



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS**

**SANTINO LORUAN SILVESTRE DE MELO**

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ADESÃO INTERFACIAL  
DOS COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO VIRGEM E RECICLADO  
REFORÇADOS COM FIBRAS E MICROFIBRAS DE BAMBU**

**FORTALEZA**

**2016**

SANTINO LORUAN SILVESTRE DE MELO

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ADESÃO INTERFACIAL DOS  
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO VIRGEM E RECICLADO REFORÇADOS COM  
FIBRAS E MICROFIBRAS DE BAMBU

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Enio Pontes de Deus

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- M486i      Melo, Santino Loruan Silvestre de.  
            Investigação das propriedades mecânicas e adesão interfacial dos compósitos de polipropileno virgem e reciclado reforçados com fibras e microfibras de bambu / Santino Loruan Silvestre de Melo. – 2016.  
            81 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2016.  
            Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.  
            Orientação: Prof. Dr. Ênio Pontes de Deus.

1. Ciência dos materiais. 2. Materiais compósitos de fibras. 3. Bambu. I. Título.

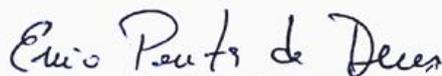
SANTINO LORUAN SILVESTRE DE MELO

**Investigação das Propriedades Mecânicas e Adesão Interfacial dos  
Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado Reforçados com Fibras e  
Microfibras de Bambu**

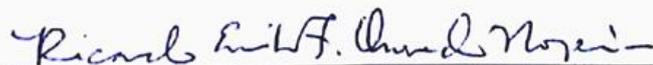
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais.  
Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação de Materiais

Aprovado em: 06/05/ 2016.

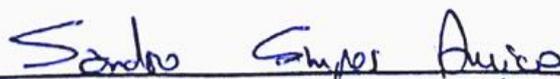
BANCA EXAMINADORA



Prof. Enio Pontes de Deus (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Sandro Campos Amico  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Enio Pontes de Deus pela orientação, paciência e por ter me mostrado caminhos quando eu pensei que eles não existiam.

À professora Selma Elaine Mazzetto pela excelente co-orientação e concessão do espaço em seu laboratório.

À minha família que tanto amo, pelo apoio incondicional, tanto academicamente quanto na minha vida pessoal, em especial a meus pais (Maria Neuza Silvestre de Melo e Juveny Francisco de Melo) e meu irmão José Henrique, meus avós (Raimunda Silvestre Bandeira e Santino Bandeira) e minhas tias (Maria Silvestre Garcia, Leyde Indayana e Maria Eugênia).

Aos participantes da banca examinadora Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira e Prof. Dr. Sandro Campos Amico pelas valiosas colaborações e sugestões.

A todas as pessoas do Lameff (Roberto, Renardir, Milene, Amanda, Lucas), em especial a Luiz Flávio, pelo auxílio e disponibilidade sempre que precisei.

A toda a equipe do LPT, em especial a Antonio Eufrazio pelo apoio incondicional em todas as etapas do meu trabalho.

Ao amigo Abner Guilherme, por sempre me ajudar a manter o controle.

À minha amiga e conselheira Gabriela Bailas por, mesmo longe, ser papel fundamental na construção de minhas ideias.

Ao meu amigo Rodrigo de Moura Cavalcante por ser um modelo acadêmico e de vida no qual sempre me espelhei.

Ao meu grupo “casa dxs excessivxs” (Charles, Lucas, Elias, Joel, Ruan e Welton), pelas risadas, shots, jantares e discussões ideológicas, e em especial a Kelvis Santiago, por ser um exemplo para a minha vida.

Aos colegas que direta ou indiretamente acrescentaram, criticaram e fizeram sugestões ao meu trabalho.

A todo o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por todo o suporte dado à realização desse trabalho.

À EMBRAPA e SENAI pelo apoio com a obtenção dos materiais e com as análises.

À Central Analítica da UFC pelas imagens em MEV.

Ao CNPq, pelo o apoio financeiro com a bolsa.

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”  
(Leonardo da Vinci)

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais renováveis e biodegradáveis é uma das importantes vertentes de pesquisa para a diminuição dos impactos ambientais. Logo, o desenvolvimento de materiais que possam substituir o uso de materiais provenientes de fração destilada do petróleo por matéria prima biodegradável, e de obtenção quase ilimitada, faz com que as fibras de origem vegetal sejam um promissor reforço de para materiais não biodegradáveis. Neste estudo, fibras de bambu foram utilizadas para reforço de compósitos. No intuito de melhorar a adesão fibra/matriz, modificações químicas foram realizadas na superfície da fibra. Microfibras de bambu também foram obtidas para produzir microcompósitos e assim avaliar a estabilidade desses microcompósitos modificados, que possuem a vantagem de orientação em todas as direções do material. As propriedades mecânicas das fibras mercerizadas e acetiladas bem como seus compósitos de polipropileno virgem e reciclado foram obtidas para analisar principalmente a resistência e módulo de elasticidade. Estas propriedades foram afetadas após o tratamento superficial aplicado à fibra, apresentando os efeitos das modificações superficiais das fibras. As análises em MEV revelaram a degradação das fibras vegetais consoante modificação química, indicando a aderência fase-matriz dos compósitos e microcompósitos. Os FTIR's das fibras revelaram a eficácia do procedimento de mercerização e acetilação superficial com o surgimento/desaparecimento de bandas na faixa de  $3300\text{ cm}^{-1}$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$  e também em  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Com os ensaios de tração das fibras, pôde-se perceber como os procedimentos químicos afetaram a estabilidade mecânica das fibras. As difrações de raios-X (DRX) foram utilizadas para verificar o grau de cristalinidade das fibras e relacioná-lo com as suas propriedades mecânicas finais. Para as fibras mercerizadas, o índice de cristalinidade, proporcionalmente, aumentou com concentração de NaOH (em solução de mercerização) e diminuiu com tempo de acetilação. Os ensaios de tração em fibras e compósitos revelaram a influência das modificações químicas nas fibras. Quando houve maior concentração de NaOH em solução, as fibras apresentaram uma maior resistência, entretanto, para um maior tempo de acetilação, foi menor a tensão máxima na ruptura dessas mesmas fibras. Para o polipropileno virgem, os compósitos uni e bidirecionais provocaram reforço mecânico em algumas orientações de fibras, como nas unidirecionais a  $0^\circ$ . Em todos os compósitos com matriz reciclada, as fibras se mostraram eficazes no reforço mecânico dos compósitos produzidos, reforçando a tensão máxima na ruptura em até 350% para compósitos com fibras bidirecionais. O procedimento de modificação por acetilação nos compósitos foi eficaz quanto ao reforço mecânico comparativamente aos compósitos com fibras apenas mercerizadas.

**Palavras-Chave:** Materiais Biodegradáveis, Fibras de Bambu, Compósitos, Microcompósitos.

## ABSTRACT

The development of renewable and biodegradable materials is undoubtedly one of the most important of research to reduce environmental impacts. Therefore, the development of materials that can replace the use of materials from fossil fuels with raw material biodegradable, and almost unlimited achievement, makes plant fibers are a promising reinforcement to non-biodegradable materials. In this study, bamboo fibers were used to reinforce composites. In order to improve the fiber / matrix adhesion, chemical modifications were made on the fiber surface. Bamboo microfibers were also found to produce micro-composites and evaluate the mechanical stability of these modified micro-composites, which has the advantage of orientation in all directions of the material. The mechanical properties of mercerized and acetylated fibers and their composites with virgin and recycled polypropylene were obtained to analyze the stress at break and elastic modulus were affected after the surface treatment applied to the fiber. Analyses by SEM revealed the degradation of fibers depending on chemical modification, indicating the phase-matrix adhesion of composites and micro-composites. The FTIR fibers showed the efficacy of mercerization and acetylation surface with the appearance / disappearance of bands in the range of  $3300\text{ cm}^{-1}$ - $3700\text{ cm}^{-1}$  and also at  $1750\text{ cm}^{-1}$ . With fiber tensile tests, it could be seen as chemical procedures affect the mechanical stability of the fibers. X-ray diffraction (XRD) were used to verify the degree of crystallinity of the fibers and relate it to their final mechanical properties. The crystallinity index with increased NaOH concentration (in mercerising solution) and decreased over time with acetylation. Tensile tests of fibers and composites revealed the influence of chemical modifications on the fibers. When For a higher concentration of NaOH in solution, the fibers had a higher maximum stress at rupture. However, for a longer acetylation was lower maximum stress at rupture of those fibers. For the virgin polypropylene composites uni- and bidirectional caused mechanical reinforcement fibers in some guidelines, such as the one-way  $0^\circ$ . In all composites with recycled matrix, the fibers have been proven effective in the mechanical reinforcement of composites, reinforcing the maximum stress at break of up to 350% for composites bi-directional fibers. The modification procedure by acetylation in composites was effective as the mechanical reinforcement compared to composites with only mercerized fibers.

**Keywords:** Biodegradable Materials, Bamboo fibers, Composites, Micro composites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Bambu e seus constituintes externos.....	22
Figura 2 - Morfologia interna do bambu, V = Vasos, F = Fibras, Ph = Floema e P = Células Parenquimatosas.....	23
Figura 3 - Estrutura hierárquica do bambu desde a sua escala milimétrica até sua composição química em angstroms.....	24
Figura 4 - Precursores majoritários da lignina e seus locais reativos.....	26
Figura 5 - Proposta de classificação hierárquica dos compósitos.....	28
Figura 6 - Estéreo-configuração da sequência do polipropileno. a) isotático b) sindiotático e c) atático.....	30
Figura 7 - Possíveis orientações das fases dispersas no compósito.....	32
Figura 8 - Curva de tensão deformação para (a) fases e (b) compósitos.....	33
Figura 9 - Bambuzal, internós e lâminas de bambu.....	37
Figura 10 - Fluxograma contendo os materiais compósitos produzidos nesse trabalho.....	40
Figura 11 - Técnicas de caracterização empregadas e materiais analisados.....	43
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura da fibra de bambu natural. (a)500x, (b) 100x.....	47
Figura 13 - MEV para a fibra de bambu tratada com 2% de NaOH. (a) 500 x, (b) 100x.....	48
Figura 14 - MEV para a fibra de bambu tratada com 5% de NaOH. (a) 500 x, (b) 100x.....	49
Figura 15 - MEV para a fibra de bambu tratada com 10% de NaOH. (a) 500 x, (b) 100x.....	50
Figura 16 - MEV para a fibra de bambu tratada com 15% de NaOH 500 x.....	51
Figura 17 - MEV para a fibra de bambu tratada com 2% de NaOH e acetiladas por 1h. (a) 500 x, (b) 100x.....	52
Figura 18 - MEV para a fibra de bambu tratada com 2% de NaOH e acetiladas por 2h. (a) 500 x, (b) 100x.....	53
Figura 19 - MEV das microfibras de bambu. (a) 100 x, (b) 500x.....	54
Figura 20 - MEV do compósito de PP reforçado com fibra tratada 1000 x. (a) Virgem, (b) Reciclado.....	56
Figura 21 - MEV do compósito de PP reciclado reforçado com fibra tratada 1000 x. (a) Reciclado, (b) virgem.....	57
Figura 22 - MEV do microcompósito de PP virgem reforçado microfibras tratadas 1000 x. (a) Virgem, (b) Reciclado.....	58

Figura 23 - Difratoogramas de Raios-X das fibras de bambu.....	60
Figura 24 - Espectroscopia de infravermelho das fibras de Bambu acetiladas, tratadas com NaOH e Naturais.....	61
Figura 25 - Espectroscopia de infravermelho de polipropileno virgem e reciclado.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas das fibras naturais.....	21
Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do polipropileno virgem.....	31
Tabela 3 - Fração de cristalinidade das fibras vegetais em função do tratamento aplicado.....	60
Tabela 4 - Tensão máxima na ruptura e módulo de elasticidade de fibras vegetais naturais e modificadas.....	62
Tabela 5 - Índice de intumescimento de fibras vegetais naturais e modificadas.....	63
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de tração do PP virgem.....	64
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de tração do PP reciclado.....	64
Tabela 8 - Compósito de polipropileno reforçado com fibras mercerizadas a 0°.....	65
Tabela 9 - Compósitos de polipropileno reforçado com fibras acetiladas a 0°.....	66
Tabela 10 - Compósito de polipropileno reforçado com fibras mercerizadas a 90°.....	66
Tabela 11 - Compósito de polipropileno reforçado com fibras acetiladas a 90°.....	67
Tabela 12 - Compósito de polipropileno reforçado com fibras mercerizadas aleatórias.....	68
Tabela 13 - Compósito de polipropileno reforçado com fibras acetiladas aleatórias.....	68
Tabela 14 - Compósito de polipropileno reforçado com microfibras acetiladas.....	69
Tabela 15 - Compósito de polipropileno reforçado com fibras mercerizadas bidirecionais...	70
Tabela 16 - Compósito de polipropileno reforçado com fibras acetiladas bidirecionais.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
LAMEFF	Laboratório de Mecânica da Fratura e Fadiga
LPT	Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos
LCC	Lignincarbohidrate Complex
PP	Polipropileno
PPv	Polipropileno virgem
PPr	Polipropileno reciclado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
1.1. O homem e os polímeros .....	15
1.2. Motivação .....	17
1.3. Objetivos gerais e específicos .....	19
2. FIBRAS .....	20
2.1. Bambusa Vulgaris (conceitos e morfologia) .....	21
2.2. Fibras de Bambu .....	23
2.3. Modificadores superficiais de Fibras Naturais .....	25
3. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORCADOS COM FIBRAS E MICROFIBRAS ..	28
3.1. Polipropileno atático como matriz polimérica: virgem e reciclado .....	29
3.2. Fibras como reforço em compósitos poliméricos .....	31
3.3. Conceitos e propriedades micromecânicas dos compósitos reforçados com fibras ..	32
3.3.1. Carregamento Longitudinal em compósitos unidirecionais .....	34
3.3.2. Carregamento Transversal em compósitos unidirecionais .....	35
3.3.3. Carregamento longitudinal em laminados bidirecionais .....	35
3.3.4. Carregamento em compósitos descontínuos e randômicos com a adição de fibras curtas e particuladas .....	36
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	37
4.1. Coleta do Bambu .....	37
4.2. Preparação e separação de amostras do Bambu .....	38
4.3. Reagentes .....	39
4.4. Mercerização das fibras longas e curtas .....	39
4.5. Mercerização e branqueamento de fibras particuladas .....	39
4.6. Acetilação das fibras Contínuas, Curtas e Micronizadas .....	40
4.7. Preparação dos compósitos e microcompósitos .....	40

4.7.1.	Molde para a Confeção dos Compósitos .....	41
4.7.2.	Placas de Polipropileno .....	41
4.7.3.	Compósitos com fibras contínuas orientados em uma direção.....	41
4.7.4.	Compósitos com fibras contínuas orientados em duas direções.....	42
4.7.5.	Compósitos com fibras curtas aleatórias .....	42
4.7.6.	Microcompósitos .....	42
4.8.	Técnicas de caracterização de fibras, compósitos e microcompósitos. ....	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
5.1.	Caracterização Morfológica por MEV das fibras tratadas e não tratadas e seus compósitos .....	46
5.2.	Caracterização das fibras naturais por DRX e FTIR .....	60
5.3.	Caracterização das fibras naturais por Ensaio de Tração .....	62
5.4.	Análise da Absorção de Água das fibras vegetais naturais e modificadas .....	63
5.5.	Caracterização da matriz polimérica por FTIR.....	64
5.6.	Caracterização mecânica dos compósitos reforçados com fibras naturais .....	65
	CONCLUSÕES .....	72
	TRABALHOS FUTUROS .....	74
	BIBLIOGRAFIA .....	75
	Anexo 1: Molde para a confecção dos compósitos .....	80

## **1. INTRODUÇÃO**

As conquistas tecnológicas se dão com o conhecimento acerca dos materiais e suas aplicações. Nesse âmbito, a era dos polímeros, que se inicia basicamente no século XIX e alcança até os dias de hoje, está relacionada ao desenvolvimento crescente em diversas áreas da humanidade, abrangendo setores como o automobilístico, de eletroeletrônicos e medicinais até os de embalagem (Hage, 1998). Obter materiais e metodologias de produção eficientes com propriedades concisas e específicas para determinada aplicação, exigem ainda mais dos materiais a serem produzidos. Os polímeros e suas respectivas blendas e compósitos estabelecem sua magnitude de trabalhabilidade devido à especificidade de suas propriedades, que podem ser obtidas desde as variáveis de produção, até a seleção de diferentes materiais. A demanda em torno dos polímeros é enorme, ampla e multidisciplinar, possibilitando assim que haja desenvolvimento de novas técnicas e produtos que se dê em áreas como engenharia, física e química, até as ambientais e medicinais.

### **1.1. O homem e os polímeros**

A evolução humana está intimamente ligada com a capacidade do homem de possuir técnicas e domínios que garantam sua sobrevivência e melhoria de vida. Desde o início da humanidade que polímeros naturais são utilizados como meio de sobrevivência, como o amido, celulose e a seda. O domínio de novos materiais acompanha a evolução humana devido à demanda de novas tecnologias. A importância dos polímeros para a nossa era vem da necessidade de produzir materiais como borrachas, plásticos, fibras e polímeros que tenham aplicações cada vez mais específicas e com propriedades finais que possam suprir a demanda da sociedade. Compreender, usar e dominar os polímeros, no entanto, só foi possível a partir da segunda metade do século XX (Hage, 1998).

A indústria polimérica se deu com a percepção da vulcanização, processo de cura da borracha natural, que devido aos reticulados adicionados à cadeia polimérica, modifica de forma brusca as propriedades da matéria prima. Esse processo foi acidentalmente descoberto em um laboratório por Goodyear, em 1844. O conceito de polímeros, entretanto, só ganhou visibilidade científica com afinco devido à Staudinger, com os trabalhos produzidos por ele em 1929. A apresentação da sua pesquisa com o poliestireno nos forneceu o conceito dos processos de polimerização. Já em 1934, Ziegler (1889 - 1973) apresenta as suas recentes pesquisas para a polimerização do butadieno. Em 1954, Giulio Natta (1903 - 1979) polimeriza

o propileno, o que lhe rendeu o Nobel de química de 1963 (Hage, 1998). A partir da evolução do domínio e compreensão dos polímeros, suas técnicas de produção ficaram cada vez mais compreendidas e difundidas. A atual compreensão dos polímeros nos informa que estes são macromoléculas derivadas a partir de estruturas menores, denominadas monômeros, que são moléculas de baixa massa molecular.

Com o advento de tecnologias de caracterização, como as técnicas espectroscópicas de caracterização de materiais, foi possível compreender e dominar técnicas de síntese de polímeros, no intuito de produzir materiais com qualidade e especificidade controladas, fazendo assim que diversos tipos de polímeros surgissem. O advento dos *polímeros sintéticos* marca a nossa era de tal forma que diversos componentes de peças de arte de design moderno e contemporânea, foram produzidos com esses materiais por meados do século XX (Matija, 2014). A iniciativa mais óbvia datada da história da arte com os polímeros sintéticos foi para a confecção de materiais para filmes e fotografia.

Com o desenvolvimento da tecnologia de caracterização e síntese de polímeros, os polímeros artificiais puderam ser sintetizados, já os polímeros e compósitos naturais sempre existiram. O corpo humano, as plantas e os animais em geral são exemplos práticos de compósitos naturais, porém compósitos e blendas poliméricas sintéticas só puderam existir com o domínio das técnicas de polimerização. Os compósitos têm como principal finalidade combinar fases para obter um material final com propriedades diferentes das fases separadamente (Flamínio, 2006). Os materiais compósitos são confeccionados para atender uma demanda ainda mais específica que a dos polímeros, com propriedades melhoradas devido às fases dispersas que se encontram no mesmo. É tanto que o termo *compósito sintético* está ligado a peças de alto desempenho estrutural, como aeronaves e estruturas inteligentes.

Devido à vasta gama de compósitos naturais existentes e suas propriedades bem definidas em diversos casos, fazer uso desses materiais em sua forma natural nos traz inúmeras vantagens econômicas e de baixo impacto ambiental. A maioria das plantas são compósitos naturais lignocelulósicos, que possuem boas propriedades mecânicas devido a orientação fibrilar e sua fração de celulose cristalina, contribuindo para que as fibras extraídas dessas plantas possam ser utilizadas como fase dispersa em compósitos sintéticos estruturais. As vantagens de se utilizar materiais provenientes da biomassa regional também causam

impacto econômico na região, pois o material pode ser cultivado por agricultores regionais, servindo como fonte de renda para as pessoas da área de produção.

## **1.2. Motivação**

O desenvolvimento de tecnologias renováveis e biodegradáveis é uma vertente de estudo de materiais que diminuam fatores de impactos ambientais causados na natureza devido à agressividade humana, principalmente nos últimos anos, com o esgotamento dos combustíveis fósseis. Materiais biodegradáveis e renováveis, como uma alternativa ecologicamente correta e sustentável, são criados e investigados a partir da inovação crescente na área, sendo um dos marcos das últimas décadas. Devido às fibras naturais vegetais serem abundantes em todo o mundo e responsáveis pelas boas propriedades mecânicas das plantas, estas representa um potencial alvo de estudo no desenvolvimento de materiais ditos “verdes”.

Uma série de estudos recentes sobre a morfologia do bambu, assim como a utilização de derivados do bambu em compósitos, aponta o interesse da inserção desse material em aplicações cada vez mais específicas e inovadoras, demonstrando o seu potencial de utilização (Meisan, 2014). Nessa vertente, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades intrínsecas à forma de processamento aponta bons resultados. O desenvolvimento de compósitos com fase dispersa de origem vegetal, sustentado em uma matriz de origem sintética, derivada de materiais fósseis é encorajado devido à substituição de parte da matéria base pela fase dispersa introduzida como agente de volume ou de reforço. Com a inserção de fases dispersas no compósito, houve melhora de diversas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e tensão máxima na ruptura (Teng-Chu, 2015).

Os compósitos são excelentes modificadores das propriedades mecânicas dos polímeros, fazendo com que o produto final ganhe nas propriedades do material em direções específicas ou mesmo em todas as direções, para que ocorra uma diminuição de utilização da matéria prima principal. Este trabalho apresenta uma alternativa ao desenvolvimento de materiais compósitos, que podem ser mais resistentes mecanicamente, aliado ao fator ambiental, com a pretensão de substituir parte do material não renovável e não biodegradável por matéria prima renovável, biodegradável e de fácil obtenção, com um tempo de produção curto.

A escolha da matriz do compósito foi feita de forma a atender uma matéria prima que tem alto fator de impacto socioambiental, no intuito de introduzir nesse material carga volumétrica e de reforço, que possa substituir parte do material que seria utilizado sem a utilização da fase dispersa; foi escolhido então o polipropileno atático, que tem uso desde objetos domésticos, até componentes do interior de aeronaves. Será investigado o material na forma *virgem e reciclada*, sem aditivos, proveniente de empresas regionais, que utilizam materiais termoplásticos para a produção de artefatos domésticos, como mesas e cadeiras.

A fase dispersa foi escolhida de modo a satisfazer fácil reflorestamento, melhor área de plantio por quantidade de material colhido, e que regionalmente não é utilizada em larga escala nas empresas do ramo dos termoplásticos. O bambu, que se encaixa nos critérios da pesquisa foi escolhido, pois, apesar de ser muito difundido e utilizado em países asiáticos, não é utilizado industrialmente em larga escala no Brasil. Essa planta foi encarada como uma boa alternativa, visto que outras fibras como as fibras de sisal e coco já possuem uma vasta pesquisa brasileira na literatura. O próprio Campus Universitário do Pici na UFC, onde essa pesquisa foi realizada, dispõe da matéria prima para a pesquisa. O *Bambusa Vulgaris*, espécie de bambu utilizada, é entouceirante e de fácil reflorestamento (Pereira, 2007), com excelente aproveitamento de espaço e um dos gêneros de bambu mais comuns no estado do Ceará.

### **1.3. Objetivos gerais e específicos**

Objetivos Gerais:

- Produzir compósitos e microcompósitos de matriz polimérica termoplástica virgem e reciclada com fibras naturais de bambu longas, curtas e micrométricas, provenientes de biomassa regional, e analisar a influência das fibras como reforço nos compósitos.

Objetivos Específicos:

- Avaliar as propriedades de resistência e módulo de elasticidade dos materiais utilizados para a produção dos compósitos e seus respectivos compósitos e microcompósitos.
- Verificar a composição do Polipropileno Virgem e Reciclado, assim como das fibras naturais e modificadas através de técnicas espectroscópicas.
- Modificar superficialmente as fibras naturais de bambu no intuito de provocar melhor compatibilidade química entre os materiais.
- Analisar a influência das modificações superficiais de fibras na sua morfologia superficial, e nas propriedades mecânicas das fibras e dos compósitos.
- Avaliar a influencia nas propriedades mecânicas da orientação das fibras no compósito.
- Produzir microcelulose proveniente do bambu
- Confeccionar microcompósitos e caracterizá-lo quanto às suas propriedades mecânicas

## 2. FIBRAS

As fibras Naturais Vegetais representam a maior classe de materiais renováveis presente na natureza. Sua utilização está atrelada aos aspectos de caráter ambiental, social e econômico, além de apresentar uma série de vantagens socioambientais em relação às fibras sintéticas, principalmente quando estas são utilizadas como elemento de reforço ou enchimento em compósitos (Alain, 2009). As fibras naturais combinam fatores como boas propriedades mecânicas e baixa massa específica, baixo custo e bom desempenho em compósitos, o que faz desse material um potencial reforço em compósitos de matriz polimérica. As fibras naturais vegetais partem de diversas fontes como coco, bambu, sisal, juta, curauá, que tem como principal vantagem a biodegradabilidade sem liberação de componentes tóxicos e fácil reflorestamento (Baley, 2012). O baixo consumo energético na linha de produção desse material, além de sua fonte ser inesgotável e rural, estimula empregos e gera renda na zona de produção.

As desvantagens e limitações da utilização de fibras naturais para incorporação em compósitos de matriz termoplástica se dão em relação à temperatura de trabalhabilidade da matriz e variabilidade nas propriedades mecânicas das fibras, conforme tempo de colheita e seção analisada. No interior de compósitos de matriz polimérica termoplástica, em que a temperatura de trabalho desses materiais varia entre 160-250 °C, as fibras naturais somente podem ser trabalhadas até 190 °C. As condições climáticas e de solo que influenciam diretamente a qualidade das fibras são também um fator de preocupação, onde os tempos de colheita devem ser obedecidos rigorosamente assim como as condições de solo para a plantação (Baley, 2012). Em relação aos materiais convencionalmente utilizados, as fibras apresentam boas propriedades mecânicas. A falta de embasamento técnico e científico acerca das fibras naturais, assim como tecnologia para suprir as desvantagens apresentadas, faz com que a sua utilização em produtos em larga escala sejam escassos.

Os resultados apresentados em “Compósitos Estruturais” apresentam dados referentes a pesquisas e artigos sobre propriedades mecânicas de fibras naturais como Sisal, Coco, Juta, Malva, Rami e Piaçava (Flamínio, 2006). Os dados apresentados mostram a ampla variação de propriedades mecânicas das fibras encontradas na natureza. Os resultados revelam que essas fibras possuem suas propriedades comparadas à resina epóxi e fibras de vidro, convencionalmente utilizadas. A Tabela 1 apresenta os valores de resistência à tração, módulo de elasticidade, deformação na ruptura e massa específica de algumas fibras naturais.

Tabela 1: Propriedades mecânicas das fibras naturais.

<b>Tipo de Fibra</b>	<b><math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> (%)</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Sisal</b>	126 – 800	3,80 – 6,2	2,8 – 10	1,27 – 1,50
<b>Coco</b>	95 – 149	2,80 – 3,70	3,3 – 5,1	1,18 – 1,45
<b>Juta</b>	320 – 500	10,0 – 12,0	1,3 – 2,8	1,50
<b>Malva</b>	160	17,4	5,2	1,41
<b>Rami</b>	393 – 900	7,30 – 25,0	1,80 – 5,30	1,51
<b>Piaçava</b>	143	5,60	5,9	1,05

Fonte: (Flamínio, 2006).

A maioria das fibras naturais, como Sisal, que mostra uma vasta quantidade de pesquisa na literatura, apresenta como principal desvantagem a variação das propriedades mecânicas dessas fibras conforme seção transversal e longitudinal, com diâmetros médios variando entre 10 e 30  $\mu\text{m}$  (Flamínio, 2006). As fibras de bambu, da espécie *Bambusa Vulgaris*, objeto de estudo dessa pesquisa possuem a vantagem de orientação uniforme na seção longitudinal do colmo, com variação de quantidade de feixe de fibras quando a seção avaliada se aproxima da casca. Resultados atuais sobre as fibras de bambu serão apresentados no corpo desse trabalho, visto que foi feito um estudo sobre estas fibras.

## 2.1. *Bambusa Vulgaris* (conceitos e morfologia)

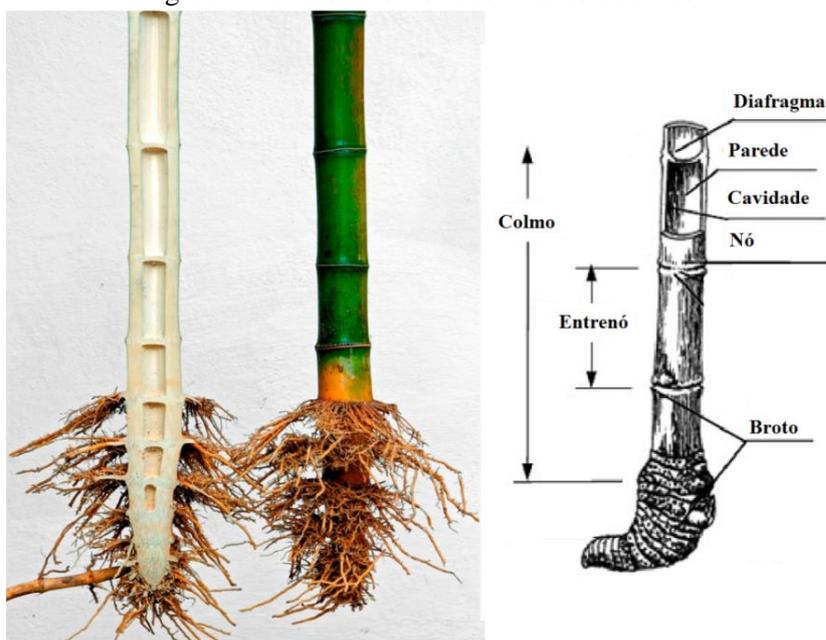
No Brasil, principalmente nas regiões norte e nordeste, o bambu e seus derivados não são utilizados em larga escala. No mundo, os maiores produtores de bambu são China seguida da Índia (Salan, 2008). Nessas regiões a bibliografia é mais acentuada assim como os produtos derivados dessa planta.

O bambu é uma espécie de rápido reflorestamento, atingindo a sua idade adulta entre 3 anos e 4 anos. Suportam temperaturas máximas entre 40 °C e 50 °C e são cultivados espontaneamente em quase todos os continentes, exceto na Europa (Liese, 1987). Existem mais de 90 gêneros e 1200 espécies no mundo. O Brasil possui mais de 230 espécies nativas e 20 espécies introduzidas, sendo o país da América Latina com maior área plantada, totalizando 9,8.10<sup>6</sup> ha (Lobovikov, 2005).

É necessário analisar hierarquicamente a estrutura do bambu, assim como todos os constituintes dessa planta para compreender as ótimas propriedades mecânicas atribuídas a ele. O bambu é um compósito natural abundante em áreas tropicais, pois sua organização vascular e fibrilar envolta por lignina constitui um compósito. A sua estrutura possui fibrilas

de celulose orientadas ao longo dos entrenós do colmo, conferindo elevados valores de tensão máxima na ruptura (Wahab, 2012). Como constituintes principais do bambu, tem-se a epiderme, feixes de fibras, vasos e células parenquimatosas. Suas propriedades únicas chamam atenção de pesquisadores para a incorporação dessa planta na utilização em diversos ramos da sociedade, como substituinte de diversos materiais sintéticos. Para isso, conhecer a planta e seus produtos é necessário.

Figura 1 – Bambu e seus constituintes externos.

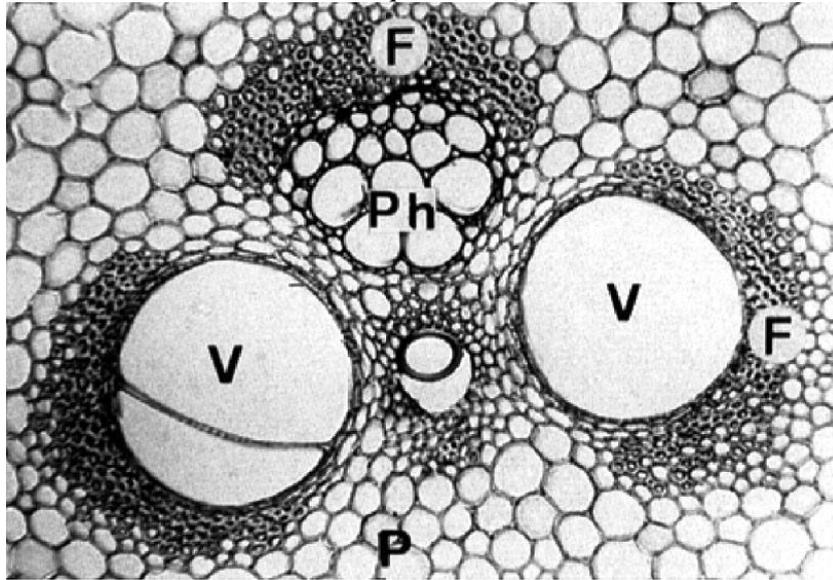


Fonte: (Liese, 1987).

A espécie de bambu analisada nesse trabalho é o *Bambusa Vulgaris*, espécie inserida no Brasil, comum na região Nordeste e entouceirante. Essa espécie é constituída basicamente de Colmo, que abrigam os nós, entrenós e a base do caule, que liga o colmo ao rizoma. O colmo cresce linearmente em forma cilíndrica e em solo úmido, geralmente em periferias de terras cultivadas com clima tropical. Esta espécie, quando na idade adulta, pode atingir entre 8 m e 20 m de altura, e seu diâmetro externo entre 5 cm e 10 cm (Wahab, 2012). Na Fig. 1 apresenta-se uma imagem do bambu e seus constituintes externos.

A análise de uma seção transversal do colmo na região dos entrenós revela a sua estrutura vascular, que possui em média 50% de parênquima, 40% de fibras e 10% de vasos, com variações conforme a espécie. O Xilema e o Floema são organizados em feixes vasculares, rodeados pelas fibras e células parenquimatosas, que formam a matriz, como pode ser observado na Fig. 2 (Liese, 1987).

Figura 2: Morfologia interna do bambu. (V = Vasos, F = Fibras, Ph = Floema e P = Células Parenquimatosas).

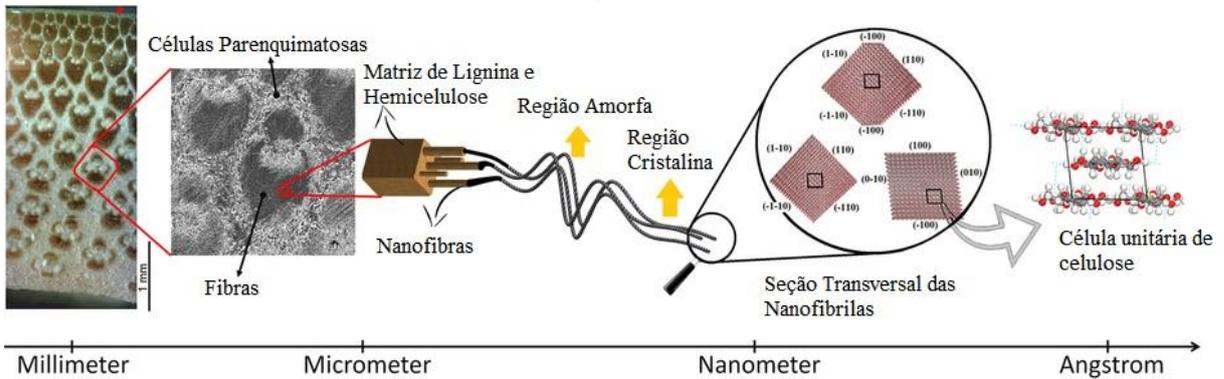


Fonte: (Liese, 1987).

## 2.2. Fibras de Bambu

As propriedades mecânicas das fibras do bambu se devem à sua estrutura LCC (lignincarbohydrate complex), onde microfibrilas de cristais de celulose ligadas por hemicelulose são envoltas em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose. O módulo e elevada tensão máxima na ruptura das fibras de bambu são comparados ao aço/ concreto em proporção resistência/densidade, devido a gama de ligações de hidrogênio nas moléculas de lignina, celulose e hemicelulose e às forças de Van der Wals entre a lignina e a celulose das microfibrilas (Yousselfian, 2015). O interesse crescente na utilização das fibras vegetais parte principalmente da vertente ecológica, com a substituição de materiais sintéticos provenientes de fontes fósseis, constituindo uma alternativa viável para soluções no âmbito do impacto ambiental, já que fibras naturais são uma fonte inesgotável de matéria prima e suas propriedades únicas, como baixa densidade, isolamento acústico e térmico (Fidelis, 2013). A estrutura hierárquica das fibras de bambu pode ser observada desde a sua distribuição no colmo até a constituição molecular dos cristais de celulose na Fig. 3.

Figura 3 - Estrutura hierárquica do bambu desde a sua escala milimétrica até sua composição química em angstroms.



Fonte: (Youselfian, 2015).

Os feixes fibrosos, que podem ser observados na Fig. 3 acima, apresentam informações importantes sobre a morfologia e a composição química das fibras vegetais do bambu. A concentração do feixe de fibras varia do interior para o exterior do colmo, como pode ser observado na seção transversal. A quantidade de fibras por unidade de área aumenta conforme a aproximação da epiderme. As fibras estão envoltas pela matriz de parênquima, ou células parenquimatosas, que são responsáveis pelo transporte de nutrientes das fibras e suas propriedades fisiológicas. Ao aproximar-se da escala molecular, pode-se distinguir o que é matriz e reforço em um compósito natural, onde a matriz é composta por lignina e hemicelulose amorfa e o reforço são as nanofibras compostas por cristais de celulose interligados por uma região amorfa de lignina e hemicelulose. A estrutura química da celulose, hemicelulose e lignina, que constituem a maior parte dos constituintes lignocelulósicos possuem estruturas cíclicas, como é o caso da celulose e anéis aromáticos, além das estruturas cíclicas, presentes na lignina (Youselfian, 2015). Todas essas estruturas estão interligadas por ligações do tipo pontes de hidrogênio, presente entre as hidroxilas do composto, que são responsáveis pela hidrofiliabilidade dos constituintes do bambu.

A hidrofiliabilidade das fibras, ou seja, a capacidade de absorver água é elevada, fazendo com que seu uso em ambiente úmido seja restrito, que pode ser solucionado envolvendo as fibras por uma matriz hidrofóbica e mudando a estrutura química superficial das fibras para a diminuição da hidrofilia. Essas duas técnicas podem ser utilizadas em conjunto para então criar uma camada interfacial entre a fibra (polar) e a matriz (apolar), provocando compatibilidade química entre os materiais e sua respectiva adesão. A heterogeneidade das fibras em relação à produção também é relevante, visto que as condições climáticas, de

plântio e solo são fatores determinantes no desenvolvimento da planta, onde o controle eficiente das condições naturais de desenvolvimento é imprescindível (Manaló, 2015).

Dentre as fibras naturais conhecidas e investigadas por diversos autores, as de bambu possuem uma das combinações mais favoráveis, que unem baixa densidade, elevada rigidez e resistência (Ghavami, 2005). Os fatores favoráveis permitem que fibras de bambu possam ser utilizadas como reforço. Porém, uma gama de investigações deve ser realizada a fim de aprimorar o conhecimento sobre as fibras e seus respectivos compósitos, desde a sua extração até modificações superficiais para o aumento da compatibilidade química entre a matriz e a fase dispersa do compósito.

Os métodos de obtenção de fibras naturais longas provenientes do bambu a nível industrial ainda são escassos. As limitações para produção em larga escala são uma fonte de investigação em aberto, pois, diferentemente das fibras como coco e sisal, que os feixes de fibras podem ser facilmente extraídos, a estrutura do bambu possui as fibras muito bem ligadas à matriz de lignina e suas respectivas fibras adjacentes. Como métodos de obtenção das fibras, pode-se recorrer a técnicas de extração mecânicas e mecânico-química, dependendo do que deseja-se obter do vegetal. Os métodos de extração mecânicos são para a obtenção de fibras longas. Convenciona-se como longas nesse trabalho fibras ou feixes fibrosos com comprimentos acima de 200 mm, curtas, de comprimentos até 50 mm e particuladas, com comprimento de até 2 mm. Os métodos de extração mecânico-químico utilizados para extração de fibras degradam a estrutura LCC, obtendo assim microfibrilas de celulose (Ghavami, 2005).

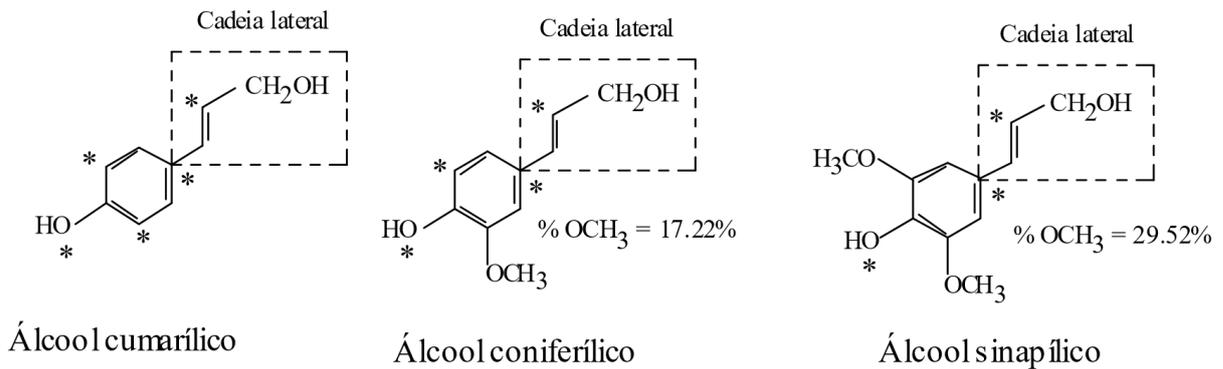
### **2.3. Modificadores superficiais de Fibras Naturais**

A funcionalização de fibras naturais atinge os constituintes químicos das fibras, provocando modificação da sua cadeia polimérica. A utilização das fibras naturais pode agir como reforço em compósitos com polímero termofixo ou termoplástico, polar ou apolar, e ainda utiliza-la como produto têxtil. Para que haja compatibilidade entre as fibras naturais e outras fases, a modificação molecular, através da inserção de grupos químicos ou retirada de constituintes das fibras, como ceras, pectina, lignina, dentre outros, depende da aplicação e das propriedades finais que se deseja obter (Belgacem, 2008).

Modificações nas fibras naturais através de reações químicas podem ser feitas com toda a fibra ou apenas em sua superfície, em que depende do grau de penetração dos agentes modificadores nas macromoléculas. Fibras com diâmetros da ordem de nanômetros ou poucos micrômetros estão com suas cadeias mais expostas, o que pode ocasionar modificações mais intensas. As hidroxilas (-OH) presentes nas cadeias poliméricas são os grupos mais suscetíveis à funcionalização e também são responsáveis pelas interações do tipo “ligações de hidrogênio”, responsáveis pela estabilidade molecular (Belgacem, 2008). Manter a estrutura interna das fibras ausente de modificação é então importante quando se pretende manter as propriedades mecânicas originais. O foco desse trabalho é a utilização das fibras naturais vegetais como agente de carga e reforço em compósitos termoplásticos, o que exige compatibilidade química entre seus componentes, onde a superfície de separação de fases possa servir como um eficaz transferidor de tensões, sempre que o compósito sofrer solicitação mecânica (Jahan, 2012). Quando a transferência de tensão entre a matriz polimérica e o reforço fibroso não é eficaz, as fibras podem descolar da matriz com mais facilidade, fazendo com que a fase dispersa se comporte como um defeito no compósito. Portanto, limpar, extrair e funcionalizar macromoléculas pode trazer inúmeros benefícios aos compósitos.

A lignina, que é um dos biopolímeros mais predominantes presentes nas plantas (Belgacem, 2008), é a camada macromolecular mais susceptível à extração e modificação quando trata-se da modificação superficial de fibras naturais, já que estas estão expostas, como discutido na seção 1.2. A lignina é formada através da polimerização dos monolignóis, e sua estrutura depende do tipo de planta. Uma particularidade em comum desses monômeros é a presença de hidroxilas, que também é observada na macromolécula, o que torna a lignina altamente hidrofílica. Os monolignóis fenilpropanóides como o ácido cumarílico, ácido coniferílico e ácido sinapílico são os precursores majoritários da lignina. Suas ligações cruzadas envolvem os locais reativos, que por sua vez envolvem os átomos de carbono do anel aromático e da cadeia lateral (MONTEIRO, 2004). Na Fig. 4 são apresentadas as três formas convencionais de monolignóis, cadeias laterais e grupos reativos.

Figura 4: Precursores majoritários da lignina e seus locais reativos.



Fonte: (MONTEIRO, 2004).

Nesse trabalho utiliza-se dois processos de modificação superficial de fibras naturais. A mercerização (hidrólise básica) e a acetilação. Todas as plantas derivadas de fibras lignocelulósicas são polares e hidrofílicas, enquanto matrizes termoplásticas, em especial as poliolefinas são apolares e hidrofóbicas, causando assim incompatibilidade química entre suas fases.

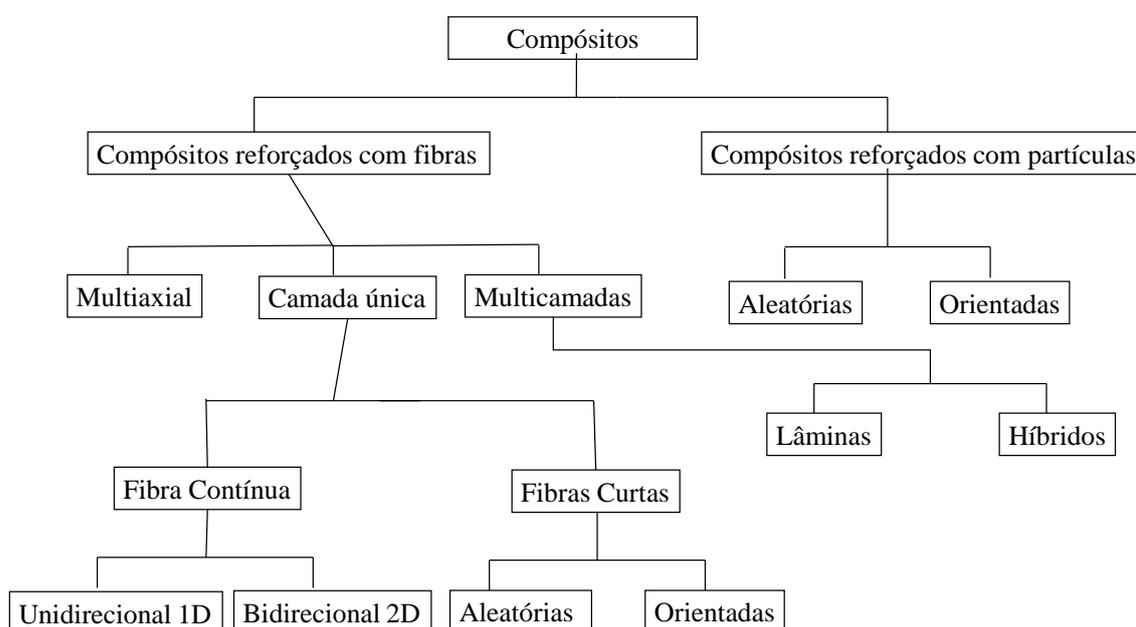
O processo inicial de tratamento superficial é a remoção parcial da lignina da parede das fibras através de uma hidrólise básica, onde se utiliza o NaOH como agente modificador (Masud, 2008). Esse processo remove a lignina por meio da clivagem de ligações éter alcalina que pode ser acompanhada de reações de condensação, com a taxa de remoção da lignina dependente da concentração de NaOH (Beckermann, 2008). Após esse processo, ocorre a exposição da cadeia microfibrilar aumentando sua rugosidade e quantidade de hidroxilas livres. O processo posterior, a acetilação, é realizado para a substituição dessas hidroxilas livres por grupos apolares, tornando a superfície das fibras mais compatíveis com matrizes poliméricas apolares.

A acetilação de fibras naturais é um método que causa plastificação, substituindo os grupos hidroxílicos por grupos acetil, modificando assim sua polaridade superficial, tornando-o mais hidrofóbico e causando estabilidade quando em contato com materiais apolares (George, 2015). O princípio básico do método de acetilação é a reação dos grupos hidroxílicos (-OH) para a formação de grupos acetil (CH<sub>3</sub>CO-) (Bledzki, 2008). Muitas vezes, para que ocorra o processo de acetilação, é utilizado algum tipo de catalisador. O seu uso deve ser feito com cautela, pois a maioria deles pode hidrolisar a celulose, danificando a estrutura de tal forma que haja perda de propriedades essenciais para um bom desempenho mecânico dessas fibras (Zafeiropoulos, 2002).

### 3. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS E MICROFIBRAS

Os compósitos são materiais constituídos de duas ou mais fases que podem ser divididos em sintéticos e naturais. Os compósitos naturais são aqueles que se formam naturalmente, sem a intervenção humana. Compósitos sintéticos são fabricados por processos tecnológicos desenvolvidos pelo homem. Uma classificação hierárquica para os compósitos pode ser vista na Fig. 5.

Figura 5: Proposta de classificação hierárquica dois compósitos.



Fonte: (Flamínio, 2006).

Logo, os compósitos podem ser divididos quanto ao tipo de reforço. As partículas na matriz podem se orientar de forma aleatória ou ordenada. Já as fibras podem se apresentar de forma curta ou contínua (Longas). As fibras curtas podem se dispersar como as particuladas, ou seja, de forma aleatória ou orientada. As fibras longas se apresentam uni e bidirecionalmente. A grande vantagem de orientar fibras longas é que estas distribuem melhor as tensões na direção da solicitação mecânica, desde que estas estejam orientadas para tal finalidade. Dessa maneira, os diferentes tamanhos e orientações das fibras na matriz polimérica é que vão determinar quais propriedades vão ser obtidas, além da fração de fibras nos compósitos.

### 3.1. Polipropileno atático como matriz polimérica: virgem e reciclado

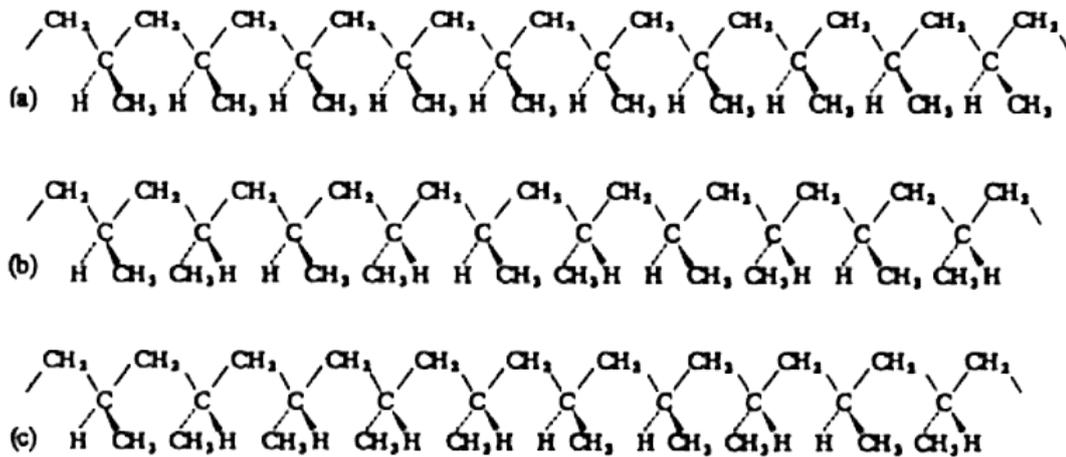
Os estudos sobre a polimerização de termoplásticos por iniciação em cadeias se deu devido a estudos sobre catalisadores metálicos, que se iniciaram em 1950 com Karl Ziegler. Foi ele que descobriu uma nova forma de catálise que revolucionou a indústria do plástico (Hage, 1998), demonstrando que pressão e temperatura moderadas poderiam criar macromoléculas de alta massa cristalina. O primeiro monômero polimerizado foi o Etileno, em 1953. Já em 1954 se iniciaram os estudos com o Polipropileno, com sua descoberta e caracterização. As patentes com o polipropileno surgiram nos Estados Unidos, devido às contribuições entre Ziegler e Natta, porém protocoladas pela companhia de petróleo Phillips. A partir da descoberta do polipropileno, o seu crescimento se deu de forma abrupta. Existem diversas razões para que o PP crescesse rapidamente, devido principalmente às suas vantagens em relação aos outros polímeros já descobertos. Um dos principais motivos diz respeito à obtenção do seu monômero, que pode ser extraído da nafta, produto proveniente da fração destilada do petróleo. A gama de aplicações que surgiram para esse material também foi fator decisivo para sua utilização. Filmes, embalagens, molduras, e até aplicações de alto desempenho, como a sua utilização em navios, forneceu grande visibilidade a esse material, que hoje em dia é encontrado nos mais variados setores da sociedade, desde os de embalagens e artigos domésticos, até em aplicações em aviões e automóveis. A versatilidade de se trabalhar com o polipropileno também se deveu a sua característica termoplástica, possibilitando sua reciclagem, que é de elevada importância atualmente e um dos objetos de estudo desse trabalho.

Para se descrever um material polimérico a nível molecular, deve-se levar em consideração basicamente três características fundamentais. Primeiro, quanto ao grau de polimerização e distribuição das cadeias poliméricas, que depende basicamente do número e tipo de monômeros incluídos na cadeia polimérica, segundo deve-se considerar a composição química, que no caso do polipropileno possui a seguinte sequência na cadeia polimérica:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ . Em terceiro lugar, a estereoregularidade na sequência dos homopolímeros na macromolécula (Kocsis, 1995), que para o polipropileno pode se apresentar como isotático (mesma taticidade), sindiotático (taticidade alternada) e atático (sem configuração de regularidade quanto à taticidade), como podem ser observados na Fig. 6.

O polipropileno é um polímero derivado do monômero propileno e constitui um dos integrantes das poliolefinas, de fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . As propriedades mecânicas das

poliolefinas estão diretamente ligadas à sua cristalinidade, que se dá quando esse se encontra abaixo da temperatura de fusão cristalina. A morfologia da cristalização depende do seu histórico de processamento térmico e da estereoregularidade da cadeia polimérica (Fan-Chiang, 1993). O polipropileno atático se apresenta como o mais utilizado no mercado.

Figura 6: Estéreo-configuração da sequência do polipropileno. a) isotático b) sindiotático e c) atático.



Fonte: (Fan-Chiang, 1993).

Da forma como o polipropileno se apresenta comumente na indústria, esse possui uma série relevante de características, podendo ser um polímero semirrígido, translúcido, com boa resistência mecânica e ao calor. O polipropileno apresenta também vantagens como a baixa resistência elétrica a altas temperaturas e resistência química a um grande número de ácidos e bases. Sua rigidez e dureza, unidas às boas características já citadas, torna o PP um dos plásticos mais utilizados hoje. Para que o polímero obtenha melhores propriedades, são adicionados diversos tipos de aditivos, desde pigmentos, até aditivos que conferem resistência à flamabilidade (British Plastic Federation, 2015). A Tabela 2 apresenta valores médios das principais propriedades do PP, segundo a British Plastic Federation.

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas do polipropileno virgem.

		<b>Homopolímero</b>	<b>Copolímero</b>
<b>Densidade</b>	Kg/m <sup>3</sup>	905	905
<b>Preço</b>	Libra	680	620
<b>Tensão Máxima</b>	MPa	33	25
<b>Alongamento na Ruptura</b>	%	150	300
<b>Dureza</b>	Escala “R” Rockwell	90	80
<b>Impacto Izod</b>	kJ/m	0,07	0,1
<b>Calor de Distorção</b>	0,45 MPa/°C	105	100
<b>Absorção de Oxigênio</b>	%	17	17

Fonte: (British Plastic Federation, 2015).

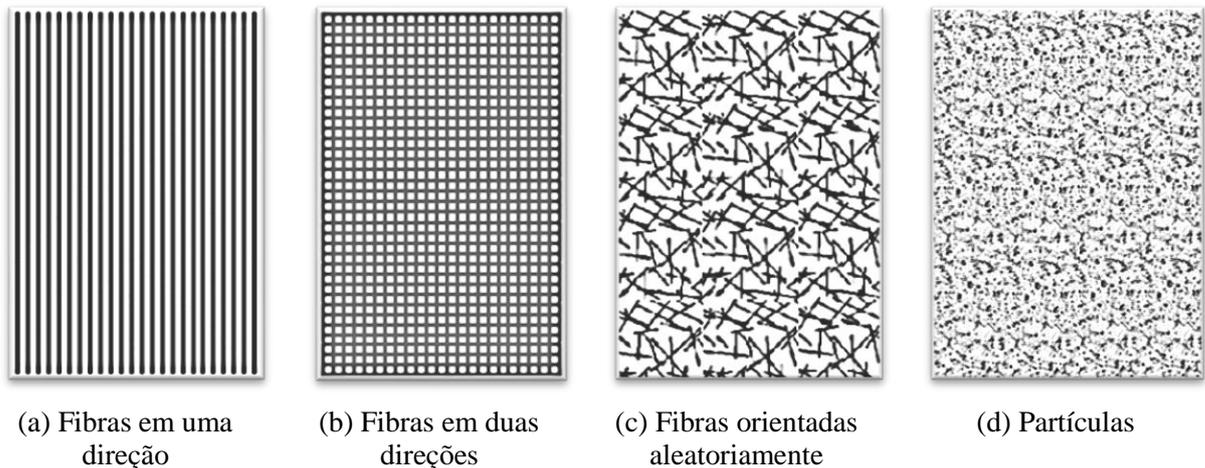
### 3.2. Fibras como reforço em compósitos poliméricos

As fibras, quando introduzidas na matriz polimérica, podem reforçar as propriedades do material compósito, fazendo o papel de agente de reforço ou servir apenas como enchimento adicional, diminuindo assim o custo total de produção e o peso do material (Hage, 1998). Inúmeras fibras vegetais possuem modestas propriedades mecânicas, como tensão máxima na ruptura e módulo de elasticidade, quando comparadas às fibras sintéticas (Mulinari, 2011). Outro fator que dificulta o uso de fibras naturais como agentes de reforço é a dificuldade de obtenção de fibras longas.

A função do componente disperso no compósito é em geral aumentar dureza, resistência à tração, tenacidade e rigidez; já a matriz mantém as fibras na direção de orientação, protegendo contra as intempéries e distribuindo as tensões. O processo de fabricação de compósitos laminados reforçado com fibras deve ser cuidadoso e criterioso, para que o compósito final possa ter propriedades melhoradas pelas fibras nas direções que se pretende. Deve-se analisar qual a direção das forças aplicadas nas peças a serem desenvolvidas, visto que o reforço só ocorre nas direções de orientação e a matriz age como ligante e distribuidor de tensões (Malick, 2008). As bolhas e defeitos nos materiais também são um fator extra de cuidados. As fibras contínuas proporcionam altos valores de tensão na direção de orientação dos feixes fibrosos. Fases aleatórias e curtas são de fácil manuseio, porém proporcionam baixo valor de tensão máxima na ruptura e baixo módulo; em

contrapartida, as propriedades mecânicas e físicas são as mesmas em todas as direções. Parâmetros como pressão, temperatura, teor e comprimento das fibras, são decisivos para a obtenção das propriedades solicitadas (Malick, 2008). Na Fig. 7, estão apresentadas as fibras orientadas na forma como se utilizarão nesse trabalho.

Figura 7: Possíveis orientações das fases dispersas no compósito.



Fonte: Autor.

As fibras utilizadas nesse trabalho são as de bambu, que possuem bom desempenho mecânico. A facilidade na obtenção de fibras longas é devido à orientação dos feixes de fibra longitudinalmente ao seu colmo, que possibilita a sua extração longitudinal. O bambu na sua fase adulta possui entrenós com comprimento longitudinal acima de 300 mm, o que faz com que as fibras extraídas desse colmo sejam consideradas longas.

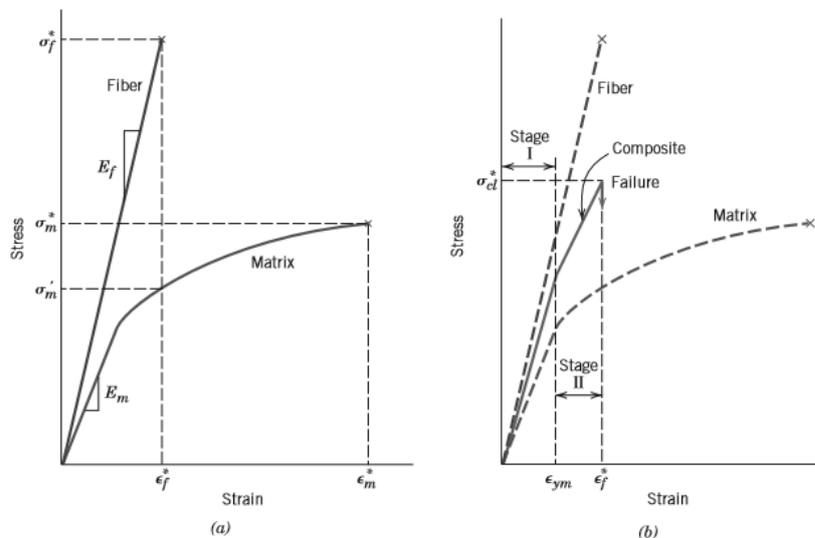
### 3.3. Conceitos e propriedades micromecânicas dos compósitos reforçados com fibras

Compreender as propriedades elásticas dos materiais é fundamental para a fabricação de componentes com propriedades desejadas. Nos materiais compósitos poliméricos, o conhecimento das suas propriedades é fundamental para que componentes sejam fabricados e sigam normas claras de utilização e segurança. Para materiais compósitos, também é importante conhecer as propriedades de cada fase separadamente, visto que as propriedades do material final sejam previstas pela micromecânica antes mesmo desse material ser produzido.

Na Fig. 7, foram apresentadas diferentes orientações de fibras dentro do compósito. Cada tipo de orientação afeta de forma diferente as propriedades do material final (Shao-Yun, 1996). As fibras contínuas orientadas em uma direção proporcionam reforço na direção de

orientação das fibras, portanto, para componentes criados com essas peças é indicado que a sollicitação mecânica seja na direção de orientação. Fibras contínuas bidirecionais, que podem ser obtidas com a fase dispersa em forma de tecido ou mesmo lâminas de compósitos unidirecionais intercalados a  $90^\circ$ , proporcionam boas propriedades mecânicas em duas direções. Fibras curtas podem se apresentar de duas formas: orientadas e aleatórias. Fibras orientadas proporcionam modificação de propriedades na direção de orientação, já as aleatórias, em todas as direções. Micropartículas são importantes, pois estas se distribuem aleatoriamente na matriz polimérica, provocando reforço em todas as direções. Essas partículas, porém, devem ser produzidas e introduzidas na matriz polimérica com cautela, pois se não houver compatibilidade de fases, a presença dessas partículas pode servir apenas como defeitos na cadeia polimérica, o que afeta drasticamente as propriedades finais do material produzido (Martin, 1995).

Figura 8: Curva de tensão/deformação para (a) fases e (b) compósitos.



Fonte: (Callister, 2009).

A Fig. 8 apresenta de forma esquemática, gráficos de tensão-deformação de fibras rígidas, matrizes dúcteis e um respectivo compósito, de forma que este seja alinhado com fibras contínuas. Também é importante observar que as propriedades da fibra utilizadas nesse material são superiores às da matriz. Os compósitos com esses elementos apresentam propriedades mecânicas intermediárias (Callister, 2009). Até agora utiliza-se o termo “modificação das propriedades mecânicas” em vez de reforço, isso porque fibras com propriedades mecânicas inferiores às propriedades da matriz polimérica não proporcionam reforço mecânico no material. Analisar uma vasta quantidade de orientações e proporção das fases é então essencial para caracterizar um compósito. Como tal verificação pode ser

exaustiva, pode-se então fazer uso de modelos para prever como o compósito vai se comportar. Alguns modelos de homogeneização são apresentados a seguir.

### 3.3.1. Carregamento Longitudinal em compósitos unidirecionais

Considerando um carregamento (solicitação mecânica) em um material compósito reforçado com fibras contínuas unidirecional na direção longitudinal da orientação, este é suportado pelas fibras e pela matriz polimérica que o contém. Considera-se o material homogêneo e livre de vazios, onde se escreve a força aplicada como uma distribuição homogênea entre a matriz polimérica e as fibras, logo, pode-se escrever.

$$F_t = F_m + F_f \quad (1)$$

Onde  $F_t$  é a força total aplicada,  $F_m$  a força suportada pela matriz e  $F_f$  a força suportada pela fibra. Recordando a tensão de engenharia, que é dada por  $\sigma = F/A$ , pode-se reescrever (1) como:

$$\sigma_t = \sigma_m \frac{A_m}{A_t} + \sigma_f \frac{A_f}{A_t} \Rightarrow \sigma_t = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f$$

Onde  $V_m$  e  $V_f$  são respectivamente as frações volumétricas da fibra e da matriz no compósito. Com a nossa consideração de homogeneidade, as deformações da fibra e da matriz são as mesmas no compósito, e pode-se escrever  $\varepsilon_t = \varepsilon_f = \varepsilon_m$  e recordando que o módulo de elasticidade é determinado como  $E = \sigma/\varepsilon$ , pode-se escrever:

$$\frac{\sigma_t}{\varepsilon_t} = \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m} V_m + \frac{\sigma_f}{\varepsilon_f} V_f \Rightarrow E_t = E_m V_m + E_f V_f$$

Essa equação permite então prever o módulo de elasticidade do material compósito sabendo as frações volumétricas da fibra e da matriz e os módulos de elasticidade das fases (Callister, 2009) e (Flamínio, 2006).

### 3.3.2. Carregamento Transversal em compósitos unidirecionais

Analisa-se o carregamento transversal fazendo uma analogia com molas em paralelo para as fibras e a matriz. Na situação em que o carregamento aplicado é a  $90^\circ$  do ângulo longitudinal, as tensões nas fibras e na matriz podem ser escritas como:

$$\sigma_t = \sigma_m = \sigma_f = \sigma \quad (2)$$

Como a deformação total agora dependerá da deformação da fibra e da matriz,  $\varepsilon_t = \varepsilon_m V_m + \varepsilon_f V_f$ , substituindo  $\varepsilon = \sigma/E$ , e cancelando os termos iguais na equação, pode-se escrever:

$$\frac{1}{E_{tt}} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \Rightarrow E_{tt} = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m}$$

Onde  $E_{tt}$  representa o módulo de elasticidade de um compósito com carregamento na direção transversal de orientação das fibras (Callister, 2009).

### 3.3.3. Carregamento longitudinal em laminados bidirecionais

Na simplificação apresentada para os compósitos bidirecionais foi feita uma aproximação, onde duas lâminas sobrepostas com fibras da primeira lâmina a  $90^\circ$  da segunda, portanto, o carregamento total será distribuído entre a primeira e segunda lâminas, na direção de orientação das fibras, escreve-se:

$$F_{tl} = F_{l1} + F_{l2} \quad (3)$$

Onde  $F_{tl}$  é a força total aplicada nas lâminas,  $F_{l1}$  a força suportada pela lâmina 1 e  $F_{l2}$  a força suportada pela lâmina 2. Recordando a tensão de engenharia, que é dada por  $\sigma = F/A$ , pode-se reescrever (3) como:

$$\sigma_{tl} = \sigma_{l1} \frac{A_{l1}}{A_{tl}} + \sigma_{l2} \frac{A_{l2}}{A_{tl}} \Rightarrow \sigma_{tl} = \sigma_{l1} V_{l1} + \sigma_{l2} V_{l2}$$

Onde  $V_{l1}$  e  $V_{l2}$  são as frações volumétricas da lâmina 1 e da lâmina 2 no compósito. Com a nossa consideração de homogeneidade, as deformações das lâminas são as mesmas no compósito, e escreve-se  $\varepsilon_{tl} = \varepsilon_{l1} = \varepsilon_{l2}$  e recordando que o módulo de elasticidade é determinado como  $E = \sigma/\varepsilon$ , pode-se escrever:

$$\frac{\sigma_{tl}}{\varepsilon_{tl}} = \frac{\sigma_{l1}}{\varepsilon_{l1}} V_{l1} + \frac{\sigma_{l2}}{\varepsilon_{l2}} V_{l2} \Rightarrow E_{tl} = E_{l1} V_{l1} + E_{l2} V_{l2}$$

Substituindo as expressões encontradas  $E_{l1}$  pelo carregamento de compósitos longitudinais  $E_t = E_m V_m + E_f V_f$  e  $E_{l2}$  pelo carregamento de compósitos transversais  $E_{tt} = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m}$ , obtém-se:

$$E_{tl} = (E_m V_m + E_f V_f) V_{l1} + \left( \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} \right) V_{l2}$$

Onde se descreve o comportamento elástico de um compósito com duas lâminas de fibras contínuas a 90° como as frações volumétricas do laminado 1, do laminado 2, das fibras, da matriz e seus módulos de elasticidade separadamente.

#### 3.3.4. Carregamento em compósitos descontínuos e randômicos com a adição de fibras curtas e particuladas

Quando deseja-se randomizar a inserção de fibras dentro de um material compósito, fibras curtas, particuladas e descontínuas são convenientes. As propriedades mecânicas desses materiais seguem a mesma linha de interpretação, onde seus valores dependeram da influência das fases que se apresentam no material compósito (Callister, 2009). Semelhante à regra da mistura apresentada na Equação 3, pode-se escrever uma relação para prever as propriedades desses materiais, como segue

$$E_{cd} = E_m V_m + K E_f V_f \quad (4)$$

Onde o fator K, fator influente no termo responsável pelas fibras na equação é determinante para a predição da influência das fibras nos compósitos.

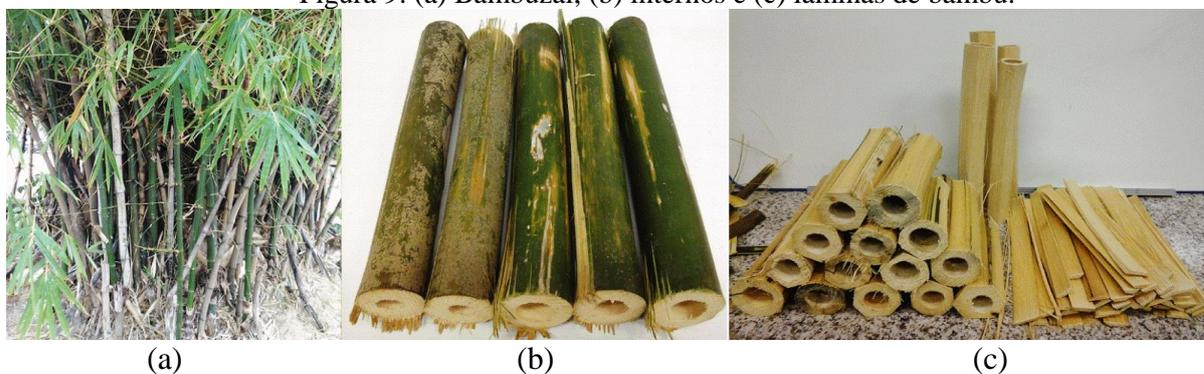
## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesse capítulo, faz-se a descrição dos métodos e técnicas utilizadas nesse trabalho, desde a coleta da matéria prima, seus processos de transformação mecânicos e químicos, até os princípios que serviram de base para sua elaboração. A origem dos materiais utilizados e a descrição detalhada partem de três processos de obtenção dos materiais separadamente. O primeiro refere-se à obtenção das fibras, que foram utilizadas no material de forma contínua, curtas e micronizadas. A segunda diz respeito à matriz polimérica utilizada, proveniente de uma empresa que atende em âmbito regional e fornecido em forma de pellets. O material fornecido foi o polipropileno virgem e reciclado. Por último, é descrito o processo de obtenção dos materiais compósitos, que necessitou de um molde específico com temperatura e pressão controladas. No final desse capítulo encontram-se as técnicas de caracterização empregadas.

### 4.1. Coleta do Bambu

Nesse trabalho, foram coletados bambus, da espécie *Bambusa Vulgaris*, presente em touceiras da Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, com idade entre três e quatro anos, com aproximadamente 3,5 m de altura. O diâmetro interno dos colmos era por volta de 5 cm e seu diâmetro externo 9 cm. Sua idade foi prevista devido à coloração amarelo/esverdeada da casca, que indica sua chegada à idade adulta, observada no momento da coleta. O material foi colhido em julho de 2014 e levado instantaneamente para o processo de separação dos internós e laminação para a retirada da região mais externa da casca. Na Fig. 9 estão apresentadas a touceira, os internós e as lâminas de bambu extraídas dos internós.

Figura 9: (a) Bambuzal, (b) internós e (c) lâminas de bambu.



Fonte: Autor.

## 4.2. Preparação e separação de amostras do Bambu

Com o colmo extraído, livre de folhagens e raiz, este foi levado para a Oficina do Departamento de Física, no Centro de Ciências, Campus do Pici para a devida separação dos nós e internós, como pode ser observado na Fig. 9. Para tal, foi utilizada uma serra fita automática, e os nós retirados do colmo possuíam largura de 4 cm aproximadamente. Os nós foram descartados para garantir que apenas fibras orientadas fossem utilizadas. Os internós seguiram então para a retirada da casca, onde lâminas transversais de aproximadamente 1 mm de espessura foram retiradas da região do internós e descartados. Por último, novamente o internó foi laminado em cavacos de 2 mm transversalmente, por 50% entre o diâmetro interno e externo, para garantir dessa maneira que o material com a maior quantidade de fibras fosse selecionado, visto que a região mais interna possui uma quantidade de fibras reduzida. Todo o processo até a separação dos cavacos foi feito antes que a umidade natural do bambu fosse perdida, visto que com o material seco, o processo de laminação torna-se difícil. Com os cavacos transversais separados, estes foram secos por 7 dias em estufa à 50°C para então seguir para o processo de separação manual dos feixes de fibras.

Três formas de fibras foram selecionadas: Fibras longas contínuas, fibras curtas e fibras particuladas. As fibras contínuas foram retiradas dos cavacos transversais. A retirada foi manual e o processo possibilitado devido à orientação regular dos feixes microfibrilares na região selecionada. Feixes fibrosos de comprimento acima de 200 mm de comprimento foram retirados dos cavacos secos, manualmente. Os feixes que apresentaram diâmetros de aproximadamente 0,5 mm por toda sua região transversal foram selecionados, os de diâmetro variado, descartados. As fibras curtas seguiram o mesmo procedimento de obtenção das fibras longas, para então serem submetidas a cortes regulares de 40 mm. Para a obtenção das fibras particuladas, foram utilizados os rejeitos provenientes de fibras irregulares, que seguiram para o processo de trituração a vácuo, realizado nas dependências da EMBRAPA-CE, no laboratório de biomassa. O rendimento aproximado de fibras do colmo do bambu foi de 50%, pois as cascas e regiões mais internas, onde se apresenta mais lignina que fibras, foram descartadas. O equipamento utilizado para a trituração foi um moinho de facas Willey modelo TE-650 acoplado a vácuo para a retirada constante de material do moinho. Após esse processo, peneiras de retenção em mesh 60 e 35 foram utilizadas para separar o material.

### **4.3. Reagentes**

Para a extração de ceras, lignina, pectina e outros constituintes indesejáveis, foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) em 2%, 5%, 10% e 15% (p/v) na proporção de 1/10 em massa. Para branqueamento das fibras, que foi realizada apenas na produção da microcelulose, foram utilizadas soluções de Hipoclorito de Sódio (NaClO) em 2% (p/v) na proporção de 1/10 em massa. A acetilação para a substituição das hidroxilas e inclusão do grupo funcional acetil foi feita com ácido acético 98%, anidrido acético 98% e ácido sulfúrico 99%.

### **4.4. Mercerização das fibras longas e curtas**

Inicialmente as fibras foram intumescidas em água deionizada e aquecidas a 80 °C, durante 30 min. Fibras de bambu contínuas e curtas foram imersas em solução de NaOH nas concentrações de 2%, 5%, 10% e 15% (p/v) na proporção de 1/10 ou até que o material fosse completamente intumescido. A reação ocorreu a 60°C durante 2 h., depois foram lavadas em água deionizada. Esse procedimento foi repetido duas vezes. Ao final do procedimento, as fibras foram lavadas diversas vezes até estas atingirem pH=7. As fibras foram então submetidas à secagem em estufa a 60°C por 24 horas.

### **4.5. Mercerização e branqueamento de fibras particuladas**

As fibras particuladas passaram por um processo de limpeza e hidrólise ao mesmo tempo. Aqui foi introduzida a mercerização e o branqueamento na intenção de obter partículas micrométricas. Isso porque se observou que sucessivos tratamentos de mercerização/branqueamento com agitação mecânica, provocavam a quebra das fibras até região microfibrilar, como é mostrado em MEV nos resultados.

A mercerização em concentração de 2% (p/v) foi conduzida a 80 °C durante 4 h., na proporção de 1/10, sob agitação mecânica constante, depois lavadas em água deionizada. O procedimento foi repetido 6 vezes, até que a coloração da solução ao final do último procedimento não mudasse. O branqueamento com NaClO em concentração de 2% (p/v) foi conduzido a 80 °C durante 4 h., sob agitação mecânica constante, na proporção de 1/10 em massa, seguidos da lavagem em água deionizada. O procedimento foi repetido por 4 vezes, até que as fibras não fossem mais perceptíveis a olho nu na solução. Após esse procedimento, o material foi filtrado em filtro de papel, acoplado a uma bomba a vácuo e lavado diversas vezes, até que a solução atingisse pH=7.

#### 4.6. Acetilação das fibras Contínuas, Curtas e Micronizadas.

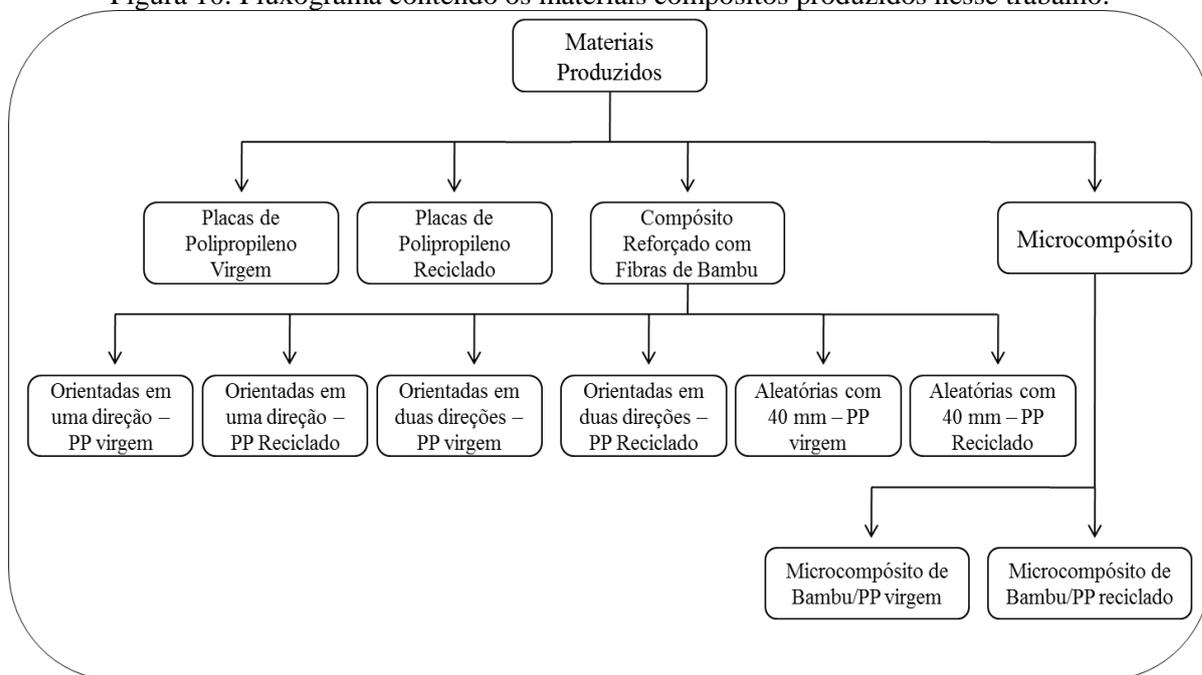
Todas as fibras, após os procedimentos de limpeza e hidrólise foram submetidas ao à acetilação. A solução foi preparada com anidrido acético e ácido acético (1,5: 1,0 em massa) e na mistura, adicionadas 20 gotas de ácido sulfúrico para cada 500 ml de solução. As fibras foram intumescidas na solução, na proporção de 1/10 e aquecidas a 100 °C durante 1-2h. Foram então removidas, lavadas em água deionizada com banho de ultrassom por 40 min. diversas vezes, até pH=5, e submetidas à secagem em estufa a 60°C por 24 h.

As fibras micronizadas seguiram o mesmo processo de acetilação descrito no parágrafo anterior, com a ressalva de que estas, após serem removidas da solução de acetilação, foram intumescidas em tolueno, utilizado para a dissolução do PPv e PPr.

#### 4.7. Preparação dos compósitos e microcompósitos

Para a produção dos compósitos, utilizou-se o Polipropileno Virgem e Reciclado nas fibras acetiladas e não acetiladas. O fluxograma abaixo informa os materiais produzidos.

Figura 10: Fluxograma contendo os materiais compósitos produzidos nesse trabalho.



Fonte: Autor.

As fibras impregnadas foram apenas mercerizadas a 2% e mercerizadas seguidas de acetiladas para que a comparação entre acetilação pudesse ser analisada. O número total de compósitos produzidos foi de 18 placas.

#### 4.7.1. Molde para a Confeccção dos Compósitos

Compósitos com fibras contínuas e orientadas, de matriz polimérica termoplástica, ainda não possuem um método de produção em massa. Os métodos de injeção e extrusão são utilizados frequentemente para a produção de plásticos e compósitos, com fibras particuladas e aleatórias, o que não é comum quando a fase dispersa deve ser incorporada a matriz de forma orientada e longa. A forma de produção desses compósitos, em escala laboratorial utilizado nesse trabalho é o método de confeccção por compressão, com pressão e temperatura controladas.

Um molde de Al-Mg para a produção de placas compósitas foi então elaborado para a confeccção desses materiais. As dimensões das placas produzidas são de 260 mm de diâmetro e 80 mm de largura, com espessura de até 7 mm. A faixa de temperatura trabalhada era de 27 °C até 250 °C e pressão máxima de 240 KPa. O pré-tratamento da superfície de contato do material foi feito por ataque mecânico com lixas de granulação 100, 320 e 600 seguido de químico, com NaOH 20% (p/v) durante 1 min à temperatura ambiente, no intuito de diminuir ao máximo as imperfeições superficiais das placas de compósito e evitar o uso de desmoldantes, para que as placas não fossem contaminadas. Ao final da produção de cada placa, o procedimento de tratamento superficial foi repetido.

#### 4.7.2. Placas de Polipropileno

A fim de caracterizar a matéria prima base, placas de polipropileno virgem e reciclado foram confeccionadas. Considerando a densidade do polipropileno, pesou-se quantidade suficiente de material para a confeccção de uma placa de (260 mm x 80 mm x 4 mm). O material na forma de pellets foi então disperso no molde e aquecido a 180 °C. O molde foi então fechado e o fluxo de calor cessado, introduzindo pressão quando a placa arrefece a 160°C de forma lenta, para que o material ainda fundido, não escapasse pelas laterais do molde. Quando a temperatura do molde estava em torno de 120°C, a pressão máxima foi acionada, permanecendo assim até que a temperatura ambiente fosse atingida para a placa ser retirada.

#### 4.7.3. Compósitos com fibras contínuas orientados em uma direção

Compósitos com fibras orientadas em uma direção foram confeccionados com a fase dispersa orientada longitudinalmente e perpendicularmente à placa, para que corpos de prova pudessem ser obtidos a 0° ou 90°. Pesou-se quantidade suficiente de material para a

confeção de uma placa de (260 mm x 80 mm x 3 mm). O material, na forma de pellets foi então disperso no molde e aquecido a 180°C, quando as fibras foram orientadas sob a camada de PP fundido. O molde foi então fechado e repetiu-se o procedimento descrito anteriormente. Para esses compósitos, aproximadamente 10% ( $\pm 1\%$ ) de fibras foram incorporadas.

#### 4.7.4. Compósitos com fibras contínuas orientados em duas direções

Os compósitos bidirecionais foram preparados com fibras orientadas a 0° e 90°. Inicialmente, pesou-se quantidade suficiente de material para a confecção de uma placa de (260 mm x 80 mm x 3 mm). Metade do material, na forma de pellets foi então disperso no molde e aquecido a 180°C, quando as fibras foram orientadas a 0° sob a camada de PP fundido e prensadas manualmente para que as fibras penetrassem na matriz fundida. Uma segunda camada de pellets foi dispersa e fundida, para que uma nova camada de fibras a 90° pudesse ser inserida. Novamente, esperou-se que a temperatura do material atingisse 180°C. O molde foi fechado e repetiu-se o procedimento anterior. Para esses compósitos, aproximadamente 20% ( $\pm 1\%$ ) em massa de fibras foram incorporadas.

#### 4.7.5. Compósitos com fibras curtas aleatórias

Compósitos com fibras curtas de aproximadamente 40 mm, dispostas aleatoriamente na matriz polimérica foram confeccionados. Para tal, pesou-se quantidade suficiente de material para a confecção de uma placa de (260 mm x 80 mm x 3 mm). O material na forma de pellets foi então disperso no molde e aquecido a 180°C, quando as fibras foram orientadas sob a camada de PP fundido. O molde foi então fechado e repetiu-se o procedimento anterior. A porcentagem de fibras incorporadas foi de aproximadamente 10% ( $\pm 1\%$ ) em massa.

#### 4.7.6. Microcompósitos

Os microcompósitos foram obtidos pelo método de dispersão das partículas na matriz polimérica em solvente. Aproximadamente 1,25 g de microcelulose acetilada foram dispersas em 50 ml de tolueno e utilizadas para cada placa.

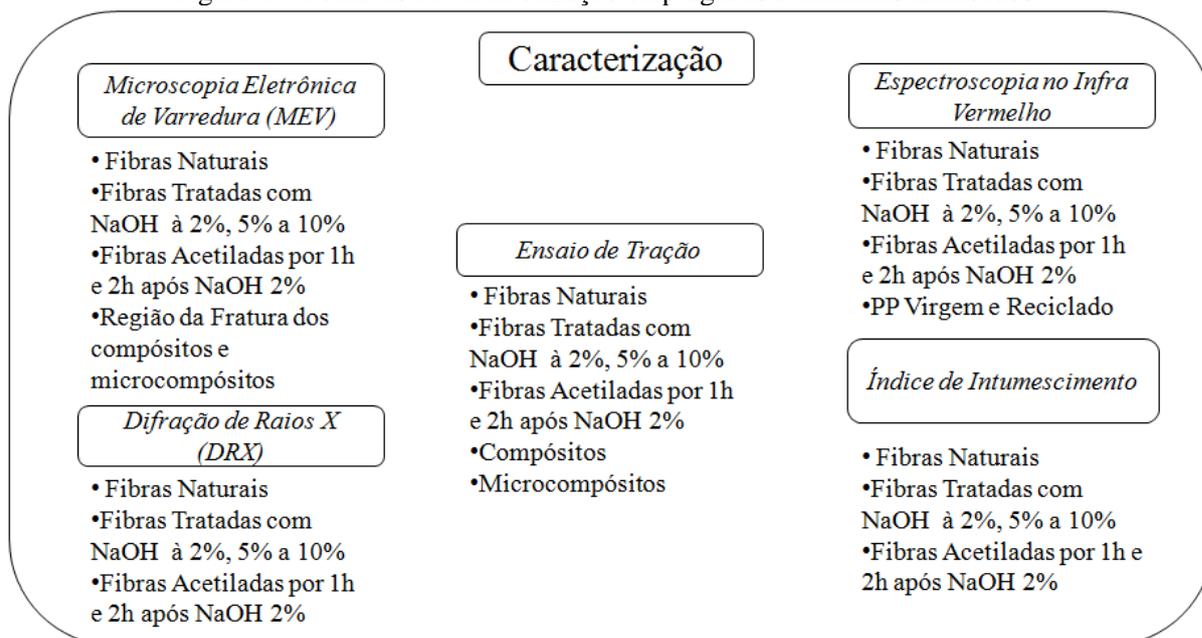
Para a confecção da placa, 49 g de polipropileno na forma de pellets foi solubilizado em tolueno a 105 °C na proporção de 1/15 (p/v) por 60 min. As partículas dispersas em tolueno foram adicionadas à solução de polipropileno e tolueno a 105 °C e em seguida esperou-se arrefecer o material até a temperatura ambiente para que o tolueno evaporasse regularmente. Após 5 h., o material foi levado novamente a aquecimento até que todo o

tolueno fosse evaporado. Com o material livre de solvente e as partículas dispersas, este foi disperso no molde e aquecido a 180 °C, que dessa vez foi completamente revestido com papel alumínio, para evitar a adesão das micropartículas e o molde. Quando o material estava completamente fundido, o fluxo de calor foi cessado, e a pressão foi acionada, ao mesmo tempo em que a temperatura do molde foi arrefecendo. Quando a temperatura do molde estava em torno de 140 °C, a pressão máxima foi acionada, estando assim até que a temperatura ambiente fosse atingida e a placa fosse retirada. A porcentagem de microfibras adicionadas foi de aproximadamente 2,5% ( $\pm 0,1\%$ ) em massa.

#### 4.8. Técnicas de caracterização de fibras, compósitos e microcompósitos.

As caracterizações foram espectroscópicas, térmicas e mecânicas. As análises espectroscópicas foram Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia com Transformada de Fourier BA Infravermelho (IFTR). A caracterização mecânica foi feita com os Ensaio de Tração, onde os resultados analisados foram: Tensão Máxima na Ruptura, Tensão de Escoamento, Módulo de Elasticidade e Deformação específica. Apresenta-se na imagem abaixo as técnicas de caracterização utilizadas e os materiais que foram utilizados. Foi ainda avaliada a absorção de água pelo índice de intumescimento das fibras vegetais naturais e modificadas, a fim de verificar a hidrofília das fibras conforme tratamento químico.

Figura 11: Técnicas de caracterização empregadas e materiais analisados.



Fonte: Autor.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para observar a morfologia das estruturas apresentadas nas fibras, microfibras, compósitos e microcompósitos, avaliando o efeito das modificações superficiais proporcionadas pelas modificações superficiais e a interface de separação fibra/matriz. Todas as amostras necessitaram de recobrimento de 10nm de ouro, realizado em metalizadora de modelo BALZERS 5CD50. O equipamento utilizado para a obtenção das micrografias foi o Microscópio de varredura FEG Quanta 450 ambiental com EDS/EBSD, estágio de resfriamento e aquecimento.

Fibras de bambu pulverizadas e modificadas quimicamente foram analisadas por Difração de Raios-X. A técnica foi realizada para avaliar o índice de cristalinidade das fibras de bambu, que são um indicativo de sua resistência mecânica (Lakkad, 1981). As amostras foram pulverizadas para análise. A temperatura de obtenção das imagens foi de 300 K e as difrações foram colhidas por um difratômetro Xpert Pro, modelo MPD. O tubo de Co com 40 KV foi utilizado. A escala de obtenção de picos em graus foi de 10° até 40°.

As difrações foram obtidas para as fibras naturais, tratadas com NaOH a 2%, 5%, 10% e acetiladas por 1h e 2h. Para a determinação do índice de cristalinidade das fibras, foram avaliados os picos referentes ao halo cristalino e amorfo da difração de raios-X, conforme a equação abaixo.

$$I_c = \frac{P_c}{P_a + P_c} * 100$$

Onde  $I_c$  é o índice de cristalinidade do material,  $P_c$  a fração cristalina do difratograma e  $P_a$  a fração amorfa do difratograma.

As espectroscopias de Infravermelho foram realizadas para as fibras, PPv e PPr. Para as análises, o equipamento Perkin Elmer modelo Ezimer 200 foi utilizado na região de 400 cm-1 – 4000 cm-1. As amostras de fibras foram analisadas em pastilhas de KBr, com exceção do PP virgem e reciclado.

Foram utilizadas três normas para analisar mecanicamente os materiais. As normas (D3379-75, 1998), (D638-96, 1996) e (D3039-75, 1975). Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio de tração universal EMIC com célula de carga de 20 KN. A norma ASTM D3379-75 foi utilizada para o ensaio de fibras têxteis, adaptada para utilização das fibras

naturais vegetais. Para tal, fibras naturais, de 80 mm foram fixadas em papel com cola para que as garras do equipamento fossem presas com segurança. O ensaio foi conduzido a uma velocidade de 2 mm/min e o comprimento útil de tração foi de 60 mm.

A norma ASTM D638-96 foi utilizada para ensaiar o polipropileno virgem e reciclado. O equipamento utilizado para os ensaios de tração foi uma máquina de ensaio de tração universal EMIC com célula de carga de 100 KN. Para tal, foram preparados os corpos de prova e ensaiados com uma velocidade de 2 mm/min. A norma ASTM D3039-75 foi utilizada para ensaiar os materiais compósitos e microcompósitos. O equipamento utilizado para os ensaios de tração foi uma máquina de ensaio de tração universal EMIC com célula de carga de 100 KN. Para tal, foram preparados os corpos de prova e ensaiados com uma velocidade de 2 mm/min. Os ensaios de tração revelaram a tensão máxima na ruptura, tensão de escoamento, módulo de elasticidade e deformação específica.

Para a determinação do Índice de Intumescimento as fibras naturais e modificadas foram todas cortadas com um comprimento de 50 mm, separadas em recipiente de alumínio e levadas para secagem em estufa por 24 horas. Após secas, as fibras foram então pesadas em balança analítica SHIMADZU com precisão de 0,0001g. Feita a pesagem inicial, as fibras foram intumescidas em água deionizada e nos intervalos de tempo de 30min, duas horas, 18 horas e 24 horas as amostras foram retiradas do fluido, colocadas em contado rápido com papel filtro para retirada do excesso de água e pesadas. O índice de absorção ( $I_{\text{absorção}}$ ) foi então calculado tomando como base o peso da fibra seca ( $P_{\text{seca}}$ ) e o peso da fibra intumescida ( $P_{\text{úmida}}$ ), nos tempos citados.

$$I_{\text{absorção}} \% = \frac{P_{\text{úmida}} - P_{\text{seca}}}{P_{\text{seca}}} * 100$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho produzido apresenta as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras naturais vegetais. As propriedades mecânicas dos compósitos dependem das propriedades de cada fase separadamente e como essas fases interagem dentro do compósito. A interação entre as fases depende da superfície de contato entre os materiais, que deve preferencialmente possuir compatibilidade química e mecânica. A compatibilidade entre as fases do material utilizado foi uma das principais preocupações nesse trabalho, dada a diferença de polaridade existente entre matrizes termoplásticas e fase lignocelulósica. Enquanto a matriz é apolar, devido à constituição molecular dos meros da cadeia polimérica, fases lignocelulósicas apresentam polaridade, devido principalmente às hidroxilas presentes na cadeia polimérica que constitui a fibra.

Para melhor compatibilidade entre as fases, este trabalho utilizou a modificação superficial das fibras vegetais. Primeiro as fibras foram limpas por mercerização, que remove parcialmente lignina, hemicelulose e ceras, mantendo as microfibrilas do material, que é constituída basicamente de celulose cristalina, celulose e hemicelulose e que são responsáveis pelo reforço mecânico do bambu. No entanto, as hidroxilas livres são aumentadas após a alcalinização, o que provoca aumento da polaridade e por sua vez uma maior incompatibilidade com matrizes termoplásticas. Para compatibilizar as fases, a inserção de grupos apolares como substituto das hidroxilas livres nas fibras foi executada. Pelo método de acetilação, o acetil foi introduzido no lugar das hidroxilas livres. A influência da *mercerização*<sup>1</sup> e *mercerização seguida de acetilação*<sup>2</sup> nas propriedades mecânicas das fibras, também é objeto de estudo desse trabalho.

### 5.1. Caracterização Morfológica por MEV das fibras tratadas e não tratadas e seus compósitos

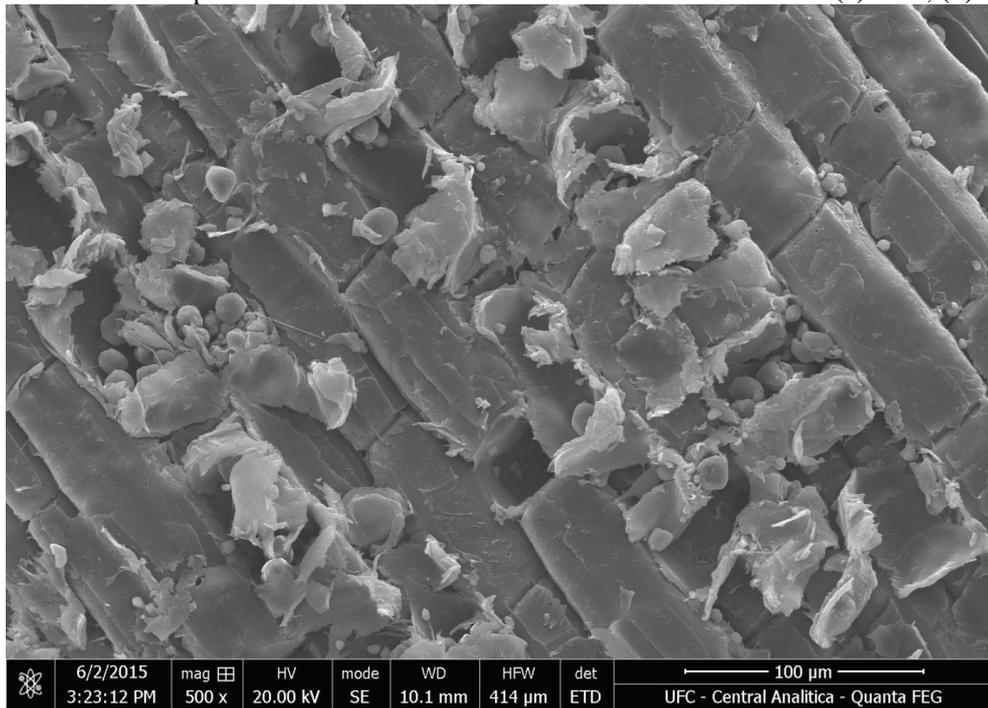
As modificações superficiais nas fibras vegetais modificam as fibras quimicamente. Essas modificações a nível molecular provocam modificações também a nível macroscópico, que também influenciam na compatibilidade mecânica entre as fases. A superfície das fibras e microfibras será analisada nas imagens a seguir.

---

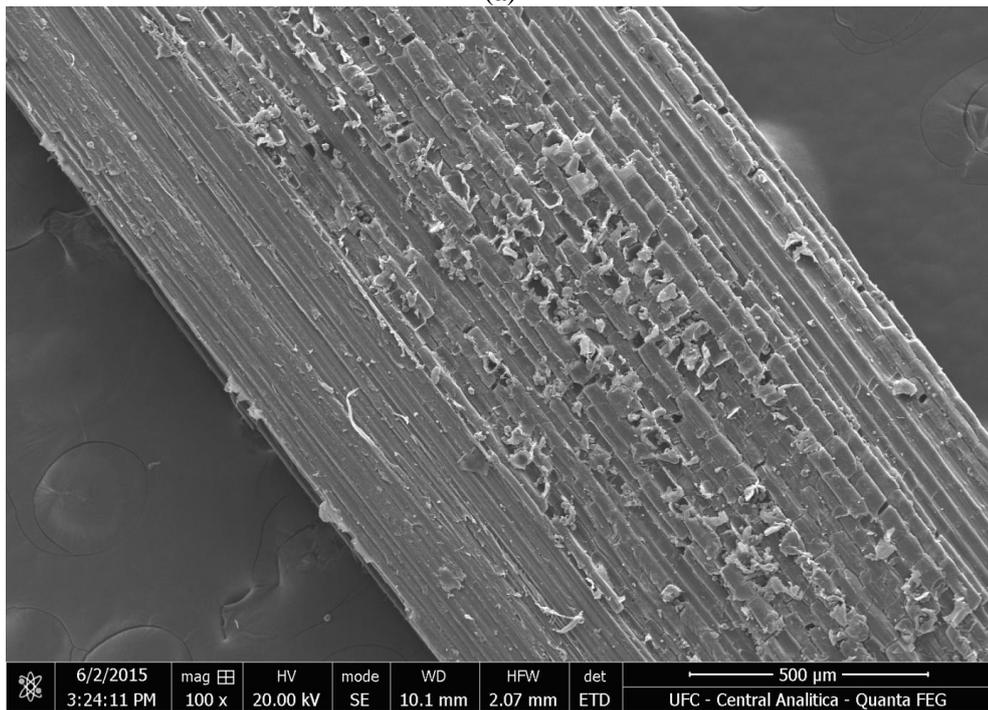
<sup>1</sup> O procedimento foi feito após da pré-limpeza da fibra em água deionizada a 80°C.

<sup>2</sup> Todos os procedimentos de acetilação foram realizados após mercerização.

Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura da fibra de bambu natural. (a)500x, (b) 100x.



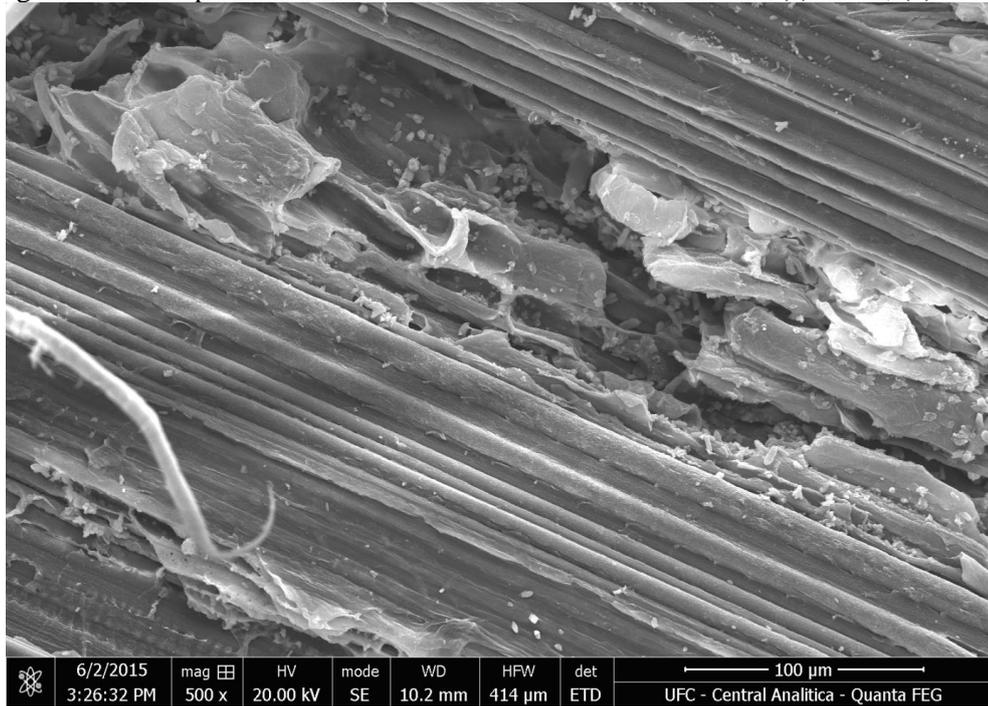
(a)



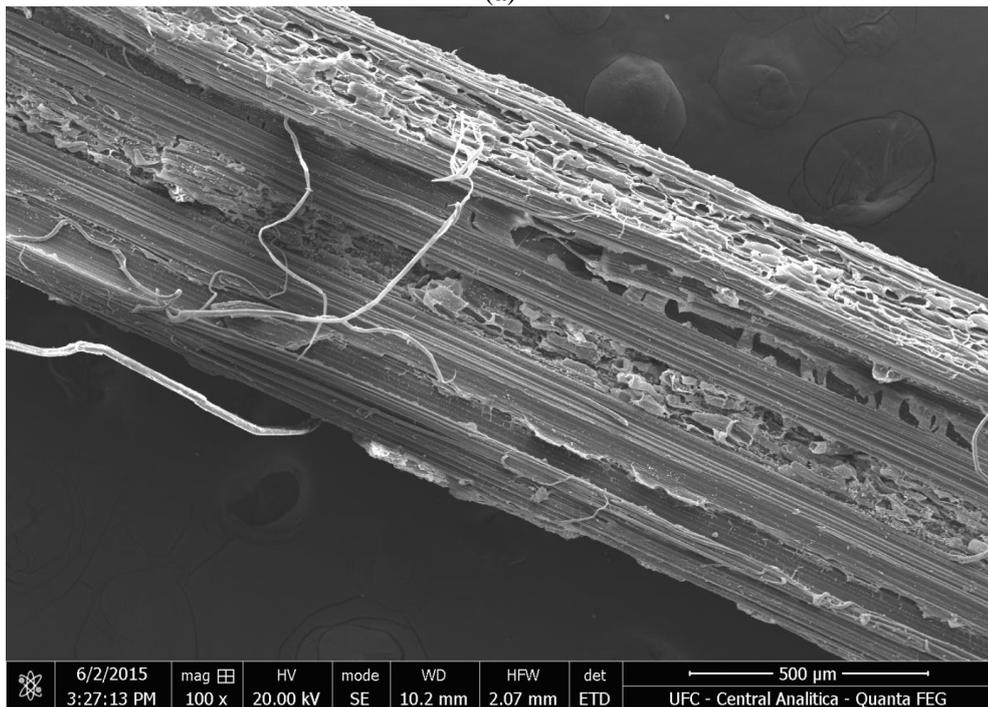
(b)

Fonte: Central Analítica.

Figura 13: MEV para a fibra de bambu tratada com 2% de NaOH. (a) 500 x, (b) 100x.



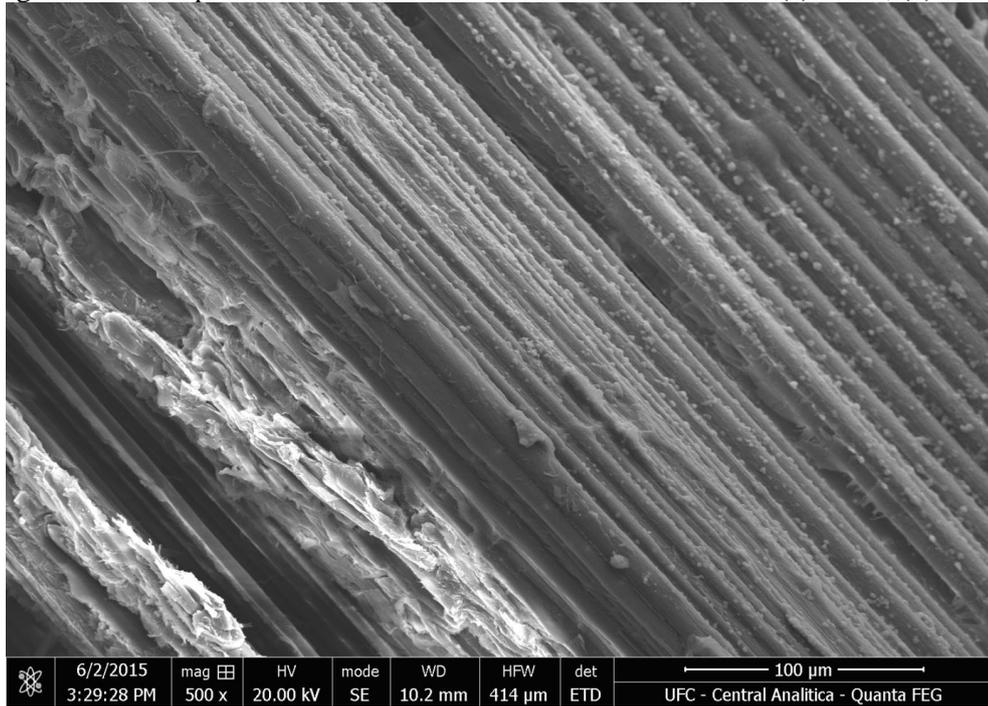
(a)



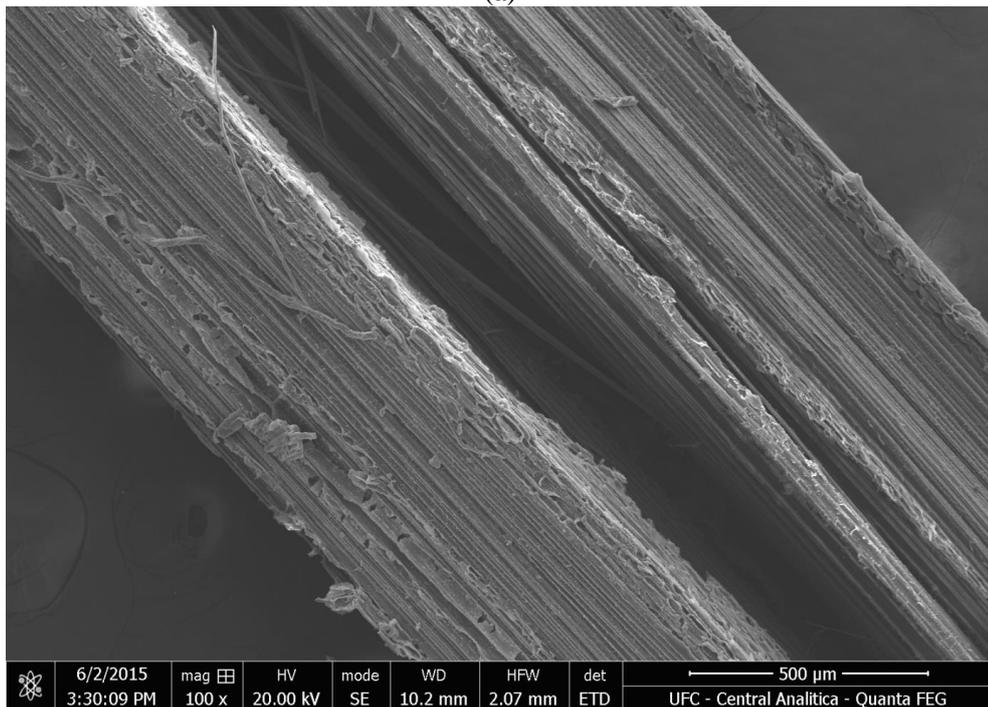
(b)

Fonte: Central Analítica.

Figura 14: MEV para a fibra de bambu tratada com 5% de NaOH. (a) 500 x, (b) 100x.



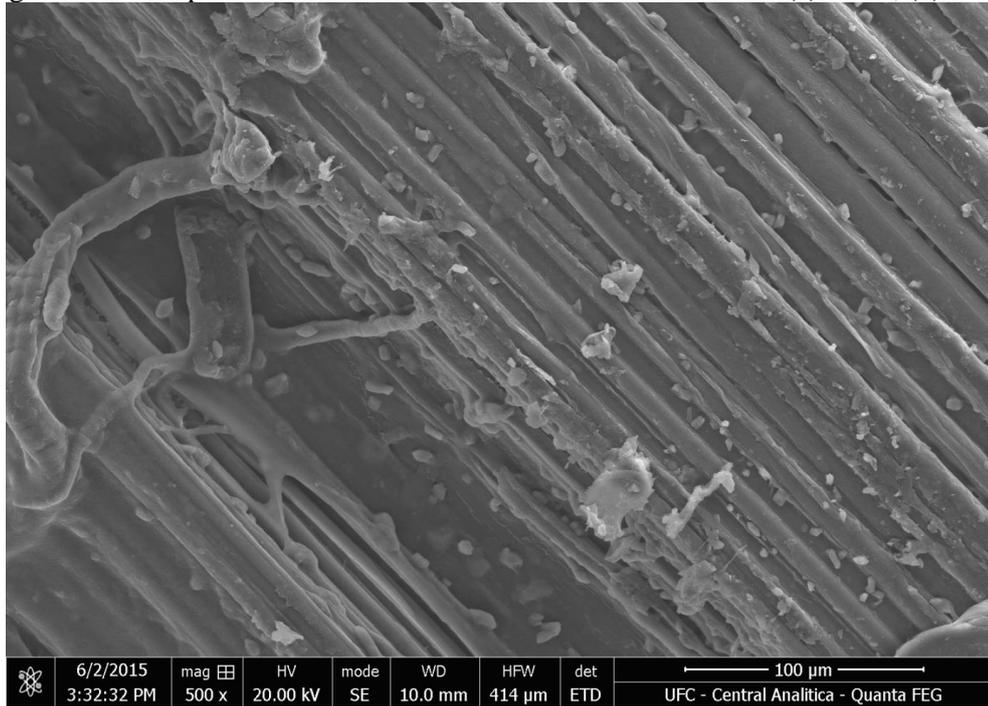
(a)



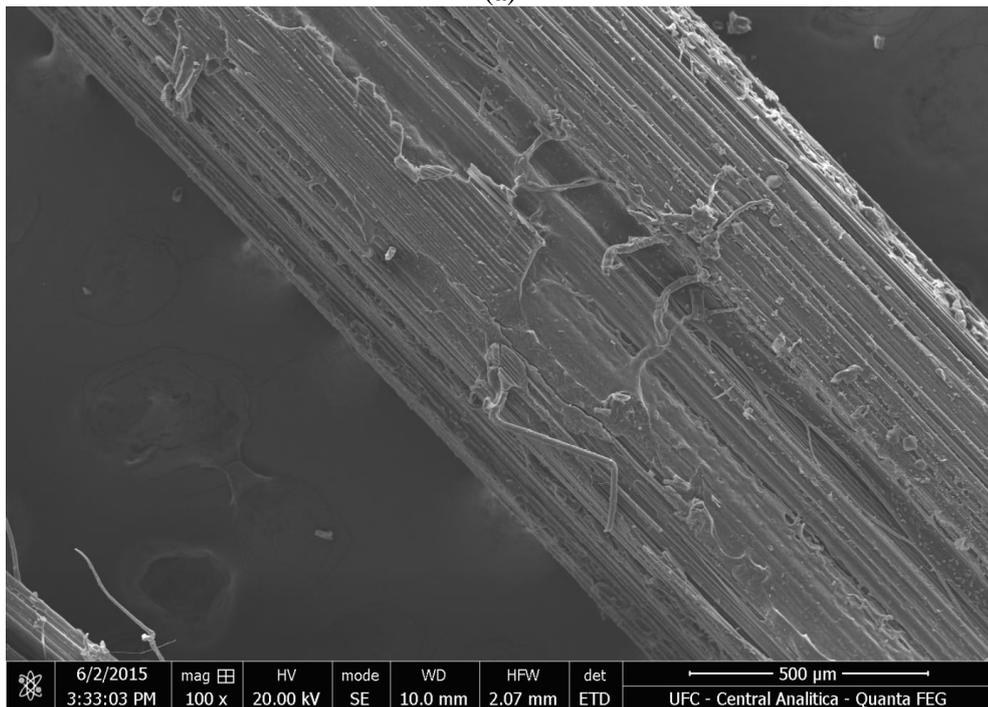
(b)

Fonte: Central Analítica.

Figura 15: MEV para a fibra de bambu tratada com 10% de NaOH. (a) 500 x, (b) 100x.



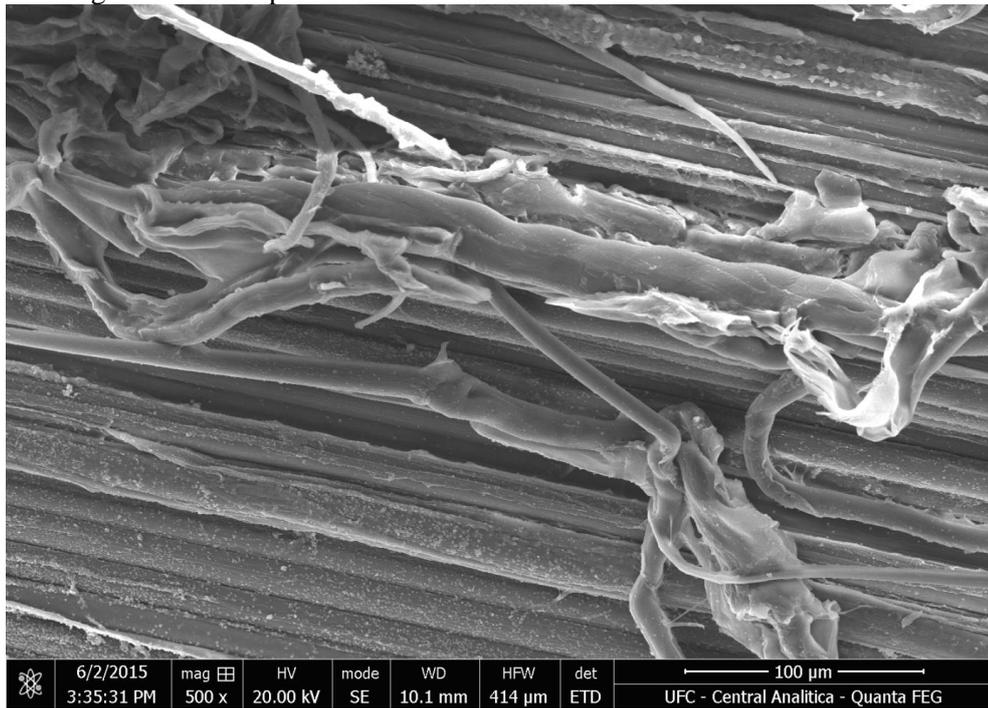
(a)



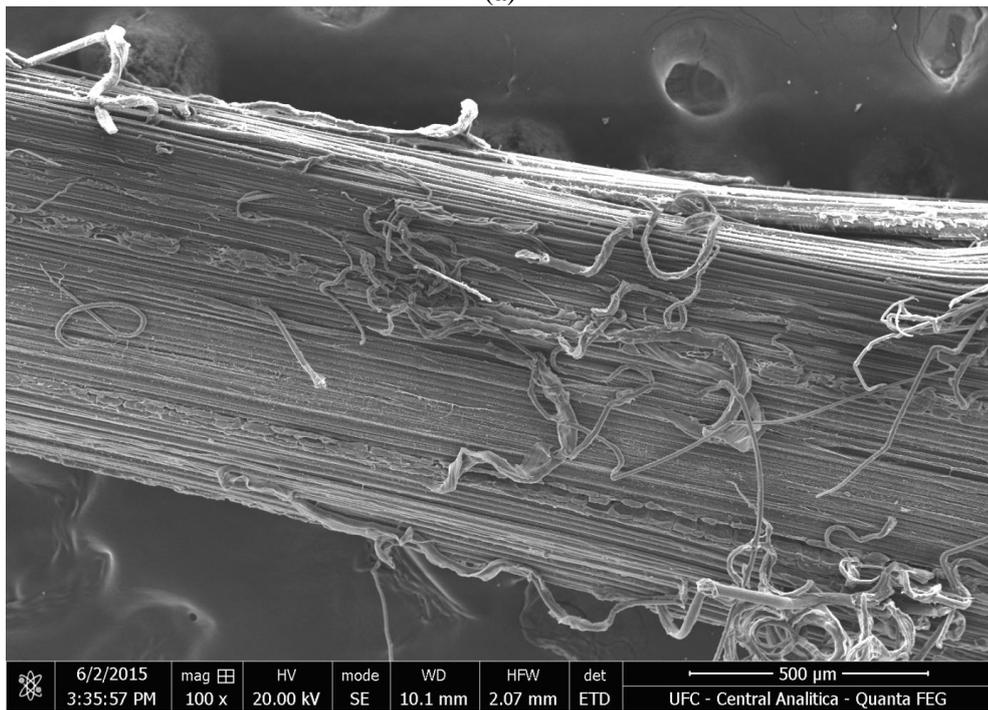
(b)

Fonte: Central Analítica.

Figura 16: MEV para a fibra de bambu tratada com 15% de NaOH 500 x.



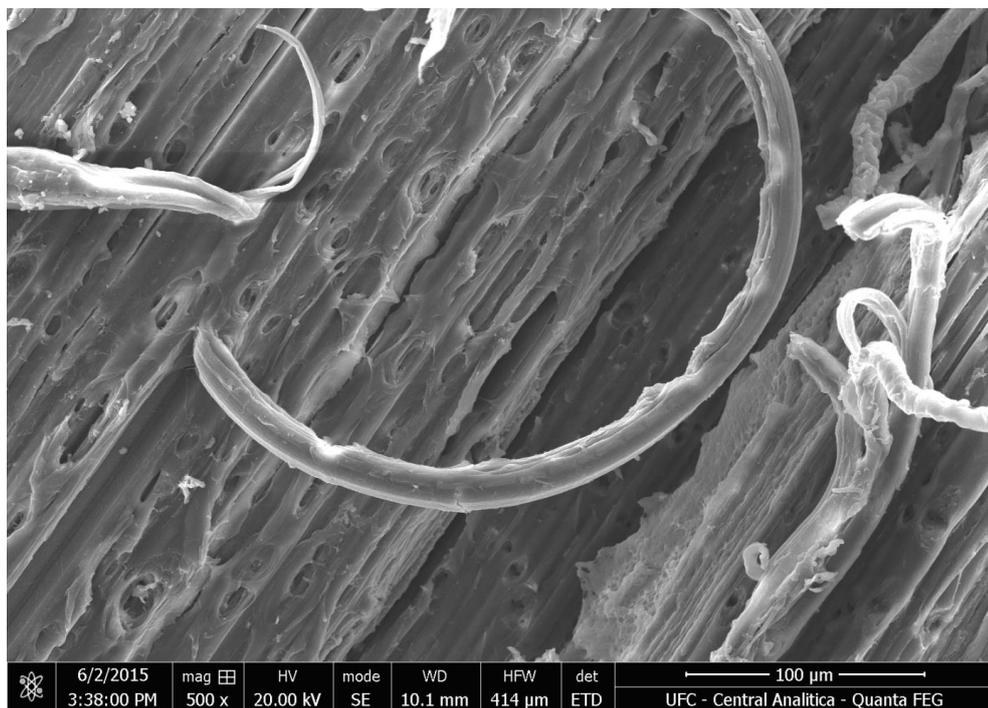
(a)



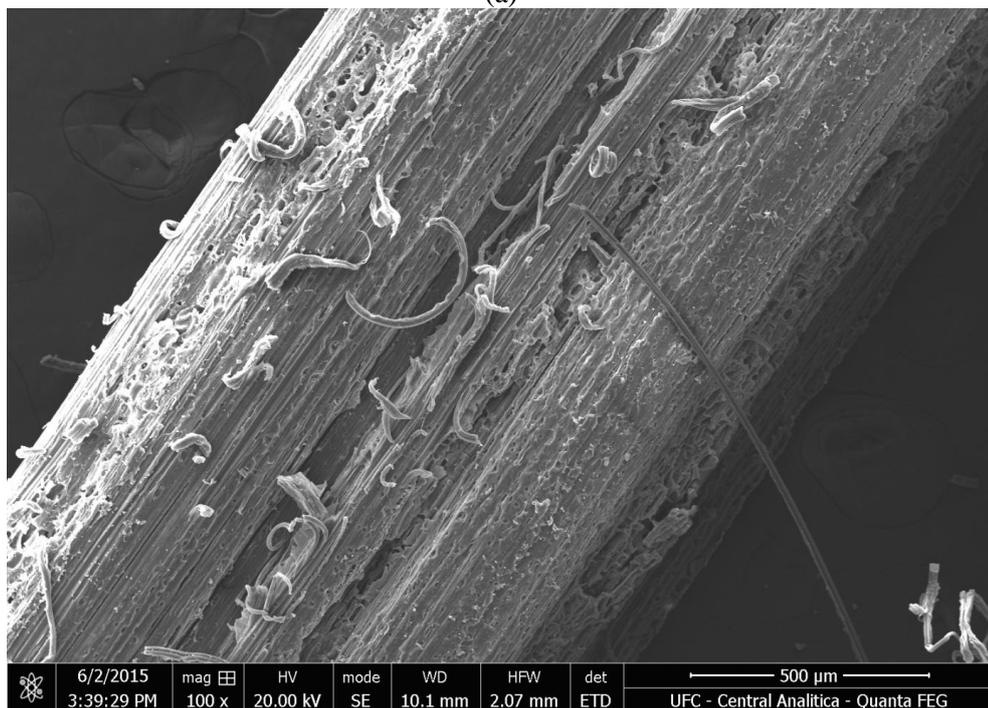
(b)

Fonte: Central Analítica.

Figura 17: MEV para a fibra de bambu tratada com 2% de NaOH e acetiladas por 1h. (a) 500 x, (b) 100x.



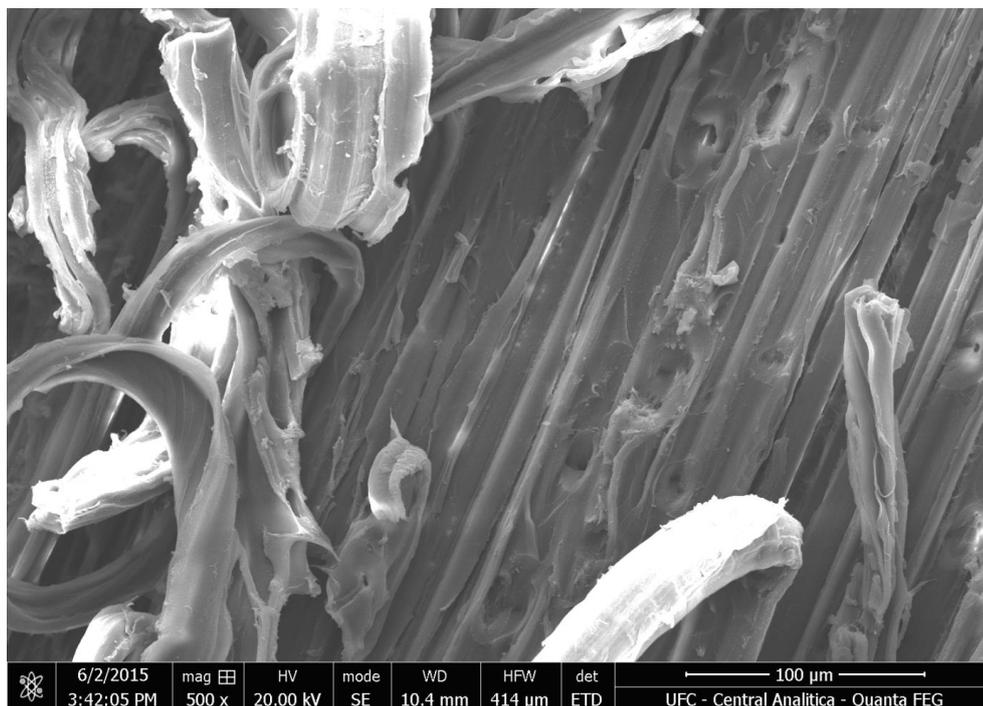
(a)



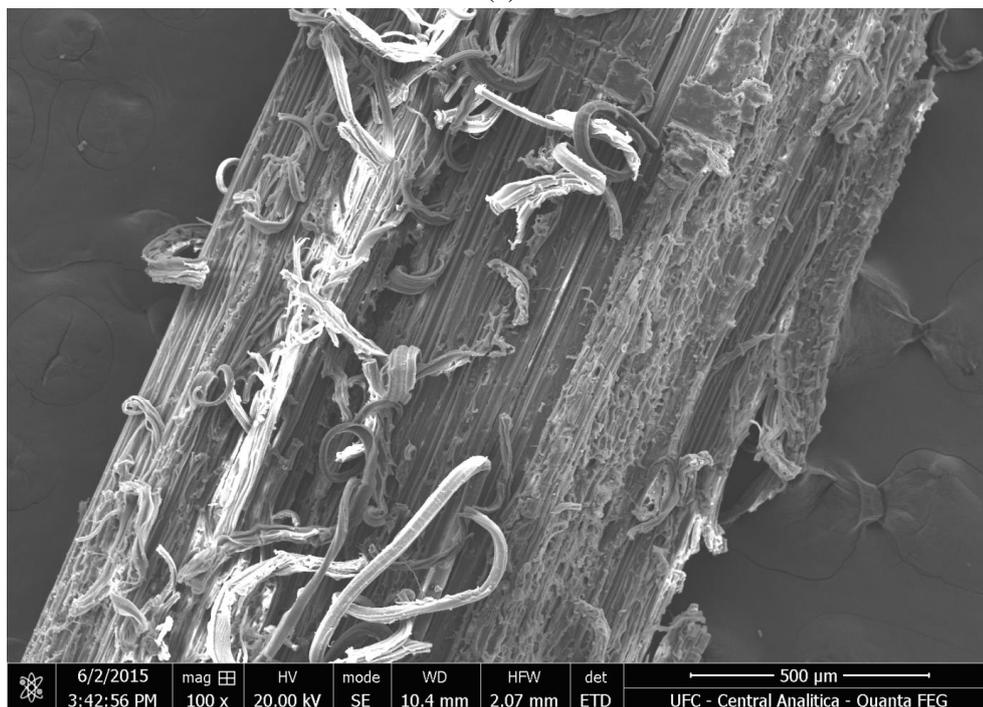
(b)

Fonte: Central Analítica UFC.

Figura 18: MEV para a fibra de bambu tratada com 2% de NaOH e acetiladas por 2h. (a) 500 x, (b) 100x.



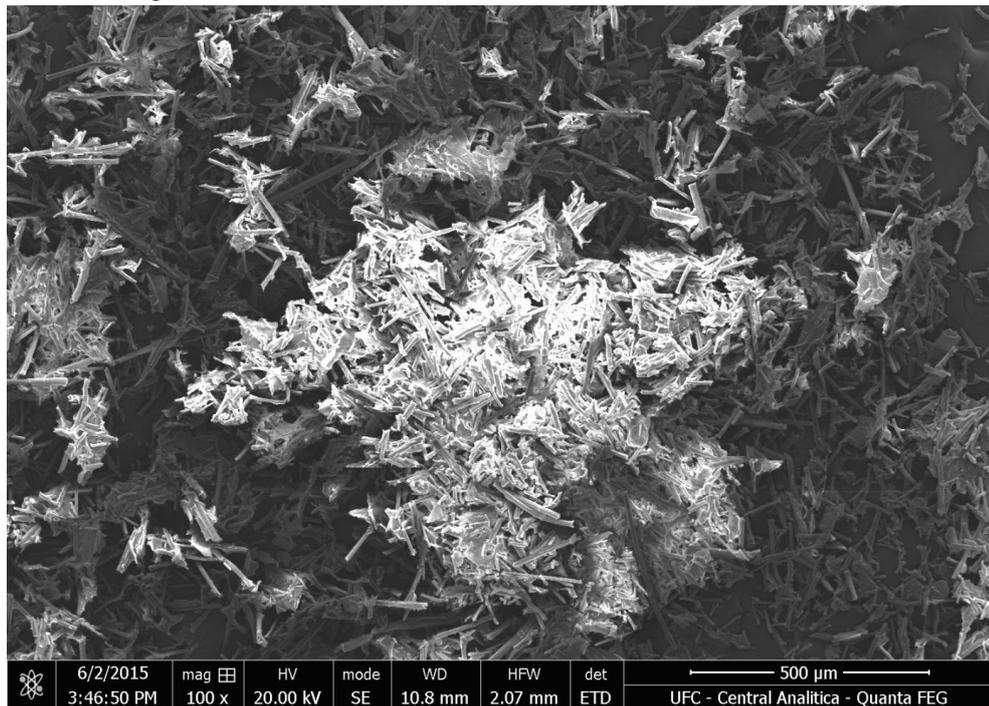
(a)



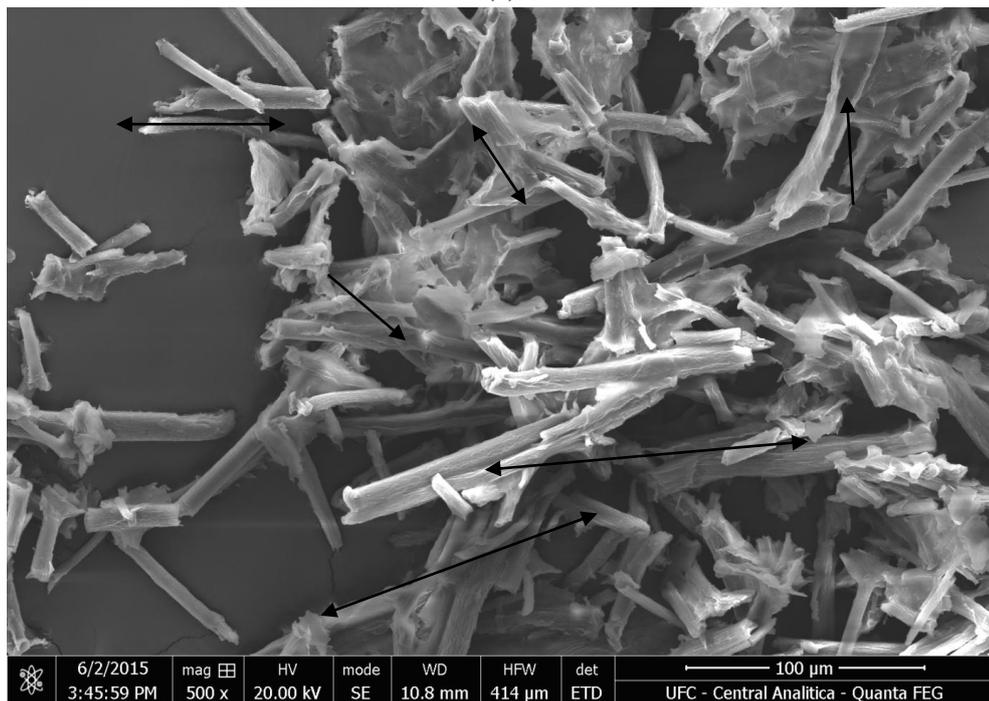
(b)

Fonte: Central Analítica UFC.

Figura 19: MEV das microfibras de bambu. (a) 100 x, (b) 500x.



(a)



(b)

Fonte: Central Analítica UFC.

Com a microscopia eletrônica de varredura, observou-se a superfície das fibras e perceber a diferença de agressão de diferentes concentrações de solução utilizada nos procedimentos. A Figuras 12 apresenta as fibras naturais. De 13 a 16 são vistas as fibras modificadas com NaOH. Nas imagens 17 e 18, observa-se a superfície de fibras acetiladas e por último, na Figura 19, observam-se fibras micrométricas que serão utilizadas para a

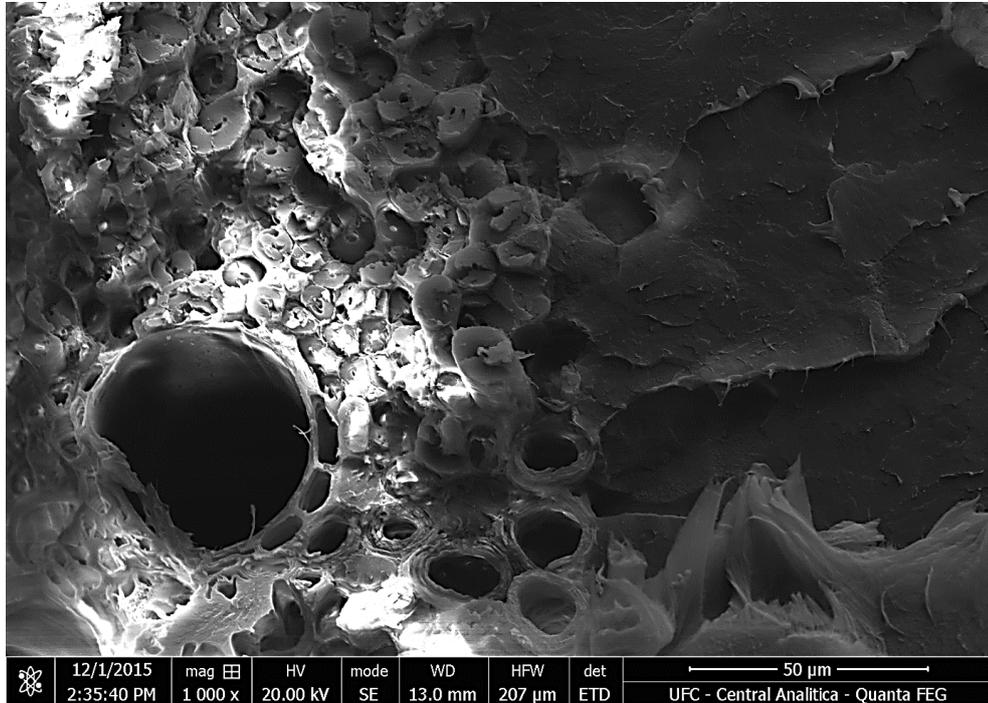
obtenção de microcompósitos. A Figura 12 apresenta a superfície das fibras naturais de bambu com aumento de 12.a 500 x e 12.b 100 x. A superfície fibrilar está encoberta por unidades que se repetem ao longo de todas as fibrilas do material, sendo perceptíveis apenas as células de lignina e ceras da fibra, denominada a matriz das plantas. A sua estrutura celular repetitiva é aparente e mostra regularidade ao longo da superfície da fibra. Essa estrutura, que é basicamente composta de lignina dificulta a adesão da matriz polimérica devido à elevada quantidade de lignina, que acarreta numa maior quantidade de hidroxilas livres e menor compatibilidade com a matriz polimérica.

Comparando as Figuras 12 e 13, percebe-se clara diferença entre as suas superfícies, demonstrando a limpeza da camada que se repete com regularidade, mostrando que a camada celular repetitiva que encobre as fibrilas foi removida. Na imagem 13, as fibras passaram por um tratamento superficial com NaOH à 2%. Esse procedimento deixou as microfibrilas externas mais expostas sem deteriorar a estrutura microfibrilar. Na Figura 14, percebe-se uma limpeza ainda mais profunda que envolve as microfibrilas. Percebe-se que a remoção da camada deixou a superfície ainda mais exposta, demonstrando assim que o aumento da concentração de NaOH no tratamento químico das fibras remove com mais eficácia a camada de lignina da superfície do material. A Figura 15 mostra que microfibrilas começam a aparecer descoladas da fibra analisada. Nesse procedimento, fibras foram submetidas ao procedimento de limpeza com NaOH a 10%. O mesmo ocorre quando as fibras foram modificadas a 15%, apresentada na Figura 16, sendo as fibrilas ainda mais descoladas que no tratamento a 10%. Esses últimos tratamentos que provocam descolamento das microfibrilas degradam e arrancam as estruturas que estamos interessados em manter. Para a acetilação, com processo inicial de mercerização 2%, os tempos de reação foram 1h e 2h. O procedimento provoca modificação superficial através da inserção do grupo funcional acetil em substituição as hidroxilas livres da fibra. A Figura 17 mostra que o procedimento de acetilação degrada superficialmente a camada de microfibrilas analisada, visto que foi perceptível a extração de algumas fibrilas da superfície da amostra analisada. Na Figura 18, percebe-se degradação intensa da superfície da fibra, com extração profunda.

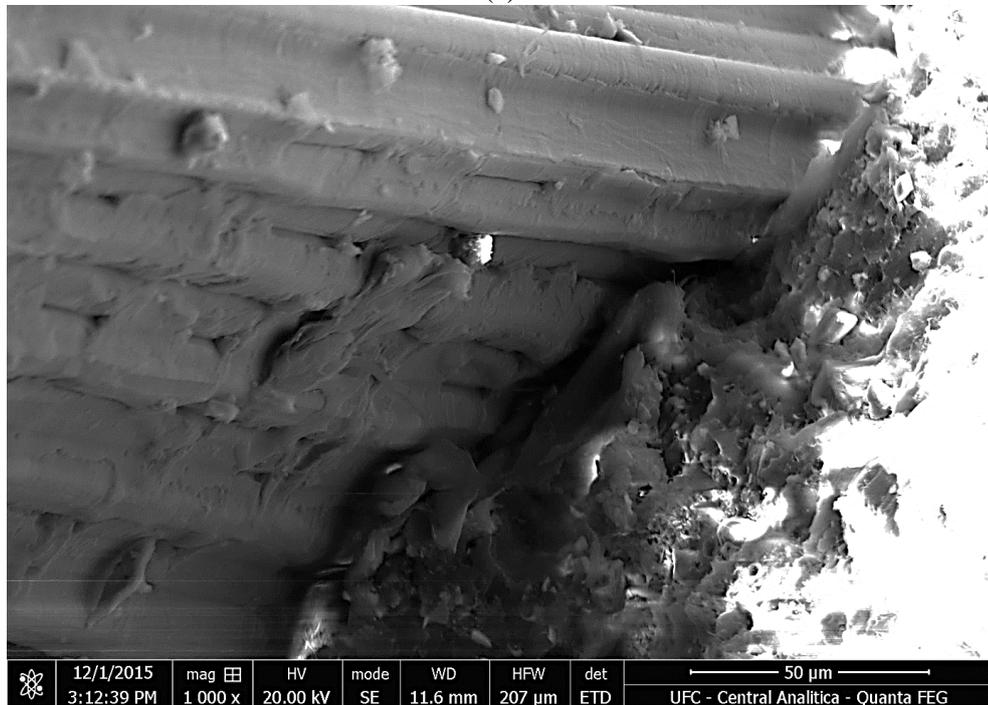
A Figura 19 apresenta as microfibrilas. Também é possível observar as paredes de lignina descoladas da superfície das microfibrilas. Na Figura 19.a, pode-se perceber um aglomerado de material. Ao aproximar com a imagem 19.b, é notória a presença das microfibrilas descoladas do material. A seguir, são avaliadas as microscopias dos materiais

compósitos, com fibras longas e micronizadas a fim de avaliar a morfologia da região da fratura dos materiais compósitos e microcompósitos.

Figura 20: MEV do compósito de PP reforçado com fibra tratada 1000 x. (a) Virgem, (b) Reciclado



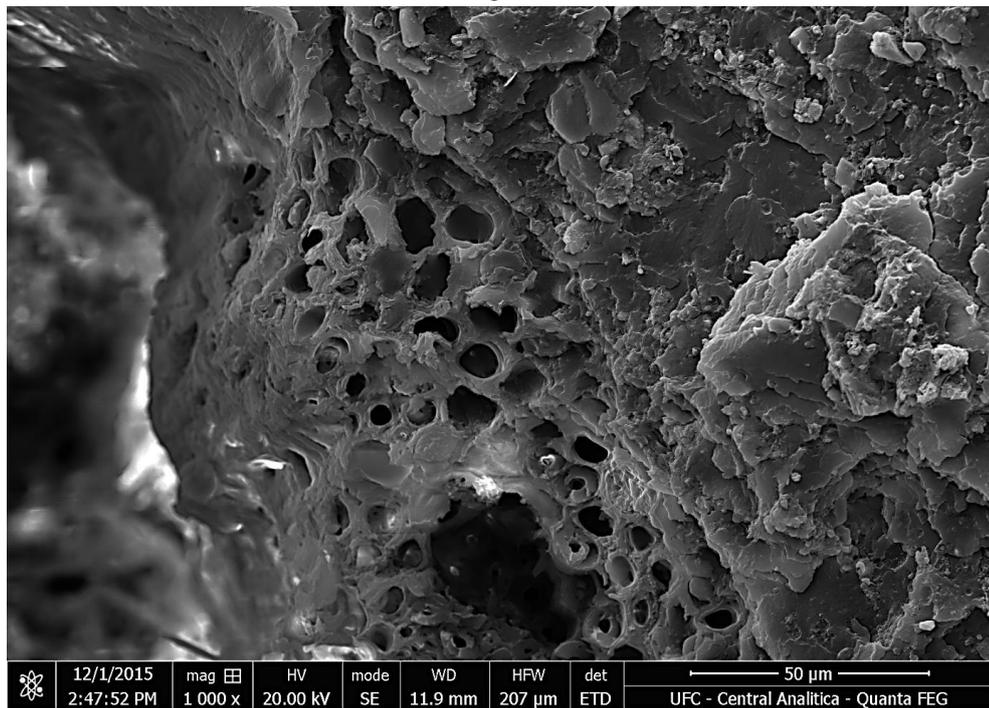
(a)



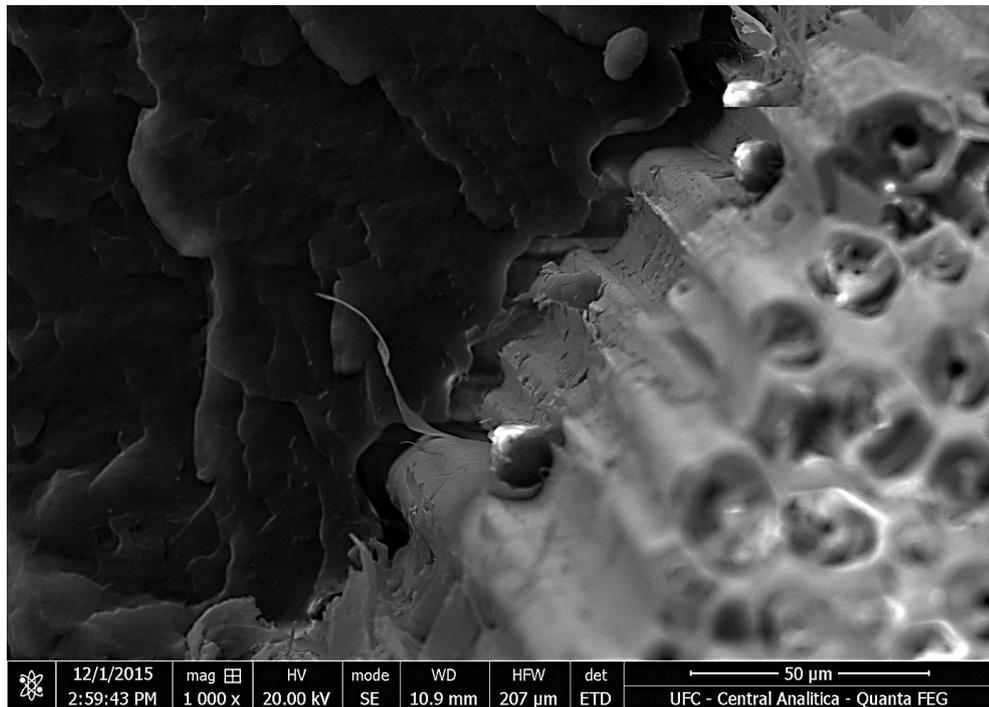
(b)

Fonte: Central Analítica UFC.

Figura 21: MEV do compósito de PP reciclado reforçado com fibra tratada 1000 x. (a) Reciclado, (b) virgem.



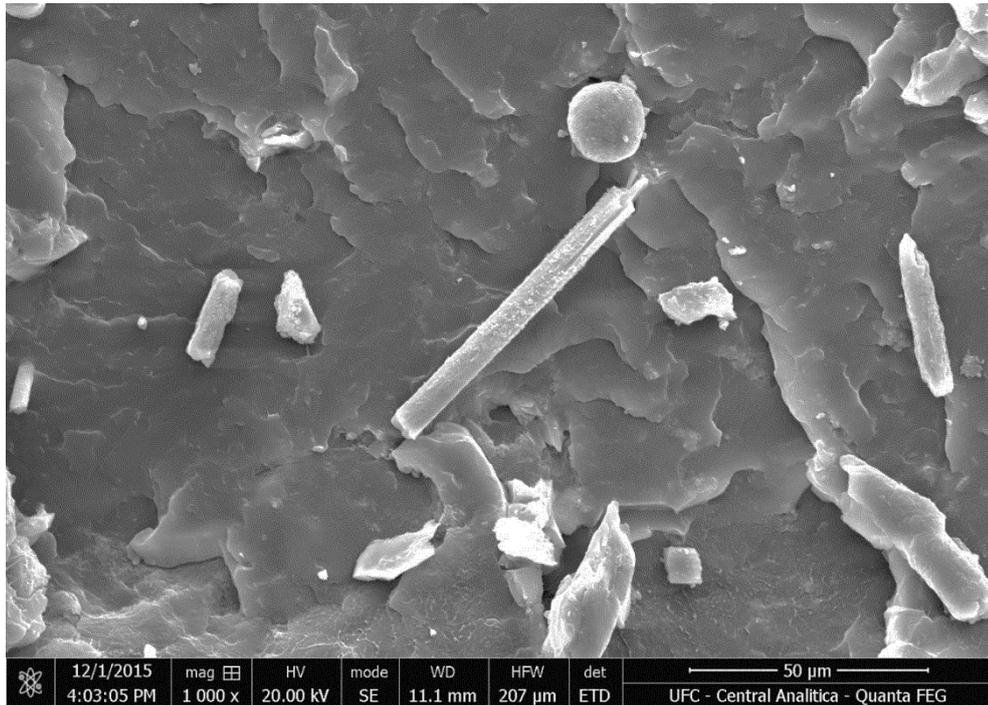
(a)



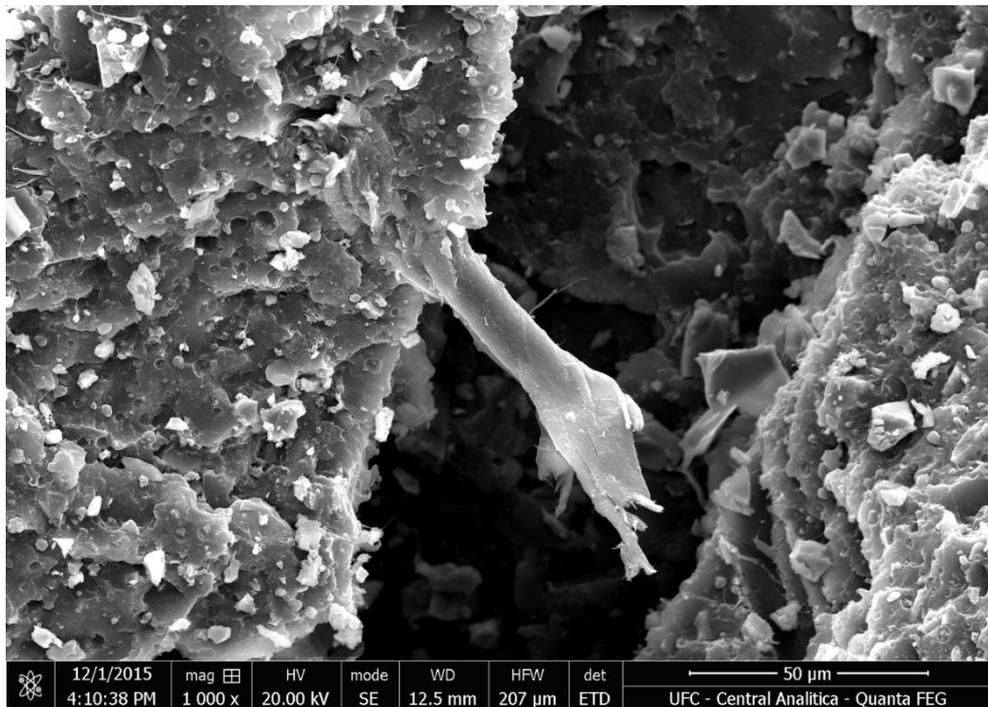
(b)

Fonte: Central Analítica UFC.

Figura 22: MEV do microcompósito de PP virgem reforçado microfibras tratadas 1000 x. (a) Virgem, (b) Reciclado



(a)



(b)

Fonte: Central Analítica UFC.

A Figura 20 apresenta os compósitos de polipropileno virgem reforçados com fibras tratadas e não tratadas. Na Figura 20.a, em que o compósito foi produzido com fibras tratadas, à imagem sugere que a matriz e fibras estão bem aderidas, visto que não se percebe uma superfície vazia entre o feixe de fibras e a matriz polimérica. Na Figura 20.b, em que o

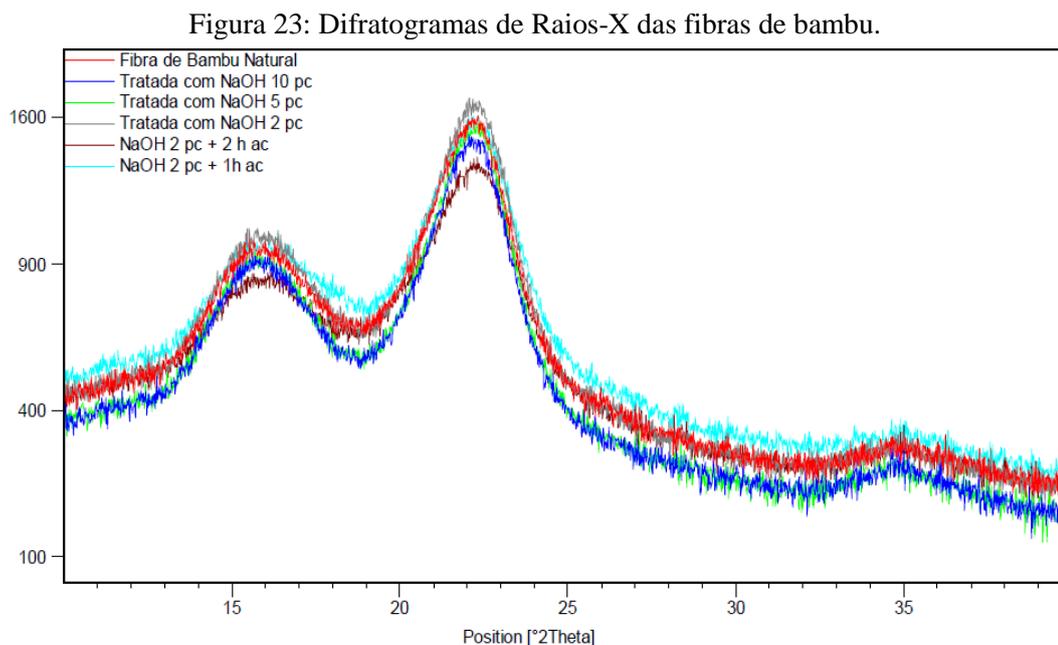
compósito foi produzido com fibras não tratadas, percebe-se que a fibra foi arrancada da matriz polimérica, indicando a não compatibilidade. A Figura 21 apresenta os compósitos de polipropileno reciclado reforçados com fibras tratadas e não tratadas. Na Figura 21.a, o compósito foi produzido com fibras tratadas, e matriz e fibras aderiram, visto que não se percebe uma superfície vazia entre as fibras e a matriz polimérica. Na Figura 21.b, em que o compósito foi produzido com fibras não tratadas, observa-se que a fibra foi arrancada da matriz polimérica.

Na Figura 22 estão apresentados os microcompósitos. A Figura 22.a é do microcompósito de matriz virgem reforçado com microfibras acetiladas. A imagem indica que as fibras não estão compatibilizadas com a matriz, devido à presença de microfibras na região da fratura. Na Figura 22.b, o compósito de matriz polimérica reciclada apresenta fibras arrancadas da matriz polimérica na região da fratura, o que indica que as fibras se compatibilizaram parcialmente na matriz polimérica.

O tratamento das fibras e microfibras poliméricas de bambu provoca degradação superficial das fibras e microfibras, o que indica que as propriedades mecânicas das fibras e dos respectivos compósitos podem ser afetadas devido ao tratamento, com base nas propriedades mecânicas de tensão máxima na ruptura e módulo de elasticidade das fibras de bambu, de modo que os compósitos foram preparados conforme os melhores tratamentos selecionados, para a produção dos compósitos.

## 5.2. Caracterização das fibras naturais por DRX e FTIR

As análises de difração de raios-X das fibras vegetais foram realizadas para verificar a influência das modificações químicas as quais as fibras foram submetidas no seu índice de cristalinidade, que apresenta relação direta com as propriedades mecânicas das fibras. Os padrões de difração de raios-X são mostrados na Figura 23.



Foram avaliados os índices de cristalinidade das fibras naturais, mercerizadas a 2%, 5%, 10% e 15% e acetiladas por 1h e 2h, apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Fração de cristalinidade das fibras vegetais em função do tratamento aplicado.

Tipo de Fibra	Índice de Cristalinidade (%)
Fibra de Bambu Natural	<b>65,7 ± 0,1</b>
Tratada com NaOH 2%	<b>67,3 ± 0,1</b>
Tratada com NaOH 5%	<b>70,4 ± 0,2</b>
Tratada com NaOH 10%	<b>70,5 ± 0,2</b>
Tratadas com NaOH 2% seguida de Acetilação por 1h	<b>62,7 ± 0,3</b>
Tratadas com NaOH 2% seguida de Acetilação por 2h	<b>58,9 ± 0,3</b>

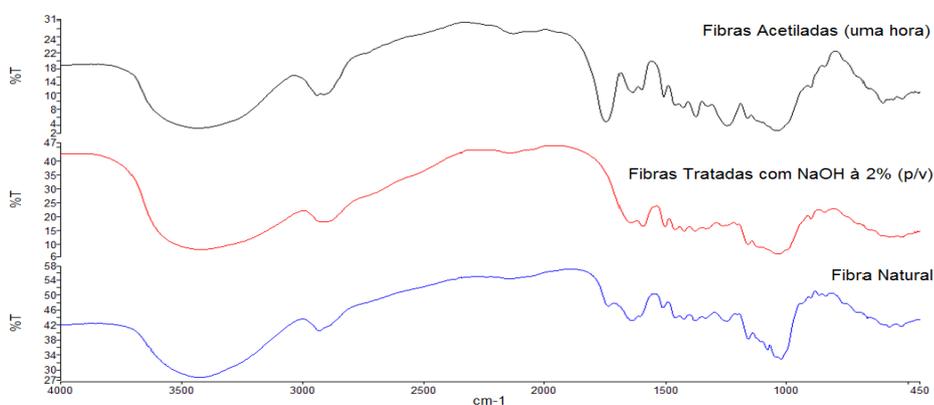
Percebe-se que há um aumento do índice de cristalinidade com o aumento de concentração de NaOH. Isso se dá principalmente devido a extração de ceras, pectina e

lignina da superfície das fibras e que não contribuem para a resistência mecânica. Uma vez esse processo iniciado, a concentração de NaOH pode agredir as fibras naturais, como percebeu-se com as imagens em MEV das fibras modificadas. Quando as fibras são submetidas ao processo de acetilação superficial, o grupo funcional metila é introduzido na matriz da fibra substituindo as hidroxilas presentes na sua constituição, diminuindo as interações por pontes de hidrogênio presente nas fibras.

No intuito de avaliar a influência das modificações superficiais das fibras naturais nas suas propriedades mecânicas, assim como apresentar a modificação química da superfície das fibras, foram realizados ensaios de tração e IFTR das fibras. Apresenta-se na figura 24 o IFTR das fibras naturais, fibras modificadas com NaOH à 2% (p/v) e fibras modificadas com NaOH seguidas da acetilação (por uma hora).

Observa-se o espectro das fibras naturais em relação às fibras acetiladas e mercerizadas e constata-se que houve modificação. Entre  $3300-3700\text{ cm}^{-1}$ , os três espectros apresentam forte intensidade devido à vibração axial provocada pelas hidroxilas (D'Almeida, 2005). Percebe-se, entretanto, que essa banda é mais intensa nas fibras naturais e mercerizadas, indicando assim a diminuição da intensidade devido à acetilação parcial. Como a reação é superficial, a banda apenas diminui de intensidade. O incremento observado na banda de  $1750\text{ cm}^{-1}$  no IFTR das fibras acetiladas indica o aparecimento vibracional do grupo carbonila (C=O), que desapareceu conforme as fibras foram tratadas apenas com NaOH à 2%. A evidência do aparecimento da carbonila é um indicador forte da acetilação, conforme analisado na literatura (Lopes, 2010).

Figura 24: Espectroscopia de infravermelho das fibras de Bambu acetiladas, tratadas com NaOH e Naturais.



Fonte: Autor.

### 5.3. Caracterização das fibras naturais por Ensaio de Tração

Na Tabela 4<sup>3</sup>, são apresentados os resultados de tensão máxima na ruptura e módulo de elasticidade para as fibras naturais e modificadas. Foram avaliadas cinco composições de tratamentos. Para os valores de tensão na ruptura das fibras, percebe-se que os tratamentos de mercerização aumentam a tensão máxima na ruptura das fibras, como pode ser observado para os tratamentos com NaOH a 2% e 5%. Quando a porcentagem de NaOH em solução é de 10%, a fibra se degrada e sua tensão máxima na ruptura decresce. Esses efeitos são corroborados com as imagens em MEV das fibras. Percebe-se na Figura 15 a degradação superficial das fibras. O mesmo se observou com os valores de Módulo de Elasticidade, que aumentaram com as porcentagens de 2% e 5% em relação às fibras naturais e decresceu bruscamente quando o tratamento foi realizado a 10% de NaOH.

Tabela 4: Tensão máxima na ruptura e módulo de elasticidade de fibras vegetais naturais e modificadas.

Tipo de Fibra	Tensão na Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Fibra de Bambu Natural	<b>378 ± 0,45<sup>4</sup></b>	<b>11,8 ± 0,5</b>
Tratada com NaOH 2%	<b>489 ± 0,45</b>	<b>11,7 ± 0,5</b>
Tratada com NaOH 5%	<b>507 ± 0,45</b>	<b>10,3 ± 0,5</b>
Tratada com NaOH 10%	<b>277 ± 0,45</b>	<b>6,6 ± 0,5</b>
Tratadas com NaOH 2% seguida de Acetilação por 1h	<b>426 ± 0,45</b>	<b>9,3 ± 0,5</b>
Tratadas com NaOH 2% seguida de Acetilação por 2h	<b>337 ± 0,45</b>	<b>10,13 ± 0,5</b>

Obs.: 1. Os resultados dos ensaios de tração estão apresentados no anexo 2 dessa dissertação. 2. As incertezas foram calculadas com base na resolução de leitura da célula de carga

No intuito de degradar o mínimo possível às fibras quanto à acetilação, os tratamentos prévios de mercerização para limpeza superficial foi realizado à 2% e posteriormente o procedimento da acetilação foi realizado. A literatura relata que o tempo mínimo de acetilação para uma acetilação superficial favorável é de uma hora, portanto, foram realizados os procedimentos para uma e duas horas de acetilação. Com uma hora de acetilação, as

<sup>3</sup> Os ensaios de tração realizados para a coleta dos dados apresentados se encontram nos anexos

<sup>4</sup> A incerteza foi calculada com base na Célula de Carga EMIC com capacidade de 20 kN (2000 kgf), resolução de leitura de 1 N (0,1 kgf)

propriedades mecânicas das fibras ainda eram melhores que as propriedades mecânicas das fibras naturais, porém, em relação às fibras tratadas com NaOH à 2%, a tensão máxima na ruptura apresentou uma queda, assim como seu Módulo de Elasticidade. A tensão máxima na ruptura decresceu em relação às propriedades mecânicas das fibras naturais e o Módulo de Elasticidade, apesar de apresentar um aumento em relação ao das fibras acetiladas por uma hora, foi menor que o das fibras naturais e mercerizadas.

#### 5.4. Análise da Absorção de Água das fibras vegetais naturais e modificadas

O índice de intumescimento das fibras foi avaliado para as fibras naturais, fibras mercerizadas com NaOH a 2%, fibras mercerizadas e posteriormente acetiladas por uma hora e duas horas. A Tabela 5 contém os índices de absorção de água<sup>5</sup> após diferentes intervalos de tempo.

Tabela 5: Índice de Intumescimento de fibras vegetais naturais e modificadas.

Amostra	Absorção após 30 min. (%)	Absorção após duas horas (%)	Absorção após 18 horas (%)	Absorção após 24 horas (%)
Fibra Natural	<b>67,0 ± 0,01</b>	<b>73,2 ± 0,01</b>	<b>76,5 ± 0,01</b>	<b>77,4 ± 0,01</b>
Fibra Mercerizada com NaOH 2%	<b>95,2 ± 0,01</b>	<b>96,4 ± 0,01</b>	<b>102,4 ± 0,01</b>	<b>103,3 ± 0,01</b>
Fibra Acetilada por uma hora	<b>42,7 ± 0,01</b>	<b>51,0 ± 0,01</b>	<b>51,2 ± 0,01</b>	<b>51,2 ± 0,01</b>
Fibra Acetilada por duas horas	<b>37,3 ± 0,01</b>	<b>45,1 ± 0,01</b>	<b>45,1 ± 0,01</b>	<b>45,9 ± 0,01</b>

Percebe-se que todas as fibras avaliadas absorveram água. A fibra natural absorve 67% de água no intervalo de 30 min. e 24 h. depois absorveu 77,4%. Com a mercerização, o aumento das hidroxilas livres faz com que a fibra se torne mais hidrofílica, onde constata-se com o seu índice de intumescimento de 103,3%. Já as fibras acetiladas por uma hora e duas horas apresentam absorção de respectivamente 51,2% e 45,9% de água. Comparando com os resultados anteriores, percebe-se que as fibras acetiladas são menos hidrofílicas que fibras naturais e mercerizadas.

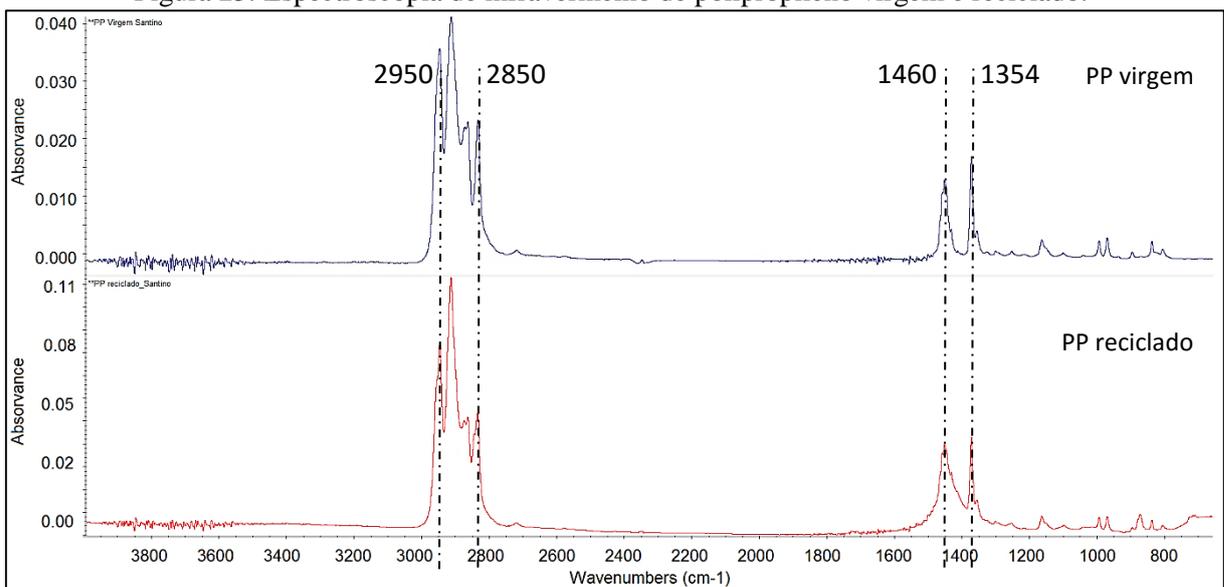
<sup>5</sup> A tabela com os valores de massa medidos se encontram em anexo

Outra observação importante em relação ao índice de intumescimento das fibras é em relação à velocidade com que acontece a absorção de água. As fibras naturais e mercerizadas apresentam absorção de água durante todo o intervalo de tempo avaliado, sempre de forma crescente. Já as fibras acetiladas, após duas horas de imersão, já absorveram praticamente toda a água responsável pelo seu intumescimento.

### 5.5. Caracterização da matriz polimérica por FTIR

A fim de avaliar a matriz utilizada na confecção dos compósitos, o FTIR do polipropileno virgem e reciclado foi realizado. Dada a semelhança entre os espectros de IFTR, percebe-se que as amostras de polipropileno virgem e reciclado são constituídas das mesmas funções químicas. A dúvida em relação ao polipropileno reciclado poderia existir devido aos métodos utilizados para a reciclagem, que muitas vezes não são precisos o suficiente e contaminam as amostras. No nosso caso, não nos deparamos com esse problema.

Figura 25: Espectroscopia de infravermelho de polipropileno virgem e reciclado.



Fonte: Autor.

As bandas marcadas entre 2950 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  representam as bandas de absorção típicas da ligação C-H, presentes no polipropileno. Já os picos apresentados em 1460 e 1354  $\text{cm}^{-1}$  são devido à deformação angular dos grupos funcionais metila, também característicos do polipropileno (Lima, 2012).

## 5.6. Caracterização mecânica dos compósitos reforçados com fibras naturais

### 5.6.1. Polipropileno virgem e reciclado

Os polipropileno virgem e reciclado foram ensaiados mecanicamente para a obtenção das suas propriedades de tensão na ruptura e módulo de elasticidade. Abaixo se encontram os resultados dos valores encontrados para o ensaio dos corpos de prova e suas respectivas médias.

Tabela 6: Resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova de PP virgem.

Tensão na Ruptura (MPa)		Módulo de Elasticidade (MPa)	
	20,2		1323
	33,5		1409
	24,1		1514
	30,9		1173
	28,9		1560
	26,1		1377
Média	<b>26,8 ± 4,5</b>	Média	<b>1392 ± 138,8</b>

O polipropileno virgem apresentou tensão máxima na ruptura média de 26,8 MPa e módulo de elasticidade (E) médio de 1392 MPa.

Tabela 7: Resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova de PP reciclado.

Tensão na Ruptura (MPa)		Módulo de Elasticidade (MPa)	
	11,1		1325
	9,9		1555
	11,1		1575
	6,3		1153
	9,4		1578
Média	<b>9,2 ± 2</b>	Média	<b>1473,2 ± 191</b>

O polipropileno reciclado apresentou tensão máxima na ruptura média de 9,2 MPa e módulo de elasticidade médio de 1473 MPa. Os resultados corroboram a hipótese de que o polipropileno reciclado, devido ao ciclo de reciclagem e o próprio ato da seleção na reciclagem, decrescem suas propriedades mecânicas.

5.6.2. Compósitos reforçados com fibras em uma direção (0°, unidirecional).

Os compósitos elaborados com fibras orientadas em uma direção preferencial foram primeiro ensaiados a 0°, ou seja, as fibras foram orientadas na direção de solicitação mecânica de tração. Na Tabela 6, estão os resultados dos ensaios de tração para fibras orientadas e limpas pelo processo de mercerização.

Tabela 8: Compósito de polipropileno reforçado com fibras mercerizadas a 0°.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
38,1	3244	38,8	3725
55,8	4299	41,9	3451
50,7	4115	23,2	3640
47,7	4772	27,1	3039
56,2	4801	31,1	3113
<b>Média</b>	<b>49 ± 7</b>	<b>Média</b>	<b>4246 ± 634</b>
		<b>Média</b>	<b>32 ± 7</b>
		<b>Média</b>	<b>3393 ± 307</b>

Percebe-se, portanto, que os compósitos reforçados com fibras unidirecionais são reforçados quando a direção das fibras é a mesma da solicitação mecânica, considerando a média dos resultados. Em relação ao polipropileno virgem, os acréscimos para os compósitos com fibras mercerizadas e acetiladas foram de respectivamente 83% e 84%. Já em relação ao polipropileno reciclado, os acréscimos foram ainda mais significativos, sendo, para os compósitos com fibras mercerizadas e acetiladas de respectivamente 247% e 293%.

Tabela 9: Compósitos de polipropileno reforçado com fibras acetiladas a 0°.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
85 <sup>6</sup> ,4	6056	27,3	6098
35,5	6598	26,3	6294
34,4	6623	35,2	8293
45,9	6808	49,4	7577
46,3	7419	44,8	6206
<b>Média</b>	<b>40 ± 6</b>	<b>Média</b>	<b>6700 ± 489</b>
		<b>Média</b>	<b>36 ± 10</b>
		<b>Média</b>	<b>6893 ± 986</b>

### 5.6.3. Compósitos reforçados com fibras em uma direção (90°, unidirecional).

Os compósitos com as fibras orientadas a 90° foram produzidos para avaliar a tensão máxima na ruptura e módulo de elasticidade desses materiais. Abaixo, são apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10: Compósito de polipropileno reforçado com fibras mercerizadas a 90°.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
15,0	764	4,9	612
10,5	505	6,9	606
11,9	640	5,7	859
9,4	600	5,2	773
8,2	700	5,0	563
9,7	580	-	-
<b>Média</b>	<b>10,8 ± 2,3</b>	<b>Média</b>	<b>631 ± 91</b>
		<b>Média</b>	<b>5,5 ± 0,84</b>
		<b>Média</b>	<b>683 ± 126</b>

Percebe-se, portanto, que a lei das misturas se aplica aos nossos compósitos com fibras unidirecionais. Quando fibras são adicionadas na direção de sollicitação, como é o caso

<sup>6</sup> Resultado demasiado discrepante

anterior, as propriedades mecânicas dos compósitos são melhoradas. Porém, quando a solicitação mecânica é feita a 90 graus da direção de das fibras, ocorre o decréscimo das propriedades mecânicas do material analisado. A diminuição das propriedades mecânicas desses compósitos, verificando assim a lei das misturas para ambos os casos. Vamos analisar o resultado dos compósitos com fibras acetiladas na Tabela 11.

Tabela 11: Compósito de polipropileno reforçado com fibras acetiladas a 90°.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
7,49	631,53	7,39	471,04
9,78	794,18	9,14	479,97
7,73	790,21	9,28	186,82
7,91	747,49	10,01	226,87
8,09	804,24	7,40	180,92
9,34	826,08	6,77	506,84
<b>Média</b>	<b>8,39 ± 0,93</b>	<b>Média</b>	<b>765,6 ± 70,53</b>
		<b>Média</b>	<b>8,33 ± 1,3</b>
		<b>Média</b>	<b>324,1 ± 158</b>

#### 5.6.4. Compósitos reforçados com fibras aleatórias

Os ensaios foram realizados para fibras aleatórias mercerizadas e acetiladas, para matrizes virgem e reciclada. Os resultados estão apresentados nas tabelas 12 e 13. Os resultados obtidos para as fibras aleatórias não foram positivos para a matriz virgem. Já a matriz reciclada com fibras tratadas, apresentaram resultados ligeiramente melhores em relação ao PPr. É importante ressaltar que, assim como anteriormente, a influência da acetilação foi verificada nos compósitos, melhorando as propriedades mecânicas quando comparado com as fibras não acetiladas. Para o material reciclado com fibras acetiladas, no entanto, houve melhora nas propriedades mecânicas. Quando comparamos com o polipropileno reciclado, percebe-se que para as fibras mercerizadas, a tensão máxima na ruptura diminuiu 35% para adição de fibras sem qualquer tratamento e melhorou 35% quando as fibras inseridas foram tratadas.

Tabela 12: Compósito de polipropileno reforçado com fibras mercerizadas aleatórias.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
11,7	628	6,2	528
13,6	414	6,7	552
11,5	540	6,8	523
18,4	713	3,7	570
14,3	354	- <sup>7</sup>	
<b>Média</b>	<b>13,9 ± 2,8</b>	<b>Média</b>	<b>530 ± 147</b>
		<b>Média</b>	<b>5 ± 1,47</b>
		<b>Média</b>	<b>543 ± 21</b>

Tabela 13: Compósito de polipropileno reforçado com fibras acetiladas aleatórias.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
14,7	561	11,6	434
19,2	76	11,6	990
17,8	703	12,8	556
12,9	265	14,7	617
15,4	654	12,3	471
<b>Média</b>	<b>16,04 ± 2,52</b>	<b>Média</b>	<b>654 ± 195</b>
		<b>Média</b>	<b>12 ± 1,2</b>
		<b>Média</b>	<b>614 ± 222</b>

#### 5.6.5. Compósitos reforçados com microfibras

Fibras da ordem micrométrica foram adicionadas aos compósitos de matriz de PP virgem e reciclada. O procedimento de mercerização não foi eficiente para a produção do material, visto que aglomerados de fibras mercerizadas não dispersavam na matriz, provocando um grande número de bolhas e imperfeições. As fibras foram analisadas apenas pelo processo de acetilação, com as matrizes virgem e reciclada. Os resultados dos ensaios de tração se encontram na Tabela 14.

<sup>7</sup> Corpo de prova falhou na inserção de tensão da garra

Tabela 14: Compósito de polipropileno reforçado com microfibras acetiladas.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
16,3	803	10,3	1053
18,9	838	10,3	1094
8,8	626	12,6	1221
20,0	936	9,9	1104
<b>Média</b>	<b>16 ± 5,04</b>	<b>Média</b>	<b>801 ± 129</b>
		<b>Média</b>	<b>10 ± 1,1</b>
		<b>Média</b>	<b>1119 ± 72</b>

Tal qual aconteceu com as fibras aleatórias, a adição de microfibras também provocou decréscimo da tensão máxima na ruptura do compósito de matriz virgem, perdendo 39% de tensão máxima na ruptura, entretanto, houve um aumento de 18,5% de tensão máxima na ruptura quando comparados os resultados do polipropileno reciclado, indicando a eficiência da inserção de microfibras apenas para a matriz reciclada em tensão máxima.

#### 5.6.6. Compósitos reforçados com fibras em duas direções (bidirecional)

Fibras orientadas bidirecionalmente foram introduzidas nas matrizes, como parte dos compósitos a serem produzidos e analisados. Os ensaios foram realizados para fibras mercerizadas e acetiladas, para matrizes virgens e reciclada. Os resultados dos ensaios estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Os compósitos com fibras mercerizadas apresentaram decréscimo de tensão máxima na ruptura e acréscimo de módulo de elasticidade para o polipropileno virgem e acréscimo das propriedades de tensão máxima na ruptura para o polipropileno reciclado. Percebe-se, porém, que os resultados apresentam alta variação, implicando um desvio padrão de quase 10,01 MPa para a matriz reciclada. Associa-se tal desvio à quantidade de bolhas desse material, que foi associada ao fato de serem incluídas ainda mais fibras à matriz e as fases não apresentarem compatibilidade química.

Tabela 15: Compósito de polipropileno reforçado com fibras mercerizadas bidirecionais.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
24,1	1659	20,4	1267
24,1	1698	29,8	1317
30,0	1694	23,8	900
21,1	1509	7,0	1194
14,9	1651	7,2	1601
19,5	1720	33,6	1343
16,8	1477	17,9	1252
<b>Média</b>	<b>21,5 ± 5</b>	<b>Média</b>	<b>1630 ± 104</b>
		<b>Média</b>	<b>20,0 ± 11,2</b>
		<b>Média</b>	<b>1268 ± 228</b>

Tabela 16: Compósito de polipropileno reforçado com fibras acetiladas bidirecionais.

Compósito com PP virgem		Compósito com PP reciclado	
Tensão Máxima na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
16,7	540	38,4	372
26,4	1138	31,7	705
26,0	779	29,4	745
24,1	774	32,4	582
25,5	968	40,0	629
12,2	1358	35,5	573
<b>Média</b>	<b>21,8 ± 5,9</b>	<b>Média</b>	<b>926 ± 248</b>
		<b>Média</b>	<b>34,6 ± 4</b>
		<b>Média</b>	<b>601 ± 75,8</b>

Os materiais confeccionados com fibras acetiladas e reforço bidirecional apresentaram decréscimo das propriedades mecânicas para a matriz virgem, mas já com a matriz reciclada, houve acréscimo significativo das propriedades mecânicas desse compósito, seguindo a tendência encontrada de aumento das propriedades mecânicas para a matriz reciclada.

## CONCLUSÕES

O método de produção de compósitos por compressão foi eficiente para a produção em pequena escala dos materiais compósitos reforçados com fibras naturais, corroborando com a ideia de que em escala experimental os compósitos não necessitam de grandes equipamentos para a produção desses materiais.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas fibras de bambu mercerizadas e acetiladas, nos compósitos e microcompósitos. A superfície das fibras mercerizadas apresentou mudança com o aumento de concentração de NaOH em solução, revelando a importância do uso de pequenas concentrações de hidróxido de sódio para a preparação desses materiais, devido principalmente ao espaçamento interfibrilar, que diminuiu devido a remoção dos componentes indesejáveis das fibras, tornando a superfície das fibras mais rugosa e degradada superficialmente. As fibras acetiladas também apresentaram degradação superficial. Com uma hora de acetilação, as fibras apresentavam algumas fibrilas da sua parede arrancadas. O procedimento de acetilação por duas horas foi mais agressivo, apresentando degradação interna à fibra.

Os resultados dos ensaios de tração das fibras revelaram aumento das propriedades de tração conforme aumento inicial da concentração de NaOH nas fibras. Já os resultados dos ensaios com fibras acetiladas revelaram que o aumento do tempo de acetilação reduz as suas propriedades mecânicas. A remoção de componentes poliméricos (lignina e hemicelulose) e modificação química da estrutura superficial com a introdução dos grupos acetila causaram maior exposição da estrutura da celulose, resultando em materiais com maior compatibilidade química quanto à polaridade. O aumento da concentração de NaOH em solução provoca um aumento da cristalinidade do material, devido a extração de partes amorfas, o procedimento de acetilação faz com que as fibras diminuam seus índices de cristalinidade, que está associado à diminuição das hidroxilas livres nas fibras, e conseqüentemente, a cristalinidade da celulose.

Com a mercerização, e conseqüente inserção de hidroxilas à superfície da fibra, o material apresentou maior índice de absorção de água. Para as fibras acetiladas, no entanto, a absorção de água foi muito menos intensa e aconteceu em um intervalo de tempo maior, revelando assim que a hidrofiliçidade das fibras foi diminuída e conseqüentemente, sua polaridade, aumentando a compatibilidade química entre fibra e matriz (apolar). Esse

resultado se faz essencial também para materiais finais, visto que sua utilização os sujeita à água e umidade.

Os ensaios de tração realizados para compósitos de matriz virgem e reciclada, com fibras mercerizadas e acetiladas, foram realizados para cinco diferentes tipos de orientação de fibras. Para compósitos de matriz virgem, os reforços em tensão máxima na ruptura foram evidenciados apenas para fibras unidirecionais na direção de solicitação. Já os compósitos de matriz reciclada apresentaram reforço na direção de solicitação com todas as formas de orientação de fibras e microfibras. Isso se deu principalmente devido à diferença de resistência mecânica do PP virgem e PP reciclado, visto que o PP virgem apresenta tensão máxima na ruptura quase três vezes maior que o polipropileno reciclado. Um dos fatores que também podem ter influenciado para os baixos valores de reforço do polipropileno virgem pode dever-se à quantidade de bolhas nas placas compósitas com polipropileno virgem, menor que no polipropileno reciclado, que foram observadas de forma indireta no momento de produção dos compósitos.

Para o PP reciclado, os resultados foram satisfatórios, demonstrando assim que com esse material obtem-se os melhores resultados apresentados nesse trabalho. A inserção de fibras na matriz de PPr provocou o aumento de tensão na ruptura e rigidez nos compósitos, evidenciando a eficácia da introdução de fibras nesse material. Os compósitos bidirecionais foram semelhantes em tensão na ruptura ao polipropileno virgem. É justamente dos compósitos de polipropileno reciclado que vem a grande contribuição desse trabalho: a inserção de fibras nessa matriz é eficaz para o reforço de suas propriedades mecânicas; inclusive, quando o reforço é bidirecional, as propriedades do material compósito com PPr são melhores que do PPv.

## TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos com a realização desse trabalho norteiam a sugestão de pesquisas futuras a serem desenvolvidas. Sugere-se:

- Inserir fibras com diferentes concentrações na matriz polimérica (5%, 15%, 20%, 25%, 30%,...).
- Refinar o método de produção de placas, no intuito de diminuir a quantidade de bolhas no material para obter propriedades com baixos valores de desvio padrão.
- Realizar o estudo de propriedades que não foram realizadas nesse estudo, como: módulo de flexão, dureza, biodegradabilidade e estabilidade térmica.
- Avaliar diferentes modelos teóricos para prever as propriedades mecânicas dos compósitos estudados e produzir compósito com propriedades específicas consoante modelo analisado.
- Realizar o estudo com diferentes compatibilizantes de fases, modificando não apenas a fase dispersa. Também é indicado que se insira uma terceira fase compatibilizante entre as fases desse material, criando entre a fase dispersa e a fase matricial uma superfície compatibilizante.
- Verificar a influência de agentes de modificação no polipropileno, como pigmentos e talcos, que são usados com frequência pela indústria de produção de artefatos plásticos.
- Produzir compósitos de polipropileno reciclado com especificidade para aplicações na indústria nacional e regional, de modo a suprir a demanda em torno dos plásticos e contribuir no avanço dos processos de reciclagem.

## BIBLIOGRAFIA

- Alain. (2009). Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. *Polymer Degradation*(94), 297 - 305. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.010
- Baley. (2012). Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers. *Composites Part B: Engineering*, 2861 - 2866. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.050
- Beckermann. (2008). Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: fibre treatment and matrix modification. *Composites: Part A*, 979 - 988. doi:10.1016/j.compositesa.2008.03.010
- Belgacem. (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdã: Elsevier's Science & Technology.
- Bledzki. (2008). The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *eXPRESS Polymer Letters*, 413 - 422. doi:10.3144/expresspolymlett.2008.50
- British Plastic Federation. (27 de Outubro de 2015). Polypropylene (PP). (C. Hindle, Ed.) Rivington Street, London, Inglaterra. Fonte: <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx>
- Callister. (2009). *Materials science and engineering:an introduction* (8ª ed.). USA: Wiley.
- D3039-75, A. (1975). Standart Test for Tensile properties of Polymer matrix Composite Materials.
- D3379-75, A. (1998). Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials.
- D638-96, A. (1996). Standart Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- D'Almeida. (2005). Acetilação de fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15(01), 59 - 62.

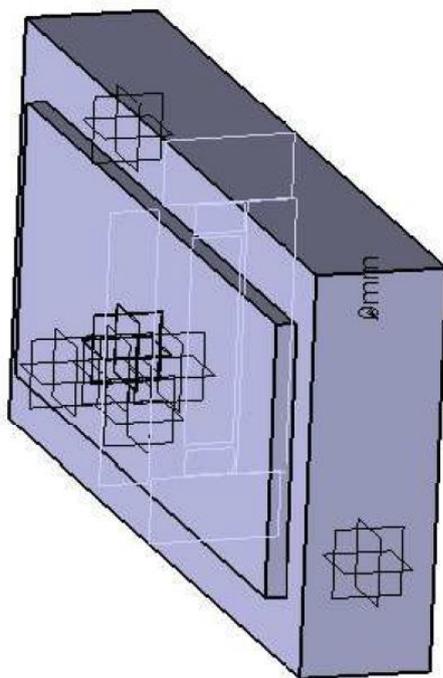
- DONG. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 19 - 32. doi:10.1023/A:1009260511939
- Fan-Chiang. (1993). Crystallization of polypropylene II. Non-isothermal kinetics. *Materials Chemistry and Physics*, 52 - 57. doi:10.1016/0254-0584(93)90119-7
- Fidelis. (2013). The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. *Journal of Material Research and Technology*. doi:10.1016/j.jmrt.2013.02.003
- Filson. (2009). Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, 2259 - 2264. doi:10.1016/j.biortech.2008.09.062
- Flamínio. (2006). *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia* (1 ed.). São Paulo: Edgard Blucher.
- George. (2015). Modification of the cellulosic component of hemp fibers using sulfonic acid derivatives: Surface and thermal characterization. *Carbohydrate Polymers*, 230 - 239. doi:10.1016/j.carbpol.2015.07.096
- Ghavami. (2005). Propriedades físicas e mecânicas do colmo inteiro do bambu da espécie *Guadua angustifolia*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. doi:10.1590/S1415-43662005000100016
- Hage. (1998). Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e tecnologia de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 8(2), 4. doi:10.1590/S0104-14281998000200003
- Herrera-Franco. (2005). A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 597 - 608. doi:10.1016/j.compositesb.2005.04.001
- Islam. (2010). Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 596 - 603. doi:10.1016/j.compositesa.2010.01.006

- Jahan. (2012). Comparative Study of Physical And Elastic Properties of Jute And Glass Fiber Reinforced LDPE Composites. *INTERNATIONAL JOURNAL OF SCIENTIFIC & TECHNOLOGY RESEARCH*, 68 - 72. doi:2277-8616
- Jason. (2015). Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 871 - 906. doi:10.1016/j.rser.2015.04.091
- Kocsis, J. K. (1995). *Polypropylene: Structure, blends and composites* (1 ed.). London: CHAPMAN & HALL. doi:0 402 58430 1
- Lakkad. (1981). Mechanical properties of bambu, a natural composite. *Fibre Science and Technology*, 319-322.
- Li, X. (2014). Effect of oriented fiber membrane fabricated via needleless melt electrospinning on water filtration efficiency. *Desalination*, 266 - 273. doi:10.1016/j.desal.2014.04.003
- Liese, W. (1987). Research on Bamboo. *Wood Science and Technology*, 21(3), 189 - 209.
- Lima. (2012). Síntese e Caracterização de Copolímeros de Propeno com 1-Hexeno e 1,5 Hexadieno. *Polímeros*, 22(3), 253 - 259. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000034
- Lobovikov. (2005). World bamboo resources: A thematic study prepared in the framework of the Gobar Forest Resources Assessment. *Non-Wood Forest Products*.
- Lopes. (2010). Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14(7), 783 - 788.
- Malick. (2008). Fiber reinforced composites: Materials, Manufacturing, and Design. In: P. Mallick, *Fibrous composites*. Boca Raton: CRC Press. doi:978-0-8493-4205-9
- Manalao. (2015). Effects of alkali treatment and elevated temperature on the mechanical properties of bamboo fibre–polyester composites. *Composites Part B: Engineering*, 73 - 83. doi:10.1016/j.compositesb.2015.05.033

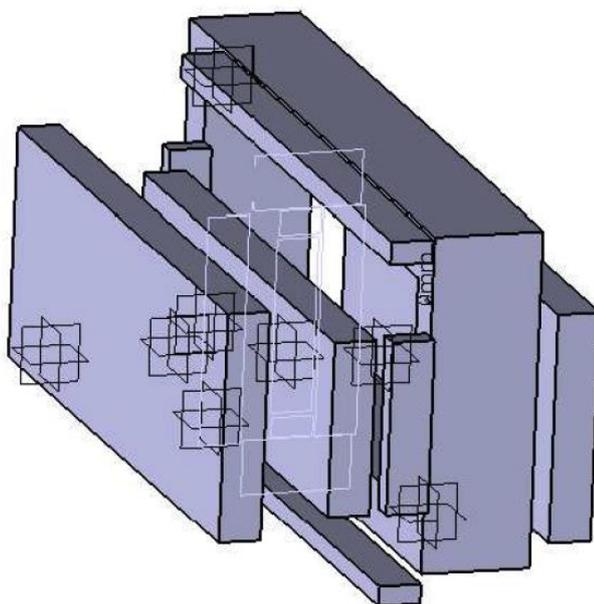
- Mandal. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 1294 - 1299.  
doi:doi:10.1016/j.carbpol.2011.06.030
- Martin. (1995). Chain-End Defects in Extended-Chain Polymer Solids. *MRS Bulletin*, 47 - 51.  
doi:10.1557/S088376940003493X
- Masud. (2008). Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology*, 424 - 432. doi:10.1016/j.compscitech.2007.06.022
- Matija. (2014). Special issue "Polymer in Art and History". *Polymer Degradation and Stability*, 189 - 190. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.001
- Meisan. (2014). *Crack propagation in abmboo's hierarchical cellulas structure* (5598 ed., Vol. 4). Scientific Reports. doi:10.1038/srep05598
- MONTEIRO. (2004). Bioquímica da lignificação de células xilemáticas. *Floresta e Ambiente, Seropédica*, 11, 48 - 57.
- Mulinari. (2011). Mechanical properties of coconut fibers reinforced polyester composites. *Procedia Engineering*, 10, 2074 - 2079. doi:10.1016/j.proeng.2011.04.343
- Pereira. (2007). *Bambu de corpo e alma*. Bauru: Canal6.
- Salan. (2008). *Hand Book on Bamboo*. Government of India.
- Shao-Yun. (1996). EFFECTS OF FIBER LENGTH AND FIBER ORIENTATION DISTRIBUTIONS ON THE TENSILE STRENGTH OF SHORT-FIBER-REINFORCED POLYMERS. *Composites Science and Technology*, 1179-1190.  
doi:0266-3538/96/
- Teng-Chu. (2015). *Mechanical properties and extended creep behavior of bamboo fiber reinforced recycled poly(lactic acid) composites using the time-temperature superposition principle*. *Construction and Building Materials*.  
doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.06.038

- Wahab. (2012). Relationship between physical, anatomical and strength properties of 3-year-old cultivated tropical bamboo *gigantochloa scortechinii*. *Journal of Agricultural and Biological Science*, 7(10), 782 - 791. doi:1990-6145
- Yousselfian. (2015). Molecular Origin of Strength and Stiffness in Bamboo Fibrils. *Scientific Reports*. doi:10.1038/srep11116
- Zafeiropoulos. (2002). Engineering and characterization of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. *Composites: Part A*, 1083 - 1093. doi:10.1016/S1359-835X(02)00082-9

## Anexo 1: Molde para a confecção dos compósitos



(a)



(b)

Figura 1: Molde para confecção das placas: (a) aberto, (b) fechado

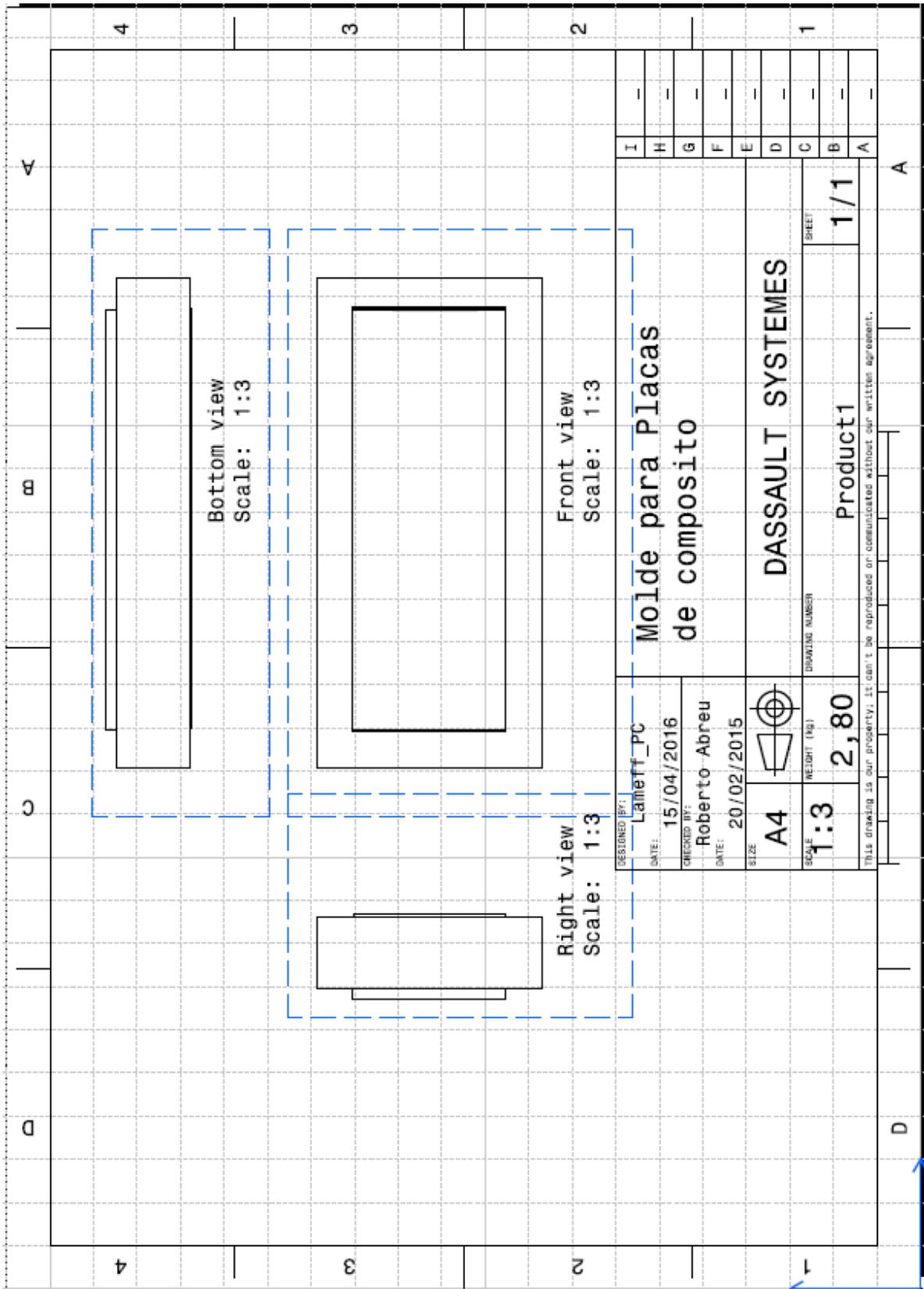


Figura 2: Desenho do molde para confecção de placas de compósitos