

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

AMANDA TORRES BRANDÃO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO REFORÇADOS COM FIBRAS DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

**VOLTA REDONDA
2015**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO REFORÇADOS COM FIBRAS DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação da Prof^a Dra. Daniella Regina Mulinari, na área de concentração de Processamentos e Caracterização de Materiais Poliméricos, linha de pesquisa de Materiais Poliméricos.

Aluna:

Amanda Torres Brandão

Orientadora:

Prof. Dra. Daniella Regina Mulinari

VOLTA REDONDA

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

B817d Brandão, Amanda Torres.

Desenvolvimento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar. Amanda Torres Brandão - Volta Redonda: UniFOA, 2015.

58 p. : Il

Orientador(a): Profª Dra. Daniella Regina Mulinari

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Amanda Torres Brandão

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO REFORÇADOS COM FIBRAS DO BAGAÇO
DE CANA-DE-ACÚCAR**

Orientador:

Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari

Banca Examinadora



Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari



Profa. Dra. Izabel de Oliveira Mota



Prof. Dr. Hernane da Silva Barud

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus por iluminar meu caminho, me guiar nas escolhas, por ter me dado a oportunidade de estar onde estou, de chegar onde cheguei, por tudo nessa vida pois sem ele nada disso estaria sendo possível.

À família, principalmente minha mãe Ana Maria Torres Brandão e minha avó Célia de Castro Torres Faria por estarem sempre presentes em minha vida, me ajudando nos momentos de dificuldade, comemorando junto a mim nas vitórias, sendo minhas melhores amigas sempre com os melhores conselhos. Agradeço por terem conseguido me dar a oportunidade de realizar e concluir mais essa etapa dos meus estudos.

À minha orientadora Prof Dr^a Daniella R. Mulinari, pelo apoio, orientação, paciência todos esses anos que não foram poucos.

A toda equipe técnica e colaboradores que ajudaram e contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho ao longo do tempo.

BRANDÃO, A. T. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar.** 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

RESUMO

É crescente o interesse na utilização de fibras naturais para substituir fibras sintéticas em compósitos poliméricos devido ao interesse científico e comercial, pois as fibras naturais são biodegradáveis, renováveis e apresentam baixo custo. No entanto, a principal desvantagem das fibras naturais é a sua natureza hidrofílica que resulta em compósitos incompatíveis com as matrizes poliméricas hidrofóbicas. Para contornar este problema, agentes compatibilizantes e tratamentos superficiais nas fibras podem ser incorporados a estes compósitos para reduzir as tensões interfaciais e melhorar a adesão entre as fases, tornando as propriedades destes materiais mais adequadas às diversas aplicações. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno (PP) reforçado com fibras do bagaço de cana-de-açúcar. Devido à falta de compatibilização química das fibras com a matriz, as fibras foram esterificadas e foi utilizado o polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-g-MA) como agente compatibilizante. As fibras “in natura” e esterificadas foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Termogravimetria (TGA). Também foi avaliada a composição química das fibras. Após a caracterização as fibras in natura e esterificadas foram misturadas ao PP através de um misturador termocinético de alta intensidade, nas proporções de 5 e 10% (m/m). Posteriormente corpos de prova de tração foram confeccionados para avaliação de suas propriedades mecânicas através do ensaio de tração. O tratamento químico proporcionou a redução de alguns componentes amorfos das fibras como a hemicelulose e lignina e promoveu um aumento no teor de celulose, causando alterações na superfície das mesmas. A adição das fibras tratadas e compatibilizadas à matriz de PP proporcionou aumento nos módulos elásticos em tração. Foi possível obter materiais mais rígidos e menos deformáveis, com até 10% (m/m) de fibras. No entanto, o uso do agente compatibilizante proporcionou resultado superior aos demais compósitos.

Palavras-chave: Polipropileno; Fibra do bagaço de cana-de-açúcar; Propriedades mecânicas; PP-g-MA.

OLIVEIRA, J. L. **Development and characterization of composite reinforced with polypropylene fiber sugarcane bagasse.** 2014 58f. Mestrado Profissional em Materiais. Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2014.

ABSTRACT

Its crescent the interest of utilizes natural fibers to replace synthetic fibers in polymer composites due to scientific and commercial interest because natural fibers are biodegradable, renewable, and its present low cost. However, the main disadvantage of natural fibers is their hydrophilic nature resulting composite incompatible with the hydrophobic polymer matrices. To circumvent this problem, coupling agents and surface treatments in the fibers can be incorporated into these composites to reduce the interfacial tension and improve the adhesion between the phases, making these properties more suitable materials for various applications in which mechanical requirements are needed. The objective of this work was to develop and evaluate the mechanical properties of the polypropylene (PP) reinforced with fibers from sugarcane bagasse composites. To improve the chemical compatibility of the fibers with the matrix, the fibers were esterified and it as used the maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) as coupling agent. Fibers "in nature" and esterified were characterized by the techniques of X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and thermogravimetry (TGA). The chemical composition of the fibers was also evaluated. After characterizing the in nature and esterified fibers were mixed into the PP using a high intensity mixer termokinetic, in proportions of 5 to 10% (wt/wt). Later tensile specimens were prepared for evaluation of mechanical properties by tensile test. The chemical treatment promoted the reduction of some components of the fibers and amorphous hemicellulose and lignin and promoting an increase in cellulose content, causing changes in the surface. The addition of treated and compatibilized fibers to PP matrix caused an increase in the elastic modulus in tensile. It was possible to obtain a more rigid and less deformable material with up to 10% fiber content. However, the use of the coupling agent showed results superior to other composites.

Keywords: Polypropylene; Sugarcane bagasse fibers; Mechanical Properties; PP-g-MA.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos compósitos de PP reforçados com diferentes proporções de fibras e do PP puro.....	28
Tabela 2 - Dimensões das fibras <i>in natura</i> e tratadas	30
Tabela 3 - Composição química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e tratada	31
Tabela 4 - Índice de cristalinidade das fibras de bagaço de cana	32
Tabela 5 - Dimensões das fibras antes a após a mistura com PP	37
Tabela 6 - Valores do limite de resistência à tração	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos compósitos	15
Figura 2 - Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente.....	16
Figura 3 - Designação dos parâmetros no ensaio de tração	23
Figura 4 - Fibras trituradas e peneiradas.....	24
Figura 5 - Homogeneizador (a); mistura do PP e fibras (b).....	27
Figura 6 - Moinho granulador (a); compósito moído (b)	27
Figura 7 - Máquina Injetora	28
Figura 8 - Máquina de ensaio mecânico EMIC.....	29
Figura 9 - Foto das fibras <i>in natura</i> e tratadas.....	30
Figura 10 - Difractogramas de Raios X das fibras de bagaço de cana	31
Figura 11 - MEV das fibras de bagaço de cana <i>in natura com ampliações de 50X (a), 100X (b), 300X (c) e 500X (d)</i>	33
Figura 12 - MEV das fibras de bagaço de cana modificadas com ampliações de 50X (a), 300X (b), 500X (c) e 1000X (d)	34
Figura 13 - Curvas DTG das fibras de bagaço de cana: fibras <i>in natura</i> (CB); fibras modificadas (CM)	35
Figura 14 - Curvas termogravimétricas das fibras de bagaço de cana: fibras <i>in natura</i> (CB); fibras modificadas (CM)	36
Figura 15 - Corpos de prova obtidos para os ensaios mecânicos.....	36
Figura 16 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana <i>in natura</i> 5% <i>m/m</i> (a) 10X; (b) 30X.....	38
Figura 17 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana <i>in natura</i> 10% <i>m/m</i> (a) 10X; (b) 30X.....	38
Figura 18 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana modificadas 5% <i>m/m</i> (a) 10X; (b) 30X.....	39
Figura 19 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana modificadas 10% <i>m/m</i> (a) 10X; (b) 30X.....	39
Figura 20 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana e PP-g-MA 5% <i>m/m</i> (a) 10x; (b) 30x	40

Figura 21 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana e PP-g-MA 5% _{m/m} (a) 10X; (b) 30X	40
Figura 22 - Comportamento mecânico do PP puro e dos compósitos	41
Figura 23 - Módulo de elasticidade em tração dos compósitos em função do teor e tipo de fibra.....	43
Figura 24 - Alongamento na tensão máxima dos compósitos em função do teor e tipo de fibra	43
Figura 25 - Representação provável da interação entre as fibras celulósicas com o PP-g-MA.....	44
Figura 26 - Corpos de prova de tração dos compósitos após fratura.....	46
Figura 27 - MEV dos compósitos CB5% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b).....	47
Figura 28 - MEV dos compósitos CB10% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b).....	47
Figura 29 - MEV dos compósitos CBT5% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b).....	47
Figura 30 - MEV dos compósitos CBT10% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b)	48
Figura 31 - MEV dos compósitos CBA5% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b).....	48
Figura 32 - MEV dos compósitos CBA10% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b)	48

LISTA DE SIGLAS

BET	Métodos de Brunauer, Emmett e Teller
CB	Compósitos PP reforçados com fibras do bagaço <i>in natura</i>
CBT	Compósitos PP reforçados com fibras do bagaço tratadas
CBA	Compósitos PP reforçados com fibras do bagaço <i>in natura</i> compatibilizados com PP-g-MA
Cs	Capacidade de sorção
cP	Centipoase
CTBE	Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
DRX	Difração de Raios x
g/cm ³	Grama por centímetro cúbico
g/g	Grama por grama
Hp	Cavalo-vapor
IUPAC	União Internacional de química pura e aplicada
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
IR	Infravermelho
Kg	Quilograma
KOH	Hidróxido de Potássio
mL	Mililitros
min	Minutos
Mi	Massa inicial
Mf	Massa final
M ³	Metro cúbico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
NaCl	Cloreto de Sódio
nm	Nanômetro
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno grafitizado com anidrido maléico
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Naturais	14
2.2	Matriz	16
2.3	Reforço	18
2.4	Interface Fibra/ Matriz	19
2.5	Processamento dos Compósitos	20
2.6	Comportamento Térmico dos Compósitos	21
2.7	Propriedades Mecânicas	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	Materiais	24
3.2	Análise das Fibras	25
3.2.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	25
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
3.2.3	Termogravimetria (TGA).....	26
3.2.4	Microscopia Óptica (MO)	26
3.2.5	Caracterização química	26
3.3	Obtenção dos Compósitos	26
3.4	Ensaio Mecânico de Tração dos Materiais Compósitos	28
4	RESULTADOS	30
4.1	Análise das Fibras	30
4.1.1	Caracterização Química	30
4.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	31
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
4.1.4	Termogravimetria (TGA).....	34
4.2	Obtenção dos Compósitos	36
4.3	Ensaio de Tração	40
5	CONCLUSÕES	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Devido a questões econômicas, políticas e ambiental o estudo e desenvolvimento de pesquisas na área de materiais baseados em fontes sustentáveis tem crescido nos últimos anos de maneira significativa. Por isso, as empresas têm investido na busca de novas técnicas e tecnologias para atividades.

Introduzir materiais sustentáveis nos componentes utilizados para a fabricação de automóveis, revestimentos internos de aeronaves, na construção civil e em peças para jardinagem (cadeiras e mesas) é o principal objetivo das pesquisas conduzidas por vários pesquisadores. E como a região Sul Fluminense possui vocação para a aplicação desses materiais, torna-se muito interessante o estudo e desenvolvimento de materiais compósitos.

Desta forma, as fibras naturais têm sido usadas como reforço em matrizes poliméricas visando reduzir a dependência de materiais provenientes de fontes não renováveis. Além disso, o uso de materiais provenientes de fontes renováveis tem sido extensamente estudado, devido às vantagens que os mesmos oferecem quando comparado aos materiais sintéticos (ARRAKHIZ et al., 2013; NUTHONG et al., 2013; RAMESH et al., 2013).

A preparação desses compósitos exige condições específicas quanto ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas. Para que o reforço e a matriz atuem conjuntamente em uma determinada aplicação, o contato interfacial tem que ser adequado. Muitos trabalhos indicam a modificação superficial das fibras in natura antes de serem incorporadas como reforço em uma matriz polimérica visando melhorar a compatibilidade entre fibra e matriz (MULINARI et al., 2010; HIDALGO-SALAZAR & HERRERA-FRANCO, 2013).

Dentre os diversos tipos de fibras naturais, as fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar são muito interessantes, devido à abundância e ao custo, já que se trata de um produto secundário das indústrias açucareiras e usinas de álcool (MULINARI, 2009).

Desta forma, para ampliar o uso de aplicações dessas fibras foi estudado a viabilidade técnico-científica, aplicabilidade e definição de parâmetros para desenvolver compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

Para a obtenção dos compósitos foram utilizados os processos de mistura, utilizando um misturador termocinético e de moldagem por injeção, de acordo com as seguintes etapas de desenvolvimento e caracterização:

- 1) Modificar as fibras *in natura* por reações de esterificação e caracterizar quimicamente;
- 2) Caracterizar as fibras: Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Termogravimetria e Microscopia Óptica;
- 3) Obter os corpos de prova para a realização de ensaio de tração;
- 4) Avaliar o uso do agente compatibilizante na obtenção dos compósitos;
- 5) Analisar as propriedades mecânicas e a fratura;
- 6) Avaliar os resultados obtidos;
- 7) Consolidar o conhecimento adquirido dos dados coletados, por meio de publicação em periódicos indexados e congressos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

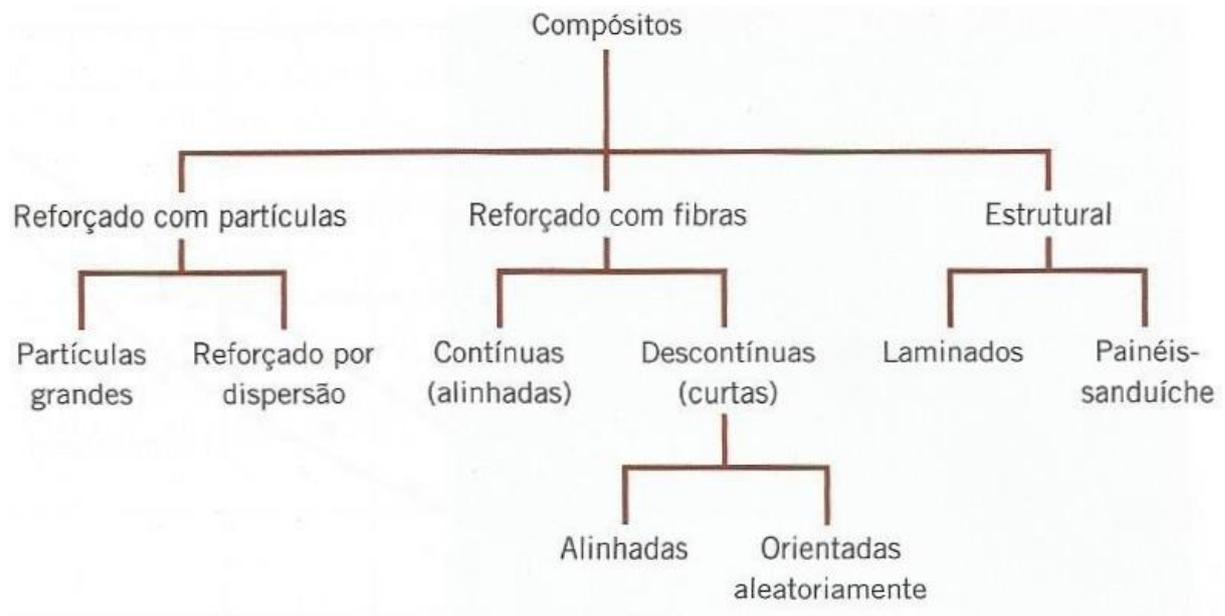
2.1 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Naturais

Os materiais compósitos, também conhecidos como materiais conjugadas ou materiais reforçados têm a sua origem na própria natureza. A madeira, por exemplo, é constituída por fortes e flexíveis fibras de celulose ligadas por um plástico natural chamado lignina que se deposita nas paredes das células vegetais durante a constituição da parede celular, se integrando a celulose e hemicelulose. Os materiais compósitos têm sido considerados materiais multifásicos de modo combinar de forma criteriosa as melhores propriedades de dois ou mais materiais distintos (WIEBECK & HARADA, 2012; FRANCO, 2010; LEÃO, 2012).

Dentro deste conceito, pesquisadores têm sugerido as fibras naturais como alternativa viável às fibras convencionais para aplicação em compósitos devido às vantagens que as mesmas oferecem, tais como, baixa densidade, baixo custo, ser provenientes de fonte renovável, baixa abrasividade aos equipamentos de processamento e ser atóxica (IBRAHIMA et al., 2014; MARA; HAGHANI & HARRYSON, 2014; REIS & MOTTA, 2014). Além disso, 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 (MULINARI, 2009).

Os compósitos podem ser classificados de acordo com a distribuição do material utilizado como reforço em duas categorias distintas: particulados e fibrosos, as quais podem ser evidenciadas na Figura 1.

Figura 1 - Classificação dos compósitos

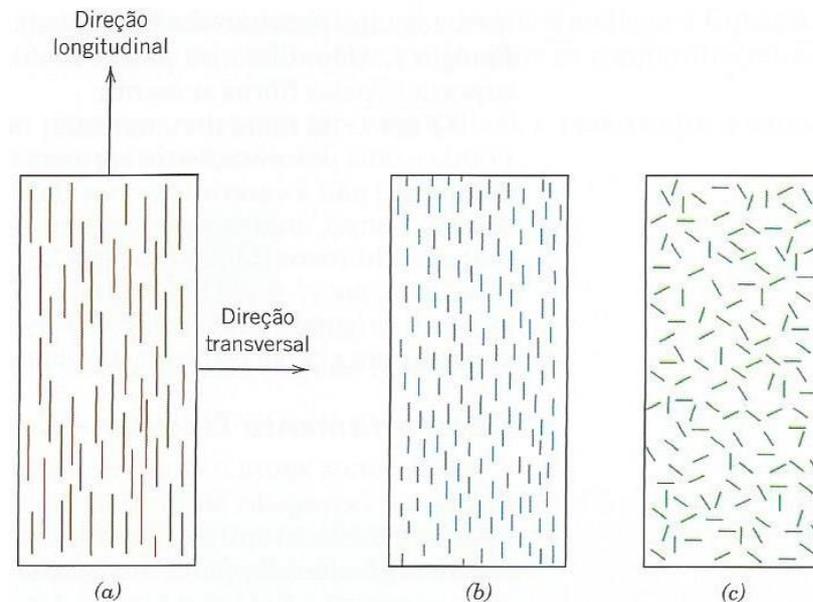


Fonte: (LEVY NETO & PARDINI, 2006)

Os compósitos reforçados com partículas possuem duas subclassificações que são os compósitos com partículas grandes e os compósitos reforçados por dispersão cuja diferença entre eles está baseada no mecanismo de reforço ou de aumento de resistência (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

Compósitos reforçados com fibras em sua fase dispersa são os mais importantes tecnologicamente onde o objetivo da produção é a elaboração de compósitos com fibras com resistência e módulos específicos elevados empregando materiais de baixo peso específico tanto para a fibra quanto para a matriz. Normalmente, as fibras contínuas são alinhadas, enquanto as descontínuas podem ser alinhadas, orientadas aleatoriamente ou parcialmente orientadas como evidenciado na Figura 2.

Figura 2 - Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente



Fonte: (LEVY NETO & PARDINI, 2006)

O arranjo e a orientação das fibras dispostas na matriz em relação umas às outras, sua concentração e distribuição vão exercer influência direta na resistência e outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras (ASKELAND & PHULÉ, 2011).

Os compósitos reforçados com fibras em sua fase estrutural apresentam a combinação de um material isotrópico e materiais compósitos resultando em uma estrutura que apresenta um balanço interessante de resistência mecânica (MARINUCCI, 2011).

Neste trabalho foi utilizado como matriz o polipropileno reforçado com fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

2.2 Matriz

Os plásticos são divididos em duas categorias quanto à sua escala de fabricação e/ou de acordo com o desempenho de suas propriedades. Quanto à escala, têm-se os termoplásticos commodities, os quais representam o maior volume de produção, compreendidos por: polietileno, polipropileno, policloreto de vinila, poliestireno e o PET grau garrafa. Esses materiais, em função de sua aplicação

podem levar às denominações de plásticos de uso comum ou uso geral (WIEBECK & HARADA, 2012). Por isso, a escolha da matriz polimérica depende das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, como também do processo de fabricação escolhido e do custo associado (MULINARI, 2009).

Além disso, a matriz utilizada para a fabricação de um compósito possui funções importantes que é de manter o reforço preso a uma unidade estrutural, protegendo-os de danos, transferindo e distribuindo a carga recebida ao reforço e, em muitos casos, contribuem com propriedades como ductilidade, dureza e isolamento elétrico (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

Outra função atribuída a matriz é a de proteger as fibras individuais contra danos superficiais em decorrência da abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente. Tais interações podem introduzir defeitos superficiais que são capazes de formar trincas, as quais podem levar a falha sob baixos níveis de tensão de tração (CALLISTER Jr., 2008).

A matriz utilizada neste trabalho foi o polipropileno (PP), devido suas características, tais como, baixa densidade, alta rigidez, além da facilidade de processamento devido à baixa temperatura de processo tornando-o quando usado como reforço capaz de competir com plásticos de engenharia de maior custo (ISHIZAKI et al., 2006; OTA, 2004).

O polipropileno é um termoplástico originado pelo monômero chamado propileno (C_3H_6) que é polimerizado por um processo de reação de poliadição que consiste em uma técnica de polimerização onde moléculas insaturadas de monômeros são adicionadas uma de cada vez a uma cadeia de crescimento polimérico, esses dois monômeros se combinam por meio de uma ligação covalente compartilhando geralmente átomos individuais de hidrogênio o que irá manter a molécula resultante unida. A massa molar geralmente entre 80.000 e 500.000, é um polímero semicristalino que possui uma densidade aproximadamente de 0,90-0,91 g/cm³ e índice de refração de 1,45 (CALLISTER Jr., 1994).

O polipropileno tem sido utilizado como matriz para a obtenção de compósitos reforçados com diversas fibras naturais, tais como, sisal/ PP (JEENCHAM;

SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2014), bananeira/PP (PAUL et al., 2010), bagaço de cana/PP (ARRAKHIZ et al., 2013) e outras (EL-SABBAGH, 2014).

2.3 Reforço

As fibras naturais têm sido amplamente utilizadas como reforço em matrizes poliméricas para obtenção de compósitos por ser provenientes de uma fonte renovável, apresentar baixo custo, baixa densidade, baixa abrasividade, ser atóxica e passível de reciclagem (DAI & FAN, 2014).

As fibras naturais podem ser retiradas de diferentes partes da planta: do caule (juta, malva, bagaço de cana-de-açúcar, bambu); folhas (sisal, bananeira, abacaxi, curauá), do fruto (algodão, coco verde e maduro); do tronco (madeira) e outros. E dentre as diversas fibras naturais, as fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar sempre se destacam, principalmente nas pesquisas realizadas no Brasil.

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

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar. Para a temporada 2013/14, a cultura da cana-de-açúcar continua em expansão. A previsão é que o Brasil tenha um acréscimo na área de cerca de 325,8 mil hectares, equivalendo a 3,8% em relação à safra 2012/13. Este crescimento se deve à expansão de novas áreas de plantio, principalmente das novas usinas em funcionamento que estão consolidando suas áreas.

A previsão de produção de cana-de-açúcar da região Centro-Sul deve ser de 602,27 milhões de toneladas, 13,0% maior que a produção da safra anterior, região Norte/Nordeste também sinaliza um aumento em torno de 3,0%, passando de 55,93

milhões de toneladas da safra 2012/13, para 57,58 milhões na safra 2013/14. A previsão do total de cana-de-açúcar para ser moída é de 659,85 milhões de toneladas, com aumento de 12,0% em relação à safra 2012/13, que foi de 588,92 milhões de toneladas, significando que a quantidade que será moída deve ser 70,93 milhões de toneladas maiores que na safra anterior. Deste total de cana-de-açúcar acrescido nesta safra, 57,19% proveio de São Paulo, 13,93% de Goiás, 12,90% de Minas Gerais, 8,17 de Mato Grosso do Sul e 4,02% do Paraná, totalizando mais 96,0% deste crescimento (CONAB, 2013/2014).

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).

2.4 Interface Fibra/ Matriz

O estudo da interface fibra/ matriz é de extrema importância entre os materiais constituintes da estrutura dos compósitos poliméricos, pois transmite os esforços do carregamento da matriz para o reforço (as fibras) e pode ser definida como a região que está próxima à superfície das fibras e adjuce à matriz que as envolve (MARINUCCI, 2011). A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho dos compósitos (MULINARI, 2009).

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 (MULINARI, 2009).

Por esse motivo, diversos autores têm estudado a influência dos tratamentos químicos das fibras no comportamento mecânico dos compósitos (AKIL & ZAMRI,

2014; DAÍ & FAN, 2014). Esses tratamentos químicos superficiais das fibras são necessários à medida que as fibras lignocelulósicas oferecem certas desvantagens quando comparadas às fibras sintéticas. A falta de compatibilização com matriz polimérica hidrofóbica e a tendência de formar aglomerados durante o processamento são desvantagens conhecidas. Os tratamentos superficiais são conduzidos com o objetivo de melhorar as condições de adesão fibras/matriz ou ainda alterar as características como a hidrofiliabilidade e rugosidade superficial (BENINI, 2011).

Neste trabalho foi avaliado o uso do agente compatibilizante e o tratamento de hidrólise ácida pelo processo de esterificação.

2.5 Processamento dos Compósitos

Os materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais passam por uma mistura (fibra/matriz) e moldagem para chegar ao seu formato final (DE PAOLI, 2008).

A etapa de mistura é responsável por distribuir a fibra de maneira homogênea dentro da matriz. No entanto, a escolha da técnica para conformar determinado polímero dependerá em grande parte da sua natureza, se ele é termoplástico ou termofixo. Os termoplásticos podem ser conformados a partir de uma grande variedade de técnicas. O polímero é aquecido próximo ou acima da sua temperatura e fusão de modo que ele se comporta como borracha ou líquido. Em seguida é introduzido em um molde ou uma matriz para se produzir a forma desejada. Um menor número de técnicas pode ser empregado para os termofixos, pois uma vez que a reticulação tenha ocorrido, esses polímeros não podem mais ser moldados (CANERAVOLO Jr., 2010).

Desta forma, os compósitos de matriz termoplástica têm sido processados por extrusão, principalmente pela extrusora dupla rosca, as quais giram lado a lado dentro de um barril de furo interno. A extrusora dupla rosca possui vantagens quando comparada 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 (MULINARI, 2009). Outro processamento utilizado para este

compósito é o uso de um misturador termocinético de alta intensidade, o qual permite uma distribuição homogênea das fibras naturais dentro da matriz.

Neste trabalho foi utilizado para a obtenção dos compósitos um misturador termocinético de alta intensidade.

2.6 Comportamento Térmico dos Compósitos

As técnicas de análise térmica são utilizadas para avaliar o comportamento do material estudado e extrair informações que não seriam possíveis de se obter por outros ensaios como, por exemplo, os mecânicos. E no estudo de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois as fibras são submetidas a intensos aquecimentos durante o processamento (MULINARI, 2009). Por isso, é necessário determinar a influência da adição de fibras sobre a estabilidade dos compósitos e também avaliar os processos de degradação durante o processamento do compósito.

Neste trabalho serão determinadas a estabilidade térmica e a temperatura de início de degradação das fibras e dos compósitos utilizando a técnica de termogravimetria. A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, sua temperatura de decomposição, reações de desidratação, oxidação, combustão, dentre outros. Os experimentos realizados por essa técnica são executados mediante a uma termobalança que permite trabalhar sob as mais variadas condições experimentais (CANEVAROLO Jr., 2004).

2.7 Propriedades Mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas dos materiais é uma das considerações essenciais a serem feitas no processo de seleção dos materiais poliméricos para o projeto de uma peça ou produto. As propriedades mecânicas evidenciam a resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros,

assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforço, cargas, aditivos, plastificantes) observando-se assim se o material estudado irá atender aos requisitos e/ou exigências que os diversos polímeros existentes devem atender na maior parte de suas aplicações (ASKELAND; PHULÉ, 2011).

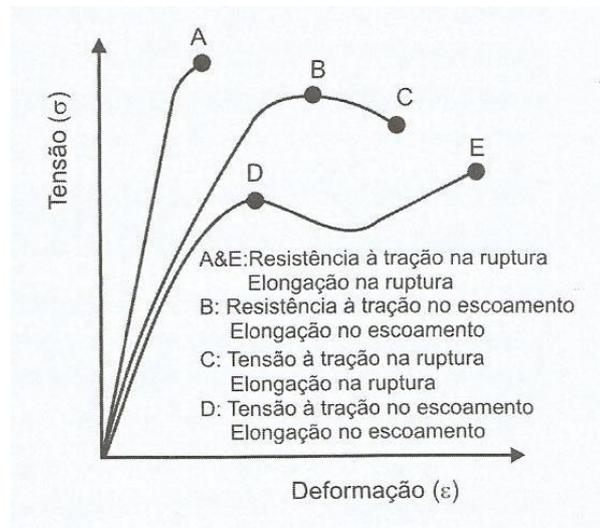
Esses valores de propriedades mecânicas são obtidos através de ensaios mecânicos padronizados, dentre os quais se destacam os ensaios de solitação mecânica sob tração, flexão, impacto, e outros (CANEVAROLO Jr., 2004).

E dentre os diversos tipos de ensaio, o mais utilizado é o ensaio de tração, por ser um tipo de ensaio relativamente simples e de realização rápida além de fornecer informações importantes e primordiais para o projeto e a fabricação de peças e componentes.

Nos ensaios de tração, os corpos de prova são fixados em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa fixa e à móvel da Máquina Universal de Ensaio. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa.

Os principais parâmetros mecânicos medidos ou calculados através dos ensaios de tração são resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade. A 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 3). 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. Os ensaios de tração são feitos de acordo com o método ASTM D 638-03.

Figura 3 - Designação dos parâmetros no ensaio de tração



Fonte: (CANEVAROLO Jr., 2004)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para o cumprimento dos objetivos propostos neste trabalho foi otimizada e realizada para avaliar a viabilidade técnico-científica da proposta.

3.1 Materiais

Para a confecção do compósito foram utilizadas fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar e polipropileno. A fibra do bagaço de cana-de-açúcar utilizada nesse trabalho foi fornecida pelo CTBE, localizada em Campinas – SP. O procedimento realizado para o tratamento da fibra foi a imersão das fibras de bagaço de cana-de-açúcar em uma solução de H_2SO_4 1% m/v, após esse tempo, as fibras foram lavadas exaustivamente com água destilada até atingir o pH da água destilada e secas em estufa a 80 °C. Posteriormente, as mesmas foram peneiradas em uma peneira de 10, 20 e 40 mesh (Figura 4).

Figura 4 - Fibras trituradas e peneiradas



O polipropileno utilizado neste trabalho foi fornecido pela BRASKEN. O PP utilizado em grânulos foi o homopolímero H503, indicado para peças injetadas que possui elevada rigidez, excelente resistência ao impacto e boa estabilidade dimensional, segundo o fabricante. O polipropileno graftizado com anidrido maléico (PP-g-MA) foi fornecido Epolene.

3.2 Análise das Fibras

Para avaliar as propriedades físicas e químicas das fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar, as mesmas foram caracterizadas pelas técnicas de Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Termogravimetria (TGA) e Microscopia Óptica (MO).

3.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das fibras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratadas foram obtidos para 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.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XDR-6100, disponível no Centro Universitário de Volta Redonda, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e varredura entre 10 e 70°, com passo angular de 5s/ponto de contagem. Os picos foram identificados através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS.

Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade das fibras por meio da Equação (3.1) definida pelo método empírico de Segal *et al.* (1959), que fornece um valor aproximado:

$$I_c = \frac{I_{002} \cos^2 \alpha}{I_{002}} \quad (1)$$

na qual:

$I_c \rightarrow$ Índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{(002)} \rightarrow$ Pico de intensidade de difração que representa o material cristalino perto de $2\theta = 22^\circ$;

$I_{(am)} \rightarrow$ Pico de intensidade da difração que representa o material amorfo perto de $2\theta = 16^\circ$.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM 3000 – software Tabletop Microscope disponível no Centro Universitário de Volta Redonda, usando elétrons secundários com feixe de 5Kv, a fim de obter informações quanto à morfologia das fibras. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro. O recobrimento com ouro foi realizado no INPE em São José dos Campos.

3.2.3 Termogravimetria (TGA)

As fibras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratadas foram analisadas em uma termobalança SEIKO (modelo TGA-50), disponível no DMT/FEG/ UNESP, com uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 40 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra. A análise foi realizada a fim de determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico.

3.2.4 Microscopia Óptica (MO)

As micrografias foram obtidas através em um microscópio óptico Opton metalográfico invertido, modelo TNM - 07 - PL, disponível no Centro Universitário de Volta Redonda, utilizando uma câmera DCM 35, editor de foto Scoper Photo 3.0.

3.2.5 Caracterização química

As fibras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratadas foram caracterizadas quimicamente empregando a metodologia analítica da fibra proveniente do bagaço de cana desenvolvida por Rocha et al. (1997) e validada por Gouveia et al. (2009).

3.3 Obtenção dos Compósitos

Os compósitos (5 e 10% em massa de reforço) foram obtidos em um homogeneizador para plásticos (Dryser). Inicialmente o reforço e a matriz foram secos em estufas a 50 °C por cerca de 2 h. Após mistura entre reforço e matriz no homogeneizador “Dryser” (Figura 5), o material foi moído em moinho granulador (Figura 6) e novamente seco em estufa a 50 °C por 2 h.

Figura 5 - Homogeneizador (a); mistura do PP e fibras (b)

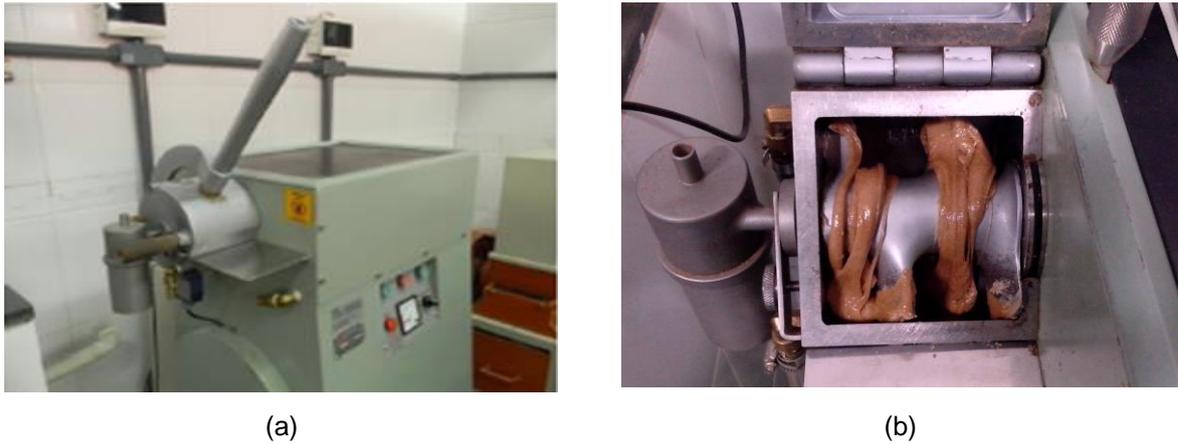
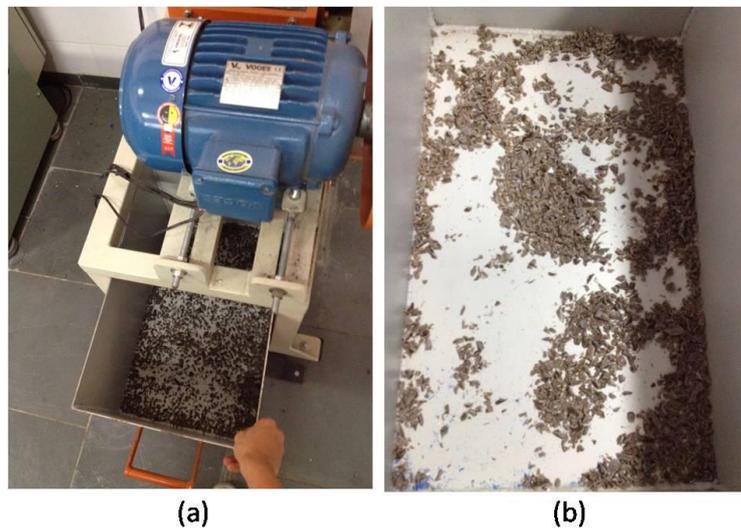


Figura 6 - Moinho granulador (a); compósito moído (b)



Os compósitos moídos previamente secos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaio de tração, utilizando uma injetora RAY RAM - modelo TSMP (Figura 7), disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda.

Figura 7 - Máquina Injetora



Os compósitos foram obtidos com diferentes proporções de fibras como relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição dos compósitos de PP reforçados com diferentes proporções de fibras e do PP puro

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PP (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)	Quantidade de PP-g-MA
PP	---	100	---	---
CB5%	Fibra <i>in natura</i>	95	5	---
CB10%	Fibra <i>in natura</i>	90	10	---
CBT5%	Fibra tratada	95	5	---
CBT10%	Fibra tratada	90	10	---
CBA5%	Fibra <i>in natura</i>	90	5	5
CBA10%	Fibra <i>in natura</i>	85	10	5

CB (compósitos reforçados com fibras *in natura*); CBT (compósitos reforçados com fibras tratadas); CBA (compósitos reforçados com fibras *in natura* e PP-g-MA)

3.4 Ensaio Mecânico de Tração dos Materiais Compósitos

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Escola de Engenharia de Lorena/USP, em um equipamento da marca EMIC, com célula de carga de 5 kN a uma velocidade de 10 mm.min⁻¹ (Figura 8).

Figura 8 - Máquina de ensaio mecânico EMIC



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.

4 RESULTADOS

4.1 Análise das Fibras

4.1.1 Caracterização Química

A Figura 9 evidencia o aspecto visual das fibras *in natura* e tratadas após a reação de esterificação. Notou-se que após o tratamento houve uma mudança na coloração das fibras, apresentando uma cor mais clara e uma granulometria de comprimento e diâmetro inferiores quando comparada às fibras *in natura* (Tabela 2).

Figura 9 - Foto das fibras *in natura* e tratadas



Fibra *in natura*



Fibra tratada

Tabela 2 - Dimensões das fibras *in natura* e tratadas

Tipos de fibras	Antes da mistura	
	C (μm)	D (μm)
<i>Fibras in natura</i>	200 - 800	10 -30
<i>Fibras tratadas</i>	150 - 550	6 -25

Essa mudança na coloração e na granulometria causou também uma alteração na composição química das fibras. A análise química das fibras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e após o tratamento confirmou a quebra da celulose e a remoção de extrativos que causaram uma mudança na coloração uma vez que estes constituintes são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta como: cor, sabor, cheiro e resistência natural ao apodrecimento, juntamente

com o rendimento obtido nesta etapa (BISPO, 2011). A Tabela 3 elucida a composição química das fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 3 - Composição química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratada

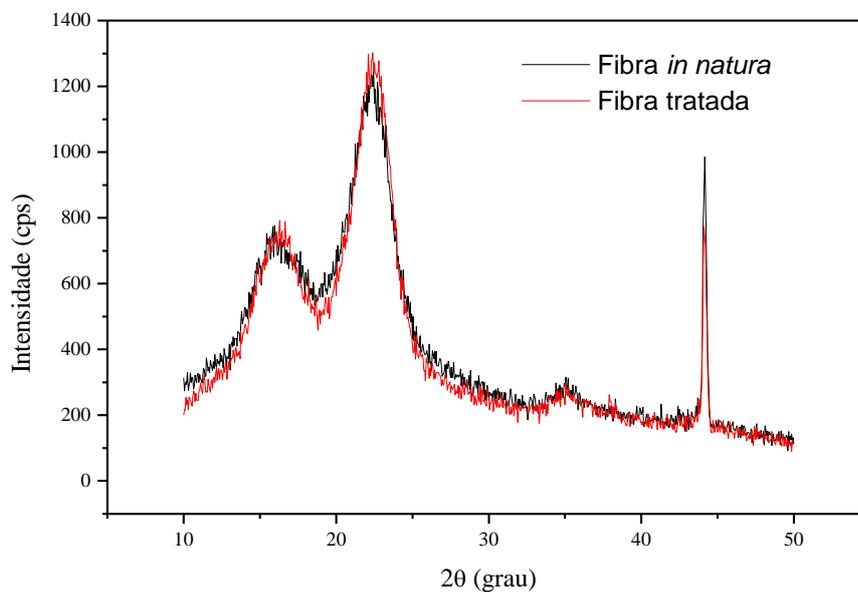
COMPONENTES	FIBRA <i>IN NATURA</i> (%)	FIBRA TRATADA (%)
CELULOSE (%)	45,4	56,8
HEMICELULOSE (%)	28,7	23,2
LIGNINA TOTAL (%)	23,4	17,4
CINZAS (%)	1,3	0,9
TOTAL (%)	97,24	98,3

Analisando-se os dados da Tabela 2 notou-se que após o tratamento houve um aumento do teor de celulose e conseqüentemente uma mudança na composição da hemicelulose e da lignina, a qual favorecerá o aumento na resistência dos compósitos, pois dentre os materiais lignocelulósicos a celulose apresenta o maior módulo de Young (LUZ, 2008; MULINARI, 2009).

4.1.2 Difratomia de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das fibras apresentaram um comportamento semelhante e mostraram características de materiais semicristalinos, com picos intensos (Figura 10).

Figura 10 - Difratomias de Raios X das fibras de bagaço de cana



Esses picos foram bem definidos, em média, 16° e $22,3^\circ$, os quais correspondem aos planos cristalográficos (101) e (002). Analisando os difratogramas separadamente, observou-se, para as fibras de bagaço *in natura* picos de difração 2θ em $15,9^\circ$ e $22,3^\circ$ e para as fibras de bagaço tratadas, picos de difração em $16,2^\circ$ e $22,3^\circ$, ou seja, praticamente os mesmos picos para ambos os difratogramas. No entanto, houve uma variação no índice de cristalinidade, conforme os dados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Índice de cristalinidade das fibras de bagaço de cana

Material	$I_{(002)}$	$I_{(am)}$	I_c (%)
Fibras de bagaço <i>in natura</i>	1238,8	747,3	39,7
Fibras de bagaço tratadas	1294,3	767,6	40,7

Após a modificação das fibras *in natura* houve um aumento de 2,5% no índice de cristalinidade. Isso ocorre devido a aumento no grau de empacotamento das cadeias de celulose pelo inchaço das fibras, proporcionado pelo tratamento.

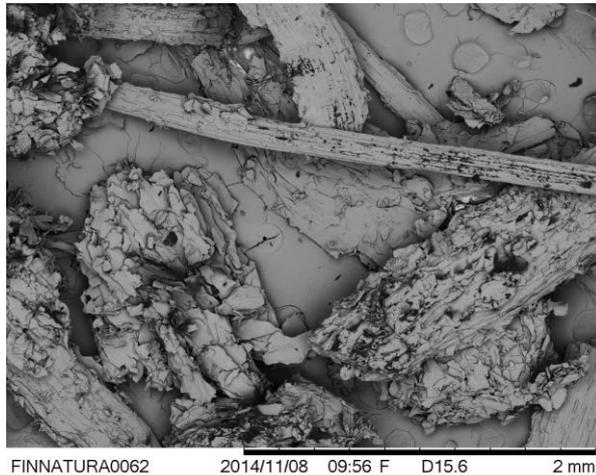
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV permitiram avaliar os aspectos morfológicos das fibras. As superfícies das fibras de bagaço de cana *in natura* e tratadas apresentaram características diferentes. A Figura 11 mostra as micrografias das fibras de bagaço de cana *in natura* obtidas em diferentes ampliações.

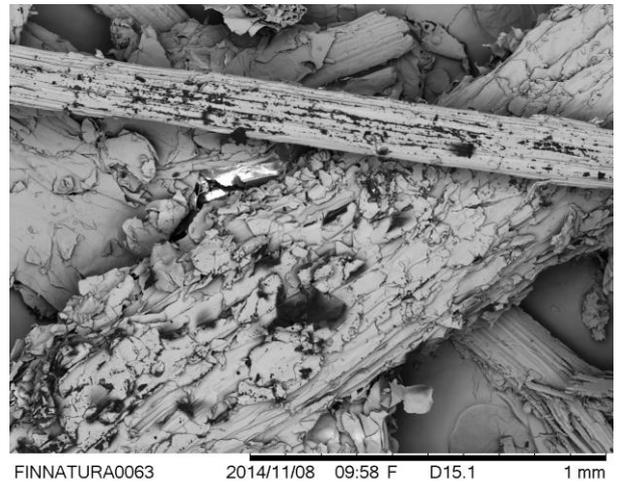
As micrografias das fibras de bagaço de cana *in natura* apresentaram uma superfície lisa, com uma camada de cera e homogênea quando comparada às fibras tratadas (Figura 12).

As micrografias das fibras de bagaço de cana tratadas causou a remoção de extrativos e da camada cerosa, promovendo uma maior rugosidade à superfície das fibras. As ceras e graxas que envolvem as fibras diminuem a adesão entre a matriz e o reforço, por isso sua remoção é de fundamental. Um maior aumento das fibras permitiu observar uma maior rugosidade após o tratamento.

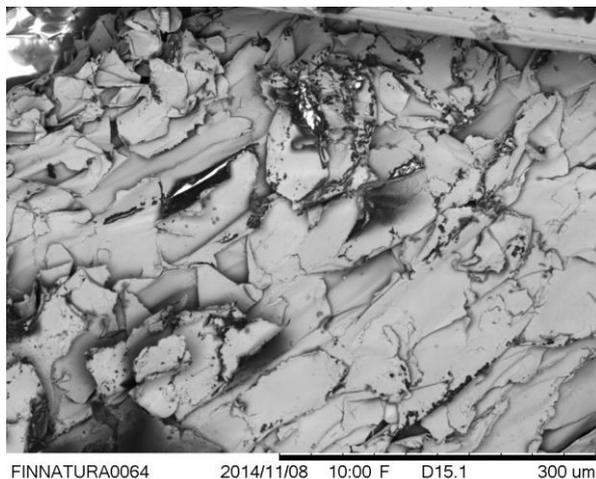
Figura 11 - MEV das fibras de bagaço de cana *in natura* com ampliações de 50X (a), 100X (b), 300X (c) e 500X (d)



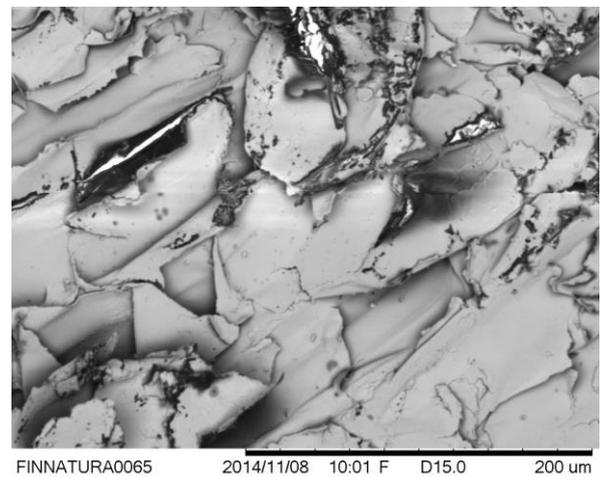
(a)



(b)



(c)



(d)

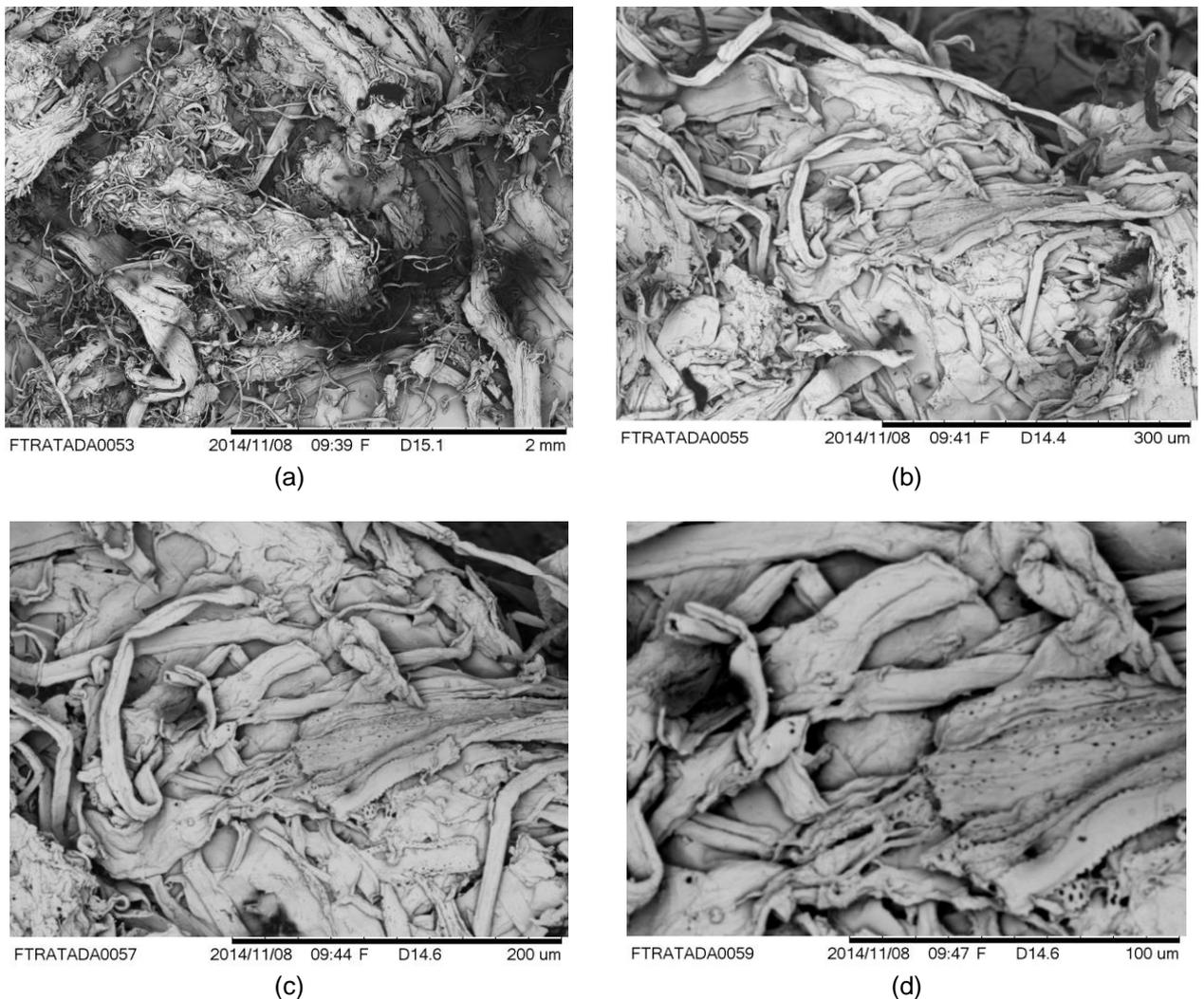
Na micrografia da Figura 12 foi possível observar a presença de “pits”, que são pequenos orifícios distribuídos ao longo das fibras naturais, presentes na superfície mais próxima à casca das fibras, o qual ajuda na ancoragem mecânica da fibra com a matriz polimérica (BENINI, 2011). Estão presentes na maioria das fibras naturais, porém, permanecem cobertos pela camada superficial das fibras que foi retirada com o tratamento de esterificação.

Luz (2008) 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.

Mulinari (2009) e Luz (2008) também observaram a presença de “pits” nas fibras *in natura* de bagaço de cana, as quais foram tratadas por esterificação e mercerização para serem utilizadas como reforço em matriz de polietileno de alta densidade.

Leão (2008) após submeter fibras naturais de coco ao tratamento de hidrólise ácida também observou a presença de poros ou orifícios em toda extensão da superfície rugosa da fibra.

Figura 12 - MEV das fibras de bagaço de cana modificadas com ampliações de 50X (a), 300X (b), 500X (c) e 1000X (d)

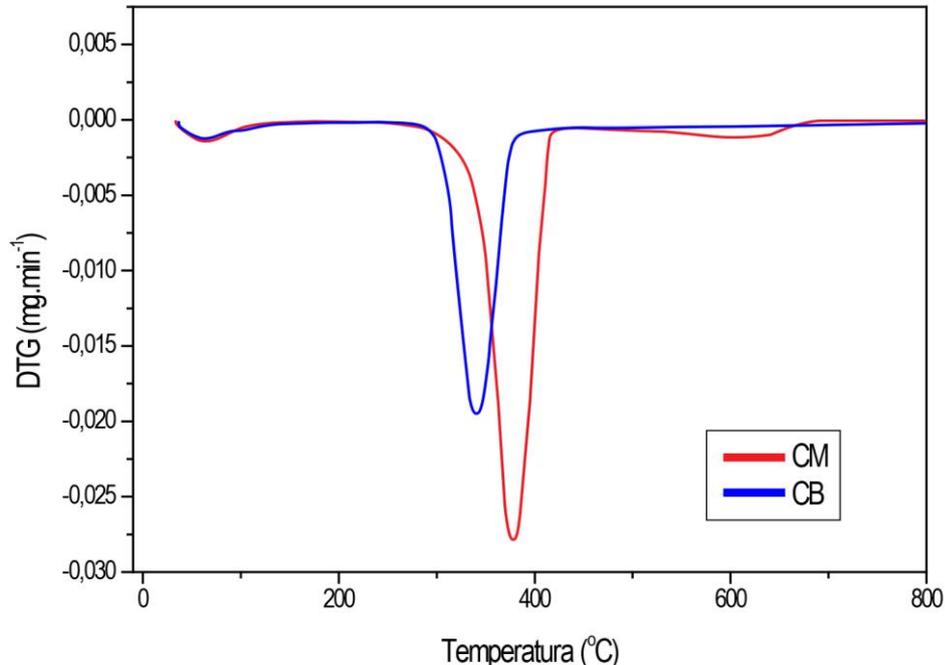


4.1.4 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA/DTG) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica das fibras de bagaço de cana *in natura* e tratadas. As Figuras 13 e 14

mostram as curvas termogravimétricas das fibras de bagaço de cana *in natura* e tratadas (modificadas).

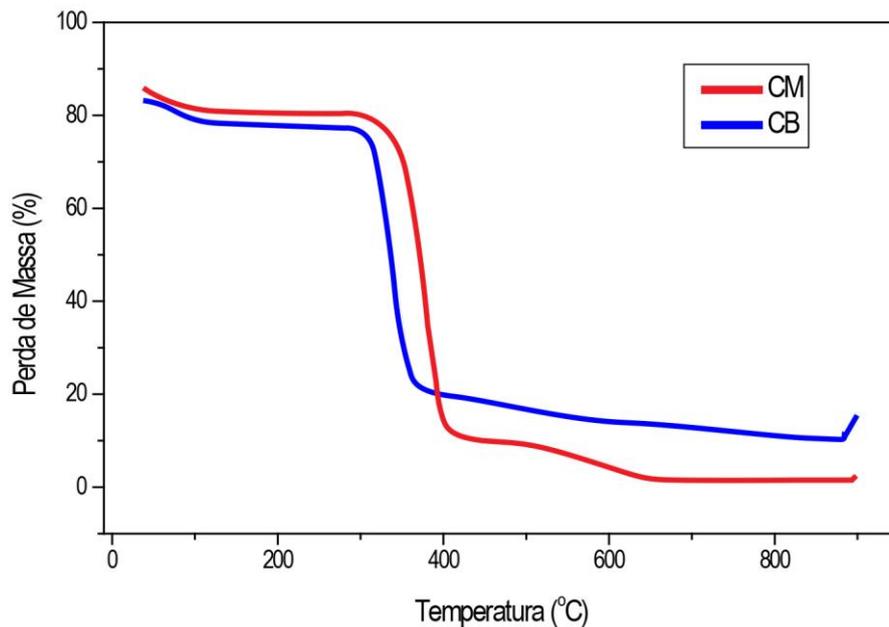
Figura 13 - Curvas DTG das fibras de bagaço de cana: fibras *in natura* (CB); fibras modificadas (CM)



As curvas de DTG das fibras de bagaço de cana *in natura* e modificadas apresentam perfis semelhantes. Abaixo de 100 °C a perda de massa das fibras está associado à perda de água relacionada com a umidade das fibras. Apesar das fibras serem secas antes das análises, a eliminação de água é dificultada pelo caráter hidrofílico das fibras.

As curvas de TGA das fibras de bagaço de cana *in natura* e modificadas da Figura 4.6 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 14 - Curvas termogravimétricas das fibras de bagaço de cana: fibras *in natura* (CB); fibras modificadas (CM)



A modificação nas fibras de bagaço provocou um pequeno deslocamento da curva para temperatura superior, quando comparada às fibras de bagaço *in natura*.

Becker et. al (2011) também observou um aumento na estabilidade térmica dos compósitos feitos a partir de uma matriz de polipropileno tendo como reforço fibras de bananeira.

4.2 Obtenção dos Compósitos

Os corpos de prova dos compósitos foram obtidos em tempos de mistura diferentes, devido à composição das fibras (Figura 15).

Figura 15 - Corpos de prova obtidos para os ensaios mecânicos



O comprimento e o diâmetro das fibras sofreram alterações após a mistura para obtenção dos compósitos. A Tabela 5 mostra o comprimento e o diâmetro das fibras, antes e após o processo de mistura com a matriz de PP.

Tabela 5 - Dimensões das fibras antes a após a mistura com PP

<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>
<i>Fibras in natura</i>	200 - 800	10 -30	100 – 650	5 – 20
<i>Fibras modificadas</i>	150 - 550	6 -25	70 – 350	5– 15

Essas dimensões foram obtidas por microscopia óptica para os compósitos e microscopia eletrônica de varredura para as fibras. Analisando-se as dimensões das fibras antes e após a mistura observou-se a redução do tamanho das fibras, causado pelo tempo de mistura. As Figuras 16 a 21 evidenciam as micrografias da superfície das extremidades dos corpos de prova de tração dos compósitos.

Figura 16 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana *in natura* 5%*m/m* (a) 10X; (b) 30X

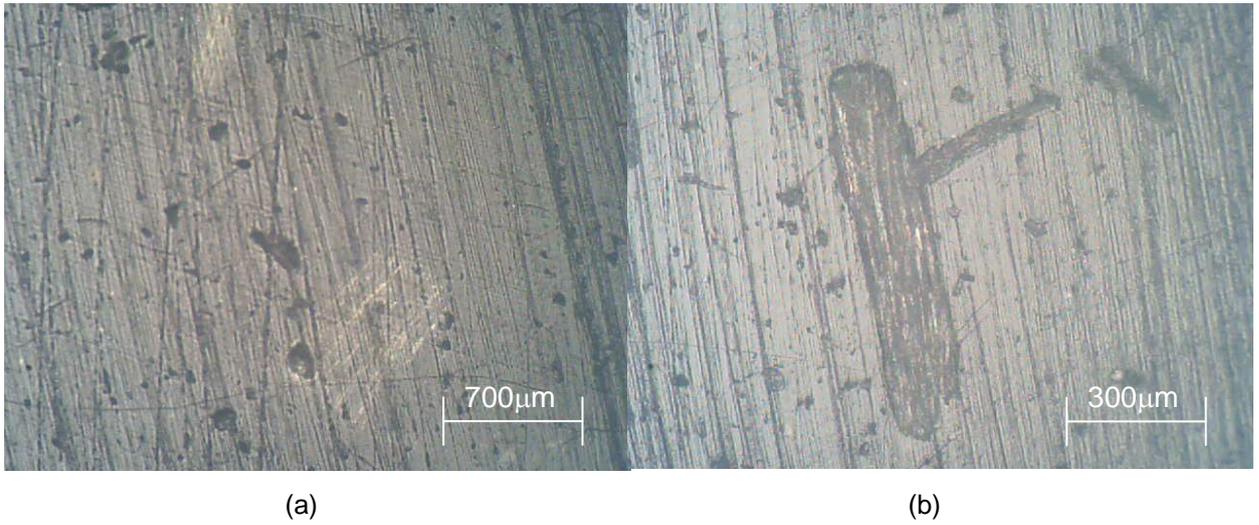


Figura 17 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana *in natura* 10%*m/m* (a) 10X; (b) 30X

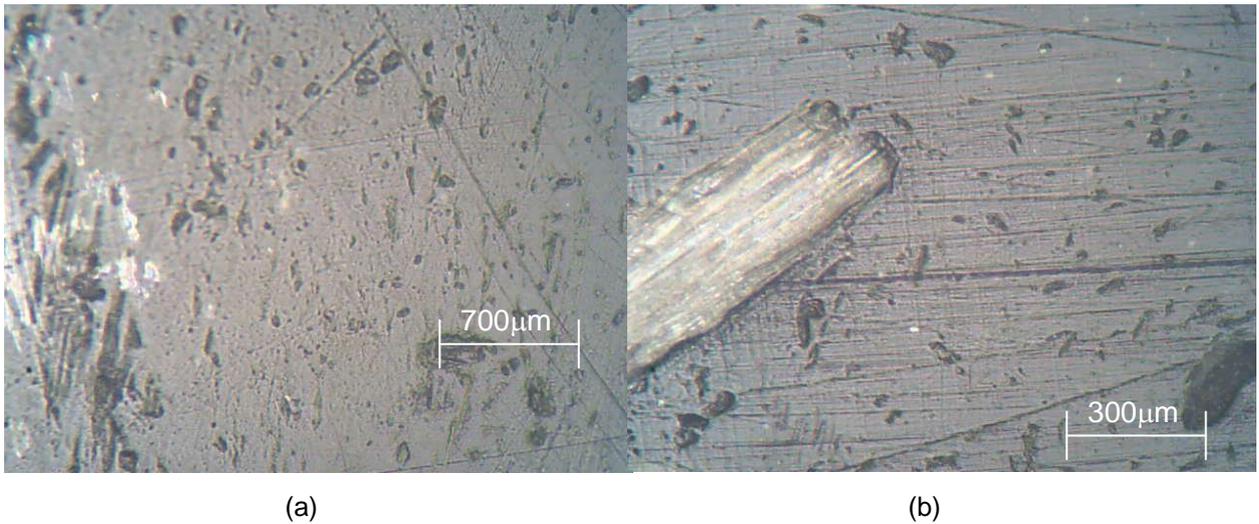


Figura 18 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana modificadas 5%/m/m (a) 10X; (b) 30X

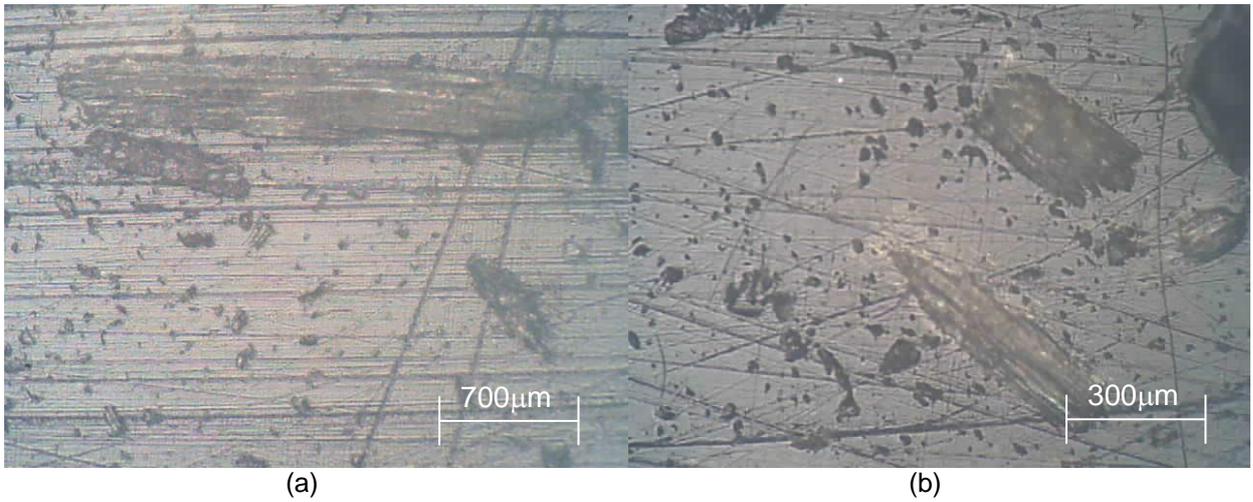


Figura 19 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana modificadas 10%/m/m (a) 10X; (b) 30X

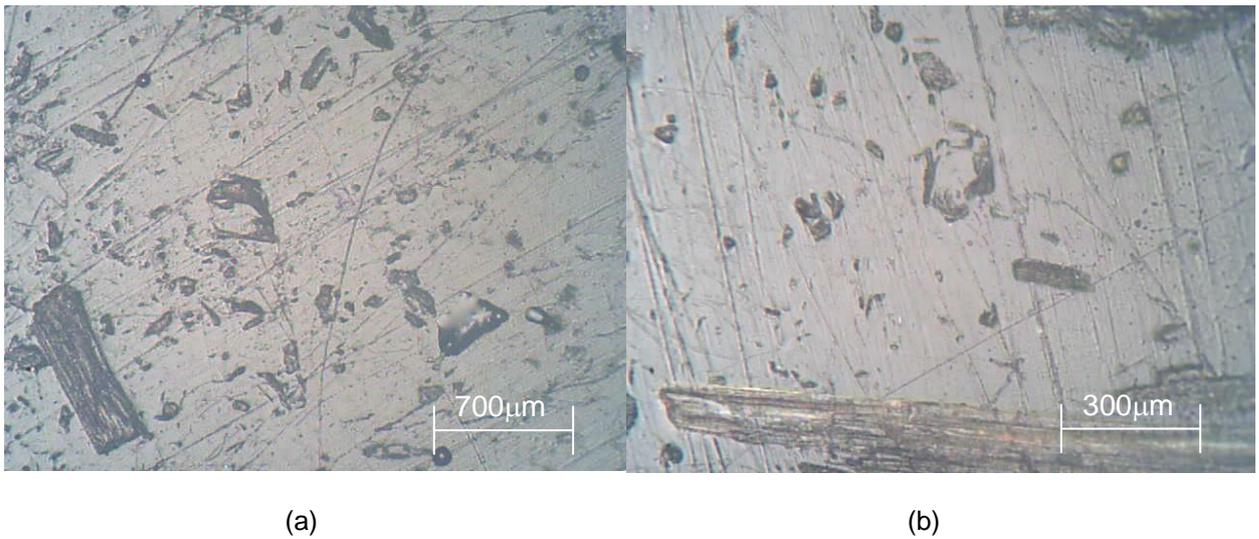


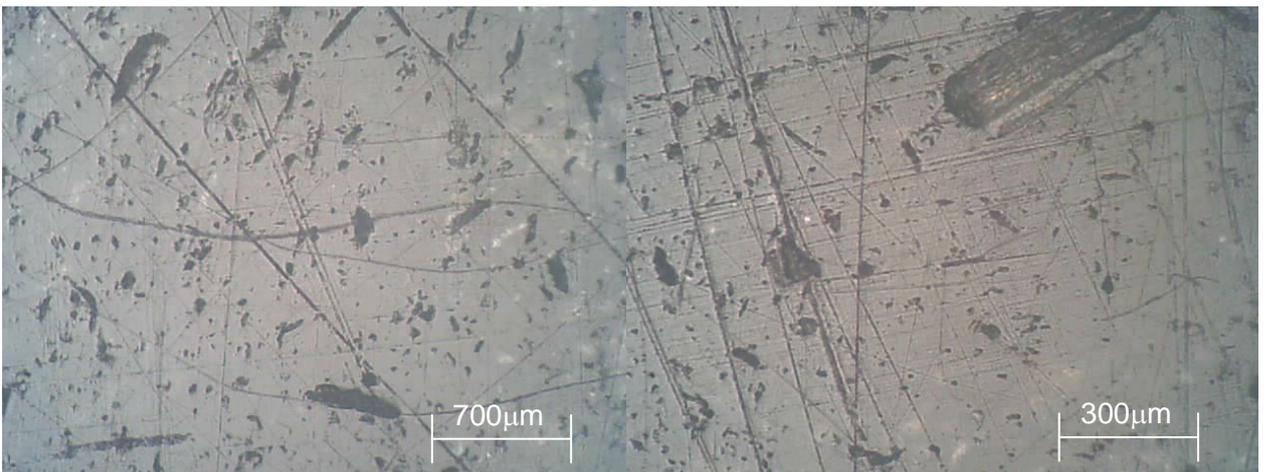
Figura 20 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana e PP-g-MA 5%*m/m* (a) 10x; (b) 30x



(a)

(b)

Figura 21 - MO dos compósitos PP reforçados com fibras do bagaço de cana e PP-g-MA 5%*m/m* (a) 10X; (b) 30X



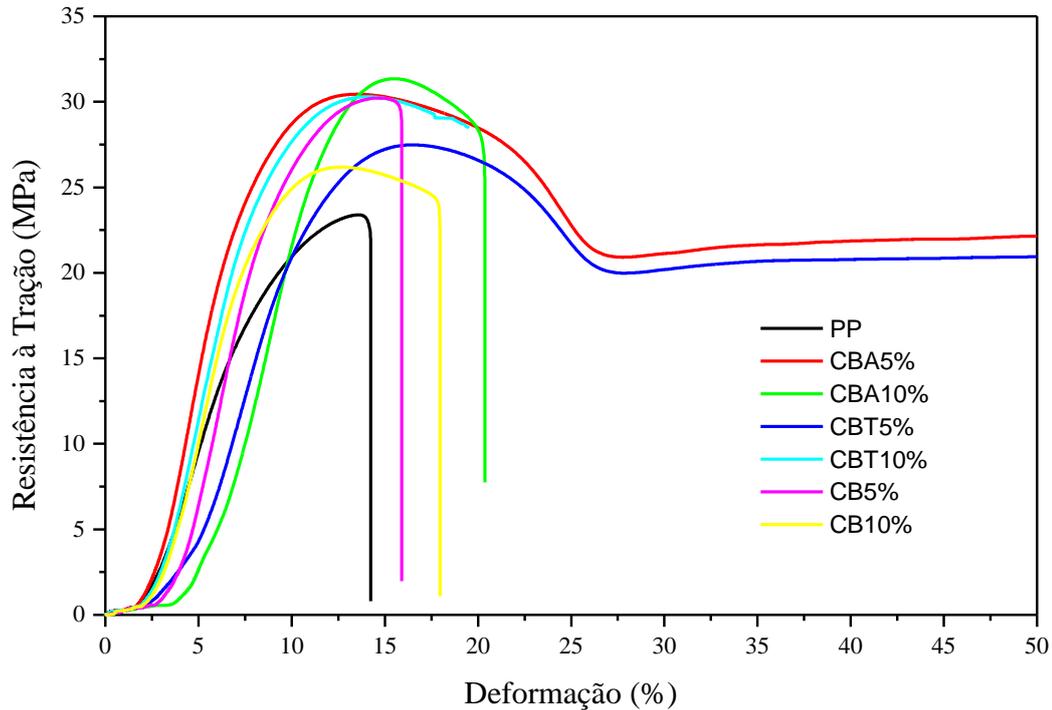
(a)

(b)

4.3 Ensaios de Tração

A análise dos resultados do ensaio de tração foi realizada com base no valor médio apresentado pelas diferentes amostras demonstrada na Figura 22, as quais apresentam as curvas Tensão x Deformação para o PP e seus compósitos.

Figura 22 - Comportamento mecânico do PP puro e dos compósitos



Analisando as curvas foi possível observar o comportamento característico de um material plástico, apresentando deformação elástica inicial seguida por escoamento além de uma região de deformação plástica.

Para os compósitos, as curvas apresentaram comportamento semelhante, porém, o teor de fibras inserido na matriz polimérica de PP alterou a deformação do material até a tensão máxima provocando uma redução em torno de 56,36% na deformação total do material. Este fato foi associado ao fato de que o reforço promoveu uma redução da ductilidade do material.

A Tabela 6 mostra os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamento, módulo e tensão de escoamento, obtidos dos ensaios mecânicos das misturas preparadas com diferentes quantidades de reforço. Os efeitos tanto do tipo de fibra quanto da quantidade de reforço foram comparados aos valores do PP puro.

Tabela 6 - Valores do limite de resistência à tração

AMOSTRAS	<i>Alongamento até à tensão máxima (%)</i>	<i>Tensão ao Escoamento (MPa)</i>	<i>Limite de resistência à tração (MPa)</i>	<i>Módulo de Elasticidade (MPa)</i>
PP	17,2 ± 1,4	14,62 ± 1,28	25,15 ± 1,4	1120,33 ± 75,9
CB5%	16,1 ± 0,3	17,30 ± 0,99	26,5 ± 0,25	1215,2 ± 73,7
CB10%	11,6 ± 1,3	17,60 ± 0,14	26,0 ± 0,40	1453,7 ± 83,8
CBT5%	13,5 ± 1,1	19,57 ± 0,93	30,0 ± 0,19	1645,3 ± 23,4
CBT10%	11,0 ± 1,0	19,07 ± 0,92	28,25 ± 0,68	1861,4 ± 55,9
CBA5%	13,2 ± 0,9	19,74 ± 0,99	30,75 ± 0,19	1701,2 ± 111,2
CBA10%	12,20 ± 1,09	21,94 ± 0,98	31,0 ± 0,68	1984,3 ± 245,4

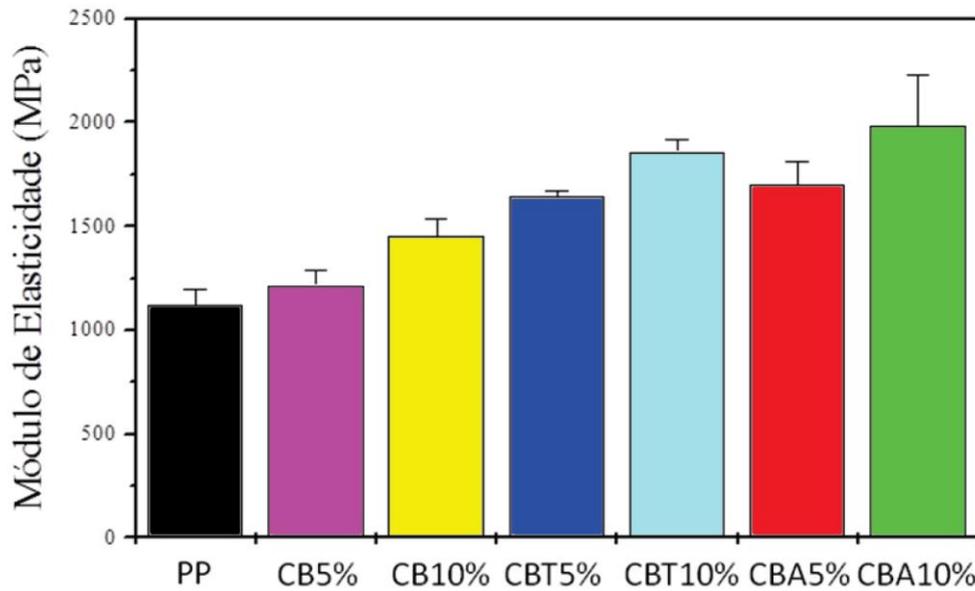
CB (compósitos PP reforçados com fibras do bagaço *in natura*); CBT (compósitos PP reforçados com fibras do bagaço tratadas); CBA (compósitos PP reforçados com fibras do bagaço *in natura* compatibilizados com PP-g-MA) .

Analisando-se os dados observou-se que a resistência à tração dos compósitos aumentou quando comparada ao PP puro. No entanto, os compósitos reforçados com fibras *in natura* e compatibilizados com PP-g-MA apresentaram melhores resistências à tração quando comparado aos compósitos reforçados com fibras *in natura* e fibras tratadas apresentando um aumento de 17 % e 3,33 %.

Notou-se também que ao inserir maior teor de fibras não houve praticamente diferença na resistência. Por outro lado, a rigidez dos compósitos aumentou ao se inserir maior teor de fibras. Essa diferença da rigidez nos compósitos pode ser explicada pela boa interação fibra/matriz. Os compósitos reforçados com fibras tratadas e compatibilizadas com PP-g-MA apresentaram um aumento de 28% e 36,5% quando comparado aos compósitos reforçados com fibras *in natura*.

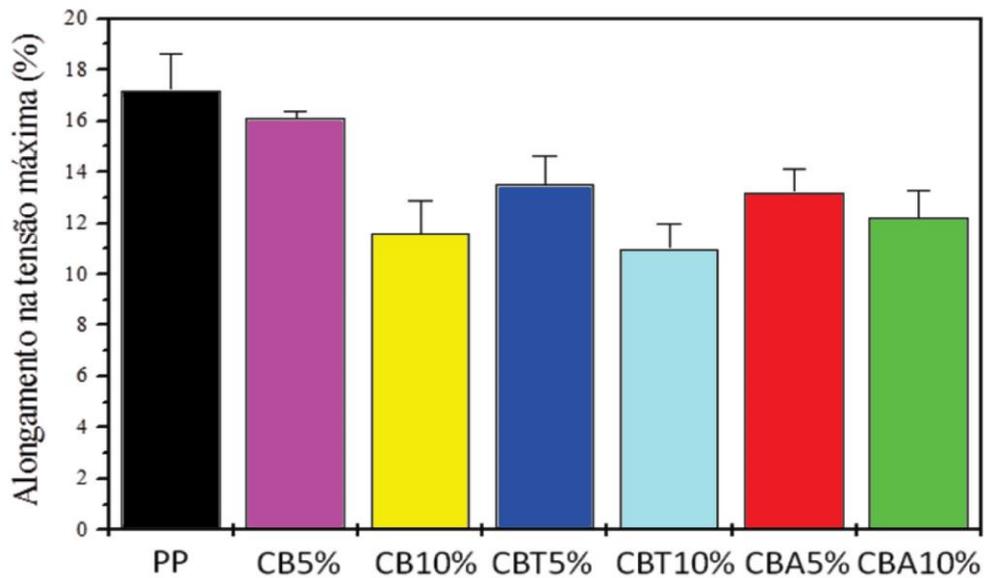
A Figura 23 mostra os módulos de elasticidade obtidos nos compósitos reforçados com fibras *in natura*, tratadas e compatibilizadas e com diferentes quantidades de fibras inseridas na matriz.

Figura 23 - Módulo de elasticidade em tração dos compósitos em função do teor e tipo de fibra



O alongamento na tensão máxima dos compósitos diminui comparado ao PP puro. Nos compósitos reforçados com fibras *in natura*, os valores variaram entre 11,6 a 16,1 %, dependendo do teor de fibra. No entanto, nos compósitos reforçados com fibras tratadas e compatibilizadas, os valores diminuíram ao se inserir maior teor de fibras. A Figura 24 mostra o alongamento na tensão máxima dos compósitos.

Figura 24 - Alongamento na tensão máxima dos compósitos em função do teor e tipo de fibra

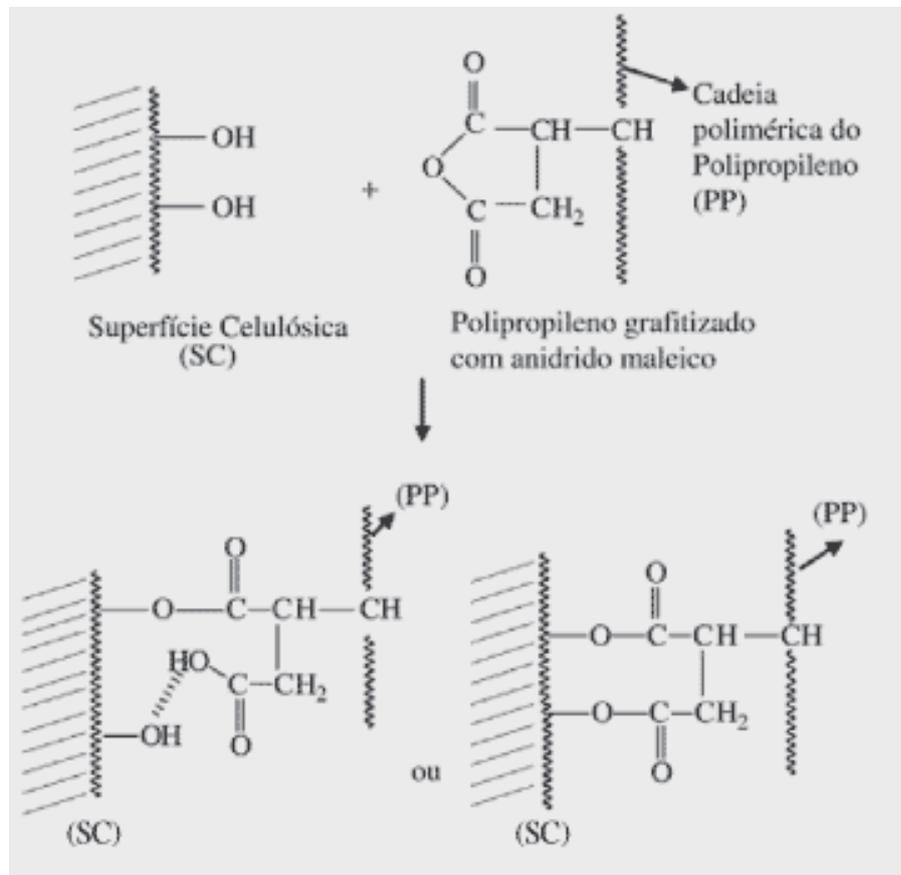


Essa diferença no alongamento ocorreu devido à quantidade de reforço inserido na matriz e à interação entre fibra/matriz, a qual contribuiu para o aumento da

resistência. No entanto, a adição do PP-g-MA causou um aumento na rigidez do compósito quando comparado ao PP puro apresentando um aumento de 77,11 %. Esse fato ocorre, pois os compósitos compatibilizados apresentaram uma melhor transferência de tensão da matriz para o reforço na interface decorrente de uma provável ocorrência de ancoramento mecânico ou interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose na interface polímero-fibra do bagaço de cana (MULINARI, 2009).

A Figura 25 mostra um esquema da interação entre a superfície das fibras e o PP-g-MA.

Figura 25 - Representação provável da interação entre as fibras celulósicas com o PP-g-MA



Fonte: (CORREA et al., 2003)

O agente compatibilizante utilizado ao entrar em contato com o reforço interage com a superfície celulósica das fibras pela formação de fortes ligações covalentes através de reações de esterificação ou interações secundárias do tipo ácido base ou pontes de hidrogênio entre o anidrido maléico (PP-g-MA) e as

hidroxilas da celulose. Para que a interação aconteça de forma correta dois aspectos devem ser abordados, o agente compatibilizante deve apresentar uma quantidade suficiente de grupos funcionais para que a reação com as hidroxilas da celulose ocorra e o comprimento das cadeias do agente compatibilizante devem ser longas e de alto peso molecular para se forme um emaranhado molecular junto a matriz polimérica na interface através do ancoramento mecânico (FONSECA, 2005).

El-Sabbagh (2014) evidenciou comportamento mecânico similar ao avaliar o efeito do uso do agente compatibilizante sobre os compósitos de PP reforçados com fibras de sisal, cânhamo e linho com diferentes quantidades de fibras (30 e 50% m/m).

Costa (1997) também observou um aumento significativo na resistência a tração, a flexão e ao módulo de tração quando adicionado 1% de polipropileno maleatado (PPMA) em um compósito formado com fibras de madeira (70-85%) e polipropileno (15 a 30%).

O tratamento nas fibras também influenciou nas propriedades mecânicas dos compósitos, pois os mesmos reforçados com fibras tratadas apresentaram um aumento de 28% quando comparados aos compósitos reforçados com fibras *in natura*. Del Tio (2006) também evidenciou comportamento mecânico similar ao avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos de PP reforçados com fibras de celulose e celulignina modificadas e não modificadas provenientes do bagaço de cana-de-açúcar.

Correa et al. (2003) observou que os compósitos de polipropileno compatibilizados com PP-MA apresentaram ganhos significativos de rigidez em relação aos compósitos não-modificados independentemente dos três tipos de resíduo de madeira *pinus* (madeira grau comercial, Pinhopó-Mesh#45; serragem de pinus caribea resíduo da manufatura de lápis na empresa Faber-Castell S/A e Resíduo de pinus obtido em madeiras da região de Itatiba-SP) empregada e aumento da temperatura de uso.

A interação entre a fibra e a matriz dos compósitos foi analisada por MEV após a fratura, como mostra a Figura 26.

Figura 26 - Corpos de prova de tração dos compósitos 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 nas Figuras 27 a 32, as quais mostram que os compósitos apresentaram fluxo da matriz, ou seja, deformação plástica do polipropileno.

Analisando as micrografias dos compósitos notou-se uma boa interação fibra/matriz, boa homogeneização das fibras na matriz, a qual refletiu em um aumento na resistência à tração e rigidez.

Figura 27 - MEV dos compósitos CB5% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b)

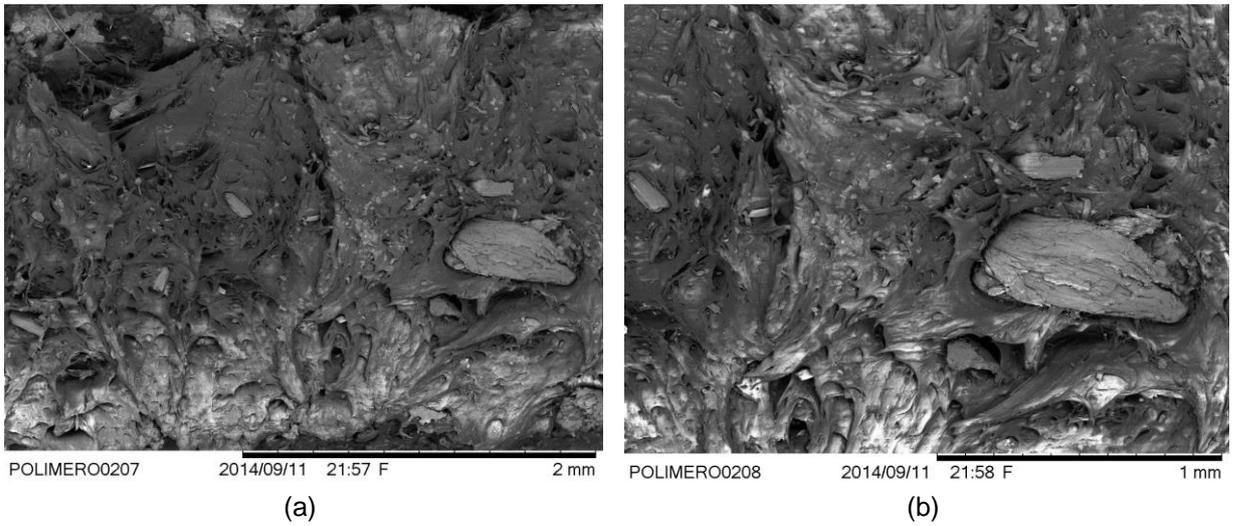


Figura 28 - MEV dos compósitos CB10% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b)

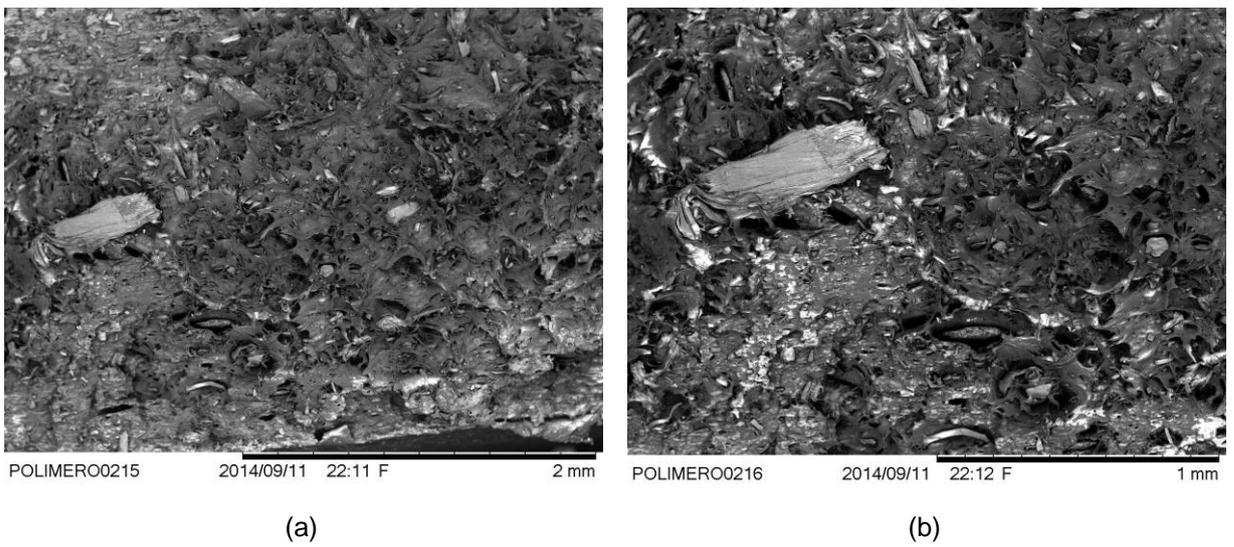


Figura 29 - MEV dos compósitos CBT5% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b)

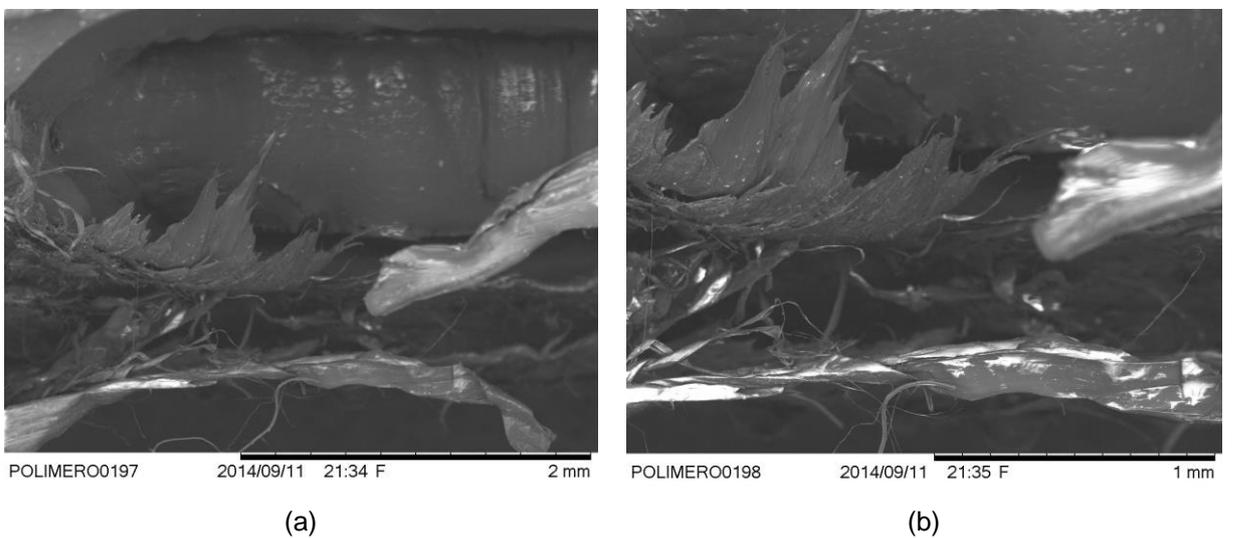
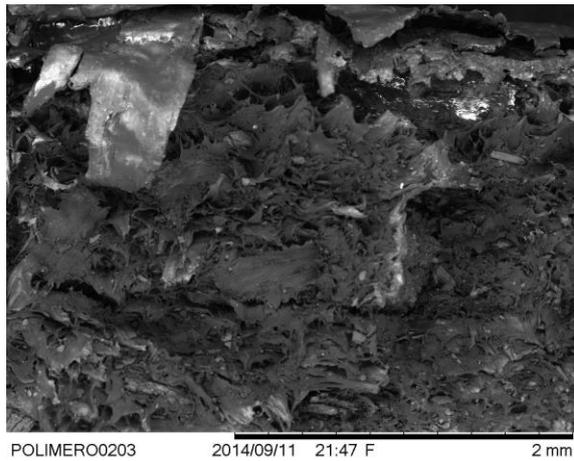
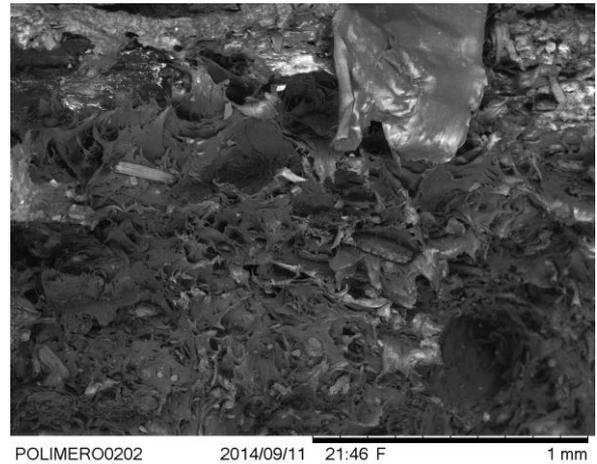


Figura 30 - MEV dos compósitos CBT10% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b)

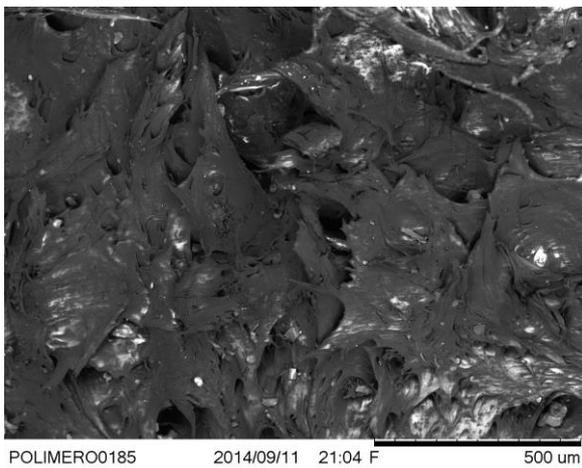


(a)



(b)

Figura 31 - MEV dos compósitos CBA5% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b)

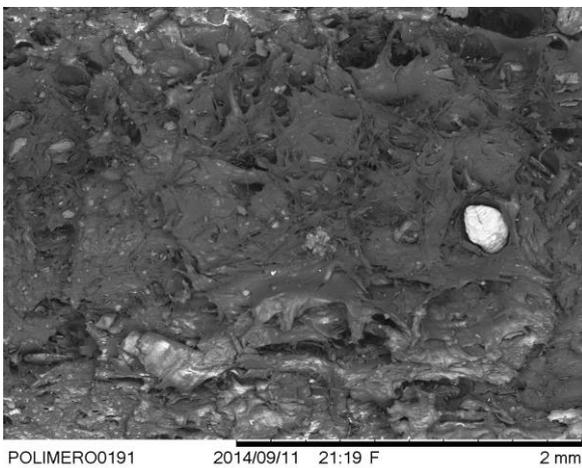


(a)

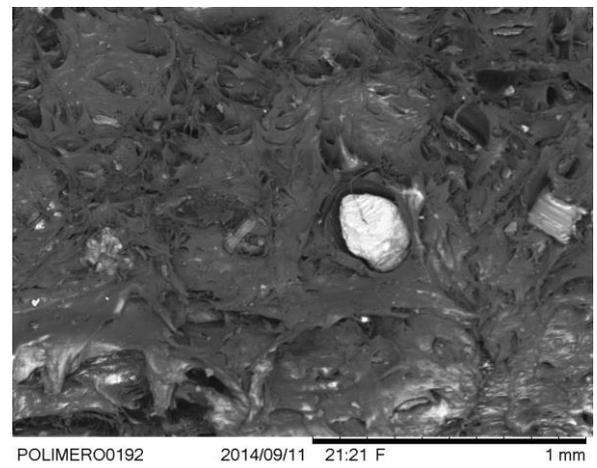


(b)

Figura 32 - MEV dos compósitos CBA10% após o ensaio de tração ampliados 50X (a) e 80X (b)



(a)



(b)

Notaram-se também fibras fraturadas ao longo da matriz e fibras arrancadas (*pull out*). No entanto, os compósitos com fibras tratadas e compatibilizadas apresentaram uma melhor interação fibra/ matriz quando comparada aos compósitos reforçados com fibras *in natura*.

Segundo Correa et al. (2003) o uso do compatibilizante também possibilitou uma melhor adesão interfacial entre a fibra celulósica de resíduos de madeira e a matriz termoplástica de polipropileno também apresentaram evidências conclusivas sobre o aumento da capacidade de molhamento fibra celulósica pela resina polimérica na presença do agente compatibilizante PP-g-MA.

5 CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho foi possível avaliar o efeito da quantidade de reforço inserido da matriz de PP para obtenção dos compósitos e também o efeito do tratamento nas fibras e o uso do agente compatibilizante para melhor interação fibra/ matriz.

Quanto à caracterização das fibras e dos compósitos foi possível chegar às seguintes conclusões:

- o tratamento químico provocou alteração na cristalinidade, na morfologia e na composição química das fibras, removendo impurezas e constituintes amorfos como lignina e hemicelulose;
- o uso da moldagem por injeção foi interessante, pois tornou o processo rápido e reprodutível fazendo com que seja perfeitamente viável o uso deste material em escala industrial;
- com a adição de fibras do bagaço *in natura* na matriz de PP obteve-se um material com até 10% menos polímero e com propriedades mecânicas viáveis para determinadas aplicações do PP, em que o custo e o módulo elástico são mais importantes que a ductilidade;
- as fibras tratadas e compatibilizadas com PP-g-MA influenciaram as propriedades mecânicas dos compósitos quando comparado aos compósitos reforçados com fibras *in natura*;

Com base nesses resultados conclui-se que as fibras do bagaço *in natura* e compatibilizadas podem ser aplicados em matrizes de PP para o desenvolvimento de um novo material, criando assim um material sustentável e de baixo custo.

REFERÊNCIAS

- AKIL, H.; ZAMRI, M. H. Performance of natural fiber composites under dynamic loading. **Natural Fiber Composites**, 2014, 408 p.
- 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, 2008.
- ARRAKHIZ, F. Z. et al. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. **Materials & Design**, v. 43, p. 200-205, 2013.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2011, 616 p.
- BECKER, D. et al. Influência da sequência de mistura do PP-MAH na propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011.
- BENINI, K. C. C. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas**: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, 2011.
- CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma Abordagem Integrada. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006, 591 p.
- CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010, 280 p.
- _____. **Técnica de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004, 448 p.
- CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Safra 2013/14, terceiro levantamento dezembro 2013.
- CORREA, C. A. et al. Compósitos termoplásticos de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.
- COSTA, T. H. S. **Preparação e caracterização de compósitos à base de polipropileno e fibras de madeira**. 1997. 211 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

DAI, D.; FAN, M. Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: structure, properties, processing and applications. In: **Natural Fibre Composites**: Woodhead Publishing Limited, 2014.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2008, 286 p.

DEL TIO, J. **Celulose e celulignina de bagaço de cana**: obtenção e estudo da biodegradabilidade de compósitos com polipropileno. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, 2006.

EL-SABBAGH, A. Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour. **Composites: Part B** 57, p. 126-135, 2014.

FONSECA, F. M. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos base de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado e fibras vegetais**. 2005. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) REDEMAT. UFOP-CETEC-UEMG, Belo Horizonte, 2005.

FRANCO, F. J. P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz epóxi**: estudo do efeito do tratamento da fibra. 2010. 77 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

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

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

HIDALGO-SALAZAR, M. A.; MINA, J. H.; HERRERA-FRANCO, P. J. The effect of interfacial adhesion on the creep behaviour of LDPE-Al-Fique composite materials. **Composites Part B: Engineering**, v. 55, p. 345-351, 2013.

IBRAHIMA, H., FARAG, M., MEGAHED, M., MEHANNY, S. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 11-19, 2014.

ISHIZAKI, M. H. et al. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006.

JEENCHAM, R., SUPPAKARN, N., JARUKUMJORN, K. Effect of flame retardants on flame retardant, mechanical, and thermal properties of sisal fiber/polypropylene composites. **Composites: Part B**, v. 56, p. 249-253, 2014.

LEÃO, R. M. **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2012.

LEVY, L. C.; PARDINI, F. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Edgar Blucher Editora., 2006, 311p.

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.

_____. et al. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites: Part A**, v. 39, p. 1362-1369, 2008.

_____. GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO, A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v. 38, p. 1455-1461, 2007.

MARA, V., HAGHANI, R., HARRYSON, P. Bridge decks of fibre reinforced polymer (FRP): A sustainable solution. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 190-199, 2014.

MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora, 2011, 333 p.

MULINARI, D. R. et al. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 661-671, 2010.

_____. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar**. 2009. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP.

_____. et al. Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Cerâmica**, v. 53, p. 345-353, 2007.

_____. et al. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 317-320, 2009.

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

NUTHONG W. et al. Impact Property of Flexible Epoxy Treated Natural Fiber Reinforced PLA Composites . **Energy Procedia**, v. 34, p. 839-847, 2013.

OTA, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional**. 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, Julho, 2004.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 69-80, 2000.

PARDINI, L. C., FLAMÍNIO, L. N. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. Edgard Blucher: São Paulo, 2006, 336 p.

PAUL, S. A.; JOSEPH, K.; GEM MATHEW, G. D.; POTHEN, L. A.; THOMAS, S. Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, p. 1380-1387, 2010.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 48, p. 1-9, 2013.

REIS, J. M. L.; MOTTA, E. P. Mechanical behavior of piassava fiber reinforced castor oil polymer mortars. **Composites Structures**, v. 111, p. 468-472, 2014.

ROCHA, G. J. M. et al. A Fast and Accurate Method for Cellulose and Polyoses by HPLC. In: Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Curitiba, v. 1, p. 3-8, 1997.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.

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

WIEBECK, H; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2012, 350 p.