

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

JULIA ROCHA GUEDES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE
COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE
REFORÇADOS COM FIBRAS DA PALMEIRA REAL AUSTRALIANA**

VOLTA REDONDA

2015

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE
COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE
REFORÇADOS COM FIBRAS DA PALMEIRA REAL AUSTRALIANA**

Dissertação apresentada à Fundação
Oswaldo Aranha do Campus Aterrado,
Centro Universitário de Volta Redonda, para
a obtenção do título de Mestre em Materiais.

Orientado: Julia

Rocha Guedes

Orientadora:

Prof. Dr^a. Daniella Regina Mulinari

VOLTA REDONDA

2015

Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante.

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Foram muitos os que contribuíram para a realização deste trabalho. Espero me lembrar de todos. A vocês, minha eterna gratidão:

À Deus por tudo,

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Daniella Regina Mulinari, por todo apoio, dedicação e principalmente a confiança em mim depositada, acreditando no projeto e em minha capacidade;

À minha família, por ser fonte de constante apoio e amor. Em especial, minha mãe Maria Bernadete Cambraia Rocha Guedes, meu pai Horácio Antônio Guedes e minha irmã Gabriela Rocha Guedes, que sempre me incentivaram e acreditaram, juntos fazem de mim o sou hoje e à eles devo meu caráter e;

Aos técnicos dos laboratórios do UniFOA, em especial à Luciano Rodrigues, por ajudarem na viabilidade experimental deste trabalho.

Ao Biólogo Wagner M. Florentino, pelo apoio e contribuição neste trabalho.

Ao Design Gilson Rodrigues de Paula por ajudar na viabilidade experimental deste trabalho.

À Empresa Biosolvit pela contribuição neste trabalho.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais tem crescido devido o aumento da preocupação com o meio ambiente, fruto da necessidade de economia em energia, baixo custo, biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas. Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de Polietileno de Baixa Densidade reforçados com fibras da palmeira real australiana. As fibras “*in natura*” foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Infravermelho. Após a caracterização, as fibras foram misturadas com o PEBD, nas proporções de 5 a 20% (m/m). As misturas foram injetadas para a confecção de corpos de prova de tração, flexão e impacto. Posteriormente, foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. Também foi estudada a influência do uso do agente compatibilizante nas mistura dos compósitos. Os resultados da caracterização das fibras demonstram que as mesmas apresentam uma superfície porosa, que contribuem para a interação fibra/ matriz. Foi possível demonstrar que tipo de processamento e o teor de fibras, bem como o uso do agente compatibilizante influenciaram nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. Dependendo da aplicação solicitada, a adição de fibras da palmeira melhorou as propriedades mecânicas, comparado à matriz pura, podendo ser aplicados para o desenvolvimento de um material sustentável.

PALAVRAS-CHAVE: Fibras da palmeira real australiana, PEBD, interface, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The development of polymer composites reinforced with natural fibers has grown due to increased concern for the environment, due to the need for energy savings, low cost, biodegradability and good mechanical properties. In this work we developed composites of polyethylene of low density reinforced with fibers of the Australian royal palm. Fibers "*in natura*" were characterized by the techniques of Xray diffraction, Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy. After the characterization, the fibers were blended with the LDPE in proportions of 5 to 20% (m / m). The mixtures were injected into the making of test tensile, flexural and impact. Subsequently, the mechanical properties of the composite were evaluated. The results of the characterization of the fibers show that they have a porous surface, which contributes to the fiber / matrix interaction. It was possible to demonstrate the type of processing and fiber influence on the mechanical properties of the composites. Depending on the application requested, the addition of palm tree fibers of improved mechanical properties compared to the pure matrix and may be applied to the development of a sustainable material.

KEYWORDS: Australian royal palm fiber, LDPE, interface, mechanical properties

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1515
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
	2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	18
	2.2 MATRIZ	20
	2.3 REFORÇO	22
	2.4 TRATAMENTO DAS FIBRAS	24
	2.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS	26
	2.6 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPÓSITOS	27
	2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS	28
	2.8 MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DAS FIBRAS NA MATRIZ	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
	3.1 MATERIAIS	33
	3.2 ANÁLISE DAS FIBRAS	34
	3.2.1 Difratomia de Raios X (DRX)	35
	3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
	3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	36
	3.2.4 Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	36
	3.2.5 Determinação de lignina insolúvel em ácido	37
	3.2.6 Determinação do teor de cinzas	37
	3.2.7 Determinação da lignina solúvel	38
	3.2.8 Determinação de furfural e hidroximetilfurfural	38
	3.3 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	39
	3.4 ENSAIOS MECÂNICOS DOS MATERIAIS COMPÓSITOS	43

3.4.1	Tração	43
3.4.2	Flexão	44
3.4.3	Impacto	45
3.4.4	Dureza	46
3.5	MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DOS MATERIAIS	47
3.5.1	Microscopia Óptica	47
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	47
3.6	INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS	48
3.7	ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA.....	49
4	RESULTADOS	5050
4.1	ANÁLISE DAS FIBRAS	5050
4.1.1	Difratometria de Raios X (DRX)	5050
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4.1.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	53
4.1.4	Caracterização Química (DRX)	54
4.2	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	55
4.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO	57
4.4	ENSAIOS DE FLEXÃO	61
4.5	ENSAIOS DE IMPACTO	63
4.6	ENSAIOS DE DUREZA	67
4.7	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	67
4.6	INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS.....	76
	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Comparação de algumas propriedades entre as fibras sintéticas e as fibras naturais (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009)	20
Tabela 2.2: Propriedades físicas do PEBD (COUTINHO et al., 2003)	22
Tabela 3.1: Descrição dos compósitos de PEBD reforçados com diferentes proporções de fibras e do PEBD puro	42
Tabela 4.1: Índices de cristalinidade das fibras de palmeira <i>in natura</i>	49
Tabela 4.2: Principais vibrações na região do FTIR observadas nos materiais lignocelulósicos	51
Tabela 4.3: Caracterização química das fibras <i>in natura</i>	53
Tabela 4.4: Dimensões das fibras antes e após a mistura com PEBD	55
Tabela 4.5: Valores do limite de resistência à tração	61
Tabela 4.6: Valores do limite de resistência à flexão.	62
Tabela 4.7: Valores do limite de resistência ao impacto.	64
Tabela 4.8: Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais	70
Tabela 4.9: Resultados obtidos das curvas DSC do PEBD e dos compósitos.....	75
Tabela 4.10: Valores do limite de resistência à tração dos compósitos compatibilizados	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema ilustrativo de compósitos reforçados: (a) por fibras descontínuas unidirecionais, (b) por fibras descontínuas aleatórias, (c) por fibras contínuas unidirecionais e (d) por fibras contínuas e bidirecionais (TROMBETTA, 2010)..	19
Figura 2.2: Resíduos, estipes (A); bainhas externas e internas (B) e segmento foliar (C) da <i>Archontophoenix alexandrae</i> , descartados no campo (ADENESKY FILHO,	

2007).	24
Figura 2.3: Designação dos parâmetros no ensaio de tração (CANEVAROLO, 2004) ..	30
Figura 2.4: Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos (CANEVAROLO Jr., 2007	31
Figura 3.1: Fibras trituradas e peneiradas	34
Figura 3.2: Fluxograma empregado na metodologia deste trabalho.	40
Figura 3.3: Homogeneizador (a); mistura do PEBD e fibras (b); material obtido (c).	41
Figura 3.4: Moinho granulador (a); compósito moído(b).	41
Figura 3.5: Máquina Injetora.....	42
Figura 3.6: Máquina de ensaio mecânico EMIC	43
Figura 3.7: Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D790.	44
Figura 3.8: Dispositivo usado para o ensaio de flexão	44
Figura 3.9: Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D790	45
Figura 3.10: Máquina PANTEC para ensaio de impacto Charpy	46
Figura 3.11: Durômetro modelo Mitutoyo Hardmac	47
Figura 4.1: Difratoograma de Raios X das fibras da palmeira <i>in natura</i>	50
Figura 4.2: MEV das fibras da palmeira <i>in natura</i>	52
Figura 4.3: FTIR das fibras da palmeira <i>in natura</i>	53
Figura 4.4: MO dos compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira <i>in natura</i> 5% <i>m/m</i> (a) 50x; (b) 100x	56
Figura 4.5: MO dos compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira <i>in natura</i>	

10% <i>m/m</i> (a) 50x; (b) 100x.	56
Figura 4.6: MO dos compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira <i>in natura</i>	
15% <i>m/m</i> (a) 50x; (b) 100x.	57
Figura 4.7: MO dos compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira <i>in natura</i>	
20% <i>m/m</i> (a) 50x; (b) 100x c	57
Figura 4.8: Comportamento do PEBD puro no ensaio de tração	58
Figura 4.9: Comportamento dos compósitos CP5% no ensaio de tração	58
Figura 4.10: Comportamento dos compósitos CP10% no ensaio de tração	59
Figura 4.11: Comportamento dos compósitos CP15% no ensaio de tração	59
Figura 4.12: Comportamento dos compósitos CP20% no ensaio de tração	60
Figura 4.13: Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos e do PEBD puro.....	63
Figura 4.14: Resistência ao impacto dos compósitos e do PEBD puro	65
Figura 4.15: MEV dos compósitos CP5% com uma ampliação de 100x (a) e 200x (b). 65	
Figura 4.16: MEV dos compósitos CP10% com uma ampliação de 100x	66
Figura 4.17: MEV dos compósitos CP15% com uma ampliação de 100x (a) e 500x (b)	66
Figura 4.18: MEV dos compósitos CP20% com uma ampliação de 100x (a) e 500x (b).	67
Figura 4.19: Dureza Shore A do PEBD puro e dos compósitos.	68
Figura 4.20: Curvas de TG dos materiais	69
Figura 4.21: Curvas de DSC das fibras provenientes da palmeira real australiana	71
Figura 4.22: Curvas DSC do PEBD puro.....	72

Figura 4.23: Curvas de TG dos materiais	73
Figura 4.24: Curvas DSC do compósito CP10%	73
Figura 4.25: Curvas DSC do compósito CP15%	74
Figura 4.26: Curvas DSC do compósito CP20%	74

LISTA DE SIGLAS

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEUBD – polietileno de ultrabaixa

PEUAPM – polietileno de ultra-alto peso molecular

PELBD – polietileno linear de baixa densidade

MPa – Mega Pascal

ASTM – American Society for Testing and Materials

DRX – Difração de Raios x

FTIR – Espectroscopia de infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia ótica

CuK α – Radiação à 30 KV/15 mA

J – Joule

J.m – Joule por metro KJ.m

– Quilojoule por metro kV –

Quilovolts

Ma – Miliampère

Kgf.cm-2 – Quilograma força por centímetro quadrado

Kg – Quilograma mL – Mililitros mg – Miligrama N –

Newton min – Minutos

EEL/USP – Escola de Engenharia de Lorena / Universidade de São Paulo cm
– Centímetro
CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência
H₂SO₄ – Ácido sulfúrico
mol.L - Mol por litro ml.min
- Mililitro por minuto pH –
Potencial de hidrogênio
NAOH – Hidróxido de sódio
UV – Ultravioleta g/L –
Grama por litro L.g– Litro
por grama μm –
Micrómetro μL– microlitro
mm – Milímetro v/v –
Volume por volume m/m –
Massa por massa nm –
Nanômetro CP –
Compósito
Kg – Quilograma
CSN – Companhia Siderúrgica Nacional
kW – quilowatt O – Oxigênio
H – Hidrogênio
C – Carbono

1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com o meio ambiente novas pesquisas tem sido direcionadas ao uso de materiais sustentáveis. Os parâmetros de sustentabilidade mais discutidos estão relacionados ao controle do consumo de energia elétrica e à substituição de materiais tradicionais por materiais alternativos. Desse modo, as empresas passaram a investir na busca de novas técnicas e tecnologias para atividades e a considerar também a variável ambiental em suas estratégias de produção.

Dessa tomada de consciência ambiental, a empresa Biosolv têm sido parceira do grupo no qual a pesquisadora Daniella Mulinari tem desenvolvido compósitos, devido ao interesse em inserir fibras naturais em matrizes poliméricas, o que terá impacto do ponto de vista da redução da dependência de materiais provenientes de fontes não renováveis, assim como ambiental e econômico. 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).

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). Além disso, os resíduos agroindustriais são gerados em grande quantidade e a proposta de utilização desses resíduos, como por exemplo, a palmeira real australiana é muito interessante. A fibra da Palmeira Real Australiana apresenta vantagem com relação à abundância e custo, já que é um subproduto da indústria do palmito.

A agroindústria brasileira do palmito é responsável pela maior produção mundial de palmito envasado, gerando como consequência, toneladas de resíduos no meio ambiente.

No entanto, a obtenção de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais exige condições específicas quanto ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras. 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 para aumentar a energia superficial, antes de ser incorporada como reforço em matrizes poliméricas visando melhorar à compatibilidade entre fibra e matriz (MULINARI et al., 2010).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar mecanicamente compósitos de Polietileno de Baixa Densidade reforçados com fibras da Palmeira Real Australiana para a empresa Biosolvit

A Biosolvit é uma empresa nacional focada no desenvolvimento de produtos que respeitam o anseio humano de viver em maior harmonia com o meio ambiente. Estes produtos nasceram da pesquisa e do desenvolvimento de soluções em biotecnologia e com foco na geração de valor agregado por meio de soluções inovadoras, construídas a partir de fontes renováveis de matéria-prima.

Atualmente, a empresa produz xaxim de palmeira, o qual é um produto apresenta alta absorção de água e nutrientes. É um produto 100% ecológico, feito a partir de fibras naturais, que se assemelha ao xaxim original de

samambaiçu. Ele se destaca por sua alta capacidade de absorção de água e nutrientes e também por sua capacidade de enraizamento.

Desta forma, para ampliar o uso de aplicações dessas fibras será estudado a viabilidade técnico-científica, aplicabilidade e definição de parâmetros para desenvolver compósitos de Polietileno de Baixa Densidade reforçados com fibras da palmeira real australiana.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Os compósitos são obtidos pela mistura de dois ou mais materiais (ou fases) para resultar em uma combinação de propriedades superiores às dos seus componentes, isto é, atuam com sinergia (ASKELAND; PHULÉ, 2011). Estas fases podem ser fisicamente identificadas e apresentam uma interface entre elas. A matriz tem como principal função distribuir a carga pelo compósito, enquanto o reforço é responsável por resistir aos esforços solicitados (BENINI, 2011).

Inúmeras tecnologias relacionadas em diferentes áreas têm utilizado materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais (JEENCHAM; SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2014). O uso de fibras naturais de origem vegetal em compósitos envolve aspectos ambientais, sociais e econômicos. Desta forma, a busca por matérias primas renovável e de baixo custo tem sido um fator de significativa importância, devido às suas características, tais como, baixa massa específica, maciez e abrasividade reduzida, recicláveis, biodegradáveis, baixo custo, estimulam empregos na zona rural e baixo consumo de energia na produção (PARDINI, 2006).

No entanto, vários fatores devem ser considerados ao projetar um compósito reforçado com fibras, tais como, comprimento, diâmetro, orientação, quantidade e propriedades das fibras (ASKELAND; PHULÉ, 2011). As fibras

podem ser curtas, longas ou mesmo contínuas (TROMBETTA, 2010). Suas dimensões são caracterizadas pela razão de aspecto l/d , onde l é o comprimento da fibra e d é o diâmetro. Normalmente as fibras têm diâmetro de 10 μm a 150 μm . A resistência mecânica de um compósito aumenta quando a razão de aspecto é elevada (ASKELAN; PHULÉ, 2011). Fibras contínuas ou longas são fibras usadas em tecidos, por exemplo, podem ser unidirecionais ou não. Já as fibras curtas são pequenas e sem organização, tendo distribuição aleatória no compósito. A Figura 2.1 evidencia os compósitos reforçados com fibras curtas, longas e contínuas.

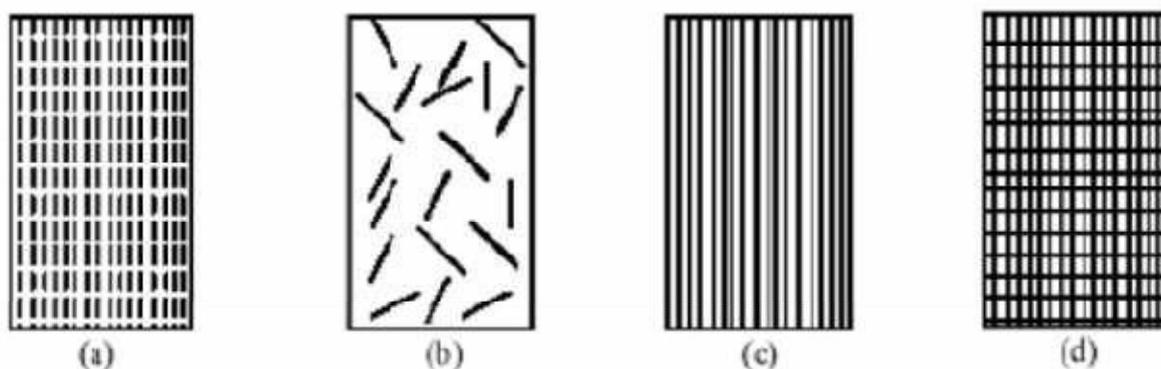


Figura 2.1 Esquema ilustrativo de compósitos reforçados: (a) por fibras descontínuas unidirecionais, (b) por fibras descontínuas aleatórias, (c) por fibras contínuas unidirecionais e (d) por fibras contínuas e bidirecionais.

Fonte: TROMBETTA, 2010

Os métodos que utilizam fibras longas produzem resultados de propriedades superiores aos compósitos termoplásticos que incorporam fibras curtas, pois existe a possibilidade de incorporação com uma concentração maior utilizando fibras longas (0-70% em massa) em relação às fibras curtas (0-40% em massa).

Os compósitos de matrizes termoplásticas reforçados com fibras naturais teve um grande crescimento nos últimos anos (IBRAHIMA et al., 2014; MARA; HAGHANI; HARRYSON, 2014; REIS; MOTTA, 2014). Estes compósitos são 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 (MULINARI, 2009).

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

Tabela 2.1 Comparação de algumas propriedades entre as fibras sintéticas e as fibras naturais

Fonte: SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYOYCH; 2009

<i>Propriedades</i>	<i>Fibras Naturais</i>	<i>Fibras de Vidro</i>	<i>Fibras de Carbono</i>
Peso (% m/m)	0,6 – 1,2	2,6	1,8
Resistência (MPa)	1,6 – 2,95	1,35	1,71
Módulo	10 - 130	30	130

Dentro do contexto apresentado, as fibras da palmeira real australiana são materiais que possuem ampla possibilidade de aplicação para o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais.

2.2 MATRIZ

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). A matriz polimérica tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito através da ligação com a fase dispersa em virtude de suas características coesivas e adesivas, além de transferir o carregamento para a fase dispersa (BENINI, 2011).

Dentre as matrizes poliméricas, as poliolefinas (PP, PE e PS) têm ganhado destaque, pois correspondem a aproximadamente 60% da demanda de termoplásticos, onde só os polietilenos representam 40% desse valor (REDIGHIERI, 2006). O polietileno é obtido do processo de polimerização do etileno, que se agrupa sucessivamente para formar uma macromolécula. O etileno é uma matéria prima proveniente do petróleo ou do álcool da cana de açúcar (SILVA, 2013).

Dependendo da rota reacional e do sistema catalítico utilizado na sua polimerização, podem ser obtidos cinco tipos de polietilenos: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de ultrabaixa (PEUBD) e Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular (PEUAPM).

O material escolhido como matriz para este trabalho foi o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), devido suas características atrativas, como baixo custo, facilidade de processamento e reciclagem e também por apresentar boa resistência ao impacto.

O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) é um polímero parcialmente cristalino, cuja temperatura de fusão está entre 110 a 115°C e pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Este polímero é utilizado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes

destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimentos de fios e cabos, tubos e mangueiras (SILVA, 2013).

O Polietileno de Baixa Densidade apresenta algumas propriedades físicas bem interessantes (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 Propriedades físicas do PEBD

Fonte: COUTINHO et al., 2003

<i>Propriedades</i>	<i>Valor</i>
Massa específica (g.cm ⁻³)	0,912-0,925
Módulo de elasticidade (MPa)	102 - 240
Resistência à Tração (MPa)	6,9- 16
Dureza Shore D	40-50

O Polietileno de Baixa Densidade tem sido utilizado como matriz para a obtenção de compósitos reforçados com diversas fibras naturais: arbustos/PEBD (ARRAKHIZ et al., 2013), Côco/PEBD (OLIVEIRA et al., 2010), bagaço de cana/PEBD (OTTOBONI, 2011), algodão/PEBD (PRACHAYAWARAKORN; POMDAGE, 2014) e outras (HIDALGO-SALAZAR; MINA; HERRERA-FRANCO, 2013).

2.3 REFORÇO

Atualmente, as fibras vegetais têm sido amplamente utilizadas como reforço em matrizes poliméricas para obtenção de compósitos, devido ao apelo ambiental e seu baixo custo. Além disso, as fibras vegetais apresentam uma série de vantagens quando comparadas às fibras sintéticas, tais como, biodegradabilidade, baixa densidade, baixa abrasividade, atóxica e passível de reciclagem (AKIL; ZAMRI, 2014; DAI; FAN, 2014; THAKUR; THAKUR,

2014).

Uma das fibras vegetais que tem ganhado destaque é a fibra da palmeira real australiana (REIS; PEREIRA; MULINARI, 2013). E como o Brasil é responsável por abastecer 95% do mercado externo de palmito, houve um aumento no consumo de palmito que ocasionou a sua extração desordenada e a extinção de espécies nativas de palmeiras como a pupunha e a juçara.

Com o intuito de reduzir a extração predatória e a preservação das espécies nativas, iniciou-se o cultivo de espécies não nativas como a palmeira real australiana (*Archontophoenix alexandrae*) (RIBEIRO, 1996). A *Archontophoenix alexandrae*, vulgarmente conhecida por palmeira real, é uma espécie da família Aracaceae originária da Austrália, região tropical com altitude abaixo de 1100m. O clima ideal para cultivo dessa espécie é o quente e úmido e ela se adapta a vários tipos de solo, como os muitos arenosos ou com alto teor de argila, além de tolerar pH baixo (RIBEIRO, 1996).

O palmito pode ser extraído de várias espécies de palmeiras. A *Archontophoenix alexandrae* produz palmito do tipo nobre com qualidade e sabor superior quando comparada a outras espécies de palmeiras (SIMAS *et al.*, 2010).

A partir do cultivo é gerada uma grande quantidade de resíduos. Para cada palmeira retirada, cerca de 400g de palmito comercial é extraído e o resíduo gerado, que constitui 80-90% do peso total da palma, constitui-se principalmente de folhas e bainhas das folhas, conforme evidenciado na Figura 2.2.



Figura 2.2. Resíduos, estipes (A); bainhas externas e internas (B) e segmento foliar (C) da *Archontophoenix alexandrae*, descartados no campo.

Fonte: ADENESKY FILHO, 2007

2.4 TRATAMENTO DAS FIBRAS

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem de diversos fatores, tais como, tipo, volume, orientação, dispersão da fibra curta na matriz polimérica, bem como afinidade química entre fibra e matriz. No entanto, 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 (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).

A maior dificuldade no processo de compatibilização entre os componentes do compósito é combinar as diferentes características químicas destes. Muitos autores têm estudado a influência dos tratamentos químicos das fibras e o uso de agentes compatibilizantes no comportamento mecânico dos compósitos a fim de otimizar estas características e promover a utilização destes compósitos (EL-SABBAGH, 2014; SHALWAN; YOUSIF, 2014). O agente compatibilizante em contato com a superfície do reforço interage fortemente com as fibras através das ligações covalentes ou ligações de hidrogênio causando uma melhor interação entre fibra e matriz.

Dentre todos os reagentes que funcionam como compatibilizantes, as poliolefinas funcionalizadas com anidrido maléico são muito utilizadas na confecção dos compósitos. As poliolefinas mais utilizadas são polipropileno e polietileno de alta densidade. Interações ocorridas entre os grupamentos de anidrido maléico do material funcionalizado e dos grupamentos hidroxilas da fibra natural podem melhorar o problema da incompatibilidade, pois o teor de anidrido maléico existente no PE-g-MA interage com a superfície polar da fibra e a parte polimérica interage com a matriz do compósito, e essas interações podem aumentar a resistência à tração dos compósitos reforçados com fibras naturais (REDIGHIERI, 2006).

Neste trabalho será avaliado o uso do agente compatibilizante e também avaliado os compósitos sem o uso do mesmo, pois as fibras da palmeira têm apresentado uma boa interação fibra/ matriz sem tratamento algum realizado na superfície das fibras com outras matrizes poliméricas (REIS; PEREIRA; MULINARI, 2013).

2.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

Todo compósito com matriz polimérica reforçado com fibras naturais tem que passar por uma ou mais fases de processamento para chegar ao seu formato final. Durante o processamento, o material está sujeito à temperatura, ao esforço de cisalhamento e a maior ou menor exposição ao oxigênio. O comportamento do material também irá depender das suas propriedades reológicas (LEONG et al., 2014). As duas principais fases realizadas na fabricação desses materiais compósitos são: mistura (fibra/matriz) e moldagem (DE PAOLI, 2008).

O objetivo da etapa de mistura no processamento dos compósitos é distribuir a fibra de maneira homogênea garantindo a completa dispersão das fibras naturais dentro da matriz. Existe uma ampla variedade de equipamentos de mistura que podem ser utilizados nesta etapa, tais como misturadores internos e as extrusoras de rosca simples ou dupla (BENINI, 2011).

A escolha dos equipamentos é fundamental para as propriedades dos mesmos, pois as fibras naturais têm estrutura essencialmente hidrofílica incompatível com as matrizes termoplásticas hidrofóbicas, o que pode ocasionar aglomerados de fibras que prejudicam as propriedades do compósito. Além do mais, acima de 160°C e na presença de oxigênio, as fibras podem sofrer termo-oxidação levando ao escurecimento (BENINI, 2011).

Por esses motivos, os compósitos de matriz termoplástica têm sido processados por extrusão, principalmente pela 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. 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. Outra diferença principal entre essas extrusoras é o perfil de velocidades (MULINARI, 2009). No entanto, o uso de um misturador termocinético de alta intensidade (sistema batelada) 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, pois permitirá excelente distribuição homogênea das fibras naturais dentro da matriz.

2.6 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPÓSITOS

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 (BENINI, 2011; MULINARI, 2009). Além disso, as fibras naturais são submetidas a intensos aquecimentos durante o processamento de compósitos. Desta forma, o emprego de análises térmicas é necessário para determinar a influência da adição de fibras sobre a estabilidade dos compósitos e também avaliar processos de degradação durante o processamento do compósito.

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.

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).

Neste trabalho serão 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.

2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A maioria dos compósitos reforçados com fibras apresenta maiores limite de resistência, resistência à fadiga, rigidez e resistência específica ao incorporar fibras mecanicamente resistentes, mas são frágeis em uma matriz com menor massa específica e mais dúctil. O material da matriz transmite as tensões às fibras, minimizando a difusão de espécies, como oxigênio ou umidade, que podem degradar as propriedades mecânicas das mesmas (ASKELAND; PHULÉ, 2011). Os valores das propriedades mecânicas são obtidos por meio

de ensaios mecânicos padronizados, dentre os quais se destacam os ensaios de solicitação mecânica sob tração, flexão, impacto, e outros (CANEVAROLO, 2004).

Dentre os diversos tipos de ensaio para avaliação das propriedades mecânicas dos materiais, o mais amplamente 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 Ensaios. 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 por meio 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 2.3). 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.

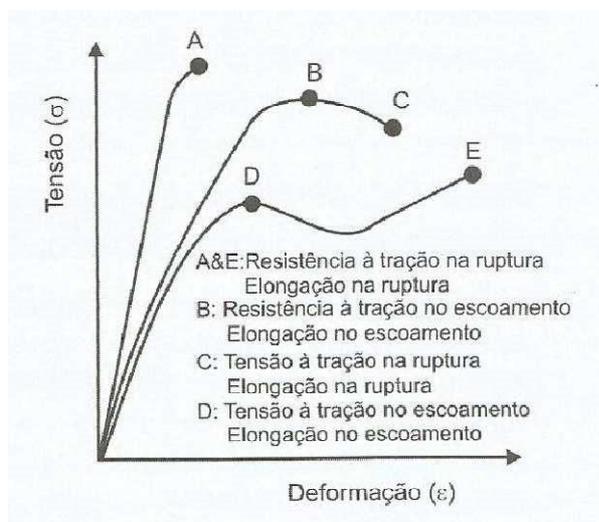


Figura 2.3 Designação dos parâmetros no ensaio de tração.

Fonte: CANEVAROLO, 2004

No ensaio de flexão as propriedades mais interessantes a serem observadas são a resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão, o qual é encontrado da mesma forma que no ensaio de tração, calculando-se a razão entre tensão e a deformação dentro do momento elástico do ensaio. No ensaio de flexão a solicitação mecânica maior será na parte externa do corpo de prova que estará sujeito a dobramento no momento da ruptura. Esse ensaio pode ser realizado com carregamento em um sistema de três pontos (Figura 2.4) e carregamento com sistema de quatro, o segundo possui um tensão aplicada constante (CALLISTER, 2007). Os ensaios são descritos nas normas ASTM D790.

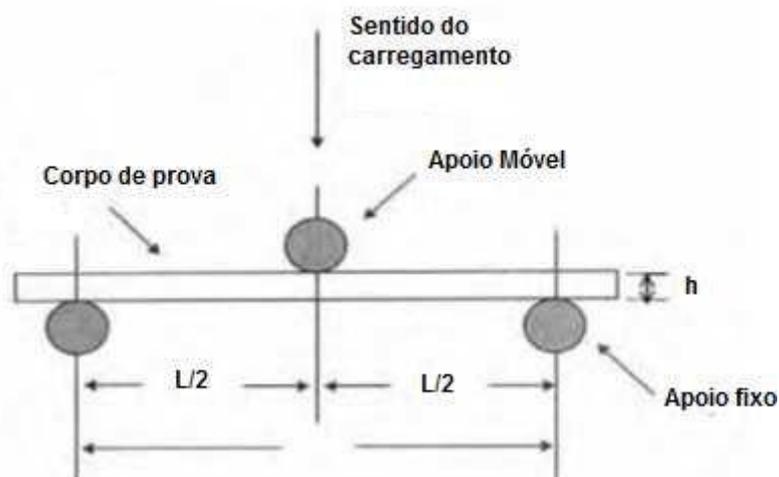


Figura 2.4 Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.
Fonte: CANEVAROLO Jr., 2007

O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico empregado para análise de fratura frágil dos materiais. Têm-se dois tipos de ensaios de impacto, Charpy e Izod. 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 principal vantagem do teste Charpy é a simplicidade e o baixo custo e o tamanho reduzido do corpo de prova.

A energia gasta no impacto é usualmente dividida pela espessura do corpo de prova na região do entalhe ($\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$), ou pela área original do corpo de prova sem entalhe ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Os ensaios de tenacidade ao impacto nesses compósitos são feitos de acordo com o método ASTM D 6110-06.

O ensaio de dureza mede a resistência da superfície de um material à penetração por um objeto rígido. Os ensaios de dureza para material compósito são feitos de acordo com o método ASTM D 2240. Neste tipo de ensaio o

indentador é pressionado sobre a amostra por 10 segundos em 5 pontos aleatórios.

2.8 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. Além disso, agrupamentos e aglomerações de fibras também impossibilitam a produção de compósitos com boas propriedades. Então para avaliar esses parâmetros as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica são as mais adequadas (MULINARI, 2009; LUZ, 2008).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

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

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) obter as fibras da palmeira real australiana;
- 2) triturar e peneirar as fibras;
- 3) caracterizar as fibras: Microscopia Eletrônica de Varredura, Difractometria de Raios X, Caracterização Química e Espectroscopia de Infravermelho;
- 4) obter os corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos (tração, flexão, impacto e dureza);
- 5) avaliar o uso do agente compatibilizante na obtenção dos compósitos;
- 6) analisar as propriedades mecânicas;
- 7) estudar a absorção de água e intemperismo;
- 8) avaliar os resultados obtidos;

3.1. MATERIAIS

Para a confecção do compósito foram utilizadas fibras provenientes da palmeira real australiana e Polietileno de Baixa Densidade. A fibra da palmeira real australiana utilizada no projeto foi gentilmente fornecida pela Biosolvit. Primeiramente as fibras foram cortadas, secas em estufa a 60 °C até peso

constante, em seguida foram peneiradas em uma peneira de 10, 20 e 40 mesh (Figura 3.1).

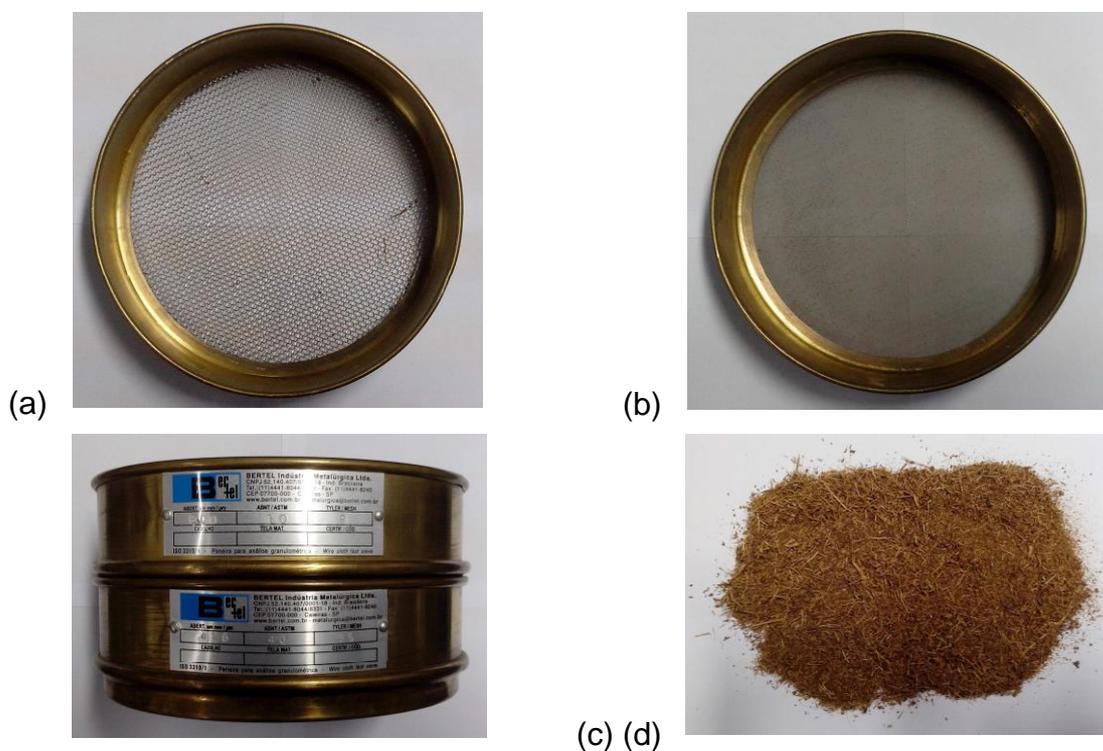


Figura 3.1 Fibras trituradas e peneiradas.

Fonte: A autora, 2014

3.2. ANÁLISE DAS FIBRAS

Para avaliar as propriedades físicas e químicas das fibras provenientes da palmeira real australiana, as mesmas foram caracterizadas pelas técnicas de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). As fibras também 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).

3.2.1. Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das fibras da palmeira real australiana *in natura* 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-6000, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 ($2\theta/5\text{s}$) para valores de 2θ entre 10 e 70°.

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:

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (3.1)$$

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 $2\theta=22^\circ$;

$I_{(am)}$ → 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-TM-3000, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda, operando de 15 a 20 kV, usando elétrons secundários, 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.

3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para avaliar e identificar as vibrações e estiramentos das ligações efetivas das fibras foi realizada uma análise de espectroscopia de infravermelho. Uma mistura de KBr (300 mg) e cerca de 1,5 mg de amostra foi macerada em gral e pistilo de ágata. As pastilhas foram obtidas no pastilhador utilizando uma pressão de 10 kgf.cm^{-2} sob vácuo durante 5 minutos, em seguida foi efetuada a varredura numa faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com 64 scans. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Spectrun modelo GX Perkin Elmer, disponível no Departamento de Biotecnologia da Escola de Engenharia de Lorena/USP.

3.2.4. Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Os hidrolisados obtidos foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizando uma coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm, BioRad Laboratories Ltd) em um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD.

Como fase móvel foi empregado H_2SO_4 0,005 mol.L⁻¹ com fluxo de 0,6 mL.min⁻¹, a 45°C. Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração Shimadzu RID-6 A, sendo os compostos fenólicos presentes nas amostras removidos por cartuchos de extração sólida Sep-Pak C₁₈ (Waters). Os cromatogramas das amostras foram comparados com o padrão dos açúcares e ácidos orgânicos a serem analisados. A quantidade foi feita através de curvas de calibração de cada composto.

3.2.5. Determinação de Lignina Insolúvel em ácido

O material insolúvel retido no papel de filtro proveniente da etapa de hidrólise ácida para Caracterização Química foi lavado com aproximadamente 1,5 L de água destilada, para remoção de ácido residual (até pH próximo de 7), a seco em estufa à temperatura de 105°C até massa constante. A porcentagem de lignina insolúvel em meio ácido foi calculada em relação à massa de material lignocelulósico seco descontando-se a massa de cinzas presentes na lignina.

3.2.6. Determinação do Teor de Cinzas

Os materiais resultantes da etapa de determinação de lignina insolúvel foram colocados em cadinhos de porcelana previamente calcinados e tarados.

Em seguida, esses materiais foram calcinados, inicialmente a 400°C e depois por mais 2 h a 800°C. Após a calcinação, os cadinhos foram resfriados em dessecador e a massa de cinzas determinada. A massa real de lignina Klason foi calculada descontando-se a massa de cinzas.

3.2.7. Determinação da Lignina Solúvel

A quantidade de lignina solúvel foi determinada pela medida de absorbância a 280 nm em um espectrofotômetro UV-visível Perkin Elmer modelo Lambda 25. Uma alíquota de 5 mL do hidrolisado obtido da etapa de hidrólise ácida para caracterização química dos materiais lignocelulósicos foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, juntamente com 50 mL de água destilada e 2 mL de NaOH 6,5 N (pH final próximo a 12). Após agitação, completou-se o volume com água destilada e essa mistura resultante foi analisada no espectrofotômetro. A equação 3.2 abaixo foi utilizada para determinar a concentração de lignina solúvel no hidrolisado:

$$C_{\text{Lig}} = \frac{(A_{280\text{nm}} - \epsilon_{\text{HMF}} \cdot C_{\text{HMF}} - \epsilon_{\text{Furf}} \cdot C_{\text{Furf}})}{A}$$

A

Onde: C_{Lig} : Concentração de lignina solúvel no hidrolisado (g/L);
 $A_{280\text{nm}}$: Absorbância do hidrolisado em 280 nm; ϵ_{HMF} :
 Absortividade do hidroximetilfurfural (114 L.g⁻¹); ϵ_{Furf} :
 Absortividade do furfural (146,85 L.g⁻¹);

C_{HMF} : Concentração de hidroximetilfurfural no hidrolisado (g/L);

C_{Furf} : Concentração de furfural no hidrolisado (g/L);

A: Absortividade da lignina para o bagaço de cana-de-açúcar (19,6 L/g) (ROCHA *et al.*, 1997).

3.2.8. Determinação de Furfural e Hidroximetilfurfural

Furfural e hidroximetilfurfural foram determinados por CLAE, em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (5 μ m) de 125 x 4 mm (Hewlett-Packard), utilizando-se acetonitrila/água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético como fase móvel, a uma vazão de 0,8mL.min⁻¹ a 25°C. O hidrolisado obtido foi previamente diluído com água na razão de 1:100, filtrado em membrana de diâmetro de poro de 0,45 μ m (Millipore), e injetado com uma válvula Rheodyne equipada com alça de injeção de 20 μ L. Os compostos foram detectados a 276nm, em um detector UV/Visível Shimadzu SPD-10. As concentrações de furfural e hidrometilfurfural foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com os compostos puros.

3.3. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos (5-20% em massa de reforço) foram obtidos em um homogeneizador para plásticos (Dryser). O processo completo de obtenção dos compósitos foi feito conforme mostrado na Figura 3.2.

Inicialmente o reforço e a matriz foram secos em estufas a 50°C por cerca de 2 horas. Após mistura entre reforço e matriz no homogeneizador Dryser (Figura 3.3), o material foi moído em moinho granulador (Figura 3.4) e novamente seco em estufa a 50°C por 2 horas.

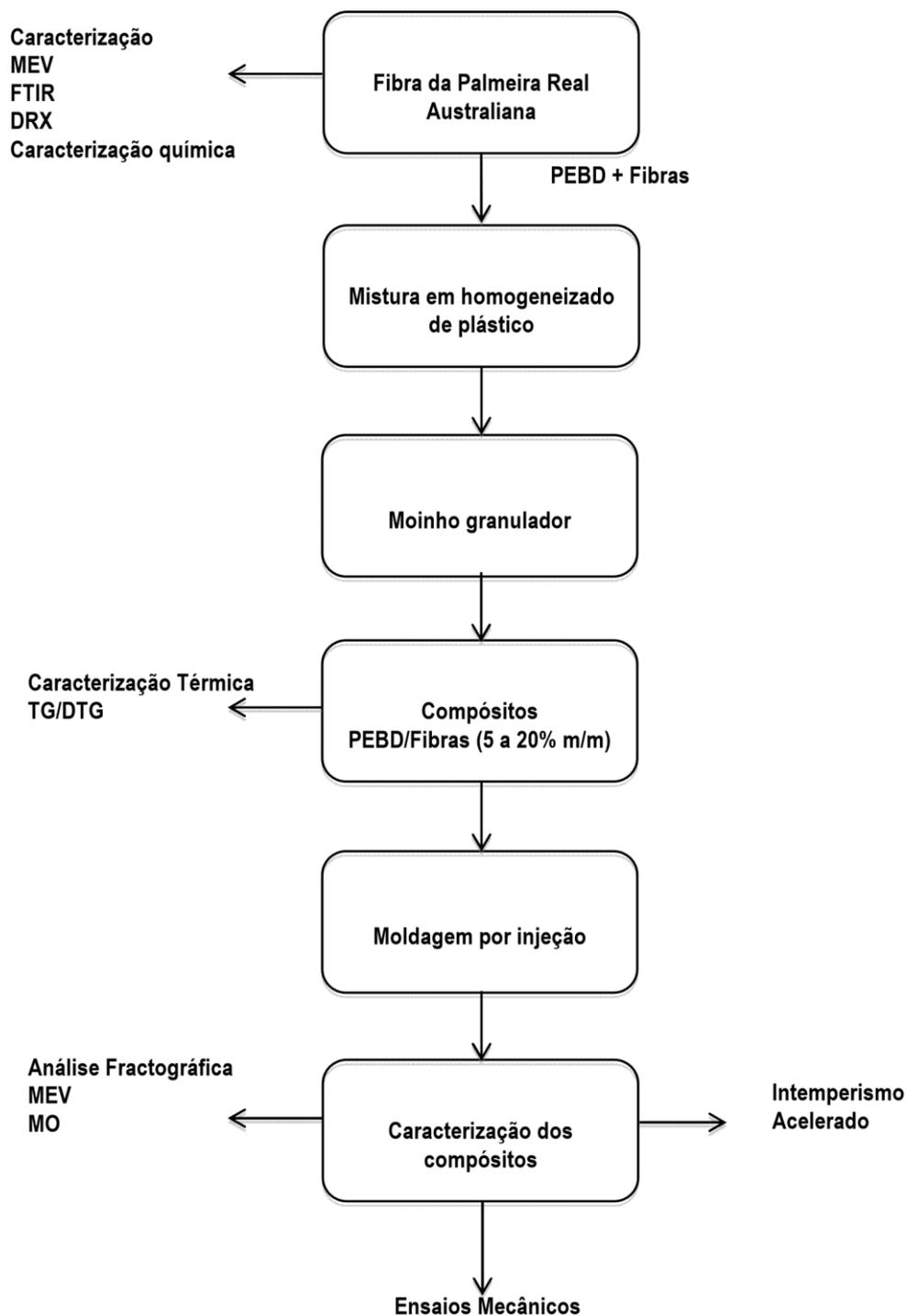


Figura 3.2. Fluxograma empregada na metodologia deste trabalho.

Fonte: A autora, 2014



Figura 3.3 Homogeneizador (a); mistura do PEBD e fibras (b); material obtido (c). Fonte: A autora, 2014

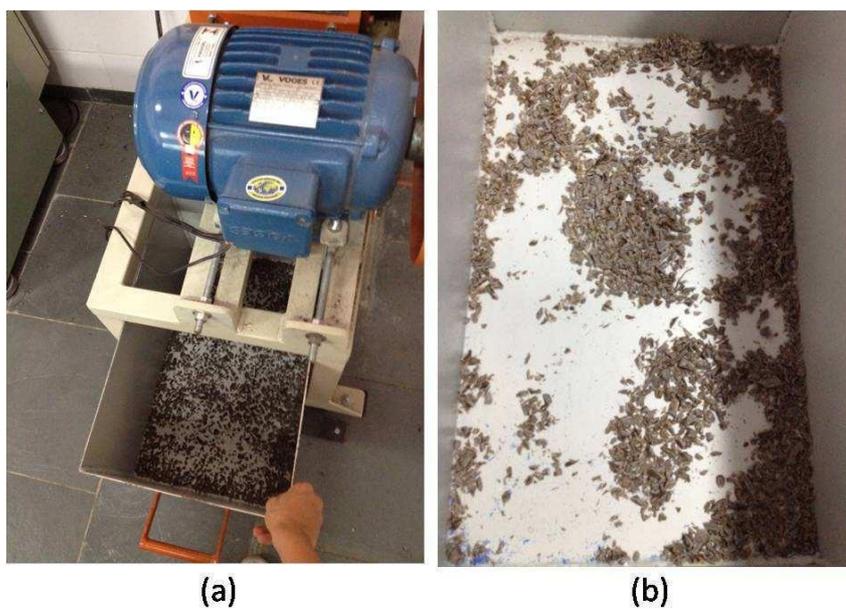


Figura 3.4. Moinho granulador (a); compósito moído(b).

Fonte: A autora, 2014

Os compósitos moídos previamente secos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânicos, utilizando uma injetora RAY RAM - modelo TSMP (Figura 3.5), disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda.



Figura 3.5. Máquina Injetora

Fonte: A autora, 2014

Os compósitos foram obtidos com diferentes proporções de fibras como relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Descrição dos compósitos de PEBD reforçados com diferentes proporções de fibras e do PEBD puro

Fonte: A autora, 2014

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PEBD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)
PEBD CP5%	---	100	---
	Fibra <i>in natura</i>	95	5
CP10%	Fibra <i>in natura</i>	90	10
CP20%	Fibra <i>in natura</i>	80	20

CP (compósitos reforçados com fibras da palmeira *in natura*).

3.4. ENSAIOS MECÂNICOS DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

3.4.1. Tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, em um equipamento da marca EMIC (Figura 3.6), com célula de carga de 50 kN.

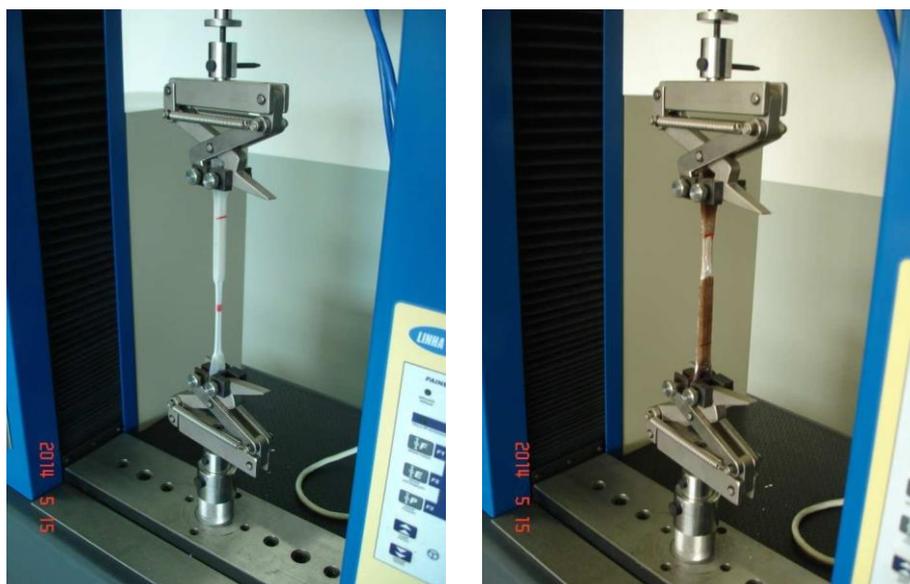


Figura 3.6 Máquina de ensaio mecânico EMIC.

Fonte: A autora, 2014

Para cada compósito avaliado, foram ensaiados cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 – 03. O formato e as dimensões em milímetros dos corpos de prova utilizados estão indicados na Figura 3.7.

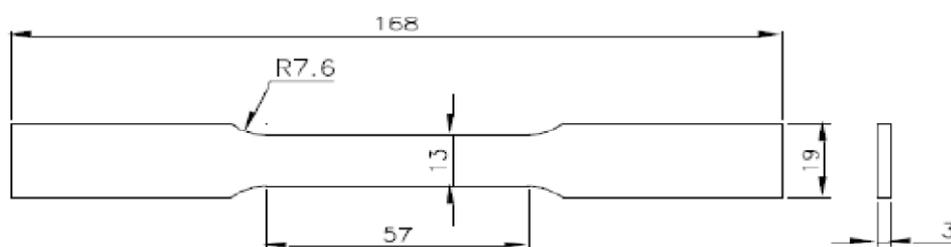


Figura 3.7 Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D638.

Fonte: Norma ASTM D638

3.4.2. Flexão

Nos ensaios de flexão foi utilizado também um equipamento da marca EMIC (Figura 3.8), disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA.

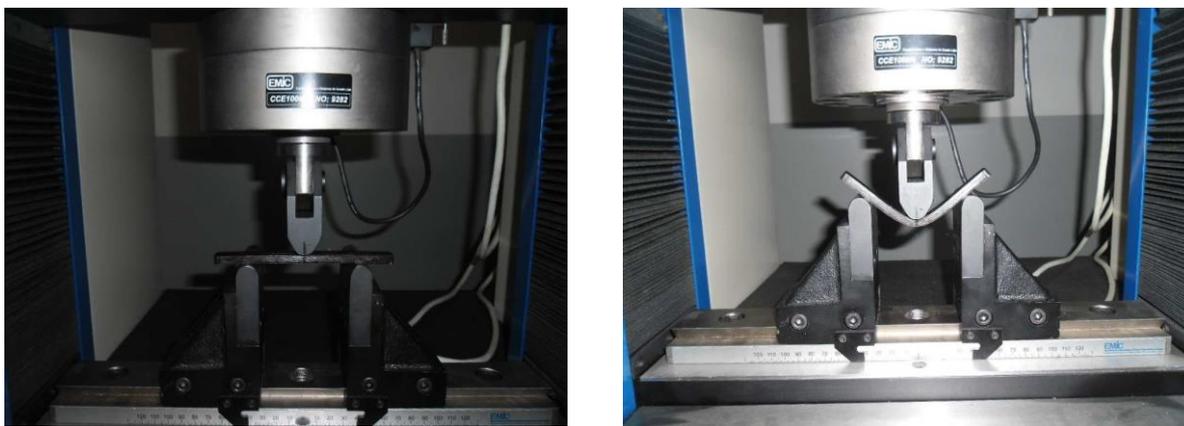


Figura 3.8 Dispositivo usado para o ensaio de flexão.

Fonte: A autora, 2014

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões em milímetros de acordo com a norma ASTM D 790 – 03 conforme evidenciado na Figura 3.9.

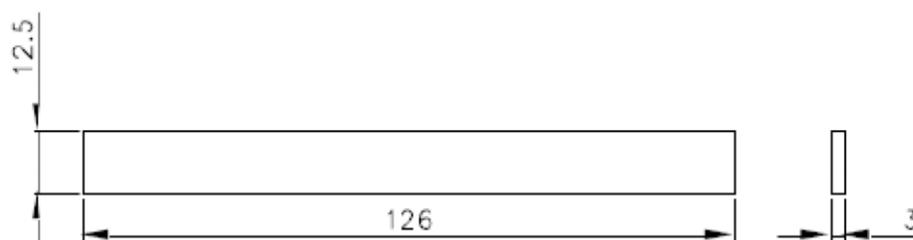


Figura 3.9 Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D790.

Fonte: Norma ASTM D790

Foram utilizadas a razão l/d (onde l = distância entre apoios) igual a 16, velocidade de ensaio de 1,4 mm/min, com célula de carga de 5 kN. Para o cálculo da tensão de flexão (MPa) foi utilizada a Equação 3.3.

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{3Pl}{2bd^2} \quad (3.3)$$

Sendo P a carga em Newton, l a distância entre os apoios, b a largura do corpo de prova e d é a espessura do corpo de provas em milímetros. As propriedades mecânicas de resistência à flexão e o módulo elástico foram avaliadas.

3.4.3. Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados no Laboratório de Resistência dos Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda, utilizando uma máquina PANTEC PS- 30 do tipo Charpy (Figura 3.10).



Figura 3.10 Máquina PANTEC para ensaio de impacto Charpy Fonte:
A autora, 2014

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 6110 – 05 corpos de prova com 12 mm de largura, 55 mm de comprimento e 6 mm de espessura, usando a máquina de impacto com capacidade de 300J e um pêndulo com massa de 20kg . Foram avaliadas a energia absorvida ao impacto e a resistência.

3.4.4. Dureza

Foram realizados ensaios de determinação de Dureza Shore A para os compósitos e polímero puro. Para o ensaio de dureza (ASTM D 2240) foi utilizado um Durômetro modelo MITUTOYO HARDMAC, de acordo com a (Figura 3.11). O ponto de medição é pressionado sobre a amostra por 10 segundos, em cinco pontos aleatórios do material.



Figura 3.11 Durômetro utilizado no trabalho

Fonte: A autora, 2014

3.5. MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DOS MATERIAIS

A morfologia e a microestrutura das fibras da palmeira e dos compósitos foram analisadas por Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura para avaliar o comprimento das fibras, a distribuição das fibras dentro da matriz e a fratura dos compósitos.

3.5.1 Microscopia Óptica

Os compósitos foram analisados em um microscópio óptico Zeiss Modelo Axiophot, disponível no Centro de Pesquisa da CSN para visualizar a distribuição e o comprimento das fibras dentro da matriz.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos.

As amostras das fibras da palmeira, e a superfície dos compósitos fraturados foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi-TM-3000, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda.

O princípio do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV (DEDAVID, 2017).

3.6. INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

Diversos trabalhos na literatura avaliam a influência do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos reforçados com diferentes fibras naturais. Então, para verificar a influência do PE-g-MA como agente compatibilizante nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos, foram preparados compósitos reforçados com 5 a 20% 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 com adição do PE-g-MA

Fonte: A autora, 2014

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PEBD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)	Quantidade de PE-g-MA (phr)
PEBD CP5%	---	100	---	---
	Fibra <i>in natura</i>	93	5	2
CP10%	Fibra <i>in natura</i>	88	10	2
CP20%	Fibra <i>in natura</i>	78	20	2

CP (compósitos reforçados com fibras da palmeira *in natura*).

3.7. ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA

Esta análise permitiu obter os resultados da Termogravimetria (TGA) e da calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas de TGA foram determinadas nas fibras provenientes da palmeira real australiana, aos compósitos e ao polímero puro, a fim de determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico. As curvas de DSC permitiram identificar a temperatura de fusão, definida pela posição do pico, e grau de cristalinidade, definida pela entalpia de fusão. O grau de cristalinidade foi calculado considerando como a referência a entalpia de fusão de um PEBD 100% cristalino.

Os ensaios foram realizados em um analisador térmico simultâneo (STA-6000) da Perkin-Elmer, disponível na PUC-Rio, com uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em fluxo de N₂ no intervalo de temperatura de 40 a 600°C e com vazão de 50 mL.mim⁻¹, utilizando aproximadamente 5 mg de cada amostra.

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISE DAS FIBRAS

4.1.1 Difratoimetria de Raios X (DRX)

O difratograma de Raios X das fibras da palmeira *in natura* (Figura 4.1) apresenta comportamento típico de estrutura semicristalina, o qual evidencia dois picos bem definidos referentes às fases amorfa e cristalina dos materiais. O pico de menor intensidade (I_{am}) localizado em 615,1 de intensidade é referente à fase amorfa e se encontra próximo de $2\theta = 16^\circ$, já, o pico mais elevado (I_{002}) está relacionado à fração cristalina e está próximo de $2\theta = 22^\circ$ (DE OLIVEIRA; MARQUES; MERAT, 2013).

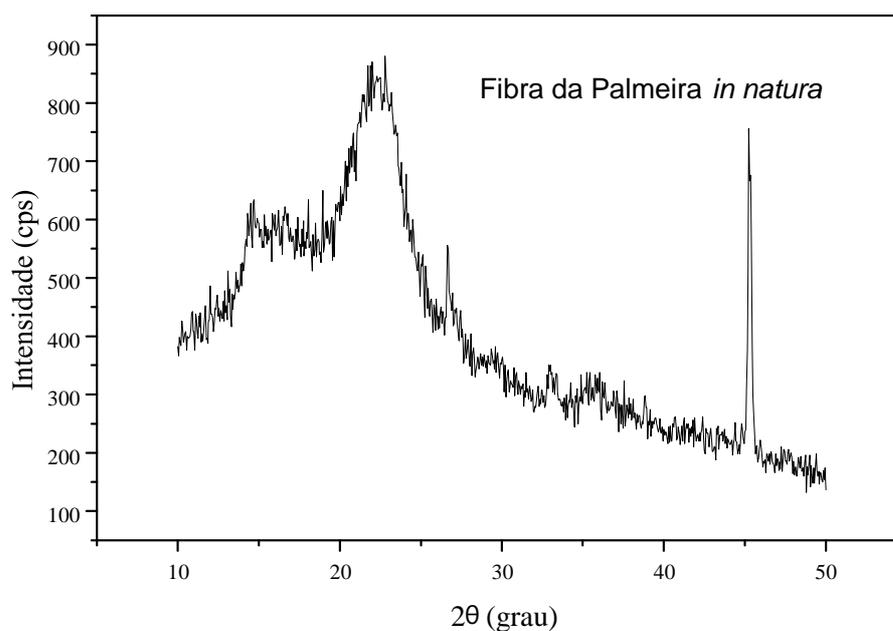


Figura 4.1. Difratoograma de Raios X das fibras da palmeira *in natura*. Fonte:
A autora, 2014

O índice de cristalinidade obtido das fibras está apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Índices de cristalinidade das fibras de palmeira *in natura* Fonte:
A autora, 2014

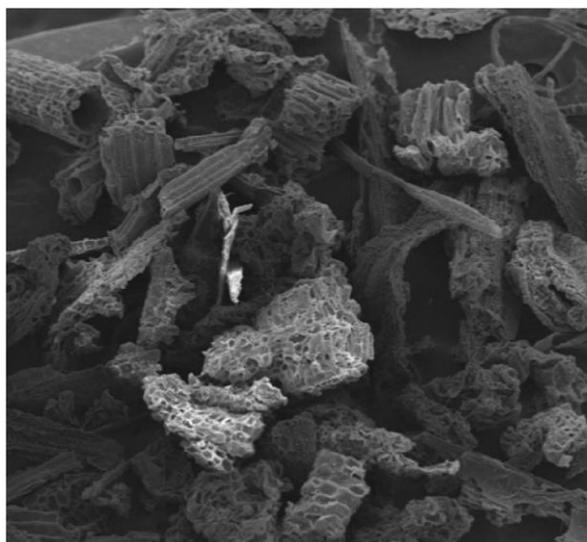
MATERIAL	I_{am}	$I_{(002)}$	I_c
FIBRA <i>IN NATURA</i>	615,1	854,9	28%

Analisando o índice de cristalinidade obtida das fibras observou-se um valor inferior quando comparados a outras fibras, tais como, fibras do coco verde e fibras do bagaço de cana (BENINI, 2011). Esse fato ocorreu devido à presença de extrativos na superfície das fibras. A técnica de microscopia eletrônica de varredura e caracterização química evidencia a presença de extrativos.

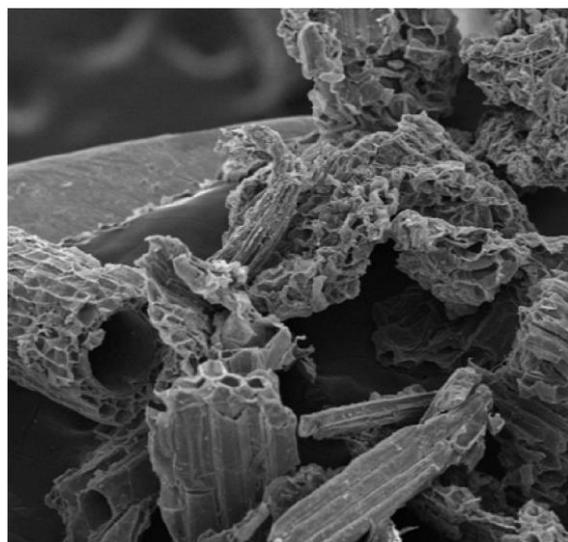
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura teve por objetivo determinar as características das fibras quanto à morfologia e ao aspecto superficial. As micrografias das fibras da palmeira *in natura* evidenciam fragmentos achatados e cilíndricos dispostos de forma ordenada, os quais apresentam uma superfície porosa e homogênea devido à presença dos extrativos, assemelhando-se a uma cera, que ainda estão presentes nas fibras, além dos constituintes amorfos como a lignina e a hemicelulose (Figura 4.2).

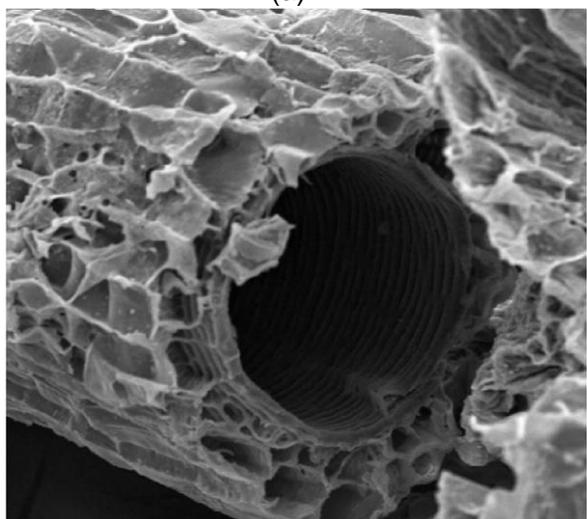
Além disso, foi possível observar a presença de *pits* dispostos ao longo de toda a parede celular. Os *pits* servem para o crescimento e manutenção da planta que é transportar água e nutrientes ao longo das várias células até as raízes e folhas. Mulinari (2009) também observou a presença de *pits* nas fibras *in natura* de bagaço de cana.



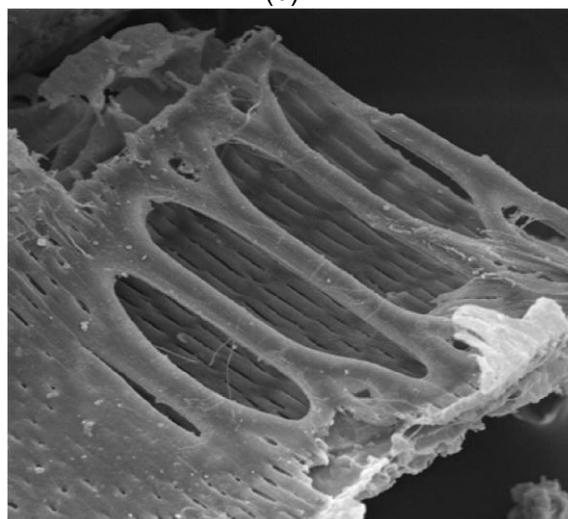
(a)



(b)



(c)



(d)

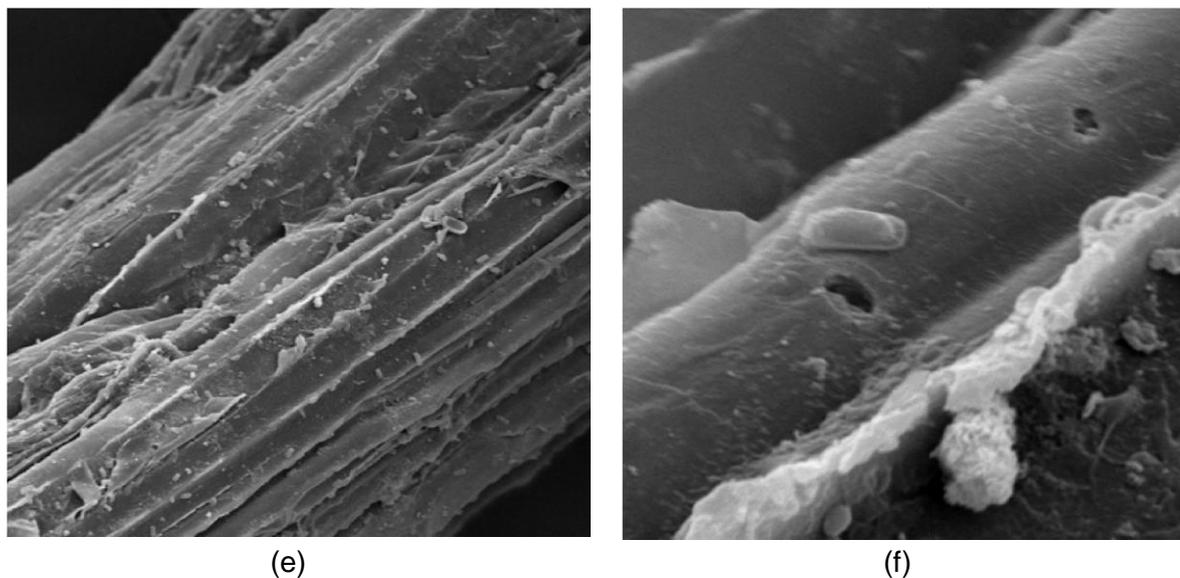


Figura 4.2. MEV das fibras da palmeira *in natura*

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros obtidos na região do infravermelho das fibras da palmeira possibilitam observar as principais vibrações (Figura 4.3)

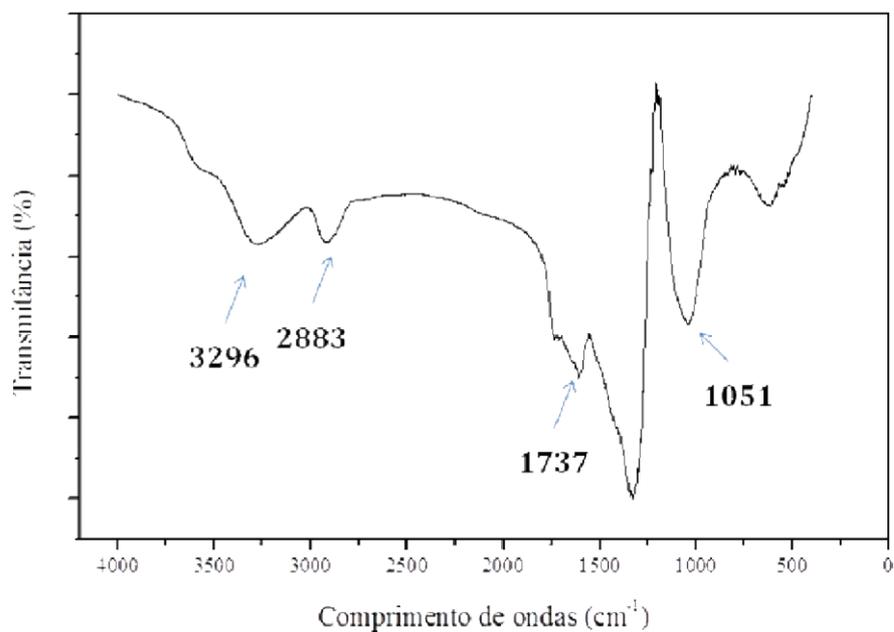


Figura 4.3. FTIR das fibras da palmeira *in natura*.

Fonte: A autora, 2014

As principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos materiais lignocelulósicos, em geral, são resumidas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Principais vibrações na região do FTIR observadas nos materiais lignocelulósicos.

Fonte: MULINARI, 2009

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibrações	Fonte
3300	Grupos O-H	Polissacarídeos
2885	C-H estiramento simétrico	Polissacarídeos
1607 – 1510	C-C anéis aromáticos	Lignina
1166 – 1157	C-O alcoóis primário	Celulose
1110	O-H	Hemicelulose

Analisando os espectros das fibras da palmeira (Figura 4.3) foi possível identificar uma banda de absorção entre 3300 e 3800 cm⁻¹ que representa a deformação axial da ligação O-H presente nos polissacarídeos, o qual apresentou um decréscimo na intensidade quando comparada às fibras de bagaço de cana e coco verde (BENINI, 2011).

Também foi observada uma banda próxima a 2885 cm⁻¹, característica do estiramento simétrico de ligações C-H presentes em polissacarídeos e característica de espectros lignocelulósicos; uma banda em torno de 1737 cm⁻¹ referente ao estiramento de ligações C=O de grupos acetil éster ou carboxílicos, indicando um decréscimo de hemicelulose quando comparado a outras fibras; e picos entre 1100-1050 cm⁻¹, os quais são atribuídos a ligações C-O de álcoois e relacionam-se com a molécula de celulose.

Esses dados corroboram com a caracterização química das fibras, as quais revelaram uma alta porcentagem de celulose presente nas mesmas.

4.1.4 Caracterização Química

Os materiais lignocelulósicos são compostos por lignina, celulose e hemicelulose, além de extrativos, ceras e cinzas. A quantidade de cada um destes componentes presentes nas fibras varia de acordo com o tipo de fibra, além do tempo de maturação da planta e do solo onde foi cultivada (BENINI, 2011).

A celulose, hemicelulose e lignina são responsáveis pelas características de comportamento mecânico desses materiais. Desta forma, é fundamental determinar a quantidade de cada um desses componentes presentes nas fibras (MULINARI, 2009).

Os resultados da caracterização química das fibras da palmeira (Tabela 4.3) evidenciam elevados teores de celulose nas fibras, o que favorecerá o aumento na resistência dos compósitos, pois dentre os materiais lignocelulósicos a celulose apresenta o maior módulo de Young (MULINARI, 2009, LUZ, 2008).

Tabela 4.3 – Caracterização química das fibras in natura.

Fonte: MULINARI, 2009

COMPONENTES	FIBRA IN NATURA
CELULOSE (%)	52,3%
HEMICELULOSE (%)	24,5%
LIGNINA TOTAL (%)	21,7%
CINZAS (%)	2,2%
TOTAL (%)	100,7%

4.2 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram obtidos em tempos de mistura diferentes, devido à composição das fibras. Essa diferença no tempo de mistura pode causar a

quebra e a degradação térmica das fibras, e conseqüentemente afetar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos (MULINARI, 2009).

O comprimento e o diâmetro das fibras sofreram alterações após a mistura para obtenção dos compósitos. A Tabela 4.4 mostra o comprimento e o diâmetro das fibras, antes e após o processo de mistura com a matriz de PEBD.

Tabela 4.4. Dimensões das fibras antes e após a mistura com PEBD.

Fonte: MULINARI, 2009

Tipos de fibras	Antes da mistura		Após a mistura	
	C (μm)	D (μm)	C (μm)	D (μm)
<i>Fibras da palmeira</i>	200 - 800	10 -30	100 – 650	5 – 20

Essas dimensões foram obtidas por microscopia óptica para os compósitos e microscopia eletrônica de varredura para as fibras. Analisando as dimensões das fibras antes e após a mistura observou-se a redução do tamanho das fibras, causado pelo tempo de mistura. As Figuras 4.4 a 4.7 evidenciam as micrografias da superfície das extremidades dos corpos de prova de tração dos compósitos reforçados com 5 a 20 % (m/m).

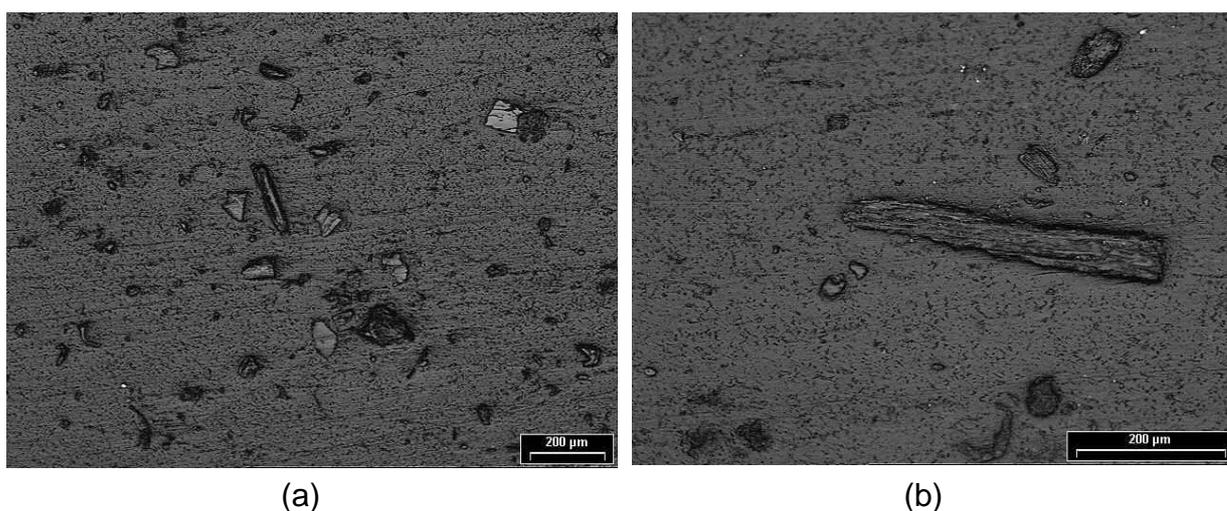


Figura 4.4 MO dos compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura* 5%/m/m
(a) 50x; (b) 100x.

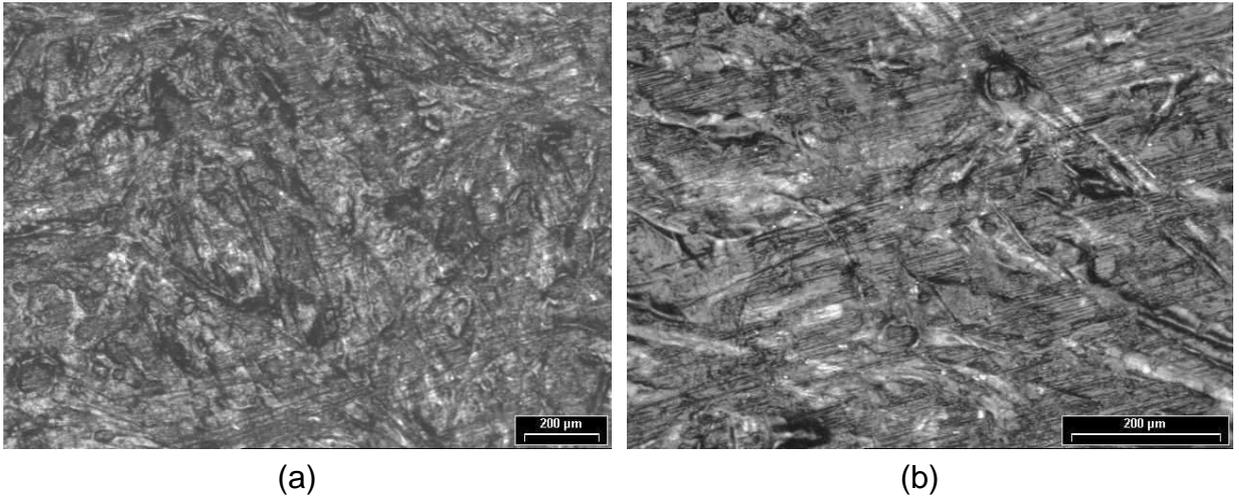


Figura 4.5 MO dos compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura* 10%/m/m
(a) 50x; (b) 100x.

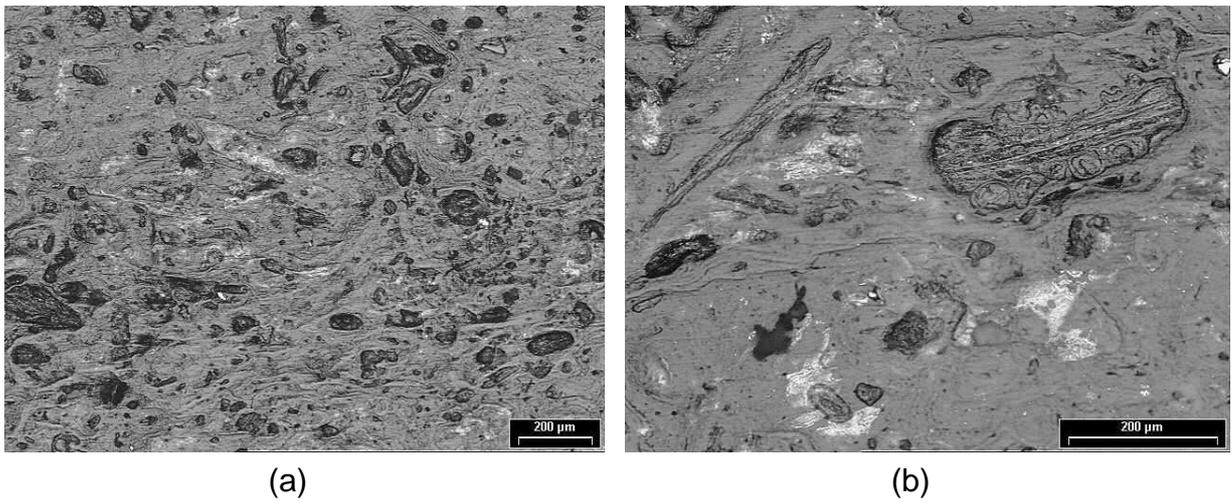
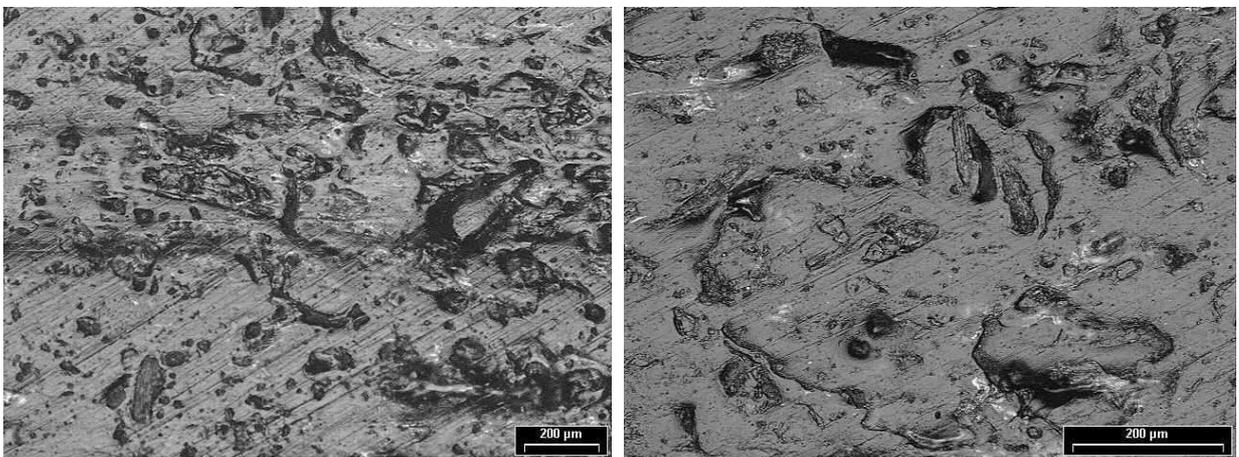


Figura 4.6 MO dos compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura* 15%/m/m
(a) 50x; (b) 100x.



(a) (b)
Figura 4.7 MO dos compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura* 20%*m/m* (a) 50x; (b) 100x.

4.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO

As Figuras 4.8 a 4.12 apresentam as curvas Tensão x Deformação para o PEBD e seus compósitos, de forma a ilustrar o comportamento mecânico dos compósitos, que foram semelhantes para todas as amostras. No entanto, observou-se que ao aumentar o teor de fibras na matriz de PEBD houve uma redução da deformação dos compósitos (Figura 4.12).

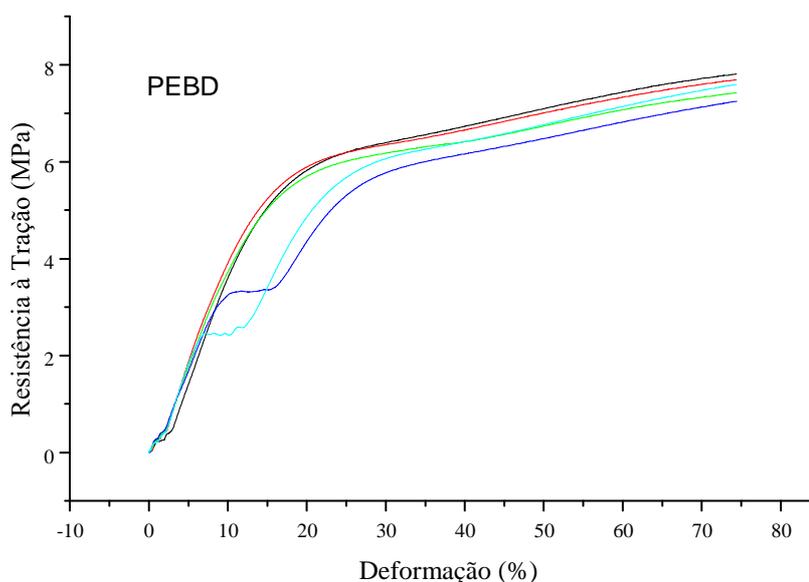


Figura 1 Comportamento do PEBD puro no ensaio de tração

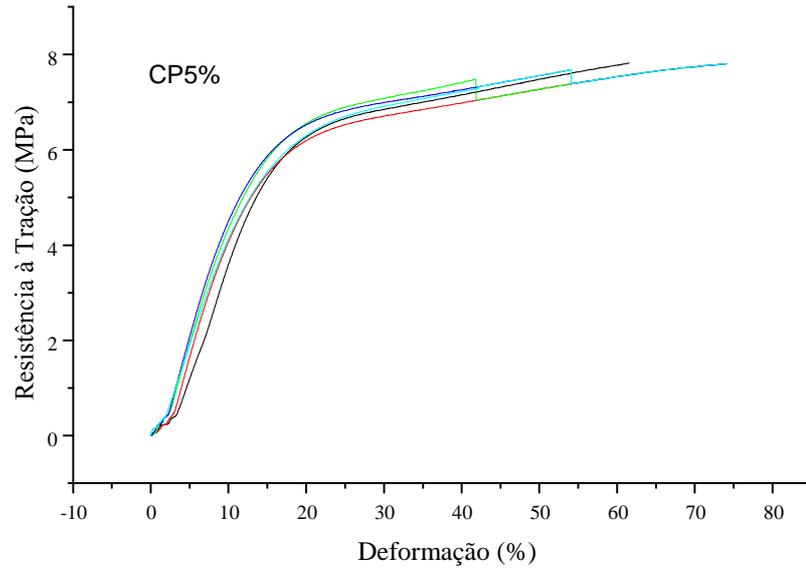


Figura 4.9 Comportamento dos compósitos CP5% no ensaio de tração

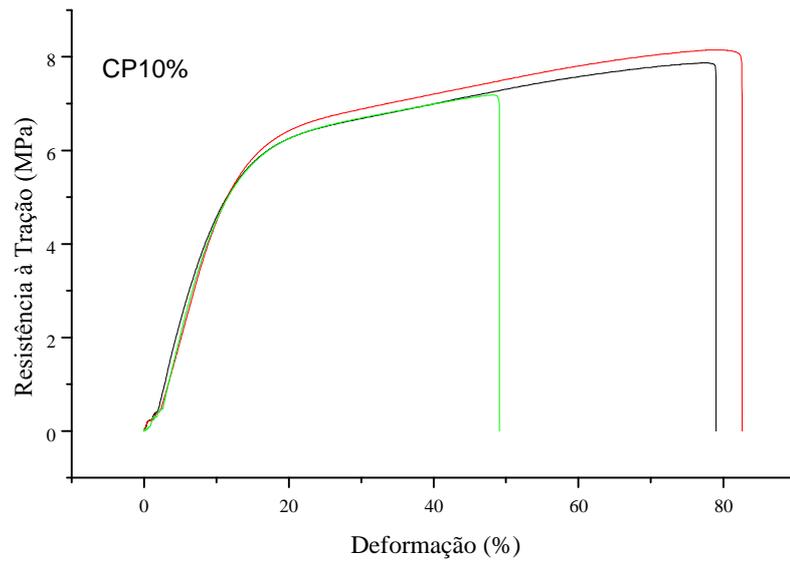


Figura 4.10 Comportamento dos compósitos CP10% no ensaio de tração

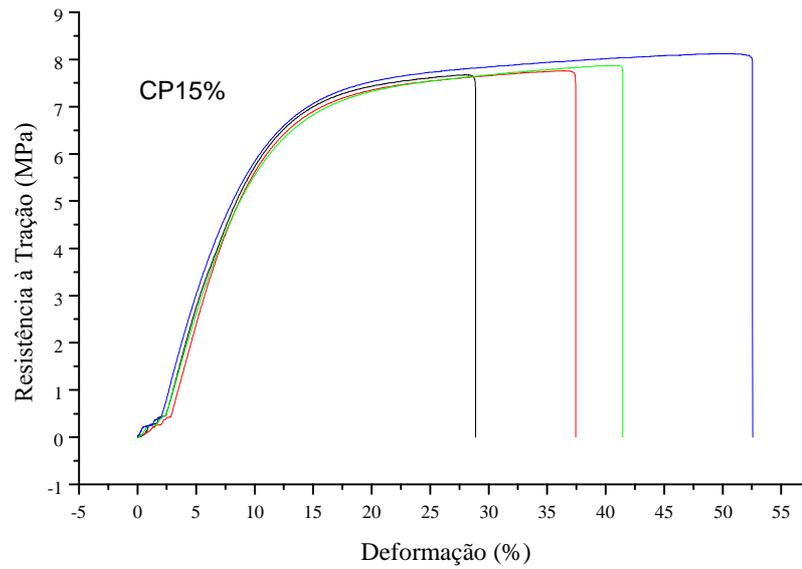


Figura 4.11 Comportamento dos compósitos CP15% no ensaio de tração

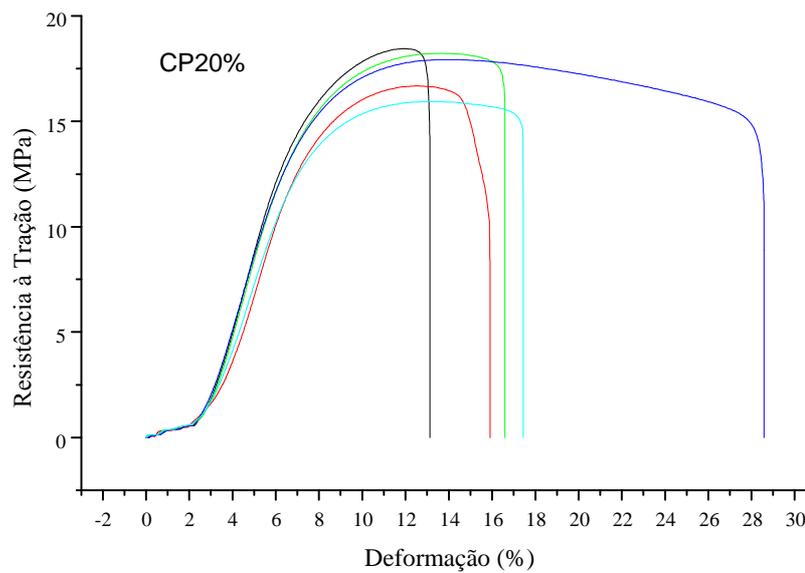


Figura 2 Comportamento dos compósitos CP20% no ensaio de tração

Analisando as curvas das Figuras 4.8 a 4.12 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 PEBD alterou a deformação do material até a tensão máxima provocando uma redução em torno de 62,9% na deformação total do material. Este fato foi associado ao fato de que o reforço promoveu uma redução da ductilidade do material. O efeito da adição de fibras pode ser observado nos gráficos das Figuras 4.8 a 4.12 e através das propriedades mecânicas do PEBD e dos compósitos, obtidas a partir do ensaio de tração, apresentadas na Tabela 4.4, respectivamente.

A Tabela 4.5 mostra os valores do limite de resistência à tração, obtidos dos ensaios mecânicos das misturas preparadas com diferentes quantidades de reforço.

Tabela 4.5 Valores do limite de resistência à tração

Fonte: A autora, 2014

AMOSTRAS	Alongamento (%)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEBD	70 ± 1,4	7,8 ± 0,12	52,15 ± 1,1
CP5%	61 ± 0,3	7,6 ± 0,25	69,3 ± 0,23
CP10%	68,8 ± 1,3	7,9 ± 0,40	61 ± 0,5
CP15%	65,5 ± 1,1	7,9 ± 0,19	68,9 ± 1,2
CP20%	26,0 ± 1,09	17,6 ± 0,68	300,3 ± 11,4

CP (compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura*).

Analisando-se os dados da Tabela 4.5 observou-se que a resistência à tração dos compósitos aumentou quando comparada ao PEBD puro, com exceção do compósito CP5%. Além disso, a rigidez dos compósitos aumentou ao se inserir maior teor de fibras, com exceção do compósito CP10%. Essa

diferença da rigidez nos compósitos pode ser explicada pela boa interação fibra/matriz. Desta forma, para este tipo de solicitação mecânica os compósitos de PEBD reforçado com 20% m/m de fibras foi o que apresentou melhor desempenho. Comportamento semelhante foi evidenciado por Arrakhiz et al. (2013) ao avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de Polietileno de Baixa Densidade reforçados com fibras de arbustos.

4.3 ENSAIOS DE FLEXÃO

O estudo da resistência à flexão dos compósitos foi importante, pois permitiu avaliar os dados quantitativos da deformação desses materiais quando sujeitos a cargas de flexão. Os materiais dúcteis, quando sujeitos a esse tipo de carga, são capazes de absorver grandes deformações ou dobramento.

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

Fonte: A autora, 2014

AMOSTRAS	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEBD	7,8 ± 0,47	132,8 ± 2,04
CP5%	7,54 ± 1,08	165,4 ± 19,68
CP10%	26,46 ± 1,23	1054 ± 44,53
CP15%	15,92 ± 1,88	573,8 ± 177,2
CP20%	10,54 ± 0,96	279 ± 23,34

CP (compósitos PP reforçados com fibras da palmeira *in natura*).

Analisando-se as propriedades mecânicas em flexão do PEBD puro foi observado valor inferior quando comparado aos compósitos. No entanto, ao se

inserir fibras na matriz houve um aumento na resistência e no módulo. O compósito de PEBD reforçado com 10% m/m de fibras apresentou um aumento extremamente significativo, causando um aumento na rigidez.

Notou-se que ao aumentar o teor de fibras inserido na matriz houve uma redução na resistência e conseqüentemente na rigidez dos mesmos. A Figura 4.13 evidencia a rigidez em função dos compósitos reforçados com diferentes quantidades de reforço, com exceção dos compósitos de PEBD reforçados com 10% m/m.

O tipo de solicitação mecânica influencia diretamente nas propriedades dos compósitos, pois no ensaio de tração notou-se que ao inserir maior quantidade de reforço na matriz houve um aumento na rigidez, diferente do ensaio de flexão que apresentou um decréscimo na rigidez com o aumento de reforço na matriz. Arrakhiz et al (2013) também observou o mesmo comportamento ao avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos de Polietileno de Baixa Densidade reforçados com fibras de arbustos.

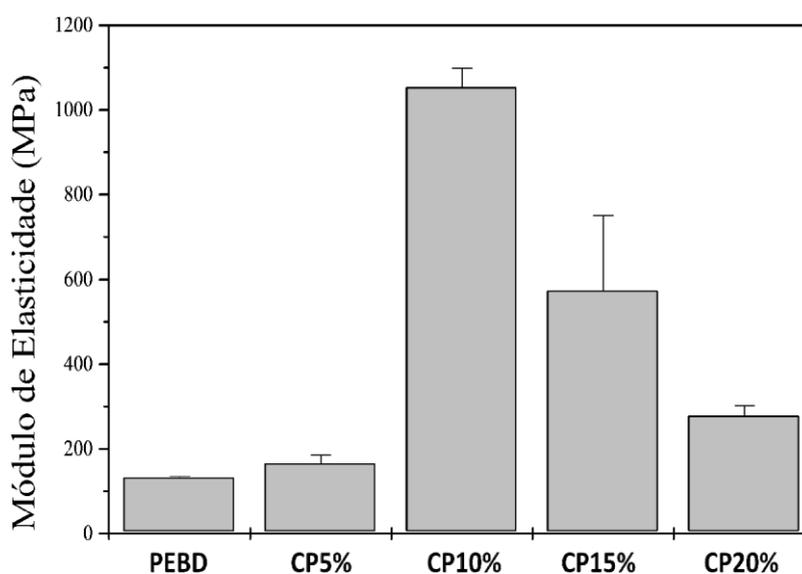


Figura 0.13 Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos e do PEBD puro

Fonte: A autora, 2014

4.4 ENSAIOS DE IMPACTO

O estudo da resistência ao impacto também é relevante, pois a avalia a resistência ao impacto dos materiais na forma de esforços por choque, o qual é um fator importante na seleção de materiais para aplicações de engenharia (MULINARI, 2009).

A Tabela 4.7 apresenta os valores do limite de resistência ao impacto dos compósitos. Analisando-se os dados obtidos dos materiais observou-se que a quantidade de reforço influenciou na resistência ao impacto dos compósitos quando comparados ao PEBD puro, apresentando um decréscimo, com exceção do compósitos de PEBD reforçados com 10% m/m, o qual atingiu até 27 % de aumento.

Tabela 4.7 Valores do limite de resistência ao impacto

Fonte: A autora, 2014

AMOSTRAS	Energia (J)	Resistência ao Impacto (kJ/m²)
PEBD	6	84,5
CP5%	6	76,0
CP10%	8	107,2
CP15%	4	56,8
CP20%	5	67,7

CP (compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura*).

Esse aumento na resistência ocorreu devido à inserção de fibras na matriz, fazendo com que a energia absorvida aumentasse e,

consequentemente, a resistência. Além disso, este material apresentou maior ductilidade quando comparado aos demais materiais, conforme observado na Figura 4.10. Portanto, era esperado que este material absorvesse maior energia e obtivesse maior resistência ao impacto.

A Figura 4.14 mostra a influência da quantidade de reforço inserido na matriz, evidenciando que ao aumentar a quantidade de reforço houve um decréscimo na resistência quando comparado ao composto de PEBD reforçado com 10% m/m de fibras.

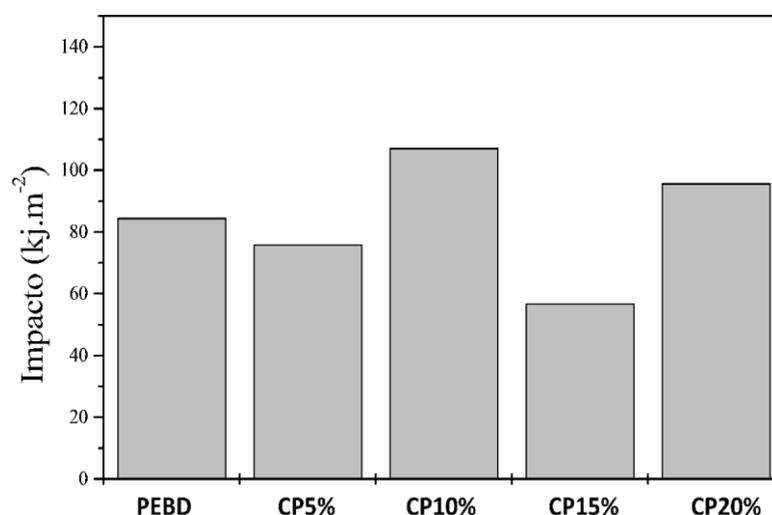


Figura 0.14 Resistência ao impacto dos compósitos e do PEBD puro

Fonte: A autora, 2014

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. As Figuras 4.15 a 4.18 mostram a região da fratura dos compósitos 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.

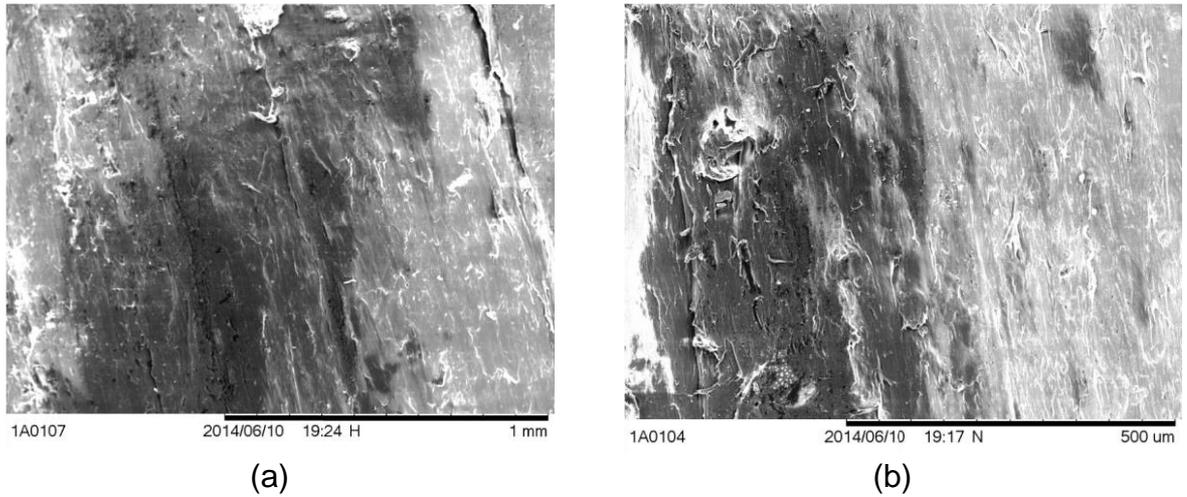


Figura 4.15 MEV dos compósitos CP5% com uma ampliação de 100x (a) e 200x (b).

Fonte: A autora, 2014

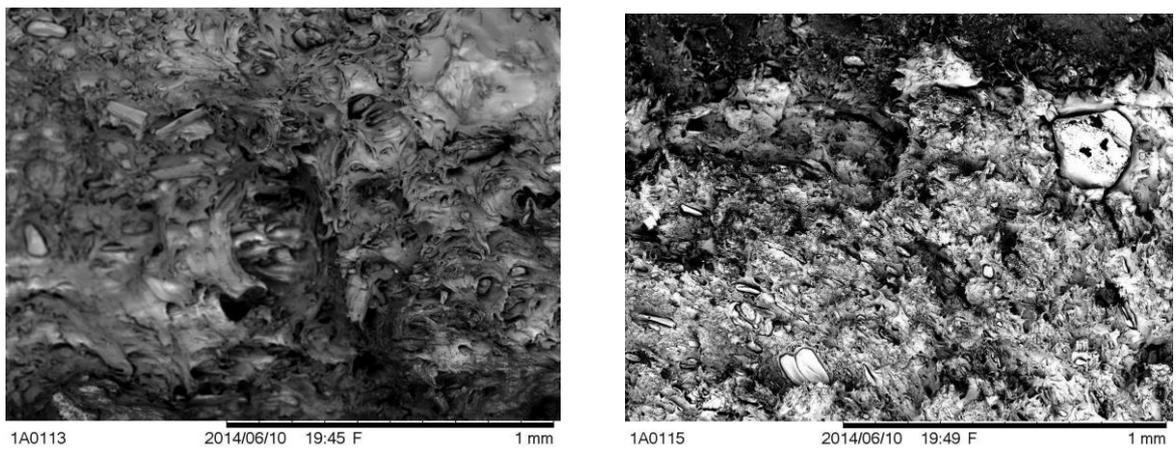
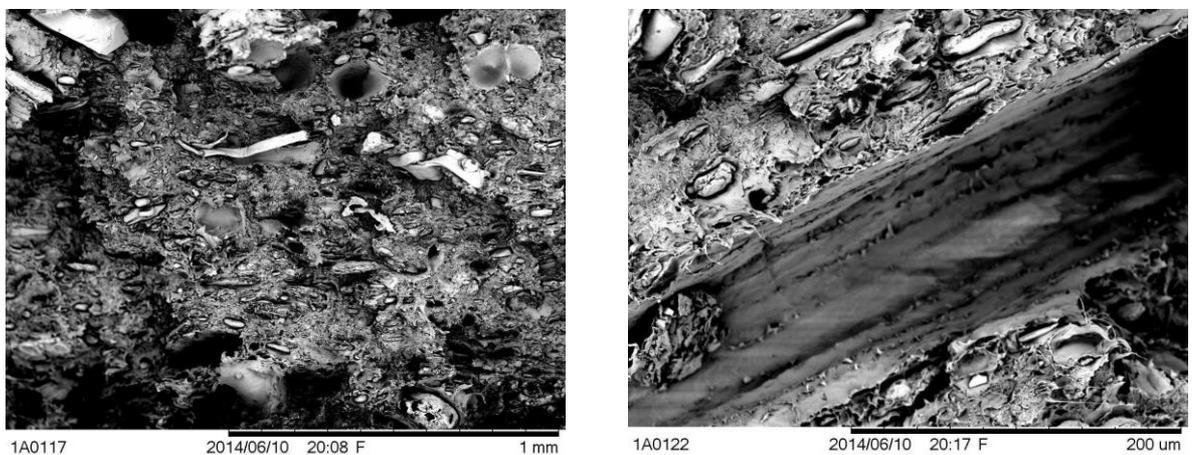


Figura 4.16 MEV dos compósitos CP10% com uma ampliação de 100x.

Fonte: A autora, 2014

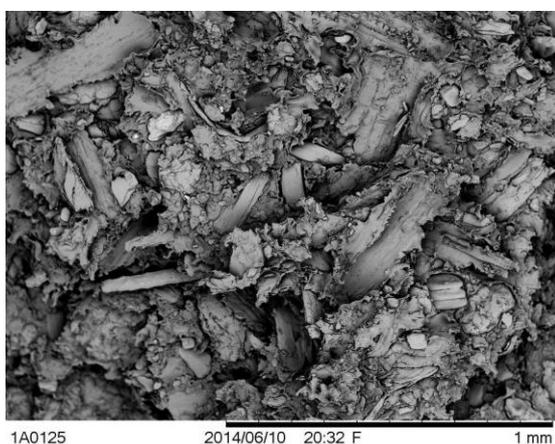


(a)

(b)

Figura 4.17 MEV dos compósitos CP15% com uma ampliação de 100x (a) e 500x (b).

Fonte: A autora, 2014



(a)



(b)

Figura 4.18 MEV dos compósitos CP20% com uma ampliação de 100x (a) e 500x (b).

Fonte: A autora, 2014

4.5 ENSAIOS DE DUREZA

O estudo de ensaio de dureza foi importante, pois foi possível avaliar dados quantitativos das características de resistência à deformação permanente das peças produzidas. E a dureza de um material depende diretamente da interação fibra/ matriz, assim como a resistência mecânica.

A Figura 4.19 evidencia os valores de dureza Shore A obtida nos compósitos e no PEBD puro.

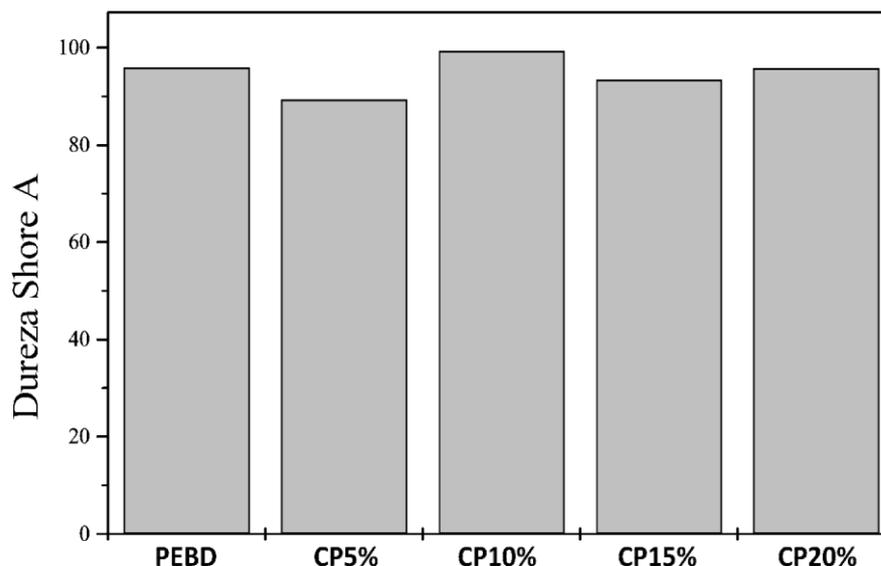


Figura 4.19 Dureza Shore A do PEBD puro e dos compósitos
Fonte: A autora, 2014

Analisando os resultados pode-se observar que os compósitos reforçados com 10% m/m de fibras apresentaram valores de dureza mais altos quando comparados ao polímero puro e os demais compósitos. Esse fato pode ter ocorrido, pois como teste é realizado na superfície as fibras podem ocasionar também maior absorção de umidade, proporcionando uma menor dureza. Este ensaio constatou novamente que a quantidade de reforço influenciou diretamente nas propriedades mecânicas dos compósitos, evidenciando que o compósito de PEBD reforçado com 10% m/m apresentou-se como ideal para esse tipo de matriz polimérica dependendo da solicitação mecânica.

4.6 TERMOGRAVIMETRIA

A Termogravimetria (TGA/DTG) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e degradação dos compósitos, das fibras da palmeira e do PEBD

puro. Esta técnica consiste em propriedades importantes, pois permite avaliar possíveis aplicações. A Figura 4.20 mostra as curvas termogravimétricas dos materiais

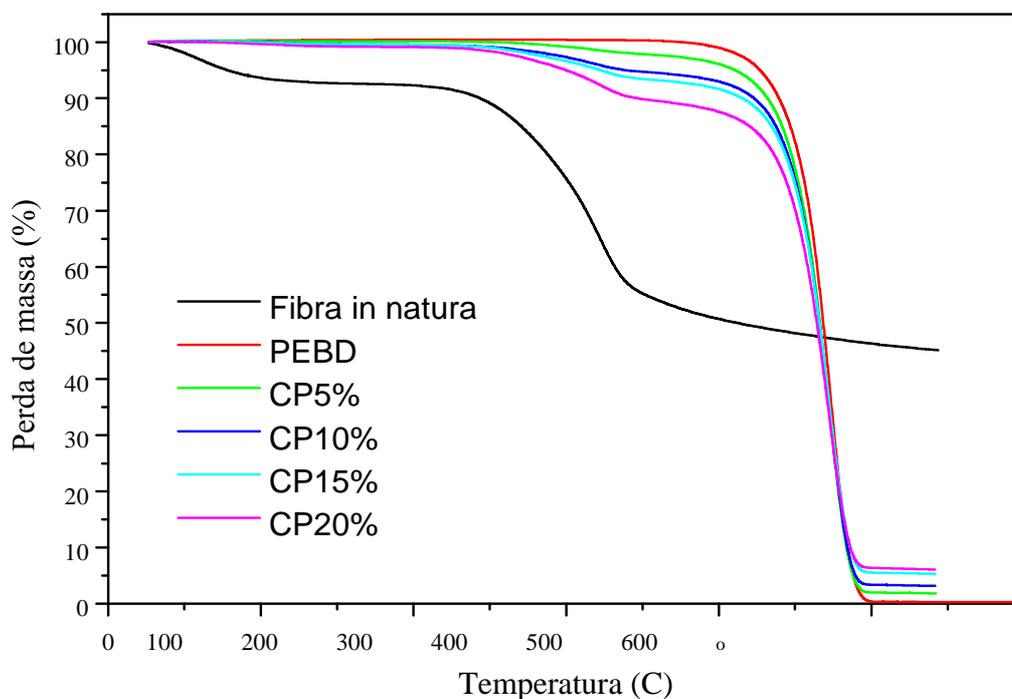


Figura 4.20 Curvas de TG dos materiais
Fonte: A autora, 2014

As curvas de TGA das fibras indicam dois estágios de degradação, sendo que o primeiro estágio ocorreu entre 200 e 300°C, correspondente à degradação térmica do material e o segundo ocorreu entre 300 e 500°C, correspondente a decomposição completa do material. Abaixo de 100°C a perda de massa das fibras está associada à perda de água relacionada com a umidade das fibras.

Comparando-se as curvas TGA do PEBD puro e dos compósitos são observados comportamentos diferentes. O processo de degradação do PEBD

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 um ligeiro aumento da estabilidade térmica do compósito, como esperado.

A Tabela 4.8 mostra a perda de massa em diferentes temperaturas e os picos de degradação do PEBD puro, das fibras dos compósitos.

Tabela 4.8 Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais Fonte:
A autora, 2014

Amostras	Perda de Massa (%)						Temperatura de Degradação (°C)	
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C		
<u>PEBD</u>	<u>0,0</u>	<u>0,0</u>	<u>0,0</u>	<u>1,0</u>	<u>17,72</u>	<u>99,6</u>	<u>---</u>	<u>423,7</u>
<u>Fibra</u>	<u>6,36</u>	<u>7,70</u>	<u>24,28</u>	<u>49,30</u>	<u>51,82</u>	<u>53,68</u>	<u>238,6</u>	<u>342,9</u>
CP5%	0,0	0,0	0,79	3,88	22,49	98,02	284,5	425,4
CP10%	0,0	0,46	2,66	7,00	24,45	96,66	279,1	436,5
CP15%	0,03	0,43	3,36	8,33	25,38	94,45	313,2	433,5
<u>CP20%</u>	<u>0,35</u>	<u>0,87</u>	<u>4,99</u>	<u>12,39</u>	<u>29,78</u>	<u>93,63</u>	<u>338,2</u>	<u>440,6</u>

CP (compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura*).

Analisando-se a Tabela 4.8 observou-se que o pico de degradação do PEBD puro se desloca para temperaturas ligeiramente superiores com a incorporação das fibras. A inserção de fibras na matriz nessa faixa de temperatura causou uma queda na perda de massa comparada ao PEBD puro devido à adesão entre fibra e matriz, causando assim melhores resultados nas propriedades mecânicas.

4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Os compósitos, as fibras provenientes da palmeira real australiana e do PEBD foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial, pois essa técnica permite determinar a cristalinidade dos mesmos.

A Figura 4.21 mostra o comportamento das curvas de DSC das fibras provenientes da palmeira real australiana.

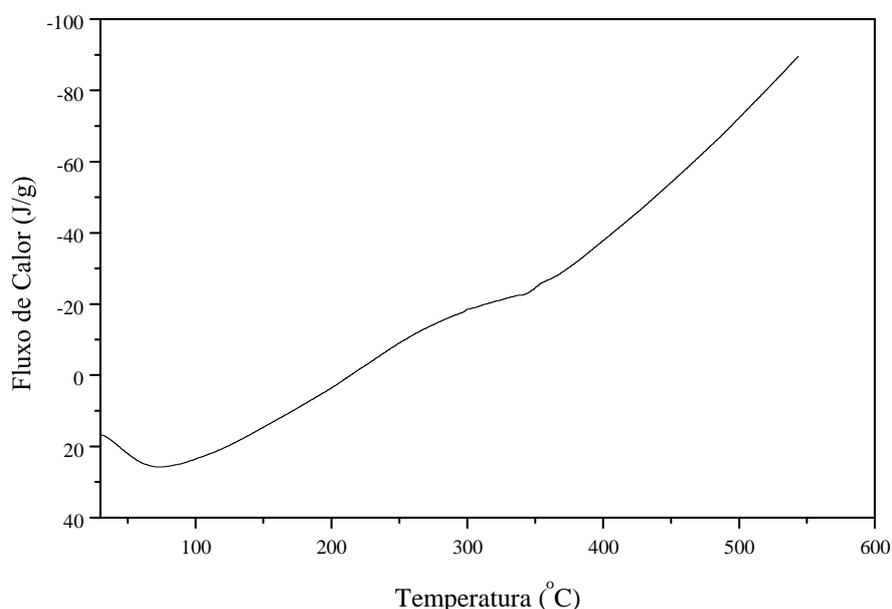


Figura 0.21 Curvas de DSC das fibras provenientes da palmeira real australiana

A curva de DSC das fibras apresenta dois picos endotérmicos que correspondem às entalpias de desidratação e de decomposição, respectivamente. 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 as duas curvas observou-se que a curva da fibra proveniente da palmeira apresentou os mesmos picos das fibras de celulose proveniente da madeira, porém com picos em temperaturas diferentes (73 e

345°C). Esses dados são concordantes com as curvas termogravimétricas obtidas nesta mesma faixa de temperatura.

No entanto, ao incorporar as fibras na matriz houve um aumento da cristalinidade dos compósitos quando comparados ao PEBD puro, causando uma melhor adesão entre fibra e matriz e melhores propriedades mecânicas.

As curvas de DSC dos compósitos reforçados com fibras e do PEBD puro são mostradas na Figura 4.22 a 4.26.

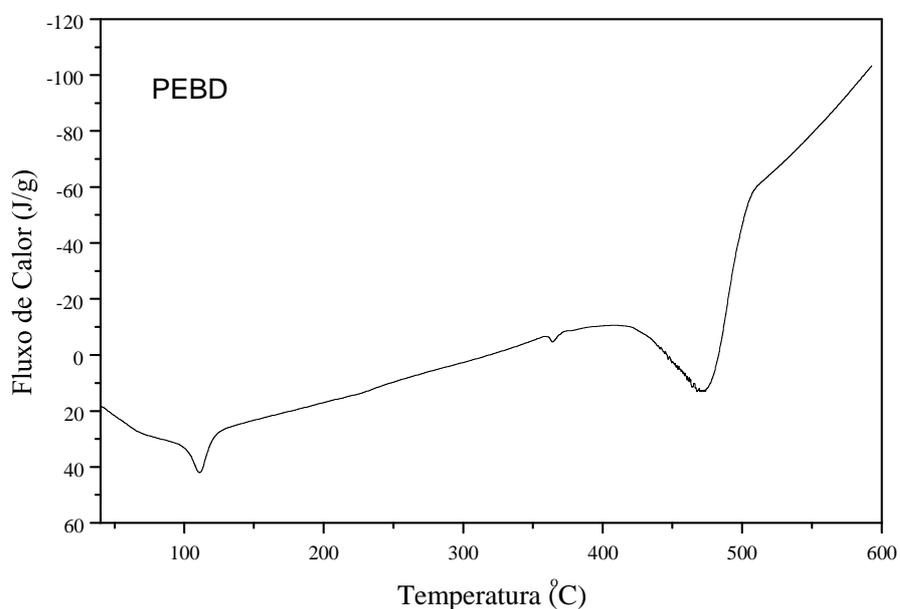


Figura 0.22 Curvas DSC do PEBD puro

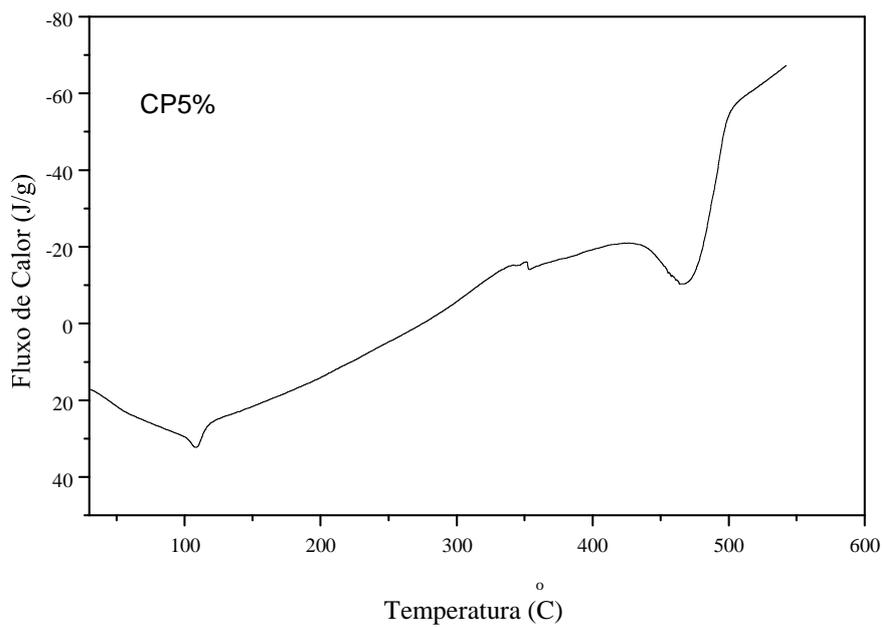


Figura 0.23 Curvas DSC do compósito CP5%

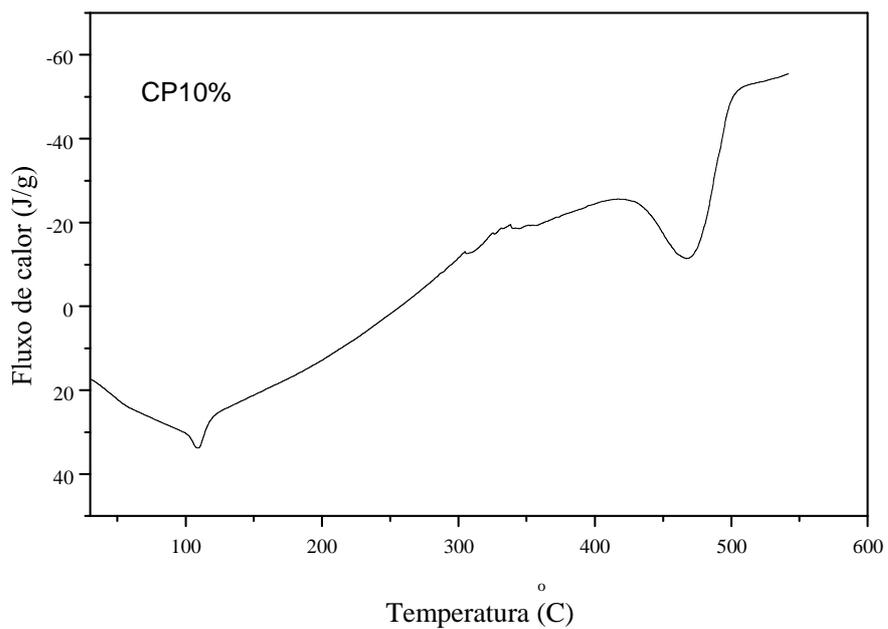


Figura 0.24 Curvas DSC do compósito CP10%

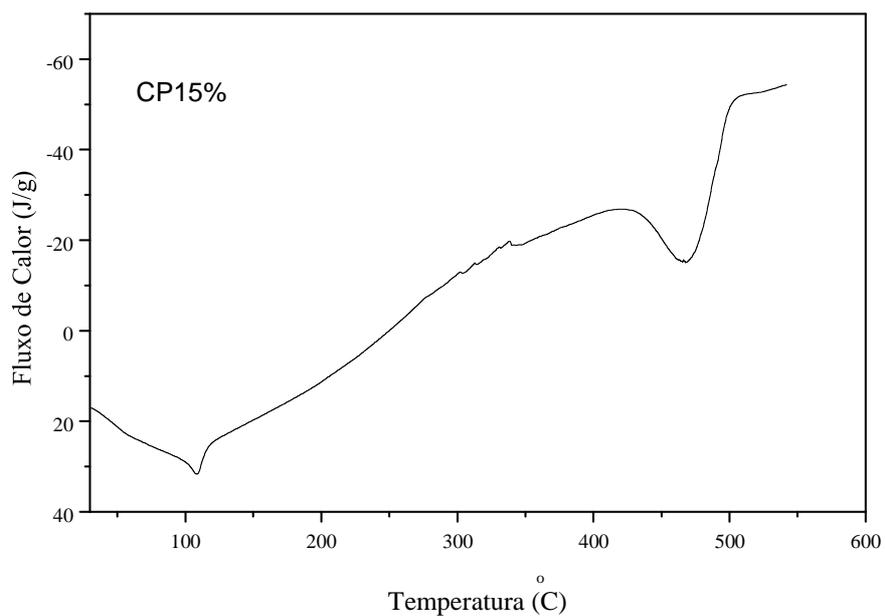


Figura 0.25 Curvas DSC do compósito CP15%

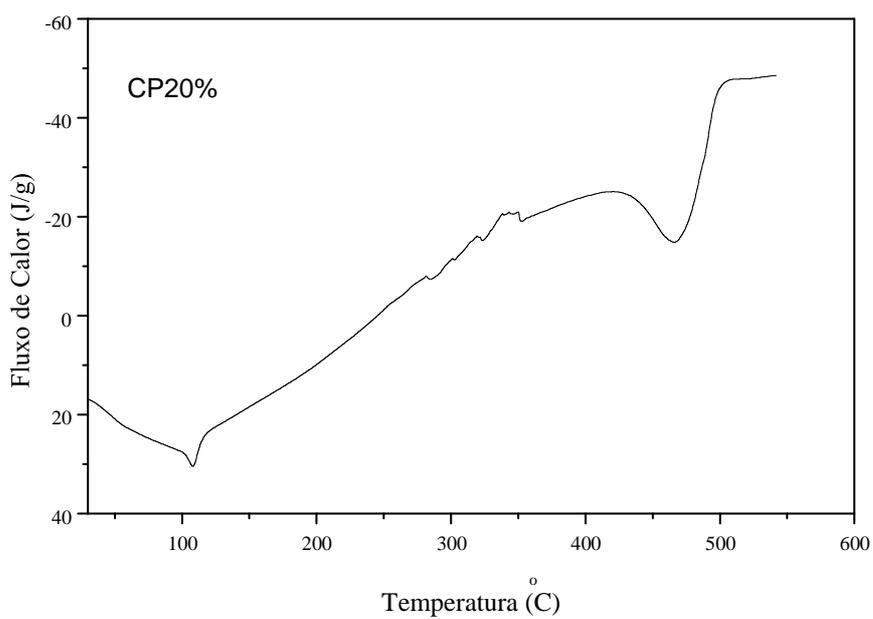


Figura 0.26 Curvas DSC do compósito CP20%

Comparando-se as curvas de DSC dos compósitos com o PEBD puro foi observado que a temperatura de fusão praticamente manteve-se a mesma se inserir fibra na matriz.

As propriedades térmicas de temperatura de fusão, entalpia de fusão e porcentagem de cristalização obtidos neste estudo estão mostrados na Tabela 4.9. A porcentagem de cristalização do PEBD foi determinada utilizando-se a Equação 4.1 abaixo:

$$X_c = \frac{\% \Delta H_f}{\Delta H_0(1 - w_f)} \quad (4.1)$$

O valor de ΔH_f é 290 J.g⁻¹ e é dado para 100% de PEBD puro, W é a fração em massa do PEBD no compósito e ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra.

A Tabela 4.9 mostra os resultados obtidos das curvas DSC dos compósitos e do PEBD injetado.

Tabela 4.9 Resultados obtidos das curvas DSC do PEBD e dos compósitos Fonte: A autora, 2014

Amostras	T_f (°C)	ΔH_f (J.g⁻¹)	X_c (%)
PEBD	111,2	120,5	41,6
CP5%	108,8	86,75	31,5
CP10%	108,8	116	44,4
CP15%	107,6	149,15	60,5
CP20%	107,8	142,3	61,3

CP (compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura*).

Analisando-se os dados da porcentagem de cristalização dos materiais, foi observado um aumento da cristalinidade dos compósitos, quando comparados ao PEBD puro, com exceção do compósito CP5%.

Esses dados coincidem com os ensaios mecânicos e propriedades térmicas, onde ao inserir o reforço ocorreu uma boa interação fibra e matriz

causando um aumento na rigidez e um ligeiro aumento na estabilidade térmica dos mesmos.

4.8 INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS

O uso do PE-g-MAH como agente compatibilizante (Aldrich) nos compósitos influenciaram nas propriedades mecânicas dos mesmos quando comparados aos compósitos processados sem o uso do agente compatibilizante. A Tabela 4.10 mostra os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamento e módulo.

Tabela 4.10 Valores do limite de resistência à tração dos compósitos compatibilizados Fonte: A autora, 2015

AMOSTRAS	Alongamento (%)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEBD	70 ± 1,4	7,8 ± 0,12	52,15 ± 1,1
CP5%	70,35 ± 3,4	7,7 ± 0,19	81,15 ± 3,1
CP10%	39,35 ± 10,0	7,2 ± 0,3	87,41 ± 2,6
CP20%	46,7 ± 0,50	8,0 ± 0,12	121,6 ± 10,6

CP (compósitos PEBD reforçados com fibras da palmeira *in natura*).

Analisando-se os dados da Tabela 4.10 observou-se que o uso do agente compatibilizante e o teor de fibras influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos. Não foi utilizado o compósito com 15% de m/m pois disponibilizado pouco material para a mistura. Os compósitos compatibilizados com PE-g-MAH e reforçados com 5 e 10% m/m de fibras apresentaram ganhos significativos na rigidez quando comparados aos compósitos sem o uso do agente compatibilizante, isso 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. No entanto, os compósitos reforçados com 20% m/m e compatibilizados não apresentou ganho na rigidez, houve um decréscimo significativo.

CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho foi possível avaliar o efeito da quantidade de reforço inserido da matriz de PEBD para obtenção dos compósitos e também as propriedades dos mesmos.

Quanto à caracterização das fibras foi possível concluir que as fibras da palmeira apresentaram característica de um material semicristalino e com o índice de cristalinidade inferior quando comparados a outras fibras; A morfologia das fibras evidenciou uma superfície porosa, a qual contribuiu para interação fibra/ matriz, por meio da técnica de FTIR observou-se que as fibras apresentaram uma banda de absorção entre 3300 e 3800 cm^{-1} que representa a deformação axial da ligação O-H presente nos polissacarídeos, o qual apresentou um decréscimo na intensidade quando comparada às fibras de bagaço de cana e coco verde, o que favoreceu a interação fibra/ matriz.

Quanto a da caracterização química das fibras da palmeira evidenciaram elevados teores de celulose nas fibras, o que favoreceu o aumento na resistência dos compósitos.

Quanto à caracterização e obtenção dos compósitos é possível concluir que 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 da palmeira na matriz de PEBD obteve-se um material com até 20% menos polímero e com propriedades

mecânicas viáveis para determinadas aplicações do PEBD, em que o custo e o módulo elástico são mais importantes que a ductilidade;

Para solicitação mecânica onde exija maior módulo de elasticidade os compósitos de PEBD reforçado com 20% m/m de fibras é o ideal. A estabilidade térmica e o grau de cristalinidade dos compósitos apresentaram um ligeiro aumento quando comparado ao PEBD puro. O uso do agente compatibilizante PE-g-MAH influenciou nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Com base nesses resultados conclui-se que as fibras da palmeira podem ser aplicados em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de um novo material, criando assim um material sustentável.

REFERÊNCIAS

ADENESKY FILHO, E. **Resíduos agroindustriais da Palmeira Real da Austrália *Archontophoenix alexandrae* H. Wendl. & Drude como componente para substratos de espécies ornamentais**. 2007, 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC.

AKIL, H.; ZAMRI, M. H. Performance of natural fiber composites under dynamic loading. **Natural Fibre Composites**, p.323-344, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: Standard test method for tensile properties of plastics. United States, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. United States, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2240**: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. United States, 2010.

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, 2006.

ARRAKHIZ, F. Z.; EL ACHABY, M.; MALHA, M.; BENSALAH, M. O.; FASSIFEHRI, O.; BOUHFIID, R.; BENMOUSSA, K.; QAISS, A. 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, p. 525-547, 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. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, 2011.

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.

CANEVAROLO, S. V. **Técnica de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, p. 209-229, 2004.

COUTINHO, F. M. B; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. 1-13, 2003

DAI, D.; FAN, M. Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: structure, properties, processing and applications. **Natural Fibre Composites**, p. 3-65, 2014.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo:

Artliber Editora., 2008, p.185-211.

EL-SABBAGH, A. Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour.

Composites. Elsevier: Part B 57, p.126-135, 2014.

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.

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.

LEONG, Y. W.; THITITHANASARN, S.; YAMADA, K.; HAMADA, H. Compression and injection molding techniques for natural fiber composites. **Natural Fibre Composites**, p. 216-232, 2014.

NETO, L. C.; PARDINI, F. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

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.

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.

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, 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; ROCHA, G. J. M., DA SILVA, M. L. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. **BioResources**, v. 5, p. 661-671, 2010.

NUTHONG W.; UAWONGSUWAN, P.; PIVSA-ART, W.; HAMADA, H. Impact Property of Flexible Epoxy Treated Natural Fiber Reinforced PLA Composites . **Energy Procedia**, v. 34, p. 839-847, 2013.

OLIVEIRA, T. A.; TEIXEIRA, A.; MULINARI, D. R.; GOULARD, S. A. S. Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico dos compósitos PEBD reforçados com Fibras de Coco Verde. **Cadernos UniFOA**, v. 14, p.11-17, 2010.

OTTOBONI, F. S. **Desenvolvimento de novos compósitos baseados em polietileno e híbridos gerados a partir de resíduos agrícolas modificados com óxido de nióbio**. 2011, 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

PRACHAYAWARAKORN, J.; POMDAGE, W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. **Materials & Design**, v. 61, p. 264-269, 2014.

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.

REDIGHIERI, K. I. **Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes**. 2006, 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

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.

REIS, L. S.; PEREIRA, A. C. C.; MULINARI, D. R. Influencia do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. Influência do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira, 2013.

RIBEIRO, J. H. SOS palmito. **Revista Globo Rural**, v. 3, p. 24-26, 1996.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYOYCH, F; Biodegradable compositiesbased on lignocellulosic fibers, An overview. **Progress in Polymer Science**, v.34, p. 987-1021, 2009.

SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the Xray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p. 786–794, 1959.

SHALWAN, A.; YOUSIF, B. F. Investigation on interfacial adhesion of date palm/epoxy using fragmentation technique. **Materials and Design**, v. 53, p. 928-937, 2014.

SILVA Jr., K. I. **Produção e caracterização de compósitos à base de fibra de curauá, amido termoplástico e polietileno, utilizando-se a termografia**. 2013, 130 f. Dissertação (Mestrado em Design). Universidade do estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

SIMAS, K. N.; VIEIRA, L. N.; PODESTÁ, R.; VIEIRA, M. A.; ROCKENBACH, I. I.; PETKOWICZ, L. O.; MEDEIROS, J. D.; FRANCISCO, A.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. M. C. Microstructure, nutrient composition and antioxidant capacity of king palm flour: a new potential source of dietary fibre. **Bioresource and Technology**, v. 101, p. 5701-5707, 2010.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 102-117, 2014.

TROMBETTA, E. **Utilização de fibra natural de *pinus* (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno**. 2010, 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

TEDESCO, A. **Polipropileno grafitizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizantes em blendas de PP e Nylon.** 2001, 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.