 dá a esses compósitos a chance de serem considerados não somente como uma alternativa isolada, mas também uma estratégia para reduzir problemas ambientais.

Portanto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um material compósito polimérico reforçado com fibras de celulose provenientes do bagaço de

cana, agregando-se valor à matéria-prima pelo uso mais nobre e contribuindo com a criação de um material que possui propriedades mecânicas e físico-químicas satisfatórias para o uso industrial.

Os compósitos reforçados com fibras naturais têm sido estudados por diversos pesquisadores. Neste trabalho as fibras naturais foram modificadas com oxiclreto de zircônio, formando um material orgânico-inorgânico. Esta modificação apresenta uma melhora nas propriedades térmicas e mecânicas, devido aos efeitos sinérgicos a partir das interações físicas e químicas que ocorrem entre os componentes orgânicos e inorgânicos.

As metas desta pesquisa foram:

- 1) preparar as fibras: tratamento por branqueamento e modificação química com oxiclreto de zircônio;
- 2) caracterizar as fibras de celulose deslignificada, branqueadas e modificadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difratomia de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TGA/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- 3) preparar os compósitos: misturador termocinético e moldagem por injeção;
- 4) estudar composições variáveis das fibras na matriz, visando avaliar as propriedades mecânicas e térmicas;
- 5) caracterizar os compósitos: Ensaio mecânicos (tração, flexão e impacto), análises térmicas (TGA/DTG, DSC), interface (FTIR) e morfologia (MO);
- 6) estudar a influência do tipo de processamento nas propriedades mecânicas dos compósitos;
- 7) estudar a influência do uso de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos;
- 8) estudar a influência do tipo de fibra e modificação nas propriedades mecânicas dos compósitos;

- 9) analisar as fraturas dos compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- 10) determinar a massa específica dos compósitos;
- 11) estudar o efeito da absorção de água nos compósitos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

O desenvolvimento na área de compósitos reforçados com fibras naturais teve um grande crescimento nos últimos anos. Por serem materiais considerados “ecologicamente corretos” compósitos reforçados com fibras naturais têm-se mostrado uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, como de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas. Um fator importante que favorece o emprego de fibras naturais como insumo renovável é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e ao reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto (XU *et al.*, 2008).

A Tabela 2.1 mostra as principais vantagens das fibras naturais quando comparadas às fibras de vidro.

Tabela 2.1 Comparação entre fibras naturais e as fibras de vidro (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003)

<i>Propriedades</i>	<i>Fibras Naturais</i>	<i>Fibras de Vidro</i>
Densidade	Baixa	Alta
Reciclabilidade	Sim	Não
Fonte renovável	Sim	Não
Consumo de energia para a produção	Baixo	Alto
Abrasividade aos equipamentos	Não	Sim
Risco á saúde quando inalada	Não	Sim
Descarte ambiental	Biodegradável	Não-biodegradável

Além das vantagens mostradas na Tabela 2.1, diversas fibras naturais, denominadas materiais lignocelulósicos, são produzidas em praticamente todos os países e agregam um caráter social no seu cultivo.

A indústria automobilística tem demonstrado interesse na utilização de materiais reforçados com fibras naturais, para aplicação em componentes de revestimentos



internos de veículos, como por exemplo, laterais, teto, painel, e também para elevar o conforto e atuar como elemento de acabamento (MOHANTY *et al.*, 2004; KLEBA; ZABOLD, 2004).

A BMW tem investido no desenvolvimento destes materiais buscando, entre outros aspectos, a preocupação com as questões ecológicas, o preço e a disponibilidade destes materiais na natureza (BMW GROUP, 2006). O BMW série 7, por exemplo, emprega 24 kg de materiais renováveis, dentre os quais mais de 13 kg são fibras naturais (Figura 2.1). Estes materiais são utilizados nos revestimentos de portas além de outras partes internas do veículo.



Figura 2.1 BMW série 7 e as fibras naturais (BMW GROUP, 2006)

Uma projeção para o uso das fibras naturais sugere que o total do uso na indústria europeia possa alcançar mais de 100 mil toneladas em 2010 (GERRARD; KANDLIKAR, 2007).

Diversos trabalhos e projetos dentro da área de utilização de fibras naturais como reforço em compósitos vem sendo desenvolvidos no Brasil, podendo-se citar entre outros, Luz, Gonçalves e Del'Arco (2008) que estudaram o processamento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçado com fibras de celulose e palha do bagaço de cana, direcionado para a indústria automobilística.

Devido à limitada estabilidade térmica das fibras naturais, somente termoplásticos que amolecem a temperaturas abaixo de 200 °C são comumente usados nestes compósitos, como por exemplo, as poliolefinas virgens ou pós-consumo. A matriz e as fibras são escolhidas em função de suas propriedades típicas, requisitos da

aplicação, disponibilidade, custo e familiaridade do processador com as mesmas (CLEMONS, 2002).

Uma condição fundamental para produzir compósitos termoplásticos com fibras naturais é a qualidade das fibras utilizadas em termos de pureza e granulometria. As fibras devem ser moídas de forma a se obter tamanho e distribuição definidos, normalmente na faixa de 0,1 a 10 mm (JAYARAMAN, 2003; MIGNEAULT *et al.*, 2009). Além do tamanho, o tipo de fibra utilizada tem grande influência nas propriedades dos compósitos. As fibras mais usadas são: sisal, juta, linho, curauá, coco, bagaço de cana e banana.

A adição de fibras naturais aos termoplásticos pode conferir uma melhora nas propriedades mecânicas, provocando um aumento na resistência à tração do compósito comparado ao polímero puro, além da redução de custo obtida no compósito, advinda da menor densidade do material.

Dentro do contexto apresentado, as fibras de bagaço de cana são materiais que possuem ampla possibilidade de aplicação para o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais.

## 2.2 DISPONIBILIDADE DE MATÉRIA PRIMA: BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (2008), a produção nacional de cana de açúcar deve alcançar a marca de 558,2 milhões de toneladas na safra 2008/09, bem próximo ao intervalo, mais abaixo do previsto na primeira estimativa divulgada em abril (entre 558,1 e 579,8 milhões de toneladas).

Como a cana de açúcar é muito usada para a produção tanto de açúcar quanto de álcool, gera-se uma grande quantidade de seu bagaço, o que tem causado sérios problemas de estocagem, além do impacto ao meio ambiente. Com isso, o uso do bagaço de cana, além de ser utilizado em grande parte para a geração de energia, tem se prestado para diversas aplicações, tais como: reforço para compósitos poliméricos

(MULINARI *et al.*, 2009; LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2007; LUZ *et al.*, 2008; VILAY *et al.*, 2008), materiais adsorvedores de íons fosfato, sulfato e dicromato (MULINARI; DA SILVA, 2008; GURGEL; FREITAS; GIL, 2008; MULINARI *et al.*, 2007; MULINARI; DA SILVA; DA SILVA, 2006) e componentes para as indústrias de construção civil (AKRAM; MEMON; OBAID, 2008; GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2007).

### 2.3 COMPOSIÇÃO E SEPARAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

A composição física do bagaço de cana de açúcar consiste em 50% de água, 45% de fibras, 2-3% de sólidos solúveis e 2-3% de sólidos insolúveis. Do ponto de vista morfológico, o bagaço possui: 50% de fibras, 30% de parênquimas, 15% de vasos e 5% de epidermes. Do ponto de vista químico, o bagaço de cana de açúcar é composto por celulose (40- 48%), hemicelulose (25%), lignina (20%) e de extrativos e cinzas (PANDEY *et al.*, 2000).

A lignina constitui uma macromolécula complexa de estrutura polifenólica e não convertida em açúcares fermentáveis. Este complexo atua como um “cimento” entre as fibras oferecendo barreira à degradação enzimática do material celulósico (FENGEL; WEGENER, 1989).

A hemicelulose é o complexo que está presente em todas as camadas da parede celular do vegetal, porém concentrado nas camadas primárias e secundárias, onde ocorre em associação com a celulose e a lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

A celulose é o principal componente das fibras vegetais, sendo um homopolímero linear formado por unidades de anidro-glicose que se ligam entre si através de ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glicosídicas (Figura 2.2).

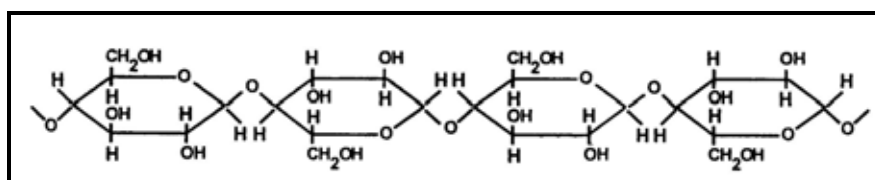


Figura 2.2 Unidade repetitiva da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989)

As moléculas de celulose (Figura 2.3) tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. O primeiro tipo de interação é responsável por certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as fibras por sucessivas paredes celulares (KOGA, 1988). Por meio destas ligações, arranjos cristalinos podem ser formados. Além disso, as fortes interações entre estes grupos são responsáveis pela pequena reatividade do polímero com reagentes orgânicos e inorgânicos (BORGIO, 2003).

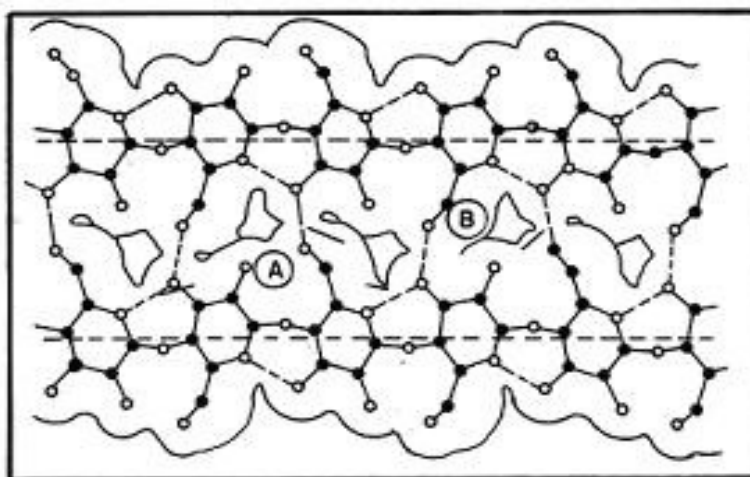


Figura 2.3 Tipos de ligações que ocorrem entre grupos hidroxilas das moléculas de celulose: A - pontes de hidrogênio intramoleculares; B - pontes de hidrogênio intermoleculares (KOGA, 1988)

Como resultado do arranjo conformacional e das ligações intra e intermoleculares, a macroestrutura da celulose apresenta-se basicamente como fibras compostas de domínios amorfos e cristalinos. O rompimento dessas ligações resulta em mudanças na cristalinidade do polímero (DIAS *et al.*, 2002; DA SILVA *et al.*, 1995; GUSHIKEN; DA SILVA, 2001).

Para a obtenção da celulose a partir desses resíduos agroindustriais, a separação dos componentes macromoleculares pode ser feita através de processos químicos, físicos ou enzimáticos (ROCHA, 2000).

## 2.4 TRATAMENTO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos é a interface entre o reforço e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho dos compósitos (SAHEB; JOG, 1999; SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009; JOHN; THOMAS, 2008).

A interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface, e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Estes fatores são interdependentes, pois, se não houver suficiente área de contato entre os componentes será difícil assegurar boa adesividade entre as fases. A molhabilidade de uma superfície pela outra depende por sua vez da energia superficial destas e da área superficial de contato (BLEDZKI; REIHMANE; GASSAN, 1996; KEENER; STUART; BROWN, 2004).

A maior dificuldade no processo de compatibilização entre os componentes do compósito é combinar as diferentes características químicas destes. Em razão das diferentes naturezas das ligações químicas envolvidas e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica, a adesividade na interface torna-se um parâmetro bastante complexo no desenvolvimento de compósitos.

Muitos autores têm estudado a influência dos tratamentos químicos das fibras no comportamento mecânico dos compósitos a fim de otimizar estas características e promover a utilização destes compósitos como alternativas viáveis em substituição inclusive aos compósitos que utilizam fibras de vidro (QUIN *et al.*, 2008; PASQUINI *et al.*, 2008; TROEDEC *et al.*, 2008; ACHA; REBOREDO; MARCOVICH, 2007; VILAY *et al.*, 2008).

O tratamento e a modificação química das fibras são conduzidos para melhorar as condições de adesão entre as fibras e a matriz ou ainda alterar as características das

fibras. Sabe-se que algumas fibras naturais são materiais lignocelulósicos e que possuem muitos grupos hidroxilas ao longo de suas cadeias, o que confere uma grande hidrofiliabilidade à fibra. Ao contrário das fibras, muitas das matrizes poliméricas termoplásticas possuem caráter hidrofóbico, como o polietileno de alta densidade (PEAD). E as matrizes hidrofóbicas são incompatíveis com fibras hidrofílicas, os compósitos obtidos com esses dois materiais costumam apresentar problemas estruturais causados pela incompatibilidade dos mesmos. Deste modo, tem sido aplicado o uso de agentes compatibilizantes e processos de modificação química tanto na fibra quanto na matriz para melhorar as propriedades do compósito final (TORRES; CUBILLAS, 2005; GIRONÈS et al., 2007; KEENER; STUART; BROWN, 2004; CORRALES et al., 2007; LIU et al., 2009).

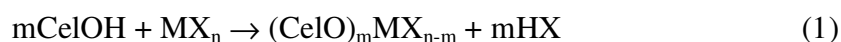
Essas modificações na fibra *in natura* envolvem reações de esterificação (PASQUINI et al., 2008), eterificação (SAHEB; JOG, 1999), copolimerização (SAHEB; JOG, 1999), acetilação (LUZ et al., 2008; TSERKI et al., 2005; GOMES et al., 2007), branqueamento (SAHEB; JOG, 1999), benzoilação e benzilação (LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2007) entre outras reações, a fim de aumentar a interação entre fibra/matriz.

Neste trabalho foi proposta a modificação química das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana de açúcar com óxido metálico. A preparação de óxidos metálicos dispersos como monocamadas ou agregados isolados sobre a superfície da celulose têm sido uma área de crescente interesse nos últimos anos, devido à possibilidade destes grupamentos hidroxilas superficiais (OH), reagirem com haletos e alcóxidos metálicos (GUSHIKEN; TOLEDO, 1999; GONÇALVES et al., 2009; PINTO et al., 2008).

A metodologia experimental do processo de revestimento da celulose com óxidos metálicos pode variar dependendo da forma de celulose desejada: fibra ou filme. Na forma de fibra, a celulose é misturada à solução aquosa ou não aquosa de um precursor do óxido que é então hidrolisado. Para a obtenção de filmes, podem-se utilizar dois processos: a) o acetato de celulose e o reagente precursor são dissolvidos em um solvente não-aquoso, moldados como filmes pelo processo de inversão de fases e

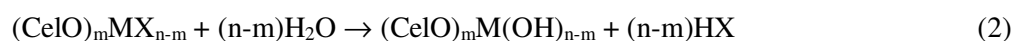
hidrolisado; b) a membrana previamente preparada é imersa em uma solução do reagente precursor e submetida à hidrólise (GUSHIKEN; TOLEDO, 1999).

Embora as fibras de celulose sejam consideradas relativamente inertes, seus grupos hidroxilas superficiais podem reagir de acordo com a Equação 1:



onde  $\text{MX}_n$  é um composto ativo do metal e CelOH corresponde aos grupos hidroxilas.

Uma hidrólise cuidadosa leva à formação de uma monocamada do óxido, no qual os metais estão presos à superfície através da ligação CelO-M. A reação de hidrólise está mostrada na Equação 2:



Algumas análises das fibras modificadas fornecem informações sobre a eficiência da modificação química.

A morfologia e a microestrutura do material modificado podem ser avaliadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, nas quais podem ser observados o tamanho e forma das fibras.

A variação de massa e a análise espectrométrica na região do infravermelho do material modificado podem ser avaliadas, devido à incorporação de grupos com uma maior massa molar na estrutura.

A cristalinidade do material modificado também pode ser avaliada pela técnica de difratometria de Raios X, pois a modificação química pode causar o inchamento das fibras, o que promove um melhor empacotamento das cadeias de celulose, que são responsáveis pela cristalinidade da fibra (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002). Desta forma, a modificação química causa um aumento da cristalinidade das fibras. Esse aumento pode apresentar melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com essas fibras, apresentando um aumento da resistência à tração, do

módulo de elasticidade e redução do alongamento, comparado ao polímero puro.

## 2.5 UTILIZAÇÃO DO PEAD COMO MATRIZ

A escolha da matriz polimérica dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, como também do processo de fabricação escolhido e do custo associado.

Os polímeros mais usados em compósitos poliméricos são os termoplásticos e os termorrígidos. A principal diferença entre estes dois tipos está no comportamento característico quando aquecidos, isto é, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes, devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo de temperatura. Por outro lado, os termorrígidos não se tornam fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação).

A utilização de polímeros termoplásticos tem crescido desde a criação dos novos termoplásticos resistentes a altas temperaturas, tais como as poliamidas, polisulfonas dentre outros materiais.

As matrizes termoplásticas são longas moléculas com comprimento da ordem de 20 a 30 nm (DAVIS; TROXELL; HAUCK, 1982) e fluem facilmente sob tensão sem elevadas temperaturas, permitindo assim que sejam fabricadas na forma solicitada e mantendo a forma quando resfriada à temperatura ambiente. Esses polímeros podem ser repetidamente aquecidos, fabricados e resfriados e, conseqüentemente, serem reciclados.

As características mais atrativas oferecidas pelos compósitos termoplásticos são o potencial de produção a baixo custo, boa resistência ao impacto, boa resistência à propagação de microtrincas, fácil controle de qualidade e a possibilidade de reciclagem de matéria prima.

Como resultados desses fatores, compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais têm despertado grande interesse, além de contribuir para a despoluição



ambiental (BONELLI *et al.*, 2005; TORRES; CUBILLAS, 2005; ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008).

O material escolhido como matriz para este trabalho foi o polietileno de alta densidade (PEAD), devido suas características atrativas, como baixo custo, facilidade de processamento e reciclagem e também por apresentar boa resistência ao impacto. Além disso, esse polímero é um importante termoplástico de engenharia, largamente utilizado em aplicações industriais. A Figura 2.4 mostra as importantes aplicações desse material.

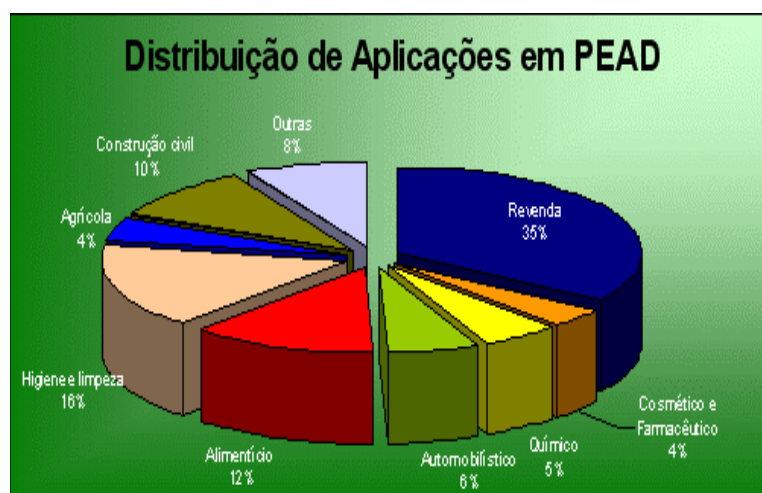


Figura 2.4 Importantes campos de aplicação para o polietileno de alta densidade (ABIQUIM, 2004).

O polietileno de alta densidade apresenta algumas propriedades físicas bem interessantes (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 Especificação técnica do PEAD EI-60070 (RIOPOL, 2008)

<b><i>Propriedades</i></b>	<b><i>Valor</i></b>
Massa específica (g.cm <sup>-3</sup> )	0,96
Módulo de Flexão (MPa)	1188
Resistência ao Impacto (J. m <sup>-1</sup> )	39

O polietileno de alta densidade tem sido utilizado como matriz para a obtenção de

compósitos reforçados com diversas fibras naturais: sisal/ PEAD (TORRES; CUBILLAS, 2005; LI; HU, YU, 2007), piaçava/PEAD (BONELLI *et al.*, 2005), resíduos de fibras têxteis/PEAD (FINKLER *et al.*, 2005), juta/PEAD (MOHANTY; SUSHIL; SANJAY, 2006), casca de arroz/PEAD e cânhamo/PEAD (FACCA; MARK; YAN, 2007).

## 2.6 PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS

Ocorrem vários problemas durante o processamento de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. A obtenção desses materiais exige condições específicas comparado ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras.

Vários processos de transformação de plásticos têm sido usados na produção de compósitos poliméricos, tais como, o processo de extrusão e o misturador termocinético de alta intensidade (RUCH *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2007; BENGTTSSON; BAILLIF; OKSMAN, 2007; LUZ *et al.*, 2008). Em se tratando de compósitos de matriz termoplástica o processo de extrusão vem sendo o mais reportado em artigos científicos e utilizado industrialmente, principalmente a extrusora dupla rosca.

Nas extrusoras dupla rosca, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno e, normalmente, as roscas estão intercaladas. As roscas podem ambas girar no mesmo sentido (corrotacional) ou em sentido oposto (contra-rotacional). Com a intercalação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca no canal da outra, funciona como uma pá que empurra o material de forma positiva para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro.

A extrusora dupla rosca possui vantagens comparado à rosca simples, tais como, ação de mistura mais intensa que na extrusora simples, flexibilidade na configuração da geometria da rosca, dosagem de material em diferentes pontos da extrusora, controle preciso da dosagem através de alimentadores. Outra diferença principal entre

essas extrusoras é o perfil de velocidades.

Por outro lado, o uso de um misturador termocinético de alta intensidade (sistema batelada) permite uma distribuição homogênea das fibras naturais dentro da matriz. No misturador termocinético a fonte de aquecimento é gerada pela alta rotação das palhetas, fazendo com que o material fique em atrito entre as palhetas e as paredes da cápsula de mistura.

Essa técnica é muito efetiva na dispersão das fibras no termoplástico, porém a ação do cisalhamento intenso causa uma diminuição no comprimento das fibras no compósito.

Este misturador permite obter amostras em menos de 1 minuto, com o mais alto grau de dispersão. A câmara e o rotor possuem revestimento de grande resistência e durabilidade, que facilitam a retirada da amostra e a limpeza. O painel de comando está montado à frente, facilitando as operações e informando o operador sobre o processo de homogeneização. O sistema de segurança bloqueia a operação quando a câmara não está devidamente fechada.

Neste trabalho será utilizado para a obtenção dos compósitos um misturador termocinético de alta intensidade, pois permitirá excelente distribuição homogênea das fibras naturais dentro da matriz.

## 2.7 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS

Estudos do comportamento mecânico de compósitos reforçados com fibras naturais mostram que esses materiais podem apresentar tanto aplicações estruturais ou não estruturais (SANTOS, 2006). Na avaliação das propriedades mecânicas devem-se levar em conta as características sinérgicas dos materiais que dependem do reforço e da matriz. As propriedades mecânicas de maior interesse são: resistência à tração, flexão e impacto.

As propriedades elásticas são características importantes da resistência dos materiais. A resistência à tração, ou resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. O alongamento representa aumento

percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura. Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, a máquina de ensaio fornece um gráfico que mostra as relações entre a força aplicada e as deformações ocorridas durante o ensaio, o qual é conhecido como gráfico tensão-deformação (Figura 2.5). O módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Assim, quanto maior for o módulo de elasticidade do material maior será a sua resistência à deformação. Os ensaios de tração são feitos de acordo com o método ASTM D 638-03. A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero.

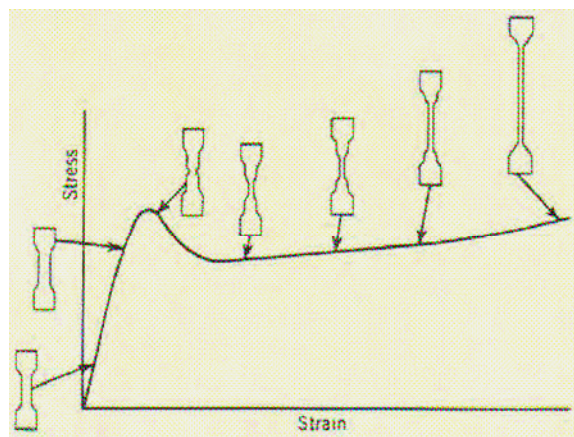


Figura 2.5 Modelo típico do gráfico tensão-deformação de um polímero semicristalino dúctil

No ensaio de flexão as propriedades de interesse são resistências à flexão e o módulo de elasticidade em flexão. O carregamento em três pontos é o mais popular, mas o carregamento em quatro pontos (Figura 2.6) tem a vantagem de que a tensão aplicada é constante sobre o conjunto do vão entre os dois suportes internos.

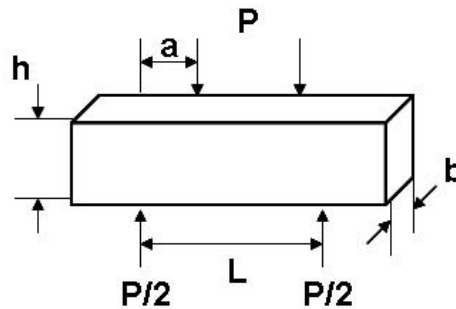


Figura 2.6 Corpo de prova submetido a ensaio de flexão em 4 pontos com carregamento a  $\frac{1}{4}$  do ponto

A resistência à flexão representa a tensão máxima desenvolvida nas fibras externas de uma barra sujeita a dobramento, no momento da ruptura e é dada pela Equação 3, sendo  $P$  a força aplicada sobre o material ensaiado,  $L$  a distância do vão inferior,  $b$  é a largura e  $h$  a espessura do corpo de prova.

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{3PL}{4bh^2} \quad (3)$$

O módulo de flexão é determinado pela Equação 4 descrita pela norma ASTM D790 – 03, onde  $L$  a distância do vão inferior,  $m$  é a inclinação da tangente da porção linear da curva carregamento  $x$  deformação,  $b$  é a largura e  $h$  a espessura do corpo de prova.

$$\text{Módulo de flexão} = \frac{0,17L^3m}{bh^3} \quad (4)$$

A resistência ao impacto representa a tenacidade do material, ou seja, mede a energia requerida para romper o material.

O ensaio de impacto Charpy indica a energia necessária para quebrar corpos de prova entalhados sob condições padronizadas. Podem-se usar corpos de prova com entalhes na forma de U ou em V, que serão fixados na horizontal e golpeados por um pêndulo de energia padronizado em joules.

A energia gasta no impacto é usualmente dividida pela espessura do corpo de prova na região do entalhe ( $\text{J.m}^{-1}$ ), ou pela área original do corpo de prova sem entalhe ( $\text{kJ.m}^{-2}$ ). No ensaio de impacto, o corpo de prova é rompido pelo impacto provocado pelo pêndulo em queda livre. A quantidade de energia absorvida no impacto pode ser calculada pelo arco descrito pelo pêndulo após ultrapassar o corpo de prova. Essa energia é uma medida de tenacidade do material. Os ensaios de tenacidade ao impacto nesses compósitos são feitos de acordo com o método ASTM D 6110-06.

## 2.8 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

A caracterização térmica dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois a quantidade de reforço na matriz poderá influenciar diretamente sobre as propriedades finais do compósito (CHOUDHURY, 2008; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009). A estabilidade térmica desses compósitos pode ser estudada por Termogravimetria (TGA).

A termogravimetria (TGA) é uma técnica que permite conhecer entre outros parâmetros a temperatura em que os compósitos e os materiais modificados quimicamente começam a degradar. A termogravimetria (TGA) e sua derivada (DTG) indicam a perda de massa do material em cada estágio, fornecendo informações sobre a natureza e a extensão de degradação do material (JOSEPH *et al.*, 2003; MA; YU; KENNEDY, 2005; MULINARI; DA SILVA; DA SILVA, 2006).

Outra técnica importante a ser estudada nesses compósitos é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a qual permite conhecer a temperatura de evaporação (para os materiais modificados), as temperaturas de fusão e de cristalização, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão e cristalização (para os compósitos).

Na técnica de DSC, o analisador térmico registra no termograma a variação do fluxo de calor associado a uma mudança térmica da amostra, em função da

temperatura ou do tempo. A Figura 2.7 apresenta uma ilustração de um termograma típico de DSC. A partir dos termogramas de DSC, pode-se calcular as áreas correspondentes aos traçados de transições particulares, sabendo-se que tais áreas permitem a medida direta da entalpia associada a cada uma destas transições.

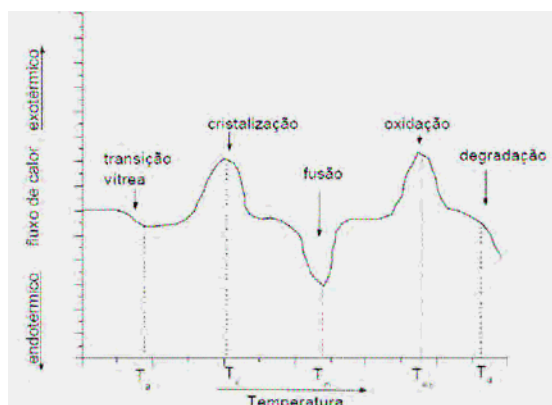


Figura 2.7 Exemplo de uma curva DSC

Neste trabalho foram determinadas a estabilidade térmica e a temperatura de início de degradação das fibras e dos compósitos, bem como as temperaturas de evaporação (para as fibras), as temperaturas de fusão e de cristalização da matriz polimérica, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão.

## 2.9 MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DAS FIBRAS NA MATRIZ

A distribuição e o comprimento de fibras na matriz é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois o comprimento das fibras pode alterar significativamente o desempenho mecânico, bem como outras propriedades do compósito (CALLISTER, 2006; LEI; WU; ZHANG, 2009). Nos compósitos com fibras descontínuas, o carregamento na fibra é função de seu comprimento, sendo que seus extremos são pontos concentradores de tensão, que induzem tensões cisalhantes na interface. Além disso, alguns dos possíveis danos nos compósitos estão associados à falha da ligação entre fibra e matriz e quebra da fibra. Então para avaliar esses

parâmetros as técnicas de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura são as mais adequadas.

A técnica de MEV é usada para avaliar a adesão entre fibra e matriz da superfície fraturada dos compósitos. A microscopia óptica (MO) é uma técnica que fornece informações sobre aspectos como o comprimento e a distribuição das fibras na matriz.

## 2.10 ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA NOS COMPÓSITOS

A absorção de água em polímeros é avaliada pela absorção de umidade, resultando no aumento das dimensões da peça, o que prejudica sua aplicação em trabalhos de precisão. Além disso, a variação do teor de umidade pode provocar uma rede de microfraturas na superfície dos compósitos que pode alterar suas propriedades elétricas e mecânicas. A absorção é mais fácil quando a molécula do polímero apresenta grupamentos capazes de formar ligações de hidrogênio. Por exemplo, peças de nylon, de celulose, ou de madeira podem absorver umidade, mudando de dimensões. Por outro lado, a absorção de água pode aumentar muito o peso do material polimérico. Por este motivo, pretende-se estudar neste trabalho a influência da absorção de água nos compósitos.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos e procedimentos adotados para atingir os objetivos propostos neste trabalho foram realizados para obter as informações necessárias para definir as propriedades mecânicas dos compósitos. O fluxograma da Figura 3.1 descreve um esquema geral simplificado de todas as etapas envolvidas neste trabalho.

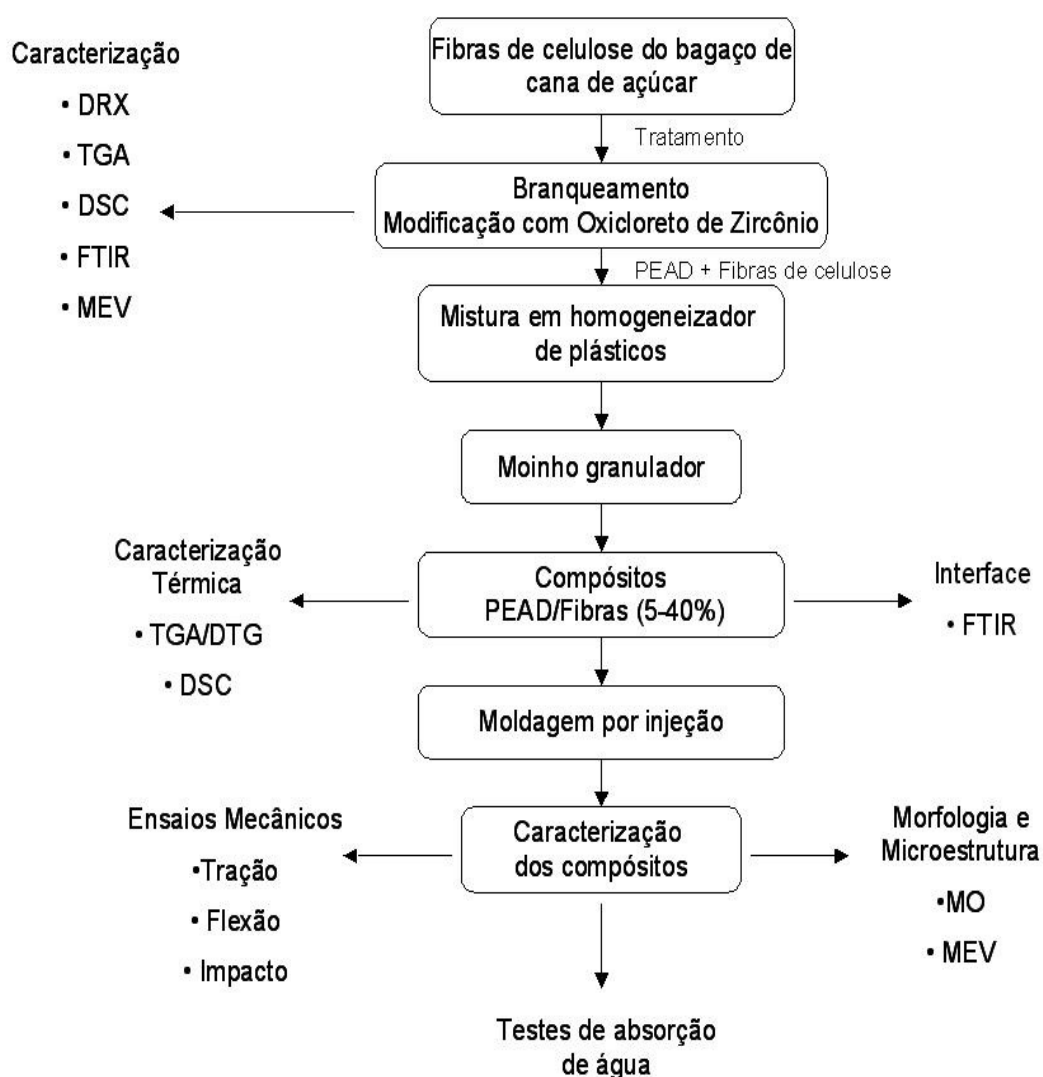


Figura 3.1 Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho

### 3.1 OBTENÇÃO E SEPARAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE PROVENIENTE DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

As fibras de celulose utilizadas neste trabalho foram previamente obtidas a partir de um pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar, segundo método proposto por Rocha e Andrade (2003).

A separação dos materiais lignocelulósicos foi realizada no Departamento de Biotecnologia da Escola de Engenharia de Lorena/USP, onde o bagaço de cana de açúcar foi preparado com solução de  $H_2SO_4$  1% m/v (reator de 350 mL a 120°C, 10 min), com a finalidade de separar a hemicelulose e obter um resíduo que contém basicamente celulose e lignina, chamado de celulignina.

A celulignina obtida foi deslignificada com solução de NaOH 1,5% m/v (reator de 350 L a 100°C, 1 h), lavada com água até que o filtrado não apresentasse coloração amarelada (presença de lignina), obtendo-se, assim, as fibras de celulose deslignificada.

### 3.2 BRANQUEAMENTO E MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE

#### 3.2.1 Branqueamento das fibras de celulose deslignificadas

O tratamento das fibras de celulose deslignificadas foi realizado em escala de laboratório, através de uma adaptação do método utilizado por Browning (1963), no qual o clorito de sódio foi empregado para remover a lignina residual contida nas fibras de celulose deslignificadas, obtendo-se as fibras de celulose branqueadas.

#### 3.2.2 Modificação química das fibras de celulose branqueadas

A modificação química das fibras de celulose branqueadas com oxiclreto de zircônio ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) foi realizada via precipitação convencional conforme fluxograma a seguir (Figura 3.2) descrito por Mulinari (2005).

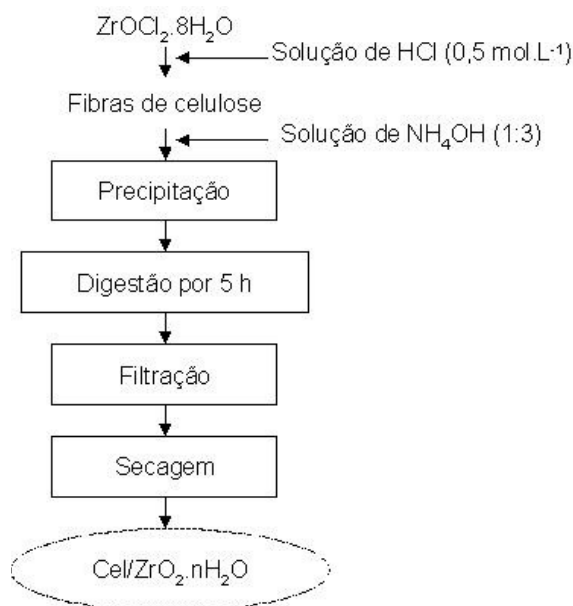


Figura 3.2 Fluxograma da modificação química das fibras de celulose via precipitação convencional

As fibras de celulose deslignificadas, branqueadas e modificadas foram caracterizadas por FTIR, DRX, TGA/DTG, DSC e MEV para avaliar o processo de branqueamento e modificação das fibras de celulose.

### 3.3 MATRIZ

O polietileno de alta densidade utilizado neste trabalho foi fornecido pela Riopol. O PEAD utilizado em grânulos foi o homopolímero HI-60070, indicado para peças injetadas que possui elevada rigidez, excelente resistência ao impacto e boa estabilidade dimensional, segundo o fabricante.

### 3.4 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram obtidos em um homogeneizador de plásticos de laboratório da MH Equipamentos (modelo MH-50H), disponível na Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA). A mistura entre as fibras de

celulose e o polímero ocorreu dentro da cápsula bi-partida (Figura 3.3), com arrefecimento de água. As palhetas de homogeneização giram com, aproximadamente, 2600 rpm na primeira velocidade e 5250 rpm na segunda, tornando o processo de homogeneização rápido. A primeira velocidade serviu para tirar o motor e o eixo do ponto de inércia e a segunda para misturar os materiais. E é neste momento que o equipamento foi desligado para que não ocorresse a degradação do material.

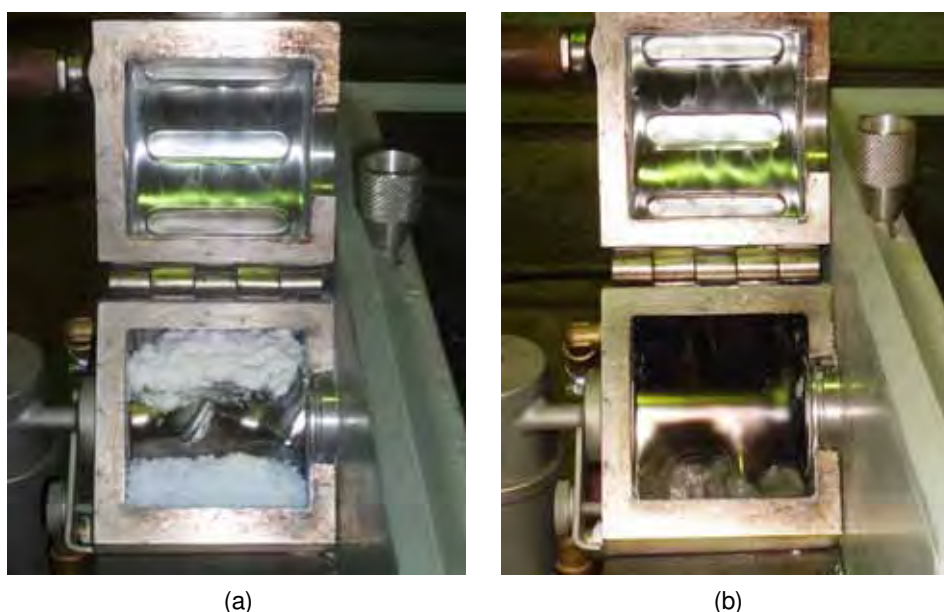


Figura 3.3 Detalhe da cápsula de mistura: (a) fibras e PEAD antes da mistura; (b) fibras e PEAD após a mistura

Para a obtenção dos compósitos, primeiramente as fibras de celulose branqueadas e modificadas foram secas em estufa a 50 °C por 3 h. O PEAD também foi seco á mesma temperatura, porém por 1 h. Posteriormente, os materiais foram pesados nas proporções de 5 a 40% (m/m) de fibras. Foram preparados cerca de 400 g de cada material compósito em bateladas de 50 g no homogeneizador de plásticos. O tempo de mistura de cada compósito obtido também foi cronometrado. Após a mistura, o material fundido passou entre rolos de aço inox (calandras), seguido de resfriamento com imersão em água (Figura 3.4).



Figura 3.4 Calandra

Após a imersão em água os compósitos foram moídos em moinho granulador (RONE) até passar por peneira de 13 mm (Figura 3.5) e secos em estufa a 50 °C por 3 h.



(a)



(b)

Figura 3.5 (a) Moinho granulador; (b) compósito moído

Os compósitos moídos previamente secos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânicos, utilizando uma Injetora Jasot 300/130 (Figura 3.6), disponível na Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA). A programação da injetora está descrita no Anexo 1.



Figura 3.6 Máquina Injetora

Os compósitos obtidos com diferentes proporções e tipos de fibras estão relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Descrição dos compósitos de PEAD reforçados com diferentes fibras de celulose

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PEAD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)
CB5%	Celulose branqueada	95	5
CB10%	Celulose branqueada	90	10
CB20%	Celulose branqueada	80	20
CB30%	Celulose branqueada	70	30
CB40%	Celulose branqueada	60	40
CM5%	Celulose modificada	95	5
CM10%	Celulose modificada	90	10
CM20%	Celulose modificada	80	20
CM30%	Celulose modificada	70	30
CM40%	Celulose modificada	60	40

### 3.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de Raios X do  $ZrO_2.nH_2O$  e das fibras de celulose branqueadas e modificadas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da Shimadzu modelo

XDR-6000, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena/USP, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (  $2\theta/5$  s) para valores de  $2\theta$  entre 10 e 70°.

Esta técnica permite determinar o tipo de estrutura física, ou seja, os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, permitindo identificá-lo mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas, determinando se o material é amorfo ou cristalino.

## 3.6 ANÁLISES TÉRMICAS DOS MATERIAIS

### 3.6.1 Termogravimetria (TGA/DTG)

As amostras foram analisadas em uma termobalança SHIMADZU (modelo TGA-50), disponível no Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena/USP, com uma razão de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 40 a 800 °C utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra. A análise foi aplicada às fibras de celulose, aos compósitos e ao polímero puro, a fim de determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico.

### 3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das fibras de celulose branqueadas e modificadas foram feitas em um calorímetro TA Instruments modelo DSC Q10, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia/USP, sob atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , aquecendo-se cerca de 5 mg de cada amostra na faixa de temperaturas de 120 a 550 °C. Para os compósitos e o polímero as análises foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer modelo Pyris 1, disponível na Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA), sob atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , aquecendo-se cerca

de 5 mg de cada amostra na faixa de temperatura de -50 a 300 °C, para calcular os picos de temperaturas de fusão e entalpias do processo.

### 3.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Com o intuito de avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras das fibras modificadas e interface dos compósitos após o ensaio de tração, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. Os espectros das fibras de celulose e os compósitos previamente secos foram determinados em um espectrofotômetro Spectrun GX Perkin Elmer, disponível no Departamento de Engenharia Bioquímica da Escola de Engenharia de Lorena/USP na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com 64 scans.

### 3.8 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DOS COMPÓSITOS

Para a determinação da massa específica foram utilizadas três amostras de compósitos adaptadas a norma D 792, as quais foram pesadas em balança de precisão ( $\pm 0,1$  mg). As medidas de espessura ( $e$ ), largura ( $l$ ) e comprimento ( $c$ ) de cada compósito foram determinadas por um paquímetro. A massa específica foi calculada dividindo-se a massa  $m$  (g) pelo volume da amostra ( $\text{cm}^3$ ), de acordo com a Equação 5.

$$\text{Massa Específica} = \frac{m}{e.l.c} \quad (5)$$

### 3.9 ENSAIOS MECÂNICOS DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

#### 3.9.1 Tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, em um equipamento servo hidráulico da marca INSTRON modelo 8801 (Figura 3.7) a uma



velocidade de  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  e com uma célula de carga de 10 ton. Para cada compósito avaliado, foram ensaiados cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 – 03 com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura. As propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade em tração foram avaliadas.



Figura 3.7 Instron 8801

### 3.9.2 Flexão

Neste ensaio foi utilizado um equipamento Instron modelo 4301, disponível na Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA), a uma velocidade de  $2,8 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  e com uma célula de carga de 500 kgf (Figura 3.8). Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 790 – 03 com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6 mm de espessura. Foram avaliadas também as propriedades mecânicas de resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão.



Figura 3.8 Dispositivo usado para o ensaio de flexão

### 3.9.3 Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, utilizando um equipamento de ensaio do tipo Charpy WPM (Figura 3.9).

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 6110 - 06 com 12 mm de largura, 63,5 mm de comprimento e 12 mm de espessura, usando um pêndulo de 4 J. Foram avaliadas a energia absorvida ao impacto e a resistência.



Figura 3.9 Equipamento para ensaio de impacto Charpy

### 3.10 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DOS MATERIAIS

A morfologia e a microestrutura das fibras de celulose e dos compósitos foram analisadas por MO e MEV para avaliar o comprimento das fibras, a distribuição das fibras dentro da matriz e a fratura dos compósitos.

#### 3.10.1 Microscopia Óptica

Os compósitos foram analisados em um microscópio óptico Nikon EPIPHOT 200, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP. As imagens obtidas foram tratadas pelo software de domínio público Image J. Através do microscópio óptico pode-se visualizar a distribuição e o comprimento das fibras dentro da matriz.

A preparação das amostras na área de interesse (Figura 3.10) para análise no microscópio foram as seguintes: corte, embutimento, lixamento e polimento. As amostras foram embutidas em resina de poliéster. O lixamento foi realizado com lixas d'água de granulometria: 400, 600, 1200 e 1500. Já o polimento foi realizado em uma politriz automática da marca Polipan utilizando pasta de diamante com granulometria de 3  $\mu\text{m}$  e água destilada, seguido de polimento com suspensão de alumina.

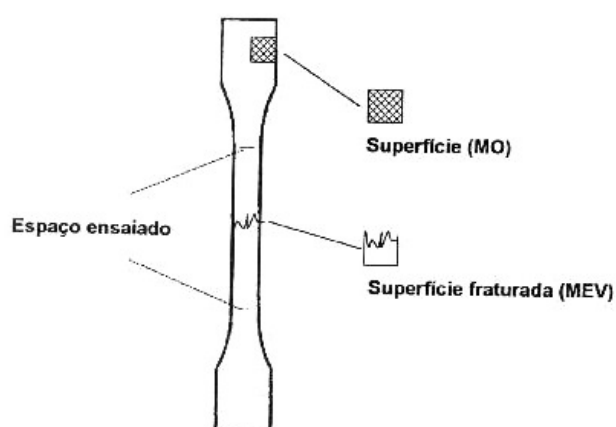


Figura 3.10 Diagrama das amostras retiradas do corpo de prova de tração para as análises

### 3.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras das fibras de celulose deslignificadas, branqueadas, modificadas quimicamente, e a superfície dos compósitos fraturados foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM5310, disponível no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE em São José dos Campos, operando de 15 a 20 kw e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

### 3.11 TESTES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

O estudo de absorção de água dos compósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D 570. Os corpos de prova foram medidos, pesados e imersos em água destilada, à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retirados da água, pesados em uma balança de precisão ( $\pm 0,1$  mg) e novamente colocados no banho. Este procedimento foi repetido durante 7 dias. Ao final do ensaio foi obtida a curva de absorção de água (%) *versus* tempo de imersão (dias).

### 3.12 INFLUÊNCIA DO TIPO DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

Com o intuito de avaliar a influência do tipo de processamento para obtenção dos compósitos, foi realizada a mistura das fibras de celulose e da matriz em uma extrusora monorosca da IMACOM, disponível no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (USP). Segundo a literatura nesse tipo de mistura a quebra das fibras é menor quando comparada, às obtidas pelo processamento por misturador termocinético. E é sabido que o comprimento das fibras pode influenciar nas propriedades dos compósitos.



Figura 3.11 Extrusora usada para obtenção dos compósitos

A mistura entre as fibras de celulose branqueadas e modificadas (10% m/m) e o polímero ocorreu pelo conjunto de roscas por 4 zonas de temperaturas (120, 130, 140, 150 °C) com uma rotação de 50 rpm. Os fios extrudados foram resfriados, granulados e secos em estufa a 50 °C por 3 h. Depois de secos foram moldados por compressão em uma prensa hidráulica com aquecimento. A pressão utilizada foi 150 kgf.cm<sup>-2</sup>, durante um tempo de 5 min a 150 °C. Após a prensagem os materiais foram cortados nas dimensões necessárias para a realização do ensaio de tração.

### 3.13 INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

Muitos trabalhos na literatura investigam a influência do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com diferentes fibras naturais e dentre essas o curauá, (ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008, o bambu (ISMAIL, SHUHELMY; EDYHAM, 2002), a juta (CHAND; DWIVEDI, 2006). Então, para verificar a influência do PE-g-MAH como agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos, foram preparados compósitos reforçados com 5 % m/m em misturador termocinético e injetados nas dimensões dos corpos de prova de tração, conforme a Tabela 3.2 a fim de comparar com os compósitos estudados neste trabalho.

Tabela 3.2 Descrição dos compósitos utilizando agente compatibilizante

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PEAD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)	Quantidade de PE-g-MAH (phr)
CB5%	Celulose branqueada	95	5	5
CM5%	Celulose modificada	95	5	5

### 3.14 INFLUÊNCIA DO TIPO DE FIBRA E MODIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

Devido ao tipo de fibra e à modificação química influenciarem nas propriedades mecânicas dos compósitos, foram preparados e testados compósitos com diferentes fibras naturais e tratamentos.

Então, foram utilizadas fibras provenientes da coroa do abacaxi e do exocarpo do coco verde, fibras de sapé e do pseudocaule da bananeira com diferentes tratamentos para cada tipo de fibra.

A modificação química das fibras provenientes da coroa do abacaxi foi realizada com solução alcalina de NaOH 10% m/v. As fibras ficaram em contato com a solução alcalina por 1 hora a 25 °C sob agitação mecânica. Após este período, as fibras foram filtradas e lavadas com água destilada até que o resíduo da filtragem atingisse pH neutro a fim de remover todas as impurezas e as substâncias solúveis provenientes do tratamento químico. Em seguida as fibras foram secas em uma estufa a 50 °C, por aproximadamente 24 horas.

As fibras provenientes do pseudocaule da bananeira foram tratadas com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% m/v em um reator piloto de 350 L munido de agitação mecânica por 20 min a 120 °C empregando uma relação de sólido/líquido de 1:10 na Escola de Engenharia de Lorena. Após o tratamento, as fibras foram filtradas e lavadas com água até que o resíduo da filtragem atingisse pH neutro a fim de remover substâncias solúveis, tais como a hemicelulose hidrolisada e extrativos. Em seguida as fibras foram secas em uma estufa a 50 °C por aproximadamente 24 horas.

As fibras provenientes do exocarpo do coco verde foram tratadas com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% m/v em um reator de 500 mL por 1 h a 120 °C sem agitação empregando

uma relação de sólido/líquido de 1:10 no Laboratório de Conversão de Biomassa da Escola de Engenharia de Lorena. Após o tratamento, as fibras foram filtradas e lavadas com água destilada até que o resíduo da filtração atingisse pH neutro a fim de remover substâncias solúveis, tais como a hemicelulose hidrolisada e extrativos. Em seguida as fibras foram secas em uma estufa a 50 °C por aproximadamente 24 horas.

As fibras de sapé foram tratadas em água destilada (1:10 m/m) e aquecidas a 80 °C por 40 min, para eliminação de impurezas. Após este tempo, o material foi filtrado e seco a 50 °C por, aproximadamente, 24 horas.

Os compósitos reforçados com 5 % m/m dessas diferentes fibras foram obtidos em misturador termocinético, moídos e injetados nas dimensões dos corpos de prova de tração.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 BRANQUEAMENTO E MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE DESLIGNIFICADA

O branqueamento e a modificação química das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana de açúcar foram realizados a fim de melhorar a adesão entre as fibras e matriz e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos. A Figura 4.1 mostra o aspecto visual das fibras de celulose, antes e após o branqueamento e a modificação química.

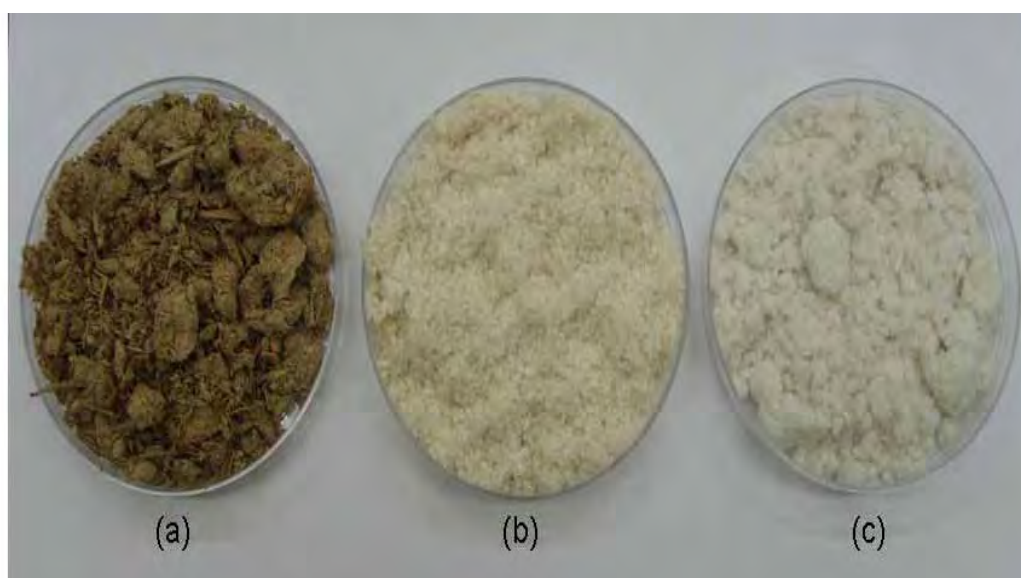


Figura 4.1 Aspectos visuais das fibras de celulose obtidas do bagaço de cana de açúcar: (a) deslignificada; (b) branqueadas; (c) modificadas quimicamente

Analisando-se os aspectos visuais das fibras de celulose foi possível observar que tanto as fibras de celulose branqueadas, quanto as modificadas perderam a coloração do material inicial e também apresentaram diferença quanto ao comprimento, o qual pode ser evidenciado por microscopia eletrônica de varredura.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por MEV permitiram avaliar os aspectos morfológicos das fibras, além do diâmetro e do comprimento das fibras. As superfícies das fibras de celulose branqueadas e modificadas apresentaram características diferentes quando comparadas às fibras de celulose deslignificadas. A Figura 4.2 mostra as micrografias das fibras de celulose deslignificadas obtidas em diferentes ampliações.

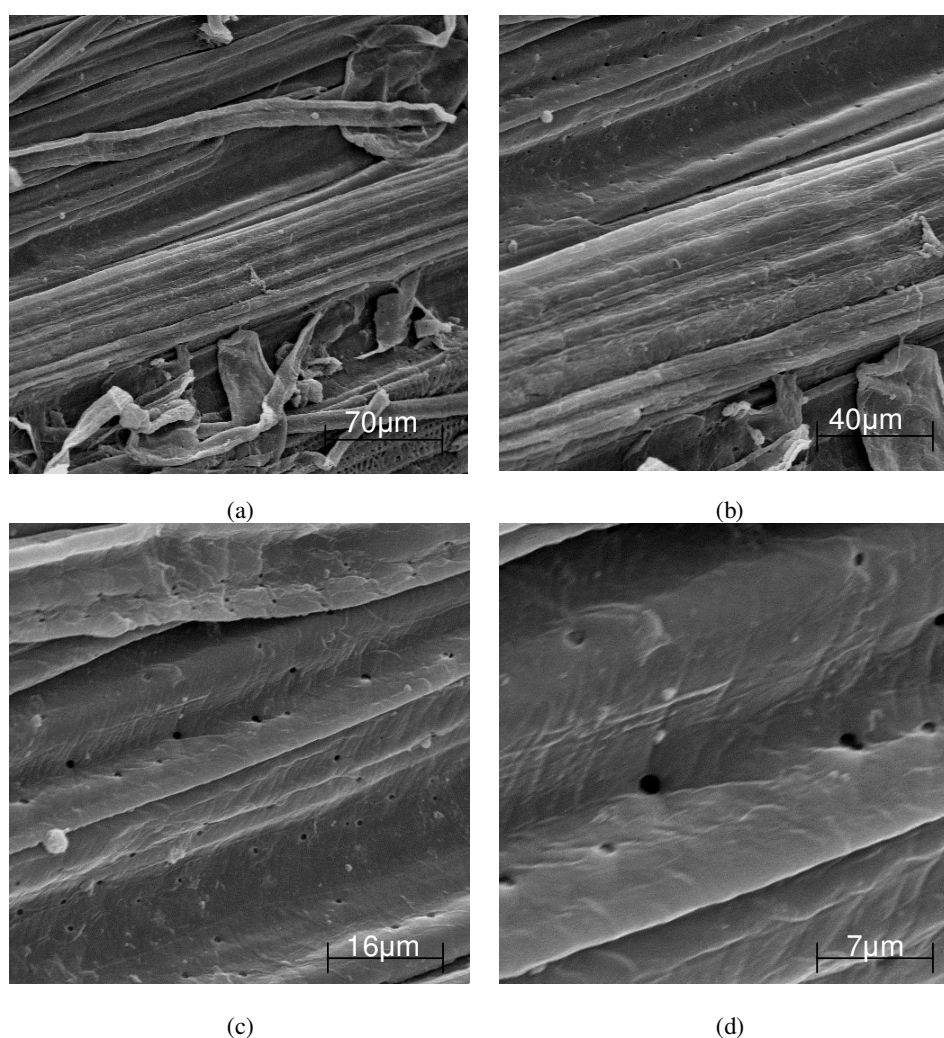


Figura 4.2 MEV das fibras de celulose deslignificada: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X

As micrografias das fibras de celulose deslignificadas mostram fibras soltas e agrupadas em pacotes com vários feixes de fibras. Além disso, foi possível observar a presença de “pits” dispostos ao longo de toda a parede celular. Os “pits” servem para o crescimento e manutenção da planta que é transportar água e nutrientes ao longo das várias células até as raízes e folhas. Luz (2008) também observou a presença de “pits” nas fibras *in natura* de bagaço de cana, as quais foram modificadas por benzilação e benzoilação para serem utilizadas como reforço em matriz de polipropileno.

As micrografias das fibras de celulose branqueadas mostram que as maiorias das fibras apresentam-se de formas achatadas com extremos aguçados, como mostra a Figura 4.3.

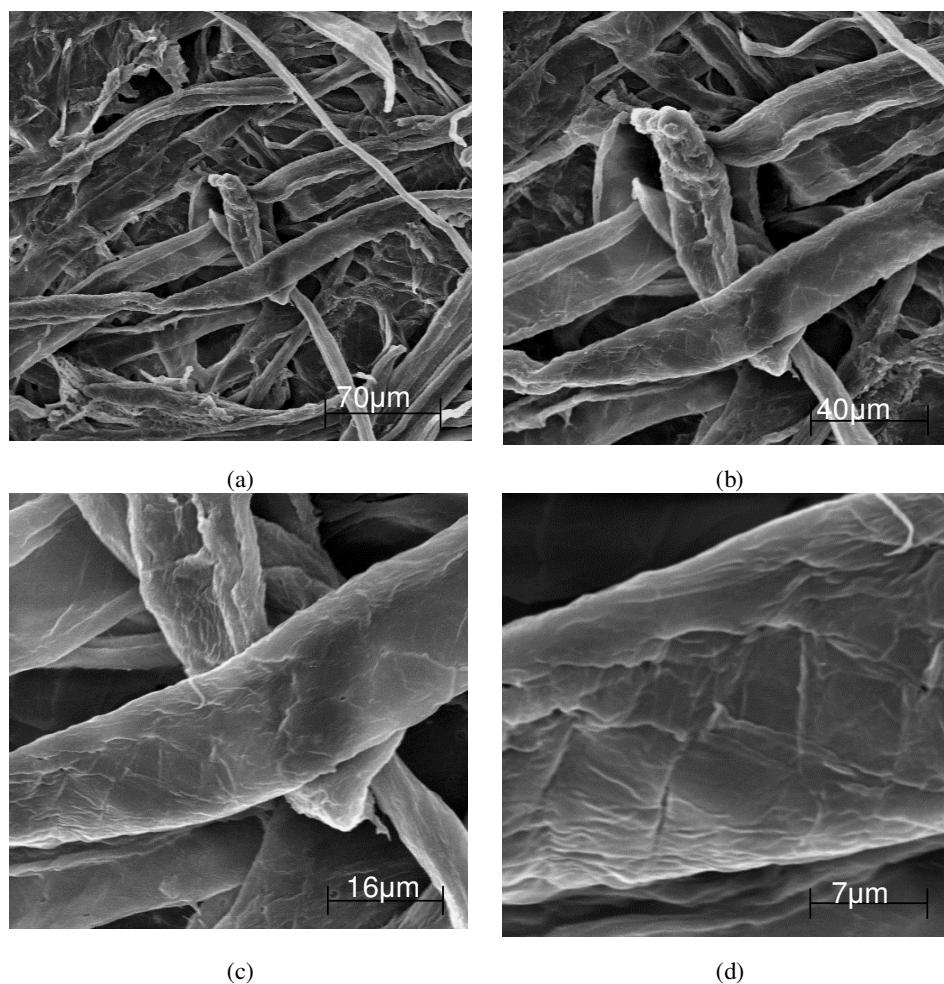


Figura 4.3 MEV das fibras de celulose branqueadas: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X

Já, as micrografias obtidas das fibras de celulose modificadas com óxido mudaram completamente a morfologia inicial das fibras.

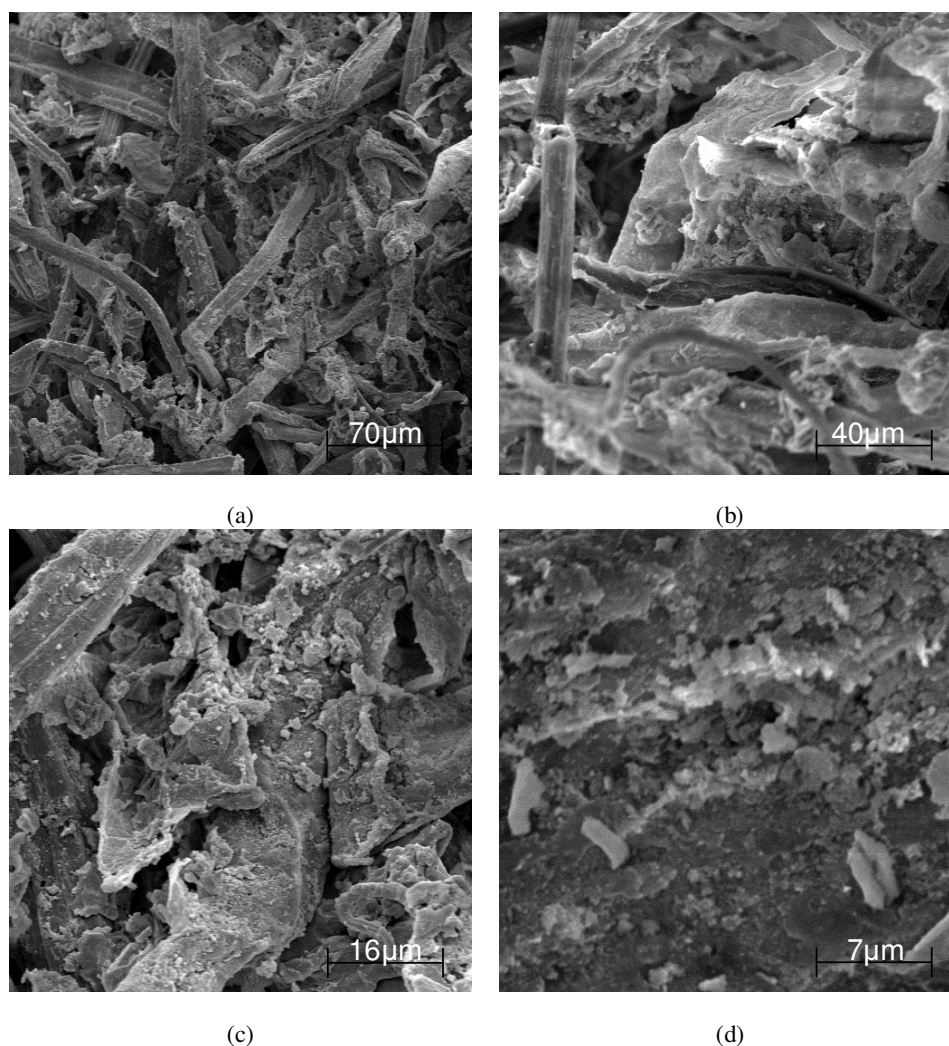


Figura 4.4 MEV das fibras de celulose modificadas: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X

Um maior aumento das fibras permitiu observar uma maior rugosidade após a modificação da fibra, devido à solubilização de compostos em meio alcalino, além de facilitar a desagregação do feixe das fibras, aumentando a área de superfície efetiva para contato com a matriz polimérica.

A Tabela 4.1 mostra mudanças no comprimento e diâmetro das fibras de celulose após o branqueamento e modificação química, indicando que estes parâmetros decrescem devido ao tratamento dado às fibras.

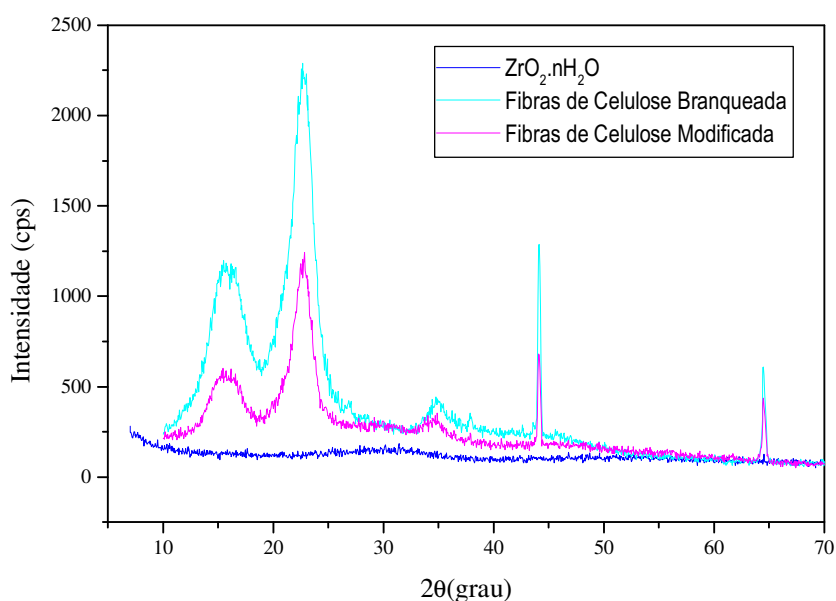
Tabela 4.1 Efeito do branqueamento e modificação química nas fibras de celulose

<i>Material</i>	<i>Comprimento (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Diâmetro (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
Fibras de celulose deslignificada	500 – 2000	50 - 400
Fibras de celulose branqueadas	100 – 500	10 – 30
Fibras de celulose modificadas	100 - 500	10 – 30

Essas micrografias das fibras de celulose obtidas foram muito importantes para este trabalho, pois as propriedades mecânicas dos compósitos estão relacionadas diretamente com a superfície das fibras, além do comprimento e diâmetro, como correlacionado posteriormente neste trabalho.

#### 4.2.2 Difratomia de Raios X

O difratograma de Raios X das fibras de celulose branqueadas mostra característica de material semicristalino, com pico intenso (Figura 4.5).

Figura 4.5 Difratomias de Raios X das fibras de celulose e do  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

Já, o difratograma de Raios X do  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  mostra característica de material amorfo sem reflexões definidas. No entanto, ao modificar a superfície das fibras de

celulose branqueadas com o óxido, foi notada uma redução da intensidade do pico devido ao caráter amorfo do óxido. Essa diferença na intensidade do pico pode ser observada na Tabela 4.2, já que os difratogramas das fibras de celulose exibem dois picos bem definidos, em média,  $16^\circ$  e  $22,8^\circ$  de  $2\theta$ , correspondendo aos planos cristalográficos (101) e (002).

Tabela 4.2 Intensidade dos picos nas fibras de celulose

<i>Material</i>	$I_{(002)}$	$I_{(101)}$
Fibras de celulose branqueadas	1441	699
Fibras de celulose modificadas	1249	555

### 4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros obtidos na região do infravermelho das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana deslignificadas, branqueadas e modificadas (Figura 4.6) possibilitam observar a modificação química da superfície das fibras.

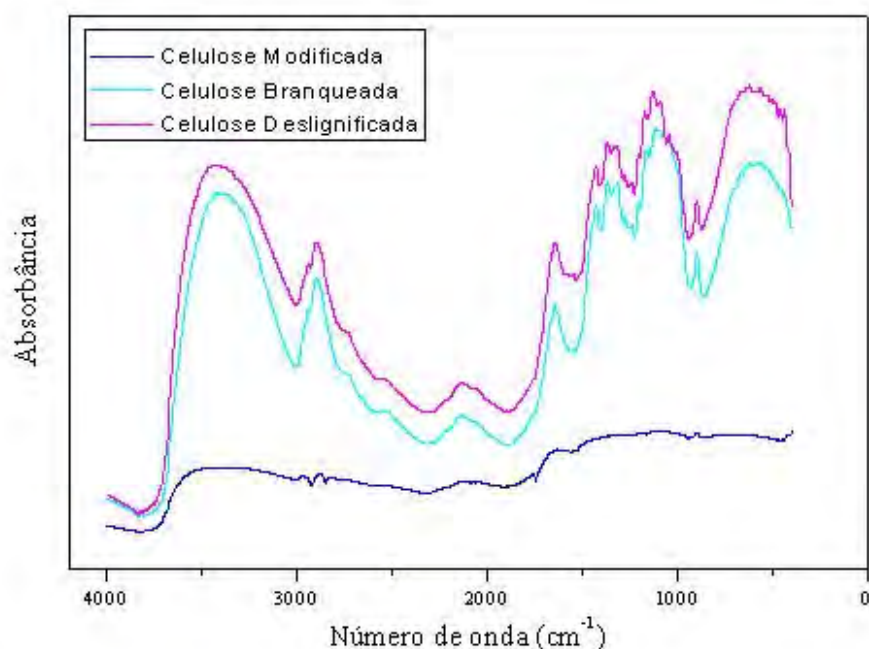


Figura 4.6 Espectros na região do infravermelho ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) das fibras de celulose: (\*) deslignificada; (\*) branqueada; (\*) modificada.

As principais bandas observadas nos espectros de FTIR das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana, em geral, são sumarizadas na Tabela 4.3, em concordância com a literatura (COLOM *et al.* 2003).

Tabela 4.3 Principais vibrações na região do FTIR observados nas fibras provenientes do bagaço de cana

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Vibrações</i>	<i>Fonte</i>
3300	O-H deformação axial	Polissacarídeos
2885	C-H estiramento simétrico	Polissacarídeos
1732	C=O estiramento	Xilanas
1162	C-O-C estiramento assimétrico	Celulose

Como as fibras de celulose foram submetidas à modificação química com óxido, os espectros de FTIR fornecem evidências de que a reação entre os grupos hidroxila das fibras de celulose e o do óxido ocorreu devido à diminuição da intensidade dos picos.

A análise comparativa dos espectros de FTIR das fibras de celulose mostra características relevantes, quanto à modificação com o óxido, tais como: diminuição das absorções na região de 3300 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da hidroxila (O-H) e na região de 2885 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento simétrico da ligação C-H presente em polissacarídeos; e diminuição da absorção na região de 1732 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da ligação C=O presentes em xilanas.

Liu *et al.* (2006), também verificou uma diminuição das absorções na região de 3300 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da hidroxila (O-H) ao estudar a modificação das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana com anidrido succínico.

#### 4.3 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram obtidos em tempos de mistura diferentes, devido à composição e tipo de fibra. A Figura 4.7 mostra as curvas de tempo de mistura dos compósitos em função da quantidade de reforço em % (m/m).

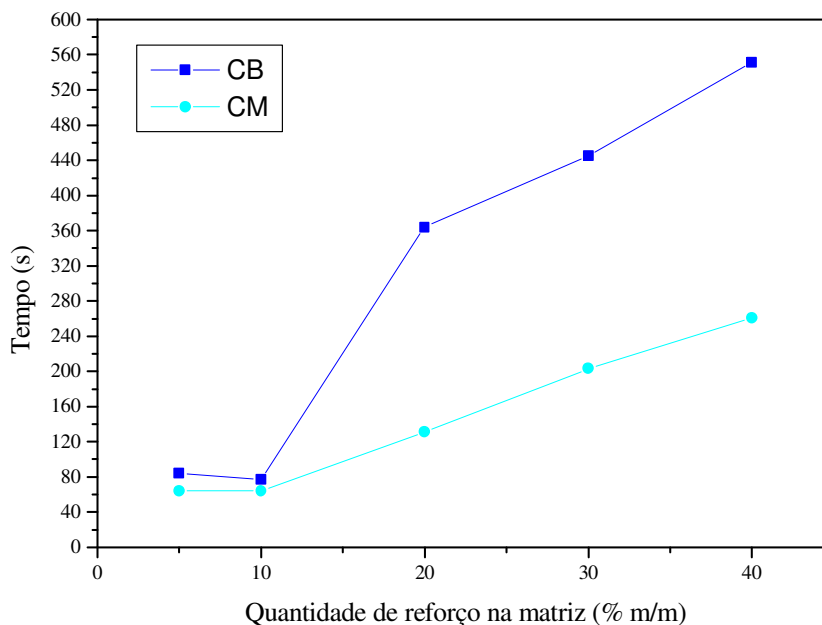


Figura 4.7 Tempo de mistura dos compósitos de PEAD reforçados com fibras de celulose

Analisando-se o tempo de mistura para obtenção dos compósitos foi possível observar que quanto maior a quantidade de reforço inserido na matriz, maior o tempo de mistura. No entanto, houve uma diminuição no tempo de mistura das amostras com as fibras de celulose modificada (CM), quando comparada às amostras com fibras de celulose branqueadas (CB). Essa diferença ocorreu devido à maior rugosidade das fibras de celulose modificadas e ao comprimento. Com isso, pode-se afirmar que o tempo de mistura está relacionado com o tamanho das fibras.

Nos compósitos preparados com menor quantidade de reforço, 5 e 10 % (m/m), o tempo de mistura não ultrapassou 85 s, porém aumentando-se a quantidade de reforço o tempo de mistura foi maior atingindo 560 s. Essa elevação no tempo de mistura pode causar a quebra e a degradação térmica das fibras, e conseqüentemente afetar as propriedades térmicas dos compósitos.

A Figura 4.8a evidencia os corpos de prova que foram obtidos para ensaios de tração, flexão e impacto. Como a quantidade de reforço variou nos compósitos, o aspecto visual dos compósitos também variou (Figura 4.8b). Além disso, o

comprimento e o diâmetro das fibras sofreram alterações após a mistura para obtenção dos compósitos.

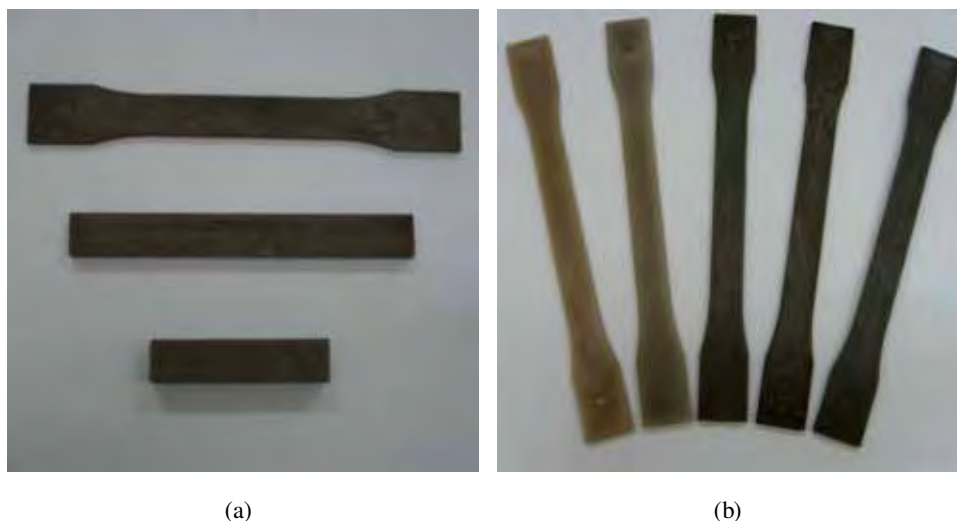


Figura 4.8 (a) corpos de prova obtidos para os ensaios mecânicos; (b) corpos de prova de compósitos de PEAD reforçados com fibras de celulose (5, 10, 20, 30 e 40% (m/m))

A Tabela 4.4 mostra o comprimento e o diâmetro das fibras, antes e após o processo de mistura com a matriz de PEAD. Essas dimensões foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (fibras) e microscopia óptica (compósitos).

Tabela 4.4 Dimensões das fibras de celulose antes e após a mistura com PEAD

<i>Tipos de fibras</i>	<i>Antes da mistura</i>		<i>Após a mistura</i>	
	<i>C (μm)</i>	<i>D (μm)</i>	<i>C (μm)</i>	<i>D (μm)</i>
Celulose branqueada	100 - 500	10 -30	60 - 150	5 - 20
Celulose modificada	100 - 500	10 - 30	70 - 150	10 - 25

Analisando-se as dimensões das fibras antes e após a mistura observa-se a redução do tamanho das fibras, causado pelo tempo de mistura.

A Figura 4.9 mostra as micrografias da superfície das extremidades dos corpos de prova de tração dos compósitos reforçados com 5, 10 e 20 % (m/m) e diferentes fibras de celulose .



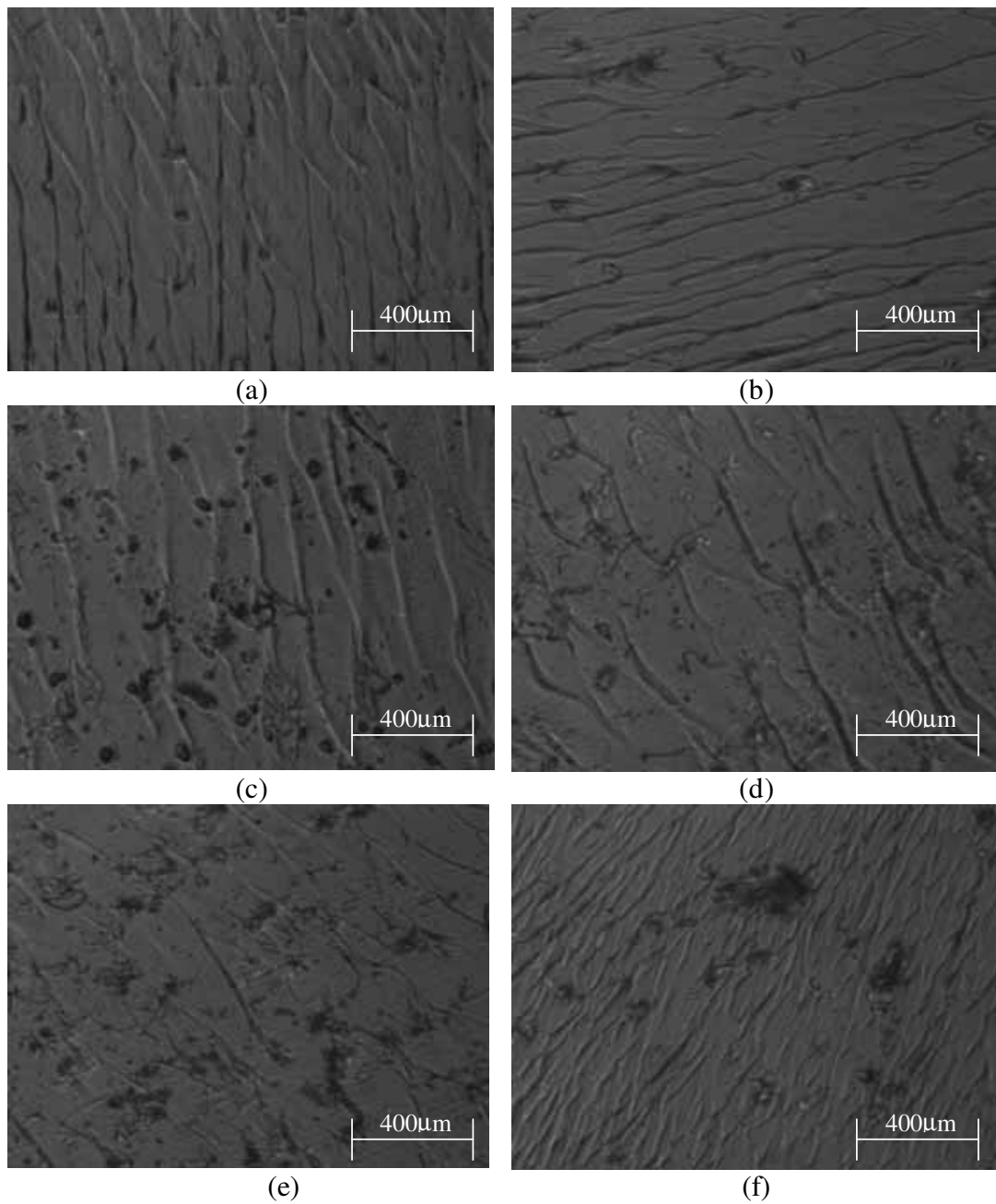


Figura 4.9 MO dos compósitos ampliada 100X: (a) CB5%; (b) CM5%; (c) CB10%; CM10%; (d) CB20%; (e) CM20%

A análise das micrografias mostra defeitos de lixamento e/ou polimento desses compósitos, pois as fibras em atrito com as lixas ou mantas de polimento são puxadas

para fora da matriz causando buracos na amostra. No entanto, ao aumentar o teor de fibras na matriz verifica-se o aumento gradativo da quantidade de defeitos.

A Figura 4.10 mostra o aumento de defeitos nas amostras com maior teor de fibras inseridas na matriz.

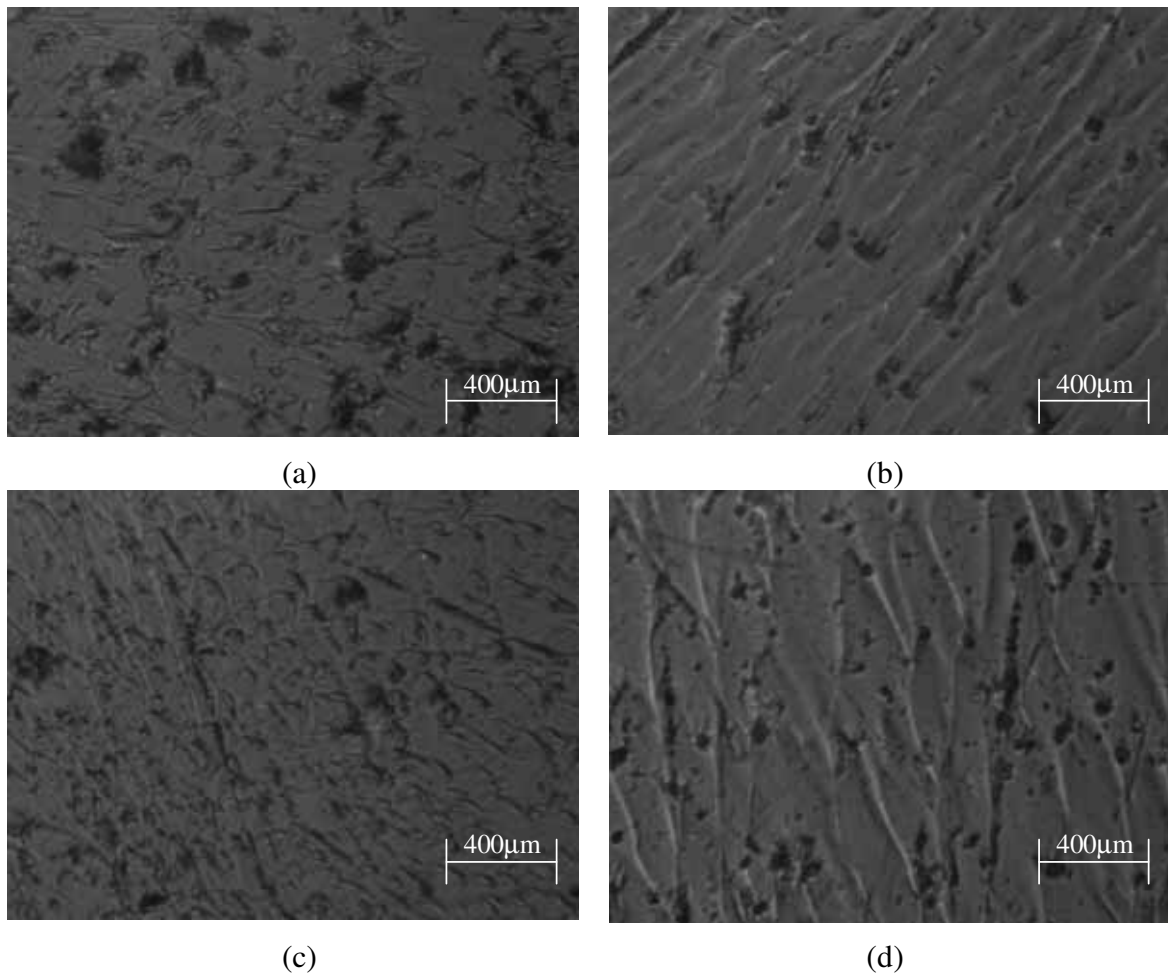


Figura 4.10 MO dos compósitos ampliada 100X: (a) CB30%; (b) CM30%; (c) CB40%; CM40%

Luz (2008) evidenciou o mesmo comportamento ao aumentar a quantidade de fibras na matriz.

#### 4.4 ENSAIOS MECÂNICOS DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

##### 4.4.1 Resistência à Tração

Na tentativa de promover uma melhor interação entre as fibras de celulose deslignificadas e a matriz, foram realizados dois tratamentos nas fibras, branqueamento e modificação química com óxido.

A Tabela 4.5 mostra os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamento e módulo, obtidos dos ensaios mecânicos das misturas preparadas com diferentes quantidades de reforço e tipos de fibras. Os efeitos tanto do tipo de fibra quanto da quantidade de reforço foram comparados aos valores do PEAD puro.

Tabela 4.5 Valores do limite de resistência à tração

<i>Amostras</i>	<i>Propriedades</i>		
	<i>Alongamento no limite de resistência à tração (%)</i>	<i>Limite de resistência à tração (MPa)</i>	<i>Módulo de Elasticidade (MPa)</i>
PEAD	8,9 ± 0,8	15,7 ± 1,1	732,45 ± 90,6
CB5%	5,4 ± 0,4	16,2 ± 0,7	942,5 ± 98,6
CB10%	5,5 ± 0,2	15,6 ± 0,3	897,4 ± 27,5
CB20%	5,7 ± 0,3	15,8 ± 0,3	1140,7 ± 62,5
CB30%	6,0 ± 0,7	16,7 ± 0,8	1156,0 ± 179,8
CB40%	5,7 ± 0,5	16,8 ± 1,3	1216,8 ± 191,3
CM5%	7,2 ± 0,1	20,8 ± 0,4	1177,7 ± 25,0
CM10%	7,4 ± 0,4	21,9 ± 0,6	1238,5 ± 41,0
CM20%	6,5 ± 0,2	20,9 ± 0,4	1306,4 ± 26,9
CM30%	5,5 ± 0,2	19,9 ± 0,4	1489,9 ± 71,0
CM40%	5,9 ± 0,4	23,2 ± 0,6	1628,9 ± 109,4

Analisando-se os dados da Tabela 4.5 observa-se que a resistência à tração dos compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras de celulose aumentou, quando comparada ao PEAD puro. No entanto, os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas apresentam melhores resistências à tração. Outro dado observado foi que a resistência à tração dos compósitos aumentou ao inserir maior teor de fibras,

com exceção dos compósitos CB10%, CB20%, CM20% e CM30%.

Além disso, a rigidez dos compósitos aumentou ao se inserir maior teor de fibras, com exceção do compósito CB10%, mas os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas são mais rígidos, quando comparados aos reforçados com fibras de celulose branqueadas.

Essa diferença da rigidez nos compósitos pode ser explicada pela modificação química realizada nas fibras de celulose, fazendo com que houvesse melhor interação entre a fibra e a matriz, quando comparada aos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas.

A Figura 4.11 mostra os módulos de elasticidade obtidos nos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas e modificadas e com diferentes quantidades de fibras inseridas na matriz.

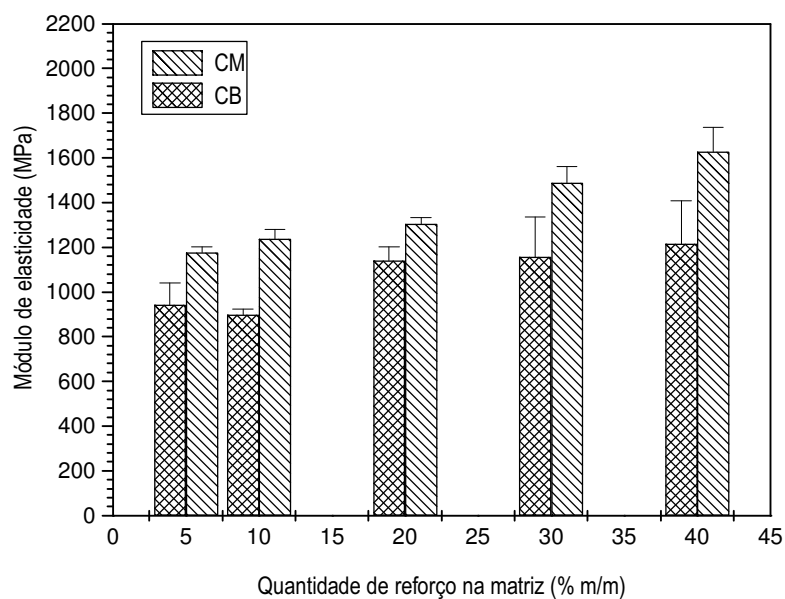


Figura 4.11 Módulo de elasticidade em tração dos compósitos em função do teor e tipo de fibra

O alongamento na tensão máxima dos compósitos diminuiu comparado ao PEAD puro. Nos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas, os valores variaram entre 5,4 a 6,0 %, dependendo do teor de fibra. No entanto, nos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas, os valores diminuiriam ao se inserir

maior teor de fibras, com exceção do compósito CM10%. A Figura 4.12 mostra o alongamento na tensão máxima dos compósitos.

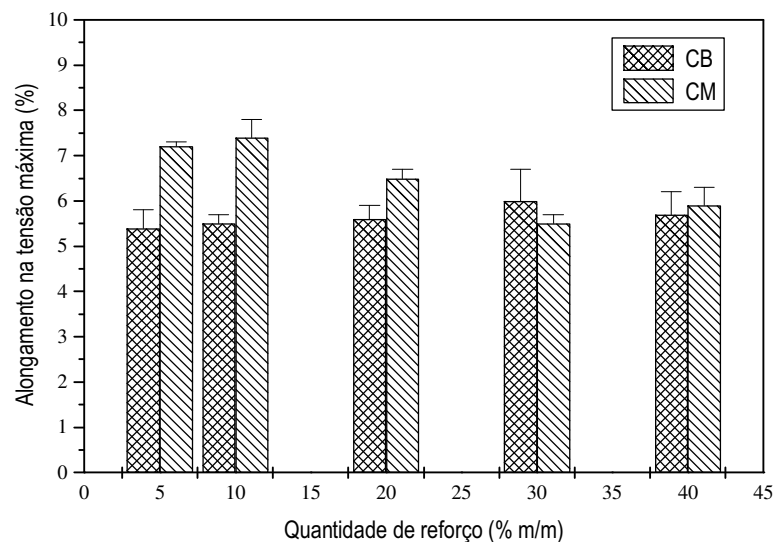


Figura 4.12 Alongamento na tensão máxima dos compósitos em função do teor e tipo de fibra

Essa diferença no alongamento ocorreu devido à quantidade de reforço inserido na matriz e à interação entre fibra/matriz, a qual contribui para o aumento da resistência.

A interação entre a fibra e a matriz dos compósitos foi analisada por MEV após a fratura, como mostra a Figura 4.13.



Figura 4.13 Corpos de prova de tração CM40% após fratura

O estudo da fratura através do MEV revela áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas. As superfícies da fratura dos compósitos podem ser visualizadas

na Figura 4.14, as quais mostram que os compósitos apresentaram fluxo da matriz, ou seja, deformação plástica do polietileno de alta densidade.

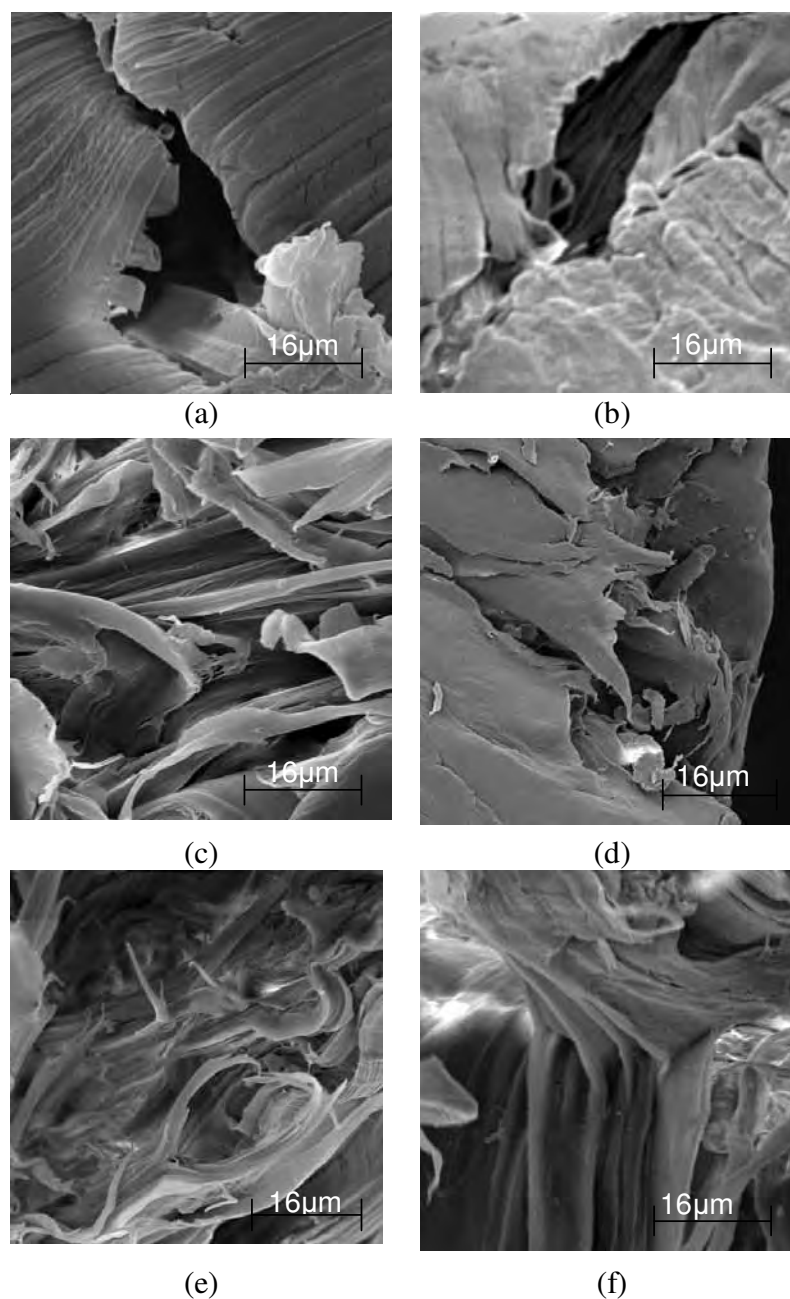


Figura 4.14 MEV dos compósitos após o ensaio de tração ampliados 2000X: (a) CB5%; (b) CM5%; (c) CB10%; (d) CM10%; (e) CB20%; (f) CM20%

Comparando-se as micrografias, observa-se que os compósitos reforçados com

fibras de celulose modificadas apresentam melhor adesão entre fibra/matriz, quando comparadas às fibras de celulose branqueadas.

Constata-se também maior homogeneização das fibras de celulose modificadas na matriz. Este fato pode ser visto através das regiões em que as fibras aparecem impregnadas pela matriz. O aumento da adesão é devido à modificação química com o óxido, melhorando as características adesivas da superfície das fibras, produzindo deste modo uma superfície mais rugosa. Esse aumento na adesão entre a fibra e a matriz refletiu em um aumento na resistência à tração.

Através das micrografias apresentadas pela Figura 4.15, em que os compósitos possuem maior teor de fibras, observa-se a mesma dispersão das fibras na matriz, porém com regiões em que aparecem sobreposições das fibras. Este fato ocorre devido à maior quantidade de fibras inseridas na matriz.

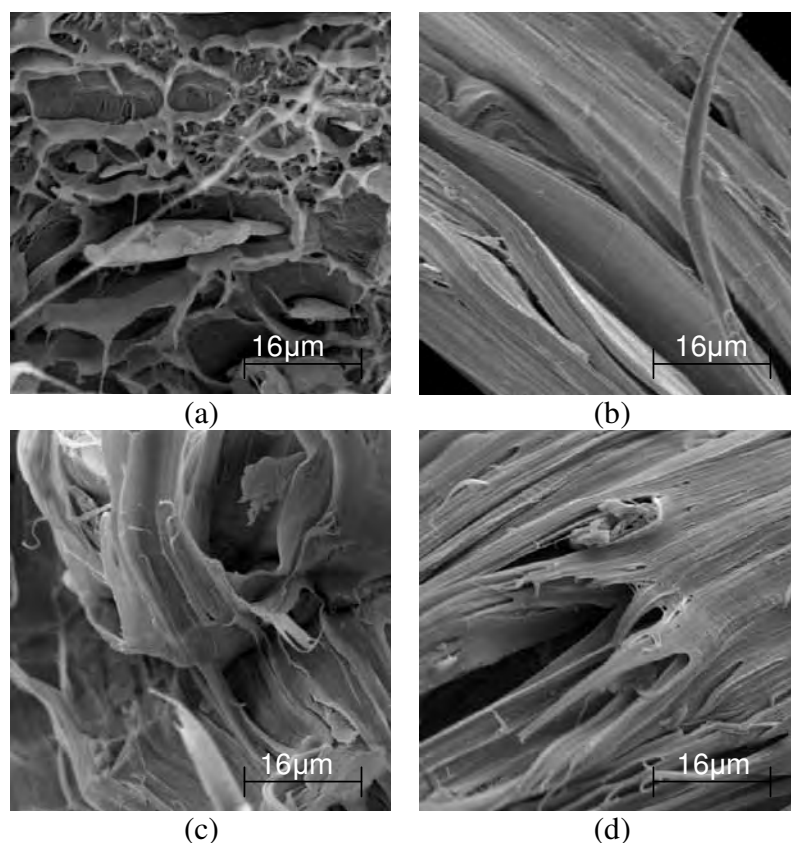


Figura 4.15 MEV dos compósitos após o ensaio de tração ampliados 2000X : (a) CB30%; (b) CM30%; (c) CB40%; CM40%

Dessa forma, foi observado que o tratamento nas fibras de celulose e a quantidade de reforço inserida na matriz influenciou diretamente na adesão entre fibra/matriz.

#### 4.4.2 Resistência à Flexão

O estudo da resistência à flexão dos compósitos foi importante, pois permitiu avaliar o comportamento do material de resistir à força de dobramento aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal. A força de tensão induzida pela carga de flexão é uma combinação de forças de compressão e tensão.

As propriedades de flexão dos compósitos foram influenciadas pela quantidade de reforço inseridas na matriz.

A Tabela 4.6 apresenta os valores do limite de resistência à flexão dos compósitos.

Tabela 4.6 Valores do limite de resistência à flexão

<i>Amostras</i>	<i>Propriedades</i>	
	<i>Resistência à Flexão (MPa)</i>	<i>Módulo de Elasticidade (MPa)</i>
PEAD	18,6 ± 0,2	793,7 ± 17,3
CB5%	18,8 ± 0,4	1002,4 ± 31,7
CB10%	20,1 ± 0,7	1106,9 ± 34,9
CB20%	20,4 ± 0,3	1086,9 ± 37,3
CB30%	21,9 ± 1,4	1176,3 ± 64,9
CB40%	22,1 ± 1,0	1237,8 ± 50,1
CM5%	18,8 ± 0,7	1294,0 ± 94,3
CM10%	22,1 ± 0,5	1243,9 ± 21,2
CM20%	21,3 ± 0,5	1240,6 ± 40,3
CM30%	23,2 ± 0,1	1302,8 ± 29,6
CM40%	23,1 ± 1,7	1304,1 ± 96,5



Analisando-se as propriedades mecânicas em flexão do PEAD puro foi observado valor inferior quando comparado aos compósitos. Ao se inserir fibras na matriz houve um aumento na resistência e no módulo, atingindo até 25% e 64% de aumento (CM30%) quando comparado ao PEAD puro.

Comparando-se as propriedades mecânicas de flexão dos compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras, são observados que os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas apresentam maiores valores.

A inserção de fibras de celulose modificadas na matriz mostrou que os compósitos ficaram mais rígidos, quando comparados aos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas, ficando evidente que o tratamento realizado nas fibras de celulose influenciou nas propriedades mecânicas.

No entanto, foi notada que a inserção de maior quantidade de fibras de celulose modificadas na matriz não contribuiu significativamente para o aumento das propriedades mecânicas, diferente das fibras de celulose branqueadas, as quais ao serem inseridas na matriz aumentaram a rigidez em torno de 23,5% e a resistência em 17,5%. A Figura 4.16 evidencia a rigidez em função dos compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras e quantidade de reforço.

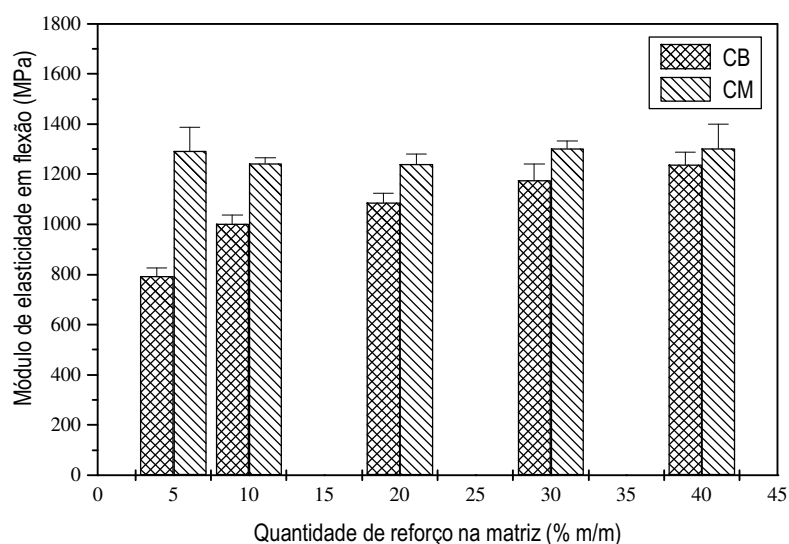


Figura 4.16 Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos em função do teor e tipo de fibra

Dessa forma, foi observado que o tratamento dado às fibras de celulose influenciou na resistência e no módulo em flexão.

#### 4.4.3 Resistência ao Impacto

Dentre as propriedades mecânicas dos compósitos avaliadas neste trabalho, à resistência ao impacto mostra maior relevância, pois a avaliação da resistência ao impacto dos materiais é um fator importante na seleção de materiais para aplicações de engenharia.

Analisando-se a resistência ao impacto das amostras, foram observados que os compósitos apresentaram maiores valores, quando comparados ao PEAD puro, atingindo até 37 % de aumento (CM40%). Esse aumento na resistência ocorreu devido à inserção de fibras na matriz, fazendo com que a energia absorvida aumentasse e, conseqüentemente, a resistência. Os resultados obtidos de resistência ao impacto podem ser evidenciados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Valores do limite de resistência ao impacto

<i>Amostras</i>	<i>Resistência (J.m<sup>-1</sup>)</i>
PEAD	38,9 ± 0,5
CB5%	45,9 ± 0,1
CB10%	46,5 ± 0,1
CB20%	48,0 ± 0,2
CB30%	49,0 ± 0,3
CB40%	50,6 ± 0,1
CM5%	48,1 ± 0,7
CM10%	50,0 ± 0,1
CM20%	51,6 ± 0,1
CM30%	52,4 ± 0,07
CM40%	53,5 ± 0,08

Os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas apresentaram maiores resistências, quando comparados aos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas.

Rout *et al.* (2001) observaram resultados similares ao estudarem o efeito do tratamento das fibras de coco inseridas em matriz de poliéster.

A quantidade de reforço na matriz também contribui para o aumento nesta propriedade. A Figura 4.17 mostra a resistência ao impacto dos compósitos em função da quantidade de reforço na matriz.

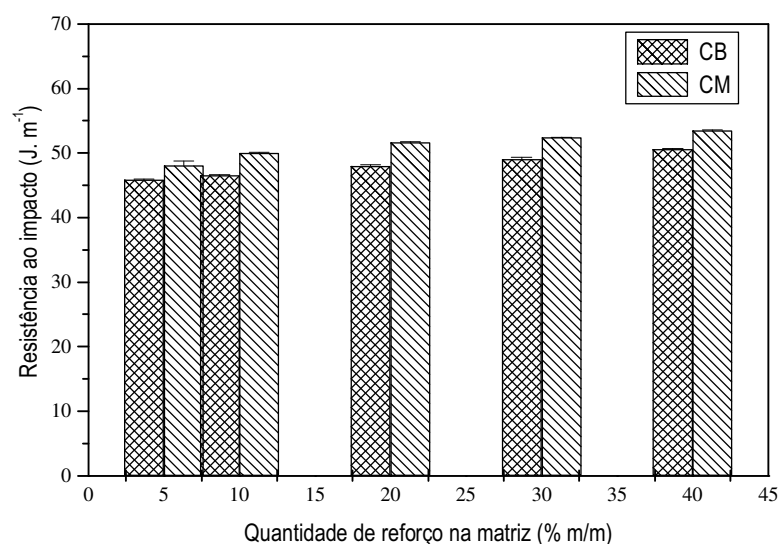


Figura 4.17 Resistência ao impacto dos compósitos em função do teor e tipo de fibra

Notou-se que o aumento da quantidade de reforço na matriz promoveu o aumento na resistência ao impacto dos compósitos, porém os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas apresentaram maiores valores dessas resistências. Dessa forma, fica evidente que a modificação realizada nas fibras de celulose melhorou a adesão entre fibra/matriz, facilitando a transferência de energia de impacto da matriz, que é um dos fatores que influi nesta propriedade.

A inserção de fibras na matriz também aumentou a resistência ao impacto, devido ao mecanismo de dissipação de energia. As fibras foram arrancadas (pull out) da matriz e dissiparam energia durante o processo de fricção mecânica. E esse

arrancamento das fibras preveniu a concentração de tensão nas áreas ao longo da fibra.

A Figura 4.18 mostra a região da fratura após o ensaio, onde foi verificada certa uniformidade de distribuição das fibras na matriz, fibras fraturadas ao longo da matriz e fibras arrancadas (pull out), caracterizando mecanismo de fratura frágil.

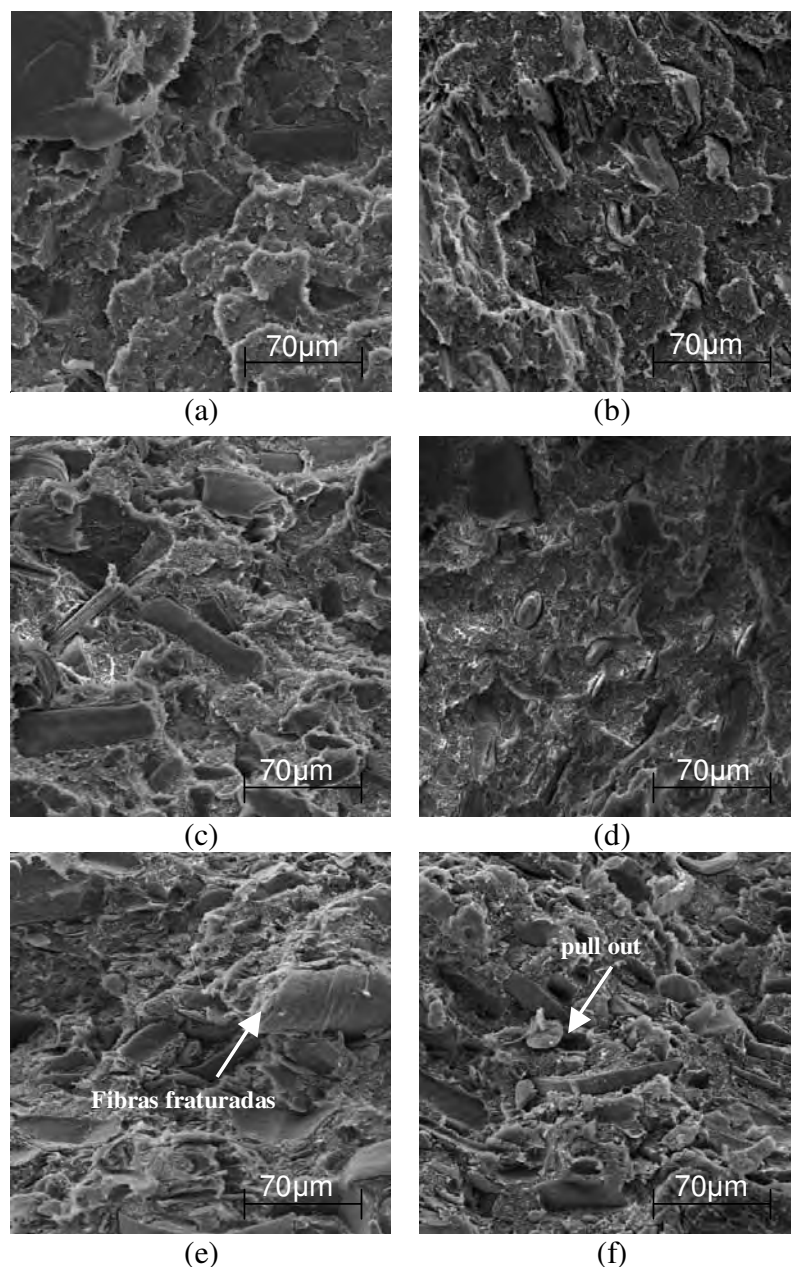


Figura 4.18 MEV dos compósitos após o ensaio de impacto ampliados 500X: (a) CB5%; (b) CM5%; (c) CB10%; (d) CM10%; (e) CB20%; (f) CM20%

A Figura 4.19 também mostra a região da fratura após o ensaio, onde foi verificado comportamento semelhante ao da Figura 4.18. No entanto, foi observada uma maior quantidade de fibras arrancadas e soltas, causado pelo aumento do teor de fibras na matriz.

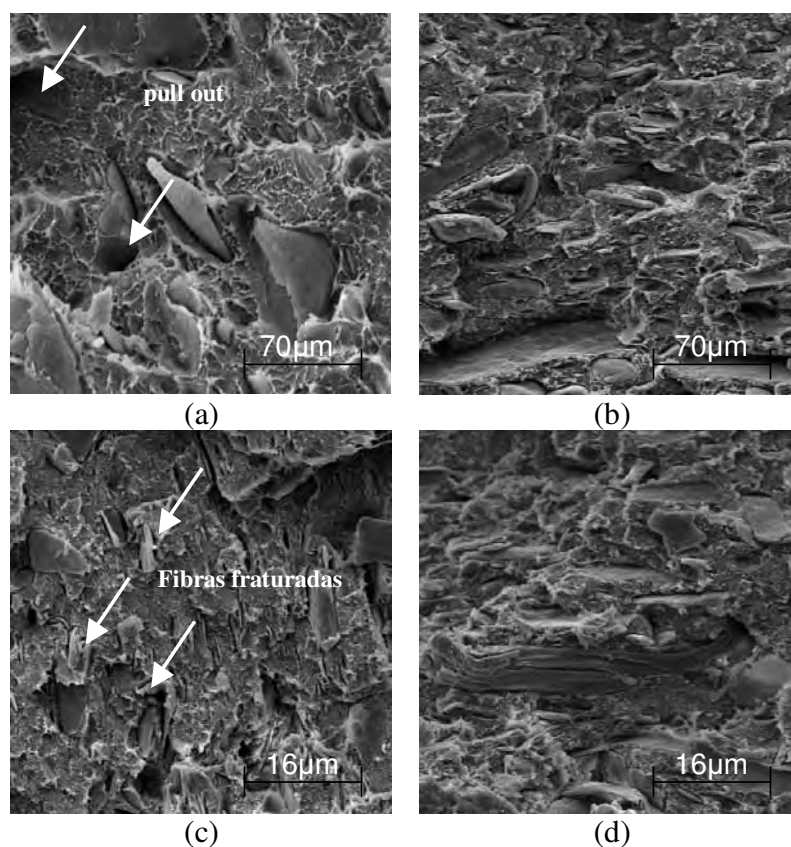


Figura 4.19 MEV dos compósitos após o ensaio de impacto ampliados 500X: (a) CB30%; (b) CM30%; (c) CB40%; (d) CM40%

Desse modo, foi constatado que as fibras de celulose modificadas facilitaram a difusão da matriz pelo interior da fibra, aumentando a resistência ao impacto.

#### 4.5 INFLUÊNCIA DO TIPO DE PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados obtidos no ensaio de tração mostraram que os compósitos processados no misturador termocinético e injetados apresentaram maior resistência

mecânica quando comparados aos compósitos obtidos na extrusora e moldados por compressão. Esses dados podem ser observados na Figura 4.20.

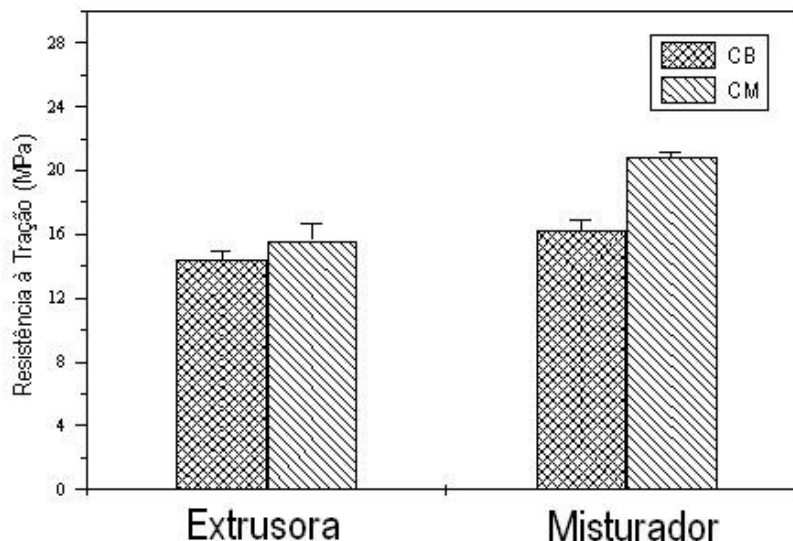


Figura 4.20 Resistência à tração dos compósitos obtidos por diferentes processamentos

Esta diferença na resistência dos compósitos pode ser explicada pela distribuição das fibras na matriz.

Os compósitos processados no misturador termocinético apresentaram uma distribuição mais homogênea das fibras na matriz, diferente dos compósitos processados por extrusão, os quais apresentam aglomerados de fibras. A heterogeneidade das fibras de celulose na matriz obtidas no processamento por extrusão causou uma queda na resistência. Essa falta de homogeneidade pode ser observada visualmente.

Neste tipo de processamento foi notada uma diferença do tempo de mistura dos materiais, quando comparado aos dos compósitos processados no misturador termocinético. Os compósitos processados no misturador foram obtidos ao redor de 1 min e os processados por extrusão ao redor de 15 min.

Dessa forma, o processamento dos compósitos realizado no misturador termocinético foi melhor para esse tipo de fibra e matriz.

#### 4.6 INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

O uso do PE-g-MAH como agente compatibilizante nos compósitos CB 5% e CM 5% influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos quando comparados aos compósitos processados sem o uso do agente compatibilizante.

A Tabela 4.8 mostra os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamento e módulo.

Tabela 4.8 Valores do limite de resistência à tração dos compósitos compatibilizados

<i>Amostras</i>	<i>Propriedades</i>		
	<i>Alongamento no limite de resistência à tração (%)</i>	<i>Limite de resistência à tração (MPa)</i>	<i>Módulo de Elasticidade (MPa)</i>
CB/PE-g-MAH 5%	3,4 ± 0,05	24,1 ± 0,13	2185,3 ± 62,2
CM/PE-g-MAH 5%	3,1 ± 0,05	24,0 ± 0,16	2395,8 ± 46,8

Analisando-se os dados da Tabela 4.8 observa-se que os tipos de fibras não influenciaram na resistência à tração, mas influenciaram no módulo de elasticidade. No entanto, quando compara-se os compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras, com e sem o uso de agente compatibilizante, observa-se a influência na resistência à tração e no módulo de elasticidade, como mostra a Figura 4.21.

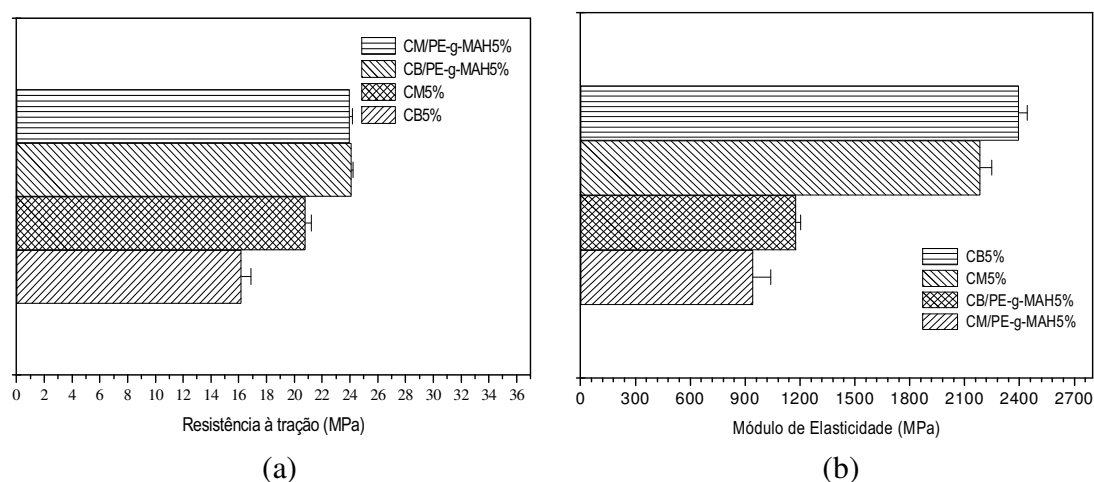


Figura 4.21 Propriedades mecânicas dos compósitos: (a) Resistência à tração; (b) Módulo de elasticidade

Os compósitos compatibilizados com PE-g-MAH apresentaram ganhos significativos na rigidez quando comparados aos compósitos sem o uso do agente compatibilizante. Isto ocorreu, pois o compatibilizante em contato com a superfície do reforço interagiu fortemente com as fibras através das ligações covalentes ou ligações de hidrogênio causando uma melhor interação entre fibra e matriz.

A Figura 4.22 mostra um esquema da interação entre a superfície das fibras de celulose e o PE-g-MAH.

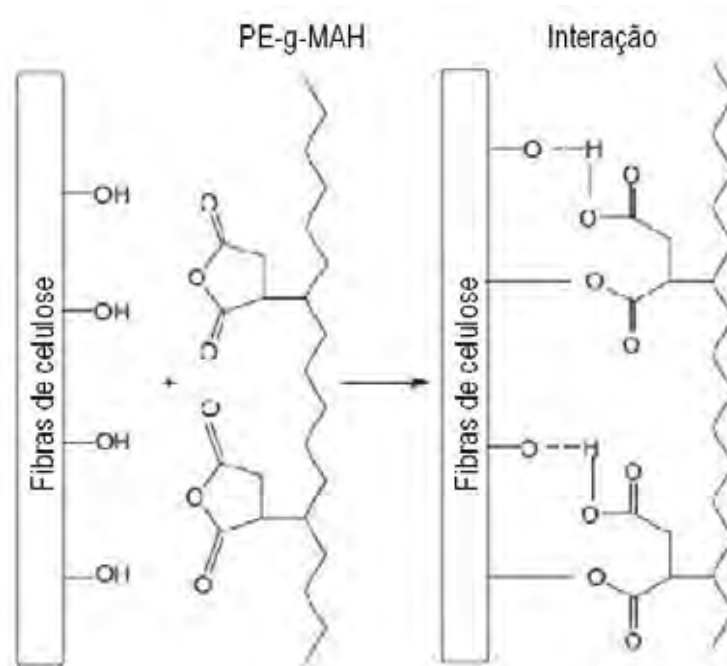


Figura 4.22 Representação da interação entre as fibras de celulose e o PE-g-MAH

#### 4.7 INFLUÊNCIA DO TIPO DE FIBRA E MODIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

O tipo de fibra natural e a modificação influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos. A Tabela 4.9 mostra os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamento e módulo, obtidos nos ensaios mecânicos das misturas preparadas com diferentes tipos de fibras e modificação.



Tabela 4.9 Valores do limite de resistência à tração dos compósitos com diferentes tipos de fibras

<i>Amostras</i>	<i>Propriedades</i>		
	<i>Alongamento no limite de resistência à tração (%)</i>	<i>Limite de resistência à tração (MPa)</i>	<i>Módulo de Elasticidade (MPa)</i>
PEAD	8,9 ± 0,8	15,7 ± 1,1	732,45 ± 90,6
FBANANA/PEAD (FB)	7,1 ± 0,3	22,4 ± 0,1	938,3 ± 35,6
FCOCO/PEAD (FC)	5,6 ± 0,1	23,6 ± 1,45	1317,2 ± 43,0
FSAPÉ/PEAD (FS)	5,1 ± 0,1	22,9 ± 0,9	1411,9 ± 119,3
FABACAXI/PEAD (FA)	6,0 ± 0,1	22,5 ± 0,1	1148,8 ± 14,36

Os valores obtidos nos ensaios mecânicos mostraram que os compósitos reforçados com diferentes fibras e tratamentos apresentaram maiores propriedades mecânicas quando comparados ao polímero puro. Os compósitos apresentaram praticamente a mesma resistência, porém apresentaram uma diferença na rigidez. Os compósitos reforçados com fibras de sapé são mais rígidos quando comparados aos demais, considerando o desvio padrão.

Este estudo sobre a influência do tipo de fibra e tratamento foi muito interessante, pois ao comparar estes compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras e tratamentos com os compósitos estudados neste trabalho, nota-se uma influência nas propriedades mecânicas. A Figura 4.23 mostra as propriedades mecânicas de todos os compósitos com 5 % m/m estudados neste trabalho.

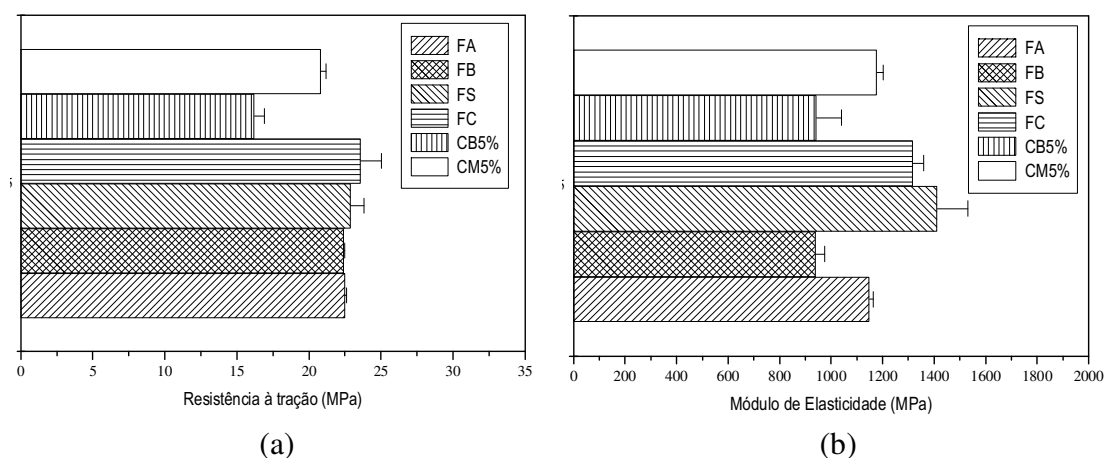


Figura 4.23 Propriedades mecânicas dos compósitos: (a) Resistência à tração; (b) Módulo de elasticidade

Os compósitos reforçados com fibras de celulose apresentaram menores resistências quando comparados aos demais. No entanto, os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas são mais rígidos comparados aos compósitos reforçados com fibras do pseudocaulo da banana e similar aos compósitos reforçados com fibras proveniente da coroa do abacaxi. Assim, fica claro que o tipo de fibra e o tratamento influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos.

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DOS COMPÓSITOS

A determinação da massa específica dos compósitos permitiu verificar se a inserção de fibras na matriz influenciou na massa específica. A Figura 4.24 mostra os dados obtidos da massa específica dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas e modificadas em função da quantidade de fibras de celulose inseridas na matriz.

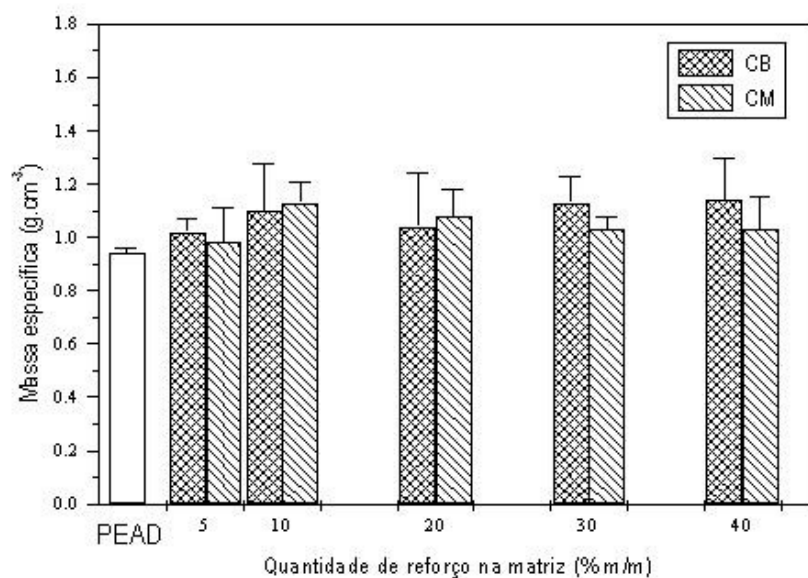


Figura 4.24 Massa específica dos compósitos reforçados com fibras de celulose

Analisando-se os compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas e modificadas, é observado que a massa específica dos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas aumentou, comparativamente aos compósitos

reforçados com fibras de celulose branqueadas, isto ocorreu devido à modificação com o óxido, que desagregou o feixe de fibras e aumentou a superfície efetiva para contato com a matriz.

A quantidade de fibras de celulose inseridas na matriz também contribuiu para que houvesse um aumento da massa específica, com exceção dos compósitos CB20% e CM20%. Dessa maneira, pode-se concluir que as fibras de celulose interagem com a matriz causando um aumento na massa específica.

#### 4.9 FTIR DOS COMPÓSITOS

Com o propósito de avaliar qualitativamente a incorporação das fibras de celulose na matriz foram realizadas análises de FTIR nos compósitos e no PEAD injetado. A Figura 4.25 mostra os espectros da matriz e dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas.

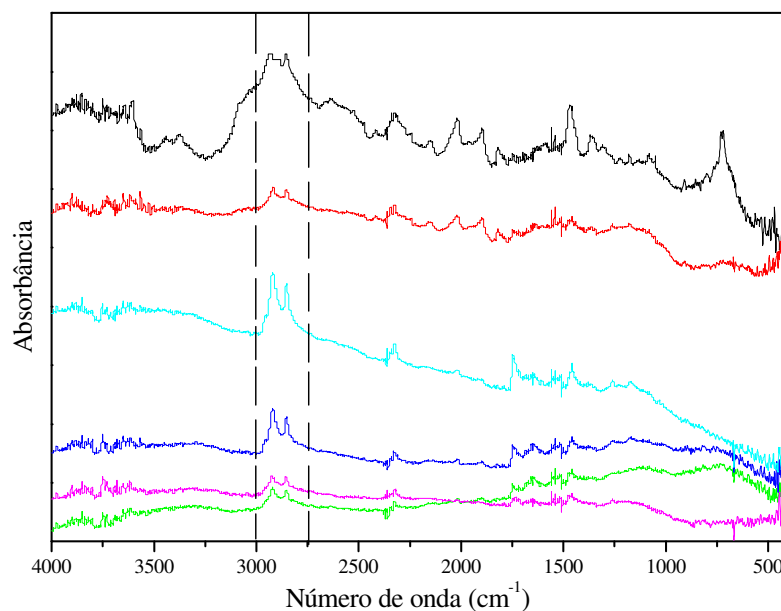


Figura 4.25 Espectros de FTIR do PEAD (\*) e dos compósitos: CB5% (\*); CB10% (\*); CB20% (\*); CB30% (\*); CB40% (\*)

Analisando-se os espectros de FTIR dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas e do PEAD injetado, na região entre 2750 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  (região delimitada pelas linhas tracejadas na Figura 4.25) pode ser evidenciada a presença do polímero sobre a fibra, pois nessa região o polímero apresenta um duplete de bandas, enquanto que as fibras de celulose branqueadas (Figura 4.6) apresentam uma banda simples.

Comportamento semelhante é observado nos espectros de FTIR obtidos nos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas. No entanto, ao incorporar essas fibras de celulose na matriz é notada uma melhor interação entre fibras e matriz quando comparada às fibras de celulose branqueadas inseridas na matriz.

A Figura 4.26 mostra os espectros dos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas.

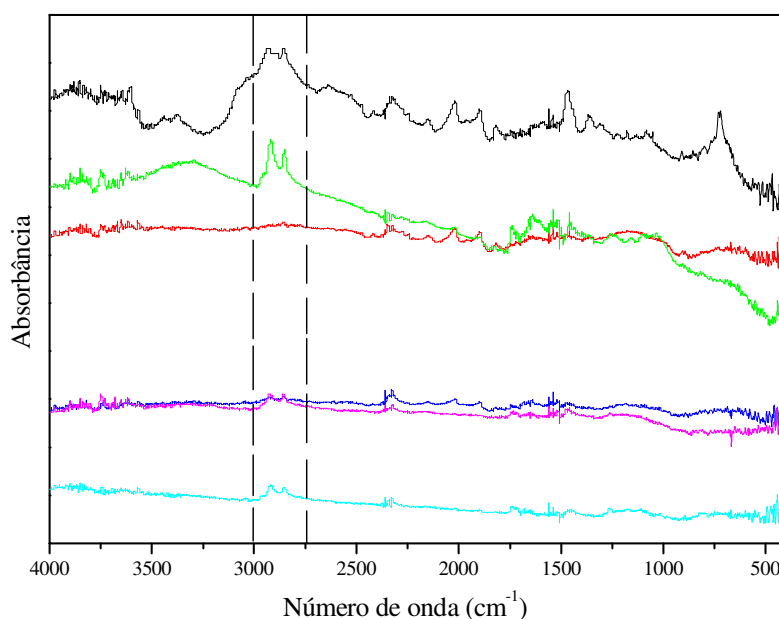


Figura 4.26 Espectros de FTIR do PEAD (\*) e dos compósitos: CM5% (\*); CM10% (\*); CM20% (\*); CM30% (\*); CM40% (\*)

Dessa forma, pode-se afirmar que os tratamentos realizados nas fibras de celulose contribuíram para que houvesse uma boa interação interfacial entre as fibras e a

matriz. Esta técnica apresenta dados qualitativos, porém coincidem com os valores obtidos nos ensaios mecânicos.

#### 4.10 ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS

A absorção de umidade para os plásticos, em geral, é baixa, enquanto que os materiais lignocelulósicos possuem a tendência de absorver umidade, pois estes são constituídos principalmente por celulose, lignina e hemicelulose que absorvem a umidade (hidrofílicos) entre 6 e 14%.

Materiais lignocelulósicos mudam as suas dimensões quando absorvem umidade, porque a parede celular destes materiais possui grupos hidroxila que interagem com água por meio de ligações de hidrogênio.

A Figura 4.27 mostra as curvas de absorção de água por imersão até peso constante realizadas nos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas.

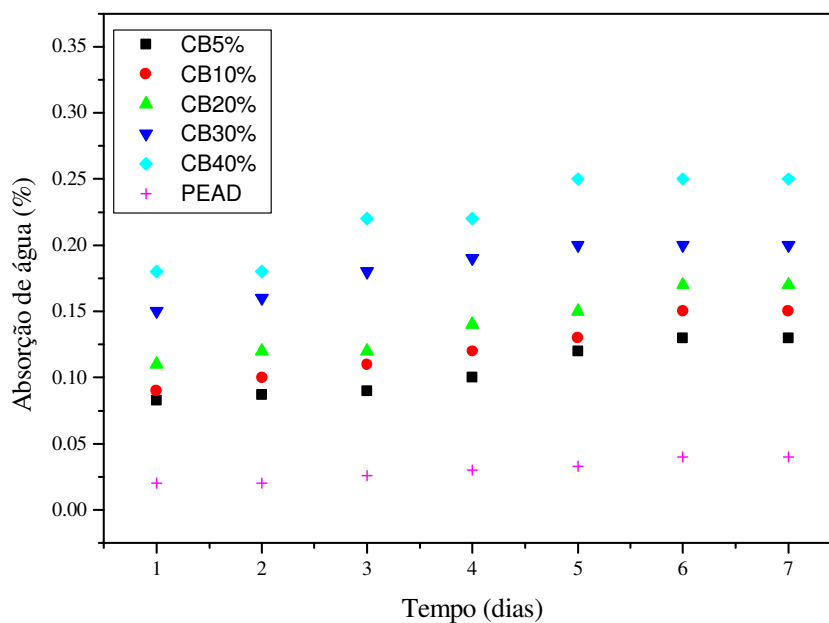


Figura 4.27 Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas

A porcentagem de absorção de água nos compósitos foi calculada a partir da Equação 6:

$$\Delta M (\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100, \quad (6)$$

onde:  $\Delta M$  é a absorção de água,  $M_i$  e  $M_f$  correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em água.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 4.27, para o ensaio de absorção de água, é verificado que os compósitos reforçados com maior percentual de fibras de celulose branqueadas apresentam um aumento, quando comparados aos compósitos reforçados com menor percentual de fibras.

Comparando-se a absorção de água desses compósitos com os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas é verificada uma diminuição na absorção de água. A Figura 4.28 mostra as curvas de absorção de água por imersão obtida nos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas.

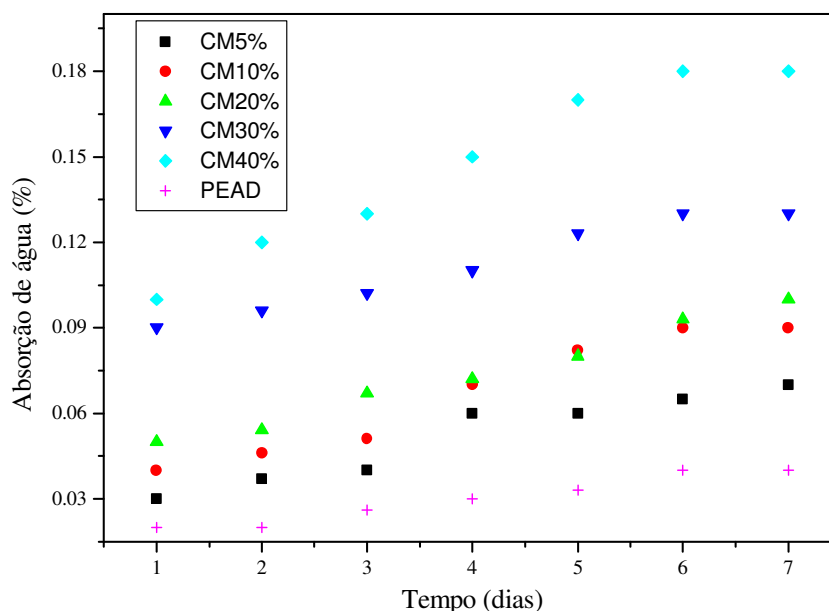


Figura 4.28 Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas

Este resultado ocorreu devido à redução do caráter hidrofílico das fibras, reduzindo deste modo a interação dos grupos hidroxila destas fibras com as moléculas de água, resultando em uma melhor interação entre a fibra e a matriz.

#### 4.11 ANÁLISE TÉRMICA

##### 4.11.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA/DTG) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e degradação dos compósitos, das fibras de celulose branqueadas e modificadas e do PEAD puro. Esta técnica consiste em propriedades importantes, pois permite avaliar possíveis aplicações. Nas Figuras 4.29 e 4.30 estão mostradas as curvas termogravimétricas das fibras de celulose.

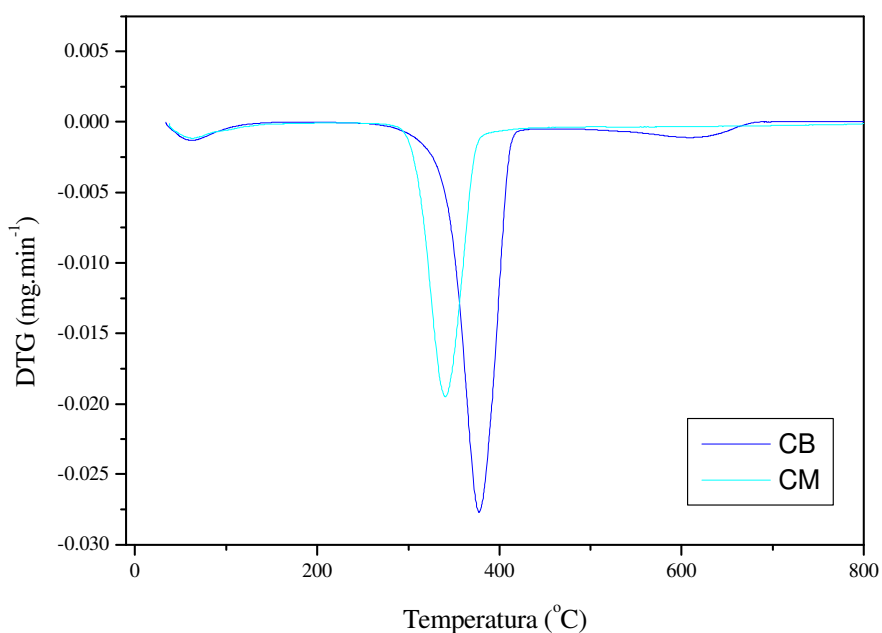


Figura 4.29 Curvas de DTG das fibras de celulose

As curvas de DTG da Figura 4.29 das fibras de celulose branqueadas e modificadas apresentam perfis semelhantes. Abaixo de 100 °C a perda de massa das fibras está associada à perda de água relacionada com a umidade das fibras. Apesar

das fibras de celulose serem secas antes das análises, a eliminação de água é dificultada pelo caráter hidrofílico das fibras.

As curvas de TGA das fibras de celulose da Figura 4.30 indicam dois estágios de degradação, sendo que o primeiro estágio ocorreu entre 200 e 400 °C, correspondente à degradação térmica do material e o segundo ocorreu entre 400 e 600 °C, correspondente a decomposição completa do material.

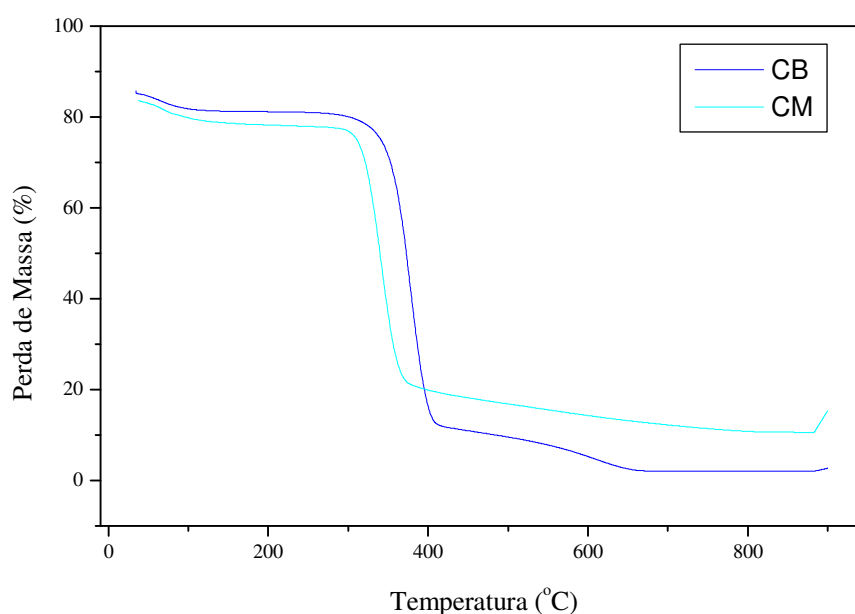


Figura 4.30 Curvas de TGA das fibras de celulose

A modificação nas fibras de celulose provocou um pequeno deslocamento da curva para temperatura inferior, quando comparada às fibras de celulose branqueadas, devido à presença do óxido na superfície das fibras de celulose.

As curvas de TGA/DTG do PEAD puro e dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas estão apresentadas nas Figuras 4.31 e 4.32, respectivamente.

Comparando-se as curvas TGA/DTG do PEAD puro e dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas são observados comportamentos diferentes. O processo de degradação do PEAD puro ocorreu somente em um estágio, enquanto nos compósitos ocorreram em dois estágios. O primeiro estágio corresponde à



decomposição das fibras e o segundo da matriz. É notado que ao inserir maior quantidade de reforço na matriz houve uma redução da estabilidade térmica do compósito, como esperado.

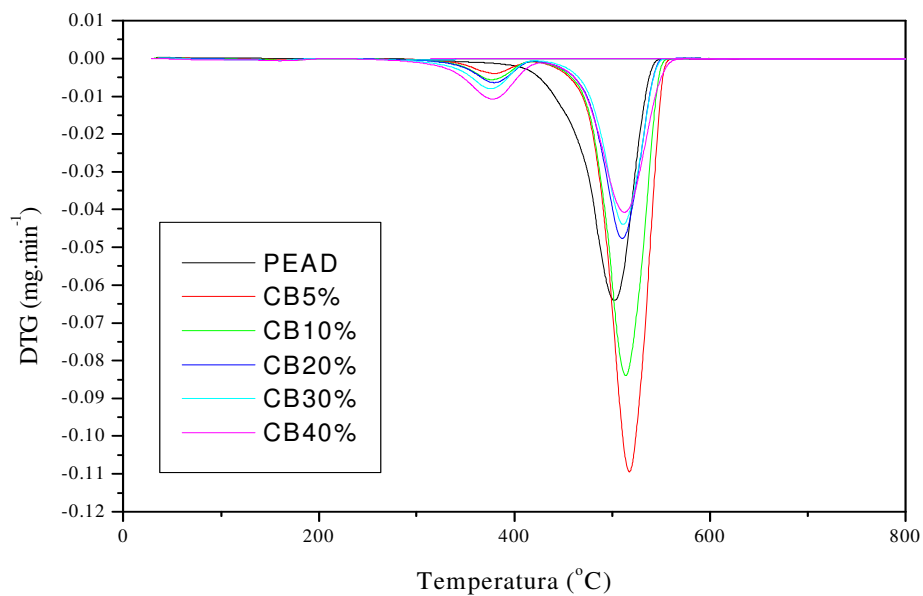


Figura 4.31 Curvas de DTG dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas e do PEAD

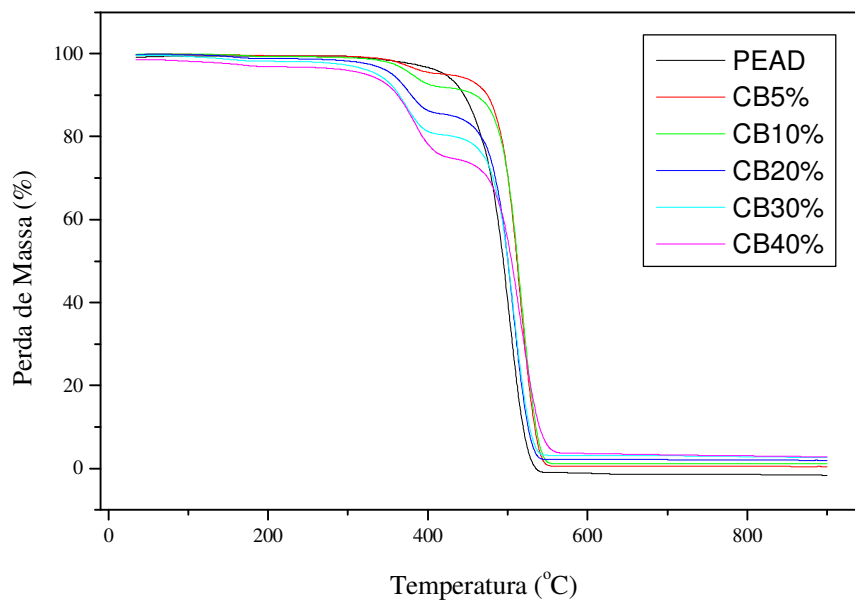


Figura 4.32 Curvas de TGA dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas e do PEAD

As curvas de TGA/DTG do PEAD puro e dos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas podem ser visualizadas nas Figuras 4.33 e 4.34.

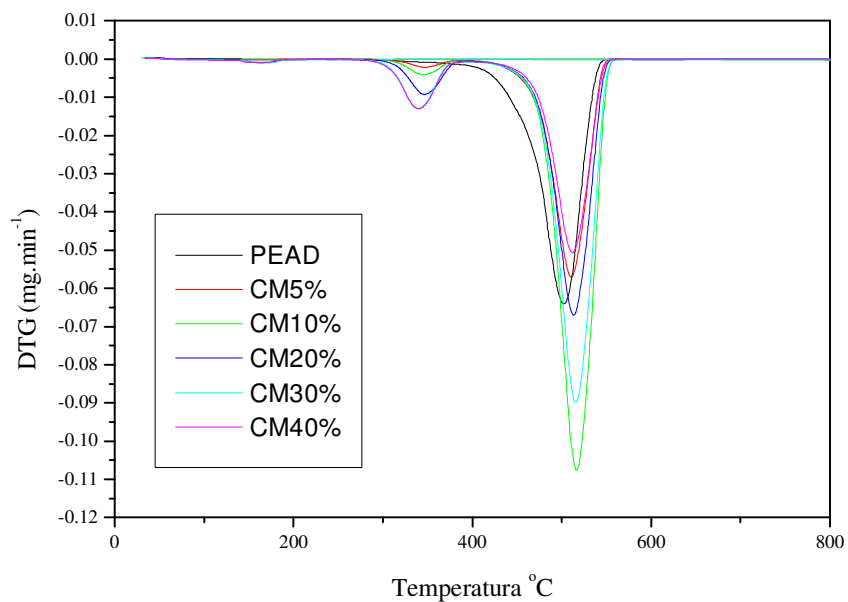


Figura 4.33 Curvas de DTG dos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas e do PEAD

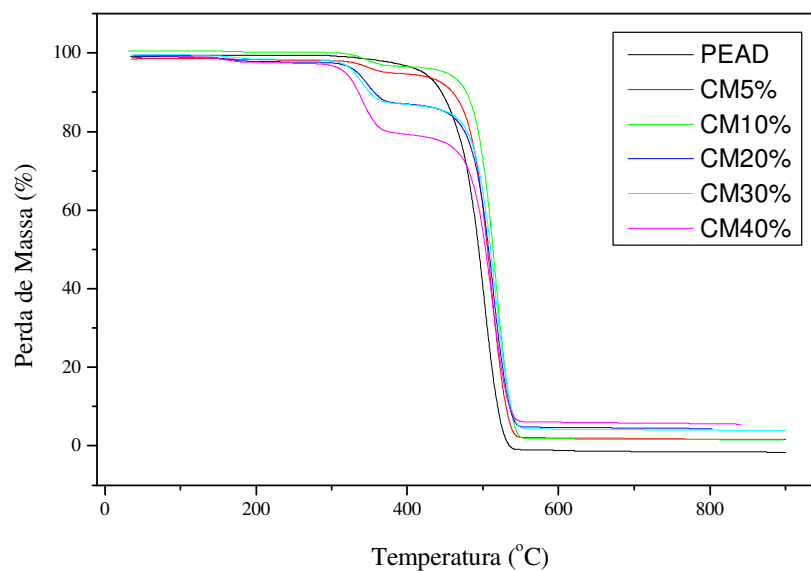


Figura 4.34 Curvas de TGA dos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas e do PEAD

Nessas curvas são observados comportamentos semelhantes aos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas. No entanto, a estabilidade térmica desses compósitos quando comparado aos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas diminui.

A Tabela 4.10 mostra a perda de massa em diferentes temperaturas e os picos de degradação do PEAD puro, das fibras de celulose e dos compósitos.

Tabela 4.10 Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais

<i>Amostras</i>	<i>Perda de Massa (%)</i>						<i>Temperatura de Degradação (°C)</i>	
	<i>100 °C</i>	<i>200 °C</i>	<i>300 °C</i>	<i>400 °C</i>	<i>500 °C</i>	<i>600 °C</i>		
PEAD	0,65	0,65	0,74	3,33	59,7	98,7	---	441
CB	4,3	5,1	6,4	81,2	88,9	93,9	---	377,6
CM	13,1	14,8	16,3	78,4	81,7	84,5	---	337,5
CB5%	0,0	0,5	0,6	4,3	26,7	99,4	365,0	476,0
CB10%	0,2	0,65	1,0	7,6	33,4	98,8	376,8	513,7
CB20%	0,3	1,2	1,8	13,4	43,9	97,8	379,3	510,3
CB30%	0,6	1,8	2,7	18,4	45,2	96,8	375,6	511,2
CB40%	1,9	3,2	4,2	22,8	49,1	96,4	377,7	512,7
CM5%	1,3	1,7	1,9	5,3	39,8	98,0	347,1	510,4
CM10%	0,8	1,0	1,2	4,7	28,2	98,2	345,2	516,6
CM20%	1,05	2,1	2,5	13,0	39,1	95,3	346,4	513,4
CM30%	0,5	1,5	2,0	13,1	35,4	95,7	339,3	515,5
CM40%	0,8	2,4	3,2	20,7	45,6	94,0	340,0	511,8

Analisando-se a Tabela 4.10 observa-se que o pico de degradação do PEAD puro se desloca para temperaturas ligeiramente superiores com a incorporação das fibras de celulose. A inserção de fibras na matriz nessa faixa de temperatura causa queda na perda de massa quando comparada ao polímero puro. No entanto, os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas apresentam menor perda de massa, com exceção do CM5%, quando comparados aos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas.

Comparando-se os picos de degradação das fibras de celulose e dos compósitos nessa mesma faixa de temperatura são observadas poucas alterações. Essa melhora ocorreu devido à adesão entre fibra e matriz, causando assim melhores resultados nas propriedades mecânicas.

Dessa forma, os resultados obtidos permitem concluir que a temperatura segura de trabalho desses compósitos é em torno de 300 °C.

#### 4.11.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras de celulose, as fibras de celulose e do PEAD foram analisados por calorimetria exploratória diferencial, pois essa técnica permite determinar a cristalinidade dos mesmos.

A Figura 4.35 mostra o comportamento das curvas de DSC das fibras de celulose.

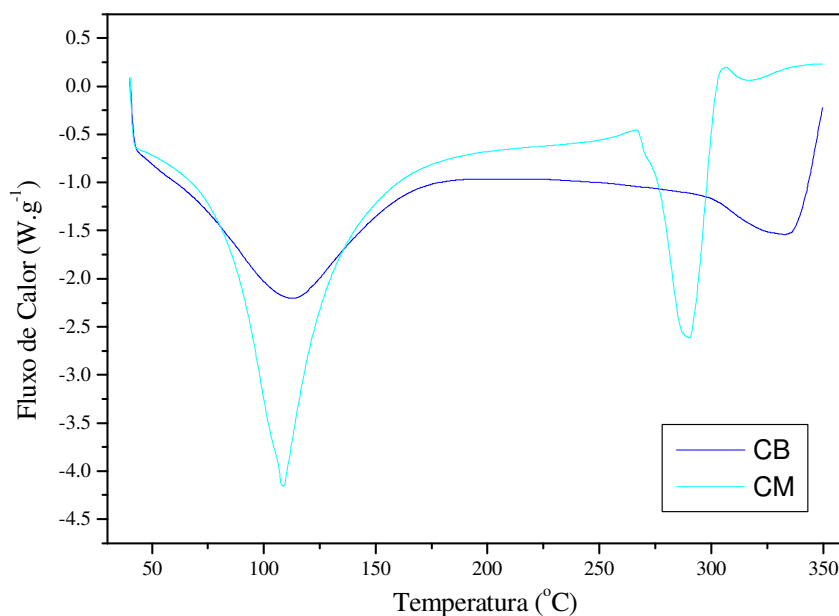


Figura 4.35 Curvas de DSC das fibras de celulose

A curva de DSC das fibras de celulose branqueadas apresenta dois picos endotérmicos que correspondem às entalpias de desidratação e de decomposição, respectivamente. Segundo a literatura (FENGEL; WEGENER, 1989), a curva do fluxo de calor, em relação à temperatura das fibras de celulose proveniente da madeira, mostra picos endotérmicos em 126 e 325 °C. Comparando-se as duas curvas é observado que a curva das fibras de celulose proveniente do bagaço de cana de açúcar apresenta os mesmos picos das fibras de celulose proveniente da madeira, porém com picos em temperaturas diferentes (69,1 e 358 °C). Esses dados são concordantes com as curvas termogravimétricas obtidas nesta mesma faixa de temperatura.

A curva de DSC correspondente às fibras de celulose modificadas apresenta um comportamento diferente das fibras de celulose branqueadas. Esta diferença está relacionada com a presença do óxido na superfície das fibras de celulose.

A curva de DSC das fibras de celulose modificadas apresenta três picos distintos: dois picos endotérmicos e um terceiro pico exotérmico. O primeiro pico endotérmico corresponde à entalpia de desidratação e o segundo pico à entalpia de decomposição. O terceiro pico exotérmico refere-se à entalpia de cristalização do material.

A Tabela 4.11 apresenta os resultados das entalpias de desidratação ( $\Delta H_{des}$ ), decomposição ( $\Delta H_{dec}$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) das fibras de celulose obtidas das curvas de DSC.

Tabela 4.11 Resultados obtidos das curvas DSC das fibras de celulose

<i>Material</i>	$T_{pico}$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_{des}$ ( $J \cdot g^{-1}$ )	$\Delta H_{dec}$ ( $J \cdot g^{-1}$ )	$\Delta H_c$ ( $J \cdot g^{-1}$ )
<b>CB</b>	69,1	71,9	-----	-----
	368,0	-----	238,2	-----
<b>CM</b>	115,8	381,9	-----	-----
	316,8	-----	131,9	-----
	390,8	-----	-----	16,7

Comparando-se os dados obtidos das curvas de DSC é observado um pico exotérmico nas fibras de celulose modificadas. A presença desse pico ocorreu devido à presença do óxido, causando um aumento da cristalinidade das fibras devido à modificação.

Dessa forma, ao incorporar as fibras de celulose modificadas na matriz houve um aumento da cristalinidade dos compósitos quando comparados às fibras de celulose branqueadas, causando uma melhor adesão entre fibra e matriz e melhores propriedades mecânicas.

As curvas de DSC dos compósitos reforçados com fibras de celulose e do PEAD puro são mostradas nas Figuras 4.36 e 4.37.

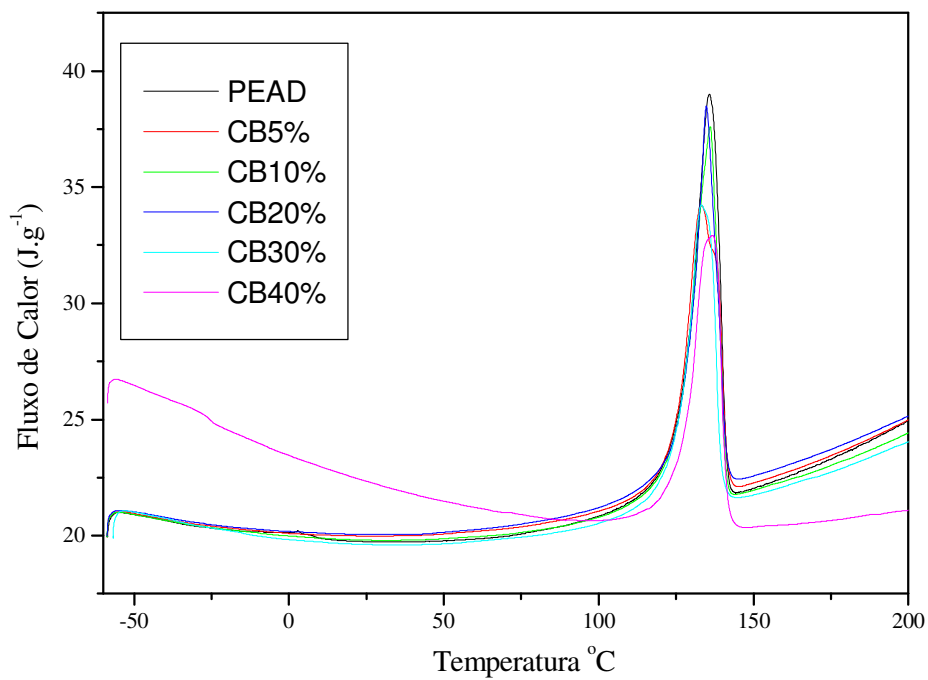


Figura 4.36 Curvas DSC dos compósitos (CB) e do PEAD

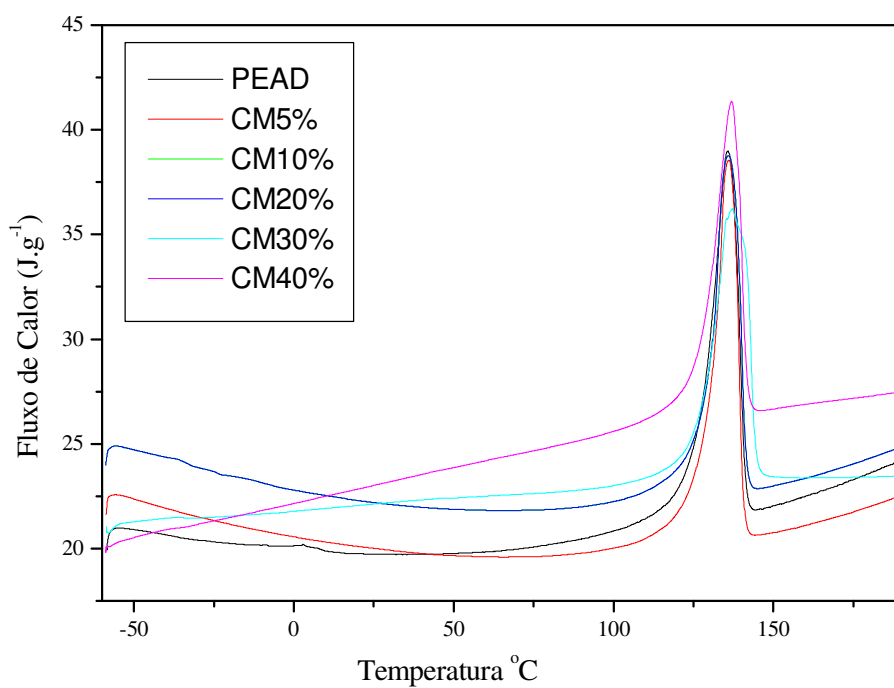


Figura 4.37 Curvas DSC dos compósitos (CM) e do PEAD

Comparando-se as curvas de DSC dos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas com o PEAD puro, é observado que a temperatura de fusão diminui ao se inserir fibra na matriz, com exceção dos compósitos CB10% e CB40%. No entanto, um comportamento diferente é notado nos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas.

Além disso, observa-se também que ao incorporar maior quantidade de fibras na matriz houve um aumento da temperatura de fusão desses compósitos, causado pela modificação das fibras de celulose.

Esse aumento na temperatura de fusão não é muito significativo, mas o suficiente para aumentar a cristalinidade do compósito e melhorar as propriedades mecânicas.

As propriedades térmicas de temperatura de fusão, entalpia de fusão e porcentagem de cristalização obtidos neste estudo estão mostrados na Tabela 4.12. A porcentagem de cristalização do PEAD foi determinada utilizando-se a Equação 7 abaixo:

$$X_c = \frac{\Delta H_f \cdot 100}{\Delta H_f^0 \cdot w} \quad (7)$$

O valor de  $\Delta H_f^0$  é  $293 \text{ J.g}^{-1}$  e é dado para 100% de PEAD puro, W é a fração em massa do PEAD no compósito e  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra.

A Tabela 4.12 mostra os resultados obtidos das curvas DSC dos compósitos e do PEAD injetado.

Analisando-se os dados da porcentagem de cristalização dos materiais, é observado um aumento da cristalinidade dos compósitos, quando comparados ao PEAD puro, com exceção do compósito CB5%.

No entanto, os compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas apresentaram maior cristalinidade quando comparada aos compósitos reforçados com fibras de celulose branqueadas.

Tabela 4.12 Resultados obtidos das curvas DSC do PEAD e dos compósitos

<i>Amostras</i>	$T_f (^{\circ}C)$	$\Delta H_f (J.g^{-1})$	$X_c (\%)$
PEAD	135,7	188,5	64,3
CB5%	133,2	171,9	61,7
CB10%	136,0	176,7	67,0
CB20%	134,8	161,0	68,7
CB30%	133,1	136,5	66,6
CB40%	136,7	135,4	77,0
CM5%	136,0	188,5	67,7
CM10%	135,9	180,9	68,6
CM20%	137,0	176,9	75,3
CM30%	137,2	171,3	83,5
CM40%	136,9	143,2	81,5

A modificação nas fibras de celulose contribui positivamente para aumentar a cristalinidade ao serem inseridas na matriz. Nota-se também que ao aumentar a quantidade de reforço na matriz houve um aumento de até 30% na cristalinidade quando comparado ao PEAD puro.

Esses dados coincidem com as análises de espectroscopia de infravermelho, na qual as fibras de celulose modificadas apresentam uma diminuição das absorções na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  quando comparada às fibras de celulose branqueadas favorecendo a adesão entre fibra e matriz. Dessa forma, pode-se concluir que a modificação nas fibras de celulose contribuiu para melhorar a adesão entre fibra e matriz, causando uma melhora nas propriedades mecânicas.



## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas, foi possível concluir que:

1. Os tratamentos superficiais realizados nas fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos;
2. A inserção das fibras de celulose modificadas com óxido de zircônio na matriz de polietileno de alta densidade promoveu o aumento nas resistências à tração, à flexão e ao impacto, quando comparada às amostras com fibras de celulose branqueada e a matriz pura;
3. O tipo de processamento para a obtenção dos compósitos influenciou no tempo de mistura, na distribuição das fibras na matriz e nas propriedades mecânicas. O processo de extrusão não apresentou resultado significativo quando comparado ao processo por misturador para homogeneização de plásticos;
4. O uso do agente compatibilizante influenciou nas propriedades mecânicas dos compósitos;
5. O tipo de fibra natural e tratamento influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos;
6. A morfologia e a interface avaliadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier mostraram que a interação entre as fibras de celulose modificadas e a matriz apresentou melhor adesão, quando comparada às fibras de celulose branqueadas;
7. A absorção de água realizada nos compósitos mostrou que o compósito reforçado com fibras de celulose branqueadas absorveu mais água quando comparada às fibras de celulose modificadas após 7 dias de imersão em água;
8. A massa específica dos compósitos apresentou uma diferença entre os diferentes tipos de fibras de celulose;

9. Os resultados obtidos por termogravimetria mostraram que a temperatura segura de trabalho desses compósitos é em torno de 250 °C;
10. A calorimetria exploratória diferencial revelou que o compósito reforçado com fibras de celulose modificadas apresentou maior temperatura de fusão quando comparada às fibras de celulose branqueadas. Esse aumento na temperatura de fusão não foi muito significativo, mas o suficiente para aumentar o grau de cristalinidade do compósito e melhorar as propriedades mecânicas;

Dessa forma, a utilização de fibras de celulose modificadas com óxido de zircônio proveniente do bagaço de cana de açúcar com reforço em matriz de PEAD é uma alternativa, resultando em um material de diferentes propriedades dos componentes puros, constituindo uma opção para a redução de custos em aplicações industriais e também ajudando na preservação do meio ambiente.

## **6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ACHA, B.; REBOREDO, M. M.; MARCOVICH, N. E. Creep and dynamic mechanical behavior of PP-jute composites: Effect of the interfacial adhesion. **Composites: Part A**, v.38, p.1507-1516, 2007.

AKRAM, T.; MEMON, S. A.; OBAID, H. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v.23, p.703-712, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States of America, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. United States of America, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6110**: Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. United States of America, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 570**: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. United States of America, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 792**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. United States of America, 2008.

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.1170-1175, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM), 2004.

BERTOTI, A. R.; LUPORINI, S.; ESPERIDIÃO, M. C. A. Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.20-24, 2009.

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

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.59, p.1329-1336, 1996.

BMW GROUP, **Renewable raw materials in car production**. Disponível em <[http://www.nnfcc.co.uk/nnfcclibrary/productreport/download.cfm?id=78#search=%2b mw%20renewable%20raw%20materials%22%22](http://www.nnfcc.co.uk/nnfcclibrary/productreport/download.cfm?id=78#search=%2b%20mw%20renewable%20raw%20materials%22%22)>. Acesso em 09 set. 2006.

BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, p.256-260, 2005.

BORGO, C. A. **Preparação, caracterização e aplicações do material celulose-óxido de zircônio**. 2003. 115f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2003.

BROWING, B. T. **Methods of Wood Chemistry**. New York, Interscience Publishers, 1963, p.395.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006, p.591.

CHAND, V.; DWIVEDI, U. K. Effect of coupling agent on abrasive wear behaviour of chopped jute fibre-reinforced polypropylene composites. **Wear**, v.261, p.1057-1063, 2006.

CHIN, C.; SOYKEABKAEW, N.; XIUYUAN, N.; PEIJS, T. The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.458-467, 2008.

CHOUDHURY, A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. **Materials Science and Engineering A**, v.91, p.492-500, 2008.

CLEMONS, C. Wood-plastics composites in the United States: the interfacing of two industries. **Journal Forest Products**, v.52, p.10-18, 2002.

COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUES, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p.543-549, 2003.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Conab). **Produção de açúcar do Brasil crescerá abaixo do esperado**. Disponível em

<<http://www.zoonews.com.br/noticiax.php?idnoticia=148038>> Acesso em: 07 out. 2008.

CORRALES, F.; VILASECA, F.; LLOP, M.; GIRONÈS, J.; MÉNDEZ, J. A.; MUTJÈ, P. Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. **Journal of Hazardous Materials**, v.144, p.730–735, 2007.

DA SILVA, L. R. D.; FILHO, U. P. R.; GUSHIKEM, Y.; GONÇANVES, M. C.; CASTRO, S. C. Highly disperdes titanium (IV) oxide on  $\alpha$ - cellulose surface: an XPS, SEM, and XRD study. **Journal of Applied Polymer Science**, v.58, p. 1669-1673, 1995.

DAVIS, H. E.; TROXELL, G. E.; HAUCK, G. F. W. **The testing of engineering materials**. 4 ed. USA: McGraw-Hill, 1982, p371.

DIAS, S. L. P.; GUSHIKEM, Y.; RIBEIRO, E. S.; BENVENUTTI, E. V. Cobalt (II) hematoporphyrin IX and protoporphyrin IX complexes immobilized on highly dispersed titanium (IV) oxide on a cellulose microfiber surface: electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study. **Journal Electroanalytical Chemistry**, 523, p. 64-69, 2002.

FACCA, A. G.; MARK, T. K.; YAN, N. Predicting the Tensile Strength of Natural Fibre Reinforced Thermoplastics. **Composites Science and Technology**, v.67, p.2454–2466, 2007.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. p.188

FINKLER, M.; SCAPINI, P.; FREIRE, E.; ZATTERA, A.; ZENI, M. Compósitos de HDPE com Resíduos de Fibras Têxteis. Parte I: Caracterização Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, p.171-175, 2005.

GANESAN, k.; RAJAGOPAL K.; THANGAVEL, A. K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement & Concrete Composites**, v.29, p.515–524, 2007.

GERRARD, J.; KANDLIKAR, M. Is European end-of-life vehicle legislation living up to expectations? Assessing the impact of the ELV Directive on ‘green’ innovation and vehicle recovery. **Journal of Cleaner Production**, v.15, p.17-27, 2007.

GIRONÈS, J.; PIMENTA, M. T. B.; VILASECA, F.; CARVALHO, A. J. F.; MUTJÉ, P.; CURVELO, A. A. S. Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.106-113, 2007.

GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI, J. development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites: Part A**, v.38, p.1811-1820, 2007.

GONÇALVES, G.; MARQUES, P.A.A.P.; PINTO, R.J.B.; TRINDADE, T.; PASCOAL NETO, C. Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO<sub>2</sub> based nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.69, p. 1051–1056, 2009.

GU, H. Tensile behaviours of the coir fiber and related composites after NaOH treatment. **Materials & Desing**, v.30, p.3931-3934, 2009.

GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P.; GIL L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized

sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.922-929, 2008.

GUSHIKEM, Y., TOLEDO, E.A.. Preparation of Coated Cellulosic Fiber. In: K. Esumi (Ed.). **Polymer Interfaces and Emulsions**, Marcel Dekker, USA: Surfactant Sciences Series, 1999. p515.

GUSHIKEM, Y.; DA SILVA, L. R. D. Estudo da influência da celulose sobre a cristalização do hidróxido de titânio através de calcinação. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v.50, p.166-170, 2001.

JOHN, M. J.; ANANDJIWAL, R. D. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v.40, p.442-448, 2009.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.343-364, 2008.

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composites Science and Technology**, v.63, p.363-374, 2003.

JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C. K. S.; PRASAD, V. S.; GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The Thermal and Crystallization Studies of Short Sisal Fiber Reinforced Polypropylene Composites. **Composites: Part A**, v.34, p.253-266, 2003.

HABIBI, Y.; EL-ZAWAWY, W. K.; IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A. Processing and characterization of reinforcement polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. **Composites Science and Technology**, v.68, p.1877-1885, 2008.



ISMAIL, H.; SHUHELMY, S.; EDYHAM, M. R. The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites. **European Polymer Journal**, v.38, p.39-47, 2002.

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.

KLEBA, I.; ZABOLD, J. Poliuretano com fibras naturais ganha espaço na indústria automotiva. **Plástico Industrial**, v.75, p.88-99, 2004.

KOGA, M. E. T. **Celulose e Papel: Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. São Paulo, IPT / SENAI, v.1, 1988, p.

LEÃO, Alcides Lopes. **Aproveitamento industrial de resíduos**. Disponível em <[www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=436&bd=1&pg=3&lg=>](http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=436&bd=1&pg=3&lg=>)>. Acesso em: 25 jun. 2007.

LEI, Y.; WU, Q.; ZHANG, Q. Morphology and properties of microfibrillar composites based on recycled poly (ethylene terephthalate) and high density polyethylene. **Composites: Part A**, v.40, p.904-912, 2009.

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.

LIU, C. F.; SUN, R. C.; ZHANG, A. P.; REN, J. L.; GENG, Z. C. Structural and thermal characterization of sugarcane bagasse cellulose succinates prepared in ionic liquid. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.3040-3047, 2006.

LIU, L.; YU, J.; CHENG, L.; QU, W. Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre.

**Composites: Part A**, v.40, p.669-674, 2009.

LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO, A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v.38, p1455–1461, 2007.

LUZ, S. M. **Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana.** 2008. 153f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo, 2008.

LUZ, S. M.; DEL TIO, J.; ROCHA, G. J. R.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites: Part A**, v.39, p1362–1369, 2008.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the Properties of Natural Fibers-Reinforced Thermoplastic Starch Composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, p.19-24, 2005.

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

MIGNEAULT, S.; KOUBAA, A.; ERCHIQUI, F.; CHAALA, A.; ENGLUND, K.; WOLCOTT, M. P. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood–plastic composites. **Composites: Part A**, v.40, p.80-85, 2009.

MOHANTY, A. K.; WIBOWO, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. **Composites: Part A**, v.35, p.363–370, 2004.

MOHANTY, S.; SUSHIL, K. V.; SANJAY, K. N. Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Mape Treated Jute/HDPE Composites. **Composites Science and Technology**, v.66, p.538–547, 2006.

MULINARI, D. R. **Preparação do compósito celulose/óxido de zircônio hidratado pelos métodos da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea e posterior adsorção/dessorção de íons**. 2005. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo, 2005.

MULINARI, D. R.; DA SILVA, G. L. J. P.; DA SILVA, M. L.C. P. Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$  preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Química Nova**, v.29, p.496-500, 2006.

MULINARI, D. R.; DA SILVA, G. L. J. P.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L.C. P. Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$  preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Cerâmica**, v.53, p.345-353, 2007.

MULINARI, D. R.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.617-620, 2008.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose

composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v.75, p.317-320, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.293-299, 2009.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v.74, p. 69-80, 2000.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. **Composites: Part A**, v.38, p.1445-1454, 2007.

PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterization of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. **Composites Science and Technology**, v.68, p.193-201, 2008.

PAULO, A.; SANTOS, B.; MARCIA, A. S.; SPINACÉ, A.; KAREN, K. G.; FERMOSELLI, A.; DE PAOLI, M. A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding. **Composites: Part A**, v.38, p.2404–2411, 2007.

PINTO, R.J.B.; MARQUES, P.A.A.P.; BARROS-TIMMONS, A.M.; TRINDADE, T.; PASCOAL NETO, C. Novel SiO<sub>2</sub>/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly. **Composites Science and Technology**, v.68, p.1088–1093, 2008.

RIOPOL, Folha de dados do produto. Disponível em: <  
<http://www.riopol.com.br/publique/media/DADOS-P-EI-60070.pdf>> Acesso em: 10  
de set. 2008.

ROCHA, G. J. M. **Deslignificação de Bagaço de Cana de Açúcar Assistida por Oxigênio**. 2000. 136f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2000.

ROCHA, G. J. M.; ANDRADE, N. K. B. Análise física e morfológica do bagaço de cana -de-açúcar por microscopia eletrônica de varredura (MEV). In: 11º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍCA DA USP, 2003, SÃO PAULO. **SIICUSP- 2003**. SÃO PAULO: USP, 2003.

RODRIGUES, F. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, J. L. R.; MESSADDEQ, Y. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.205-210, 2007.

ROUT, J.; MISRA, M.; TRIPATHY, S. S.; NAYAK, S. K.; MOHANTY, A. K. The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites. **Composites Science and Technology**, v.61, p.1303–1310, 2001.

RUCH, J.; FRITZ, H.; BÜRKLE, E.; ZIMMET, R. Transformação Direta Facilita Moldagem de Plásticos Reforçados com Fibras Naturais. **Plástico Industrial**, v.68, p.44-63, 2004.

SAHEB, D.N., JOG, J.P. Natural fiber polymer composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, v.18, p.351–363, 1999.

SPOLJARIC, S.; GENOVESE, A.; SHANKS, R. A. Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. **Composites: Part A**, v.40, p.791-799, 2009.

SANTOS, A. M. **Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno/Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia**. 2006. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2006.

TITA, S. P. S., PAIVA, J. M. F., FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matriz Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, p.228-239, 2002.

TORRES, F. G.; CUBILLAS, M. L. Study of the Interfacial Properties of Natural Fiber Reinforced Polyethylene. **Polymer Testing**, v.24, p. 694-698, 2005.

TROEDER, M. L.; SEDAN, D.; PEYRSATOUT, C.; BONNET, J. P.; SMITH, A.; GUINEBRETIERE, R.; GLOAGUEN, V.; KRAUSZ, P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composites: Part A**, v.39, p.514-522, 2008.

TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites: Part A**, v.36, p.1110-1118, 2005.

VILAY, V.; MARIATTI, M.; MAT, TAIB, R.; TODO, M. Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber–reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, v.68, p.631–638, 2008.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, v.63, p.1259–1264, 2003.

XU, X.; JAYARAMAN, K.; MORIN, C.; PECQUEUX, N. Life cycle assessment of wood-fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v.198, p.168-177, 2008.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A. L.; BRAUN, I. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. **Journal of Clear Production**, v.15, p.1032-1040, 2007.

ZAMPALONI, M.; POURBOGHRAT, F.; YANKOVICH, S. A.; RODGERS, B. N.; MOORE, J.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A discussion on manufacturing problems and solutions. **Composites: Part A**, v.38, p.1569–1580, 2007.

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.

