

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Preparação e Caracterização de Compósitos de  
Polipropileno Pós-consumo Reforçados com Fibras de  
Celulose**

**Carolini Spadetti**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2015**

Carolini Spadetti

**Preparação e Caracterização de Compósitos de Polipropileno Pós-consumo Reforçados com Fibras de Celulose**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho.

**VITÓRIA  
2015**

# Preparação e Caracterização de compósitos de polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose

Carolini Spadetti

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 29/09/2015 por:

---

**Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

**Prof. Dr (a) Denise Rocco de Sena**  
Instituto Federal do Espírito Santo

---

**Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas**  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

**Prof. Dr. Josimar Ribeiro**  
Universidade Federal do Espírito Santo

**Universidade Federal do Espírito Santo**  
Vitória, Setembro de 2015

...à Deus e a minha família, pelo grande incentivo, carinho e por estarem  
sempre do meu lado.

## **AGRADECIMENTOS**

*Meus sinceros agradecimentos...*

A Deus, pois, sem ele nada seria possível.

Ao meu orientador Professor Dr. Eloi Alves da Silva Filho, pela grande ajuda, dedicação e incentivo recebidos.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo da UFES, pelo uso dos equipamentos do laboratório.

À Companhia Vale do Rio Doce, pela doação dos copos descartáveis.

À empresa FIBRIA, pela doação das fibras de celulose utilizadas.

Ao professor Dr. Geovane Sena pelos conhecimentos transmitidos na utilização dos equipamentos do laboratório de polímeros.

Ao Gustavo, pela paciência e ajuda na realização das análises de DSC.

Ao Daniel, pelo auxílio nas análises de RMN.

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) da UFES e ao edital MCT/FINEP/CT-INFRA – PROINFRA 01/2006, pelas análises de MEV.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

Ao meu pai Aluisio, pelo incentivo e por sempre acreditar na minha capacidade.

Ao meu namorado Cristiano, pelo carinho que sempre teve comigo.

À minha mãe Rita (in memoriam), que me deixou a importância de seguir nos estudos.

Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos  
geralmente acontece.”

(Benjamin Disraeli)

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – Variação assintótica das propriedades dos polímeros com o aumento da sua massa molar.....	19
<b>FIGURA 2</b> – Classificação dos polímeros quando aquecidos.....	20
<b>FIGURA 3</b> – Principais setores consumidores de plásticos.....	21
<b>FIGURA 4</b> – Aplicações dos plásticos por tipo de resina utilizada na fabricação.....	22
<b>FIGURA 5</b> – Reação de polimerização para a produção do PP.....	23
<b>FIGURA 6</b> – Estrutura química do PP isotático.....	24
<b>FIGURA 7</b> - Gráfico do volume específico em função da temperatura no resfriamento a partir de um líquido fundido para: na curva A - polímero amorfo, curva B – semicristalino e curva C – cristalino.....	26
<b>FIGURA 8</b> – Estágios das deformações elásticas e plásticas de um polímero semicristalino.....	29
<b>FIGURA 9</b> – Estrutura organizacional da estrutura da fibra natural.....	31
<b>FIGURA 10</b> – Composição química de algumas fibras vegetais.....	32
<b>FIGURA 11</b> – Gráfico do crescimento da produção brasileira de celulose nos últimos 40 anos.....	33
<b>FIGURA 12</b> - Estrutura química da celulose.....	34
<b>FIGURA 13</b> – Representação das regiões amorfa e cristalina da celulose.....	35
<b>FIGURA 14</b> –Conformação equatorial da estrutura da hemicelulose.....	35
<b>FIGURA 15</b> - Estrutura química da lignina.....	36
<b>FIGURA 16</b> - Representação esquemática dos componentes das fibras de celulose que absorvem umidade.....	37
<b>FIGURA 17</b> - Reação de silanização com fibra natural.....	40
<b>FIGURA 18</b> - Estrutura dos compósitos.....	42

<b>FIGURA 19</b> - Esquema da classificação dos tipos de compósitos.....	43
<b>FIGURA 20</b> - Gráfico do número de periódicos publicados nos últimos 15 anos relativos a compósitos de polipropileno reforçados com fibras de celulose.....	44
<b>FIGURA 21</b> - Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação senoidal. A resposta está defasada com relação a solicitação de um ângulo $\delta$ .....	46
<b>FIGURA 22</b> - Apresentação de uma curva de DSC. Sendo T (onset) e T (endset), as temperaturas extrapoladas de início e final do pico, respectivamente.....	49
<b>FIGURA 23</b> - Fibras de celulose como foram recebidas (a) branqueada (FB) e (b) não-branqueada (FNB).....	54
<b>FIGURA 24</b> - Tratamento da FNB com o surfactante CTAB.....	54
<b>FIGURA 25</b> - Aspecto das FC após análise granulométrica (a) FB, (b) FNB e (c) FCTAB.....	55
<b>FIGURA 26</b> - PP moído (a) PPR e (b) PPV.....	56
<b>FIGURA 27</b> - Fluxograma da preparação dos compósitos de PP reciclado e virgem.....	57
<b>FIGURA 28</b> - Compósitos produzidos com diferentes teores de FC para (a) matriz de PPV e (b) matriz de PPR.....	63
<b>FIGURA 29</b> - Equipamentos do LabPol da UFES utilizados na produção dos compósitos (a) MiniExtrusora (b) Injetora MiniJet II.....	63
<b>FIGURA 30</b> - RMN $^{13}\text{C}$ do PP virgem e reciclado.....	67
<b>FIGURA 31</b> - RMN $^{13}\text{C}$ do PS.....	67
<b>FIGURA 32</b> - Gráfico de $E'$ e $\text{Tan } \delta$ versus temperatura para as amostras de PPR e PPV puras.....	69
<b>FIGURA 33</b> - Gráfico de $E''$ das amostras de PP puro.....	70
<b>FIGURA 34</b> - Curvas de DSC das amostras de PPR/Puro e PPV/Puro.....	71
<b>FIGURA 35</b> - Difratoograma de raios x do PP reciclado e puro.....	72
<b>FIGURA 36</b> - Aspecto morfológico das amostras de PP puro (A) PPV e (B) PPR.....	72

<b>FIGURA 37</b> - RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose.....	73
<b>FIGURA 38</b> - Unidade básica da celulose.....	73
<b>FIGURA 39</b> - Ampliação dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose na região de carbonos presentes em grupos metileno.....	74
<b>FIGURA 40</b> - Ampliação dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose na região de carbonos presentes em grupos carboxila.....	74
<b>FIGURA 41</b> - Comparação entre as regiões espectrais associadas às formas ordenadas e desordenadas de celulose nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ para as amostras de FC analisadas.....	76
<b>FIGURA 42</b> - Gráfico de $E'$ e $E''$ para a FB.....	77
<b>FIGURA 43</b> - Variação do módulo de armazenamento, $E'$ , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com PPR em diferentes porcentagens de FNB.....	78
<b>FIGURA 44</b> - Variação do módulo de armazenamento, $E'$ , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com PPV em diferentes porcentagens de FNB.....	79
<b>FIGURA 45</b> - Variação do módulo de armazenamento, $E'$ , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com PPR em diferentes porcentagens de FB.....	79
<b>FIGURA 46</b> - Variação do módulo de armazenamento, $E'$ , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com PPV em diferentes porcentagens de FB.....	80
<b>FIGURA 47</b> - Módulo de perda, $E''$ , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FNB na $T_g$ .....	82
<b>FIGURA 48</b> - Módulo de perda, $E''$ , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FB na $T_g$ .....	83

<b>FIGURA 49</b> - Variação da $\tan \delta$ com a temperatura para os compósitos produzidos com PPR e PPV em diferentes porcentagens de FNB.....	84
<b>FIGURA 50</b> - Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPR com diferentes porcentagens de FNB.....	86
<b>FIGURA 51.</b> Termogramas de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPV com diferentes porcentagens de FNB.....	87
<b>FIGURA 52</b> - Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPR com diferentes porcentagens de FB.....	87
<b>FIGURA 53</b> - Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPV com diferentes porcentagens de FB.....	88
<b>FIGURA 54</b> - Micrografias da superfície dos compósitos: (A) PPR/ 30FNB, (B) PPV/ 20FNB, (C) PPR / 40FNB e (D) PPV / 40FNB.....	89
<b>FIGURA 55</b> - Micrografias da superfície dos compósitos: (A) PPR/ 20FB, (B) PPV/ 40FB, (C) PPR / 40FB e (D) PPV / 30FB.....	90
<b>FIGURA 56</b> - Comparação das fibras (a) não-branqueada e (b) após tratamento com CTAB.....	91
<b>FIGURA 57</b> - Comparação de $E'$ dos compósitos produzidos com PPR e PPV com as FNB e FCTAB.....	92
<b>FIGURA 58</b> - Comparação de $E''$ dos compósitos produzidos com PPR e PPV com as FNB e FCTAB.....	93
<b>FIGURA 59</b> -Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPR com diferentes porcentagens de FCTAB.....	94
<b>FIGURA 60</b> -Termograma de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPV com diferentes porcentagens de FCTAB.....	95
<b>FIGURA 61</b> – Comparação de $X_c$ dos compósitos produzidos de PPR e PPV com FCTAB e FNB.....	96

**FIGURA 62** – Comparação de  $T_c$  dos compósitos produzidos de PPR e PPV com FCTAB e FNB.....96

**FIGURA 63** - Microscopias dos compósitos (A) PPR/40FCTAB, (B) PPV/40FCTAB, (C) PPR/10FCTAB e (D) PPV/ 30FCTAB.....97

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> – Propriedades térmicas para o PP isotático.....	27
<b>TABELA 2</b> – Fibras vegetais no Brasil.....	30
<b>TABELA 3</b> - Produção de celulose mundial em toneladas.....	33
<b>TABELA 4</b> - Composição das amostras de PP puro reciclado e virgem.....	58
<b>TABELA 5</b> - Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FNB.....	59
<b>TABELA 6</b> - Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FB.....	59
<b>TABELA 7</b> - Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens FCTAB.....	59
<b>TABELA 8</b> - Valores de $T_g$ , $E'$ e $E''$ para as amostras de PPR/Puro e PPV/Puro.....	68
<b>TABELA 9</b> - Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FNB na $T_g$ .....	81
<b>TABELA 10</b> - Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FB na $T_g$ .....	82
<b>TABELA 11</b> - Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FNB.....	85
<b>TABELA 12</b> - Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FB.....	86
<b>TABELA 13</b> - Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades FCTAB.....	93
<b>TABELA 14</b> - Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose com CTAB.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico

BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel

CTAB – Brometo de hexadeciltrimetilamônio

DMTA – Análise térmica dinâmico mecânica

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

E' – Módulo de Armazenamento

E'' – Módulo de Perda

FC – Fibras de Celulose

FB – Fibra de celulose branqueada

FCTAB – Fibra de celulose com CTAB

FNB – Fibra de celulose não-branquada

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

PP – Polipropileno

PPR – Polipropileno Reciclado

PS- Poliestireno

PPV – Polipropileno Virgem

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Tan  $\delta$  – Tangente de Amortecimento

T<sub>g</sub> – Temperatura de Transição Vítea

T<sub>m</sub> – Temperatura de Fusão Cristalina

## RESUMO

Compósitos de polipropileno reforçados com fibras naturais são uma importante alternativa considerando-se aspectos como sustentabilidade, reciclabilidade, abundância e baixo custo, se comparadas às fibras sintéticas. Este trabalho foi realizado com o objetivo de incentivar o uso de materiais reciclados, tendo no resultado final um produto ainda mais ecológico e rentável, através da associação do polipropileno reciclado e das fibras naturais.

Foram investigadas as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de compósitos de polipropileno reciclado e virgem, reforçados com até 40% em massa de fibras de celulose tratadas pelo método alcalino, branqueadas (FB), sem branqueamento (FNB) e tratadas com o tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), (FCTAB), com concentração de 0,01 mol/L. Para obtenção dos dados, foram utilizadas as técnicas de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Os resultados mostraram que, compósitos de polipropileno reciclado, com as fibras branqueadas e não-branqueadas, possuem módulo de armazenamento ( $E'$ ), inferior, quando comparados aos compósitos preparados com o PP virgem, no entanto com valores bem próximos. Essa redução para os compósitos com FNB foi de 577 MPa, para os compósitos com FB de 567 MPa e para os compósitos com FCTAB, ocorreu um aumento de 256 MPa.

Houve uma redução do grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ), de todos os compósitos produzidos. Já sobre a temperatura de cristalização, a inserção de fibras acarretou na diminuição de em média 3°C nas amostras com matriz reciclada e um aumento de em média 8°C, para as amostras com matriz virgem. Ocorreu um pequeno aumento na temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), com a inserção de fibras para os compósitos com as duas matrizes e uma redução em torno de 6°C na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para os compósitos com FCTAB, e em torno de 3°C para os com FNB e FB.

**Palavras-chaves:** POLIPROPILENO. CELULOSE. CRISTALINIDADE. RESISTÊNCIA MECÂNICA.

## ABSTRACT

Polypropylene composites reinforced with natural fibers are an important alternative considering aspects such as sustainability, recyclability, abundance and low cost, compared to synthetic fibers. This work was carried out in order to encourage the use of recycled materials, and the end result is a product even greener and profitable, through the association of recycled polypropylene and natural fibers.

Thermal, mechanical and morphological composite recycled and virgin polypropylene were investigated, reinforced with up to 40% by weight of pulp fibers treated by alkaline method, bleached (FB) without bleaching (FNB) and treated with cationic surfactant bromide hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) (FCTAB) with concentration of 0.01 mol / L. To obtain the data, we used the techniques of Dynamic-Mechanical Thermal Analysis (DMTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) and nuclear magnetic resonance (NMR). The results showed that recycled polypropylene composites with non-bleached and bleached fibers have a storage modulus ( $E'$ ), lower compared to composites prepared with virgin PP, but with very close values. This reduction for composites FNB was 577 MPa for the composites FB 567 MPa and the composites FCTAB, an increase of 256 MPa.

There was a reduction in the degree of crystallinity ( $\chi_c$ ) of the generated composite. Already on the crystallization temperature, the fiber insertion resulted in decreased an average of 3° C in samples with recycled mother and an increase of an average 8 ° C for the samples with virgin matrix. There was a small increase in the crystalline melting temperature ( $T_m$ ), with the insertion of fibers for composites with two arrays and a decrease of about 6°C in glass transition temperature ( $T_g$ ) for composites FCTAB, and around 3°C for at FNB and FB.

**Keywords:** POLYPROPYLENE; CELLULOSE; CRYSTALLINITY;  
MECHANICAL STRENGTH.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1    Polímeros.....	19
2.2    Mercado de Plástico no Brasil.....	21
2.3    Polipropileno.....	23
2.4    Comportamento térmico-mecânico do PP.....	25
2.5    Fibras Naturais.....	30
2.6    Composição Química das Fibras.....	32
2.7    Tratamentos Químicos em Fibras Lignocelulósicas.....	36
2.8    Compósitos Poliméricos.....	41
2.9    Técnicas de Caracterização.....	45
2.9.1    Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	45
2.9.2    Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
2.9.3    Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
2.9.4    Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	51
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>51</b>
3.1    Objetivo Geral.....	51
3.2    Objetivos Específicos.....	51
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>52</b>
4.1    Equipamentos.....	52
4.2    Matéria-Prima.....	53
4.3    Preparação das Fibras de Celulose.....	53
4.4    Preparação da matriz de PP.....	55

4.5	Preparação dos Compósitos.....	56
4.6	Caracterização dos Compósitos.....	64
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>66</b>
5.1	Caracterização do PP puro pós- consumo e das fibras de celulose pelas técnicas de DMTA, RMN e MEV.....	66
5.1.1	Polipropileno.....	66
5.1.2	Celulose.....	72
5.2	Caracterização dos compósitos poliméricos pelas técnicas de DMTA, DSC e MEV.....	77
5.2.1	Fibra Não-Branqueada (FNB) e Fibra Branqueada (FB).....	78
5.2.2	Fibra tratada com CTAB.....	91
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>98</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>100</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação com os problemas ambientais e a diminuição dos recursos petrolíferos mundiais, juntamente com a falta de aterros sanitários, promoveram o desenvolvimento de materiais plásticos alternativos, tais como os plásticos verdes <sup>1</sup>, também conhecidos como compósitos, que são materiais multifásicos que possui dois ou mais componentes, com propriedades diferentes, que juntos, irão produzir um material com a combinação dessas propriedades. São formados por uma fase chamada de matriz ou contínua, e outra fase que é envolvida na matriz, a fase dispersa.<sup>2</sup>

A produção de compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais, tem sido cada vez mais utilizada devido a alguns fatores como o baixo custo da matéria-prima, biodegradabilidade e pelas propriedades mecânicas adequadas conferidas ao compósito <sup>3</sup>, além de possuírem uma excelente combinação de rigidez estrutural e baixo peso. Esse destaque dado às fibras vegetais, se deve por serem abundantes, não-tóxicas, de baixo custo, de baixa densidade e não abrasivas, podendo então, servir como um excelente agente de reforço para os polímeros, uma vez que suas propriedades mecânicas são comparáveis às de outros reforços comumente empregados.<sup>4</sup> As mais comuns utilizadas como material de reforço em compósitos termoplásticos são materiais lignocelulósicos (que consistem de celulose, hemicelulose, lignina). As fibras podem ser oriundas de diversas fontes, como bagaço de cana, sisal, algodão, coco, celulose e outros. A celulose é o componente principal da madeira e o material natural mais abundante. Geralmente, a celulose contém ambas as regiões amorfas e cristalinas.<sup>5</sup>

O desenvolvimento dessa tecnologia, é uma consequência da busca incessante por melhores propriedades<sup>6</sup>, no entanto, tal como outros materiais poliméricos, a reciclagem do polipropileno degrada as suas propriedades mecânicas e térmicas, devido às altas temperaturas que envolvem o processo.<sup>7</sup> As propriedades inferiores ao PP reciclado, em comparação com os de PP virgem, pode ser melhorada pela incorporação de fibras sintéticas ou naturais.<sup>5</sup>

Existem várias vantagens na reciclagem de plásticos, como a redução do consumo de matéria-prima não renovável (petróleo), o menor consumo de energia elétrica na

produção do reciclado quando comparado à energia utilizada na síntese do plástico virgem e a redução do volume de resíduo plástico em lixões e aterros sanitários com aumento da sua vida útil. A produção de materiais com boas propriedades mecânicas e aparência atrativa para utilização em diversas áreas como construção civil, mobiliária e doméstica, contribui para tornar a reciclagem uma atividade lucrativa, além de reduzir o impacto ambiental causado pela industrialização. Sendo assim, a reciclagem mecânica fornece uma ótima alternativa de valorização de materiais poliméricos desde que sejam conhecidas e respeitadas as limitações e potenciais desses materiais.<sup>8</sup>

A simples substituição de materiais nobres por fibras naturais na composição dessa nova matéria prima representa uma redução no custo final do componente injetado ou moldado. Outros fatores precisam ser analisados no decorrer de seu desenvolvimento, tais como suas propriedades mecânicas e o processo produtivo dos componentes que usarão essa matéria-prima.

Devido a essas limitações, são crescentes as exigências por parte das indústrias quanto à relação custo/benefício, segurança e desempenho entre outras, o estudo e a compreensão dos efeitos futuros e das propriedades viscoelásticas do compósito poliméricos. Este estudo é imprescindível para que estes materiais sejam desenvolvidos de forma adequada, permitindo sua aplicação em uma grande variedade de áreas.<sup>9</sup>

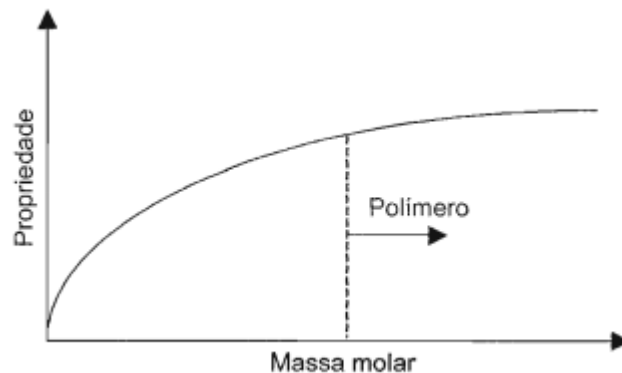
No presente trabalho foram estudados os efeitos da inserção das fibras de celulose, na matriz polimérica de polipropileno virgem e reciclado, em diferentes composições e posteriormente, os compósitos foram caracterizados, fornecendo assim importantes informações sobre a qualidade do plástico reciclado em relação às propriedades mecânicas e térmicas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Polímeros

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) + *meros* (unidades iguais). Assim, são macromoléculas formadas pela repetição de várias unidades químicas iguais, chamadas de *meros*. As massas molares dos polímeros variam muito, podendo abranger uma larga faixa de valores de unidades de massa atômica.<sup>10</sup>

Devido a essa considerável variação de massa, é de se esperar que suas propriedades físicas se alterem de acordo com o comprimento da cadeia polimérica. Porém, estas alterações tendem a diminuir com o aumento da massa molar, ou seja, as diferenças existem, mas são pequenas. Com isso, pode-se produzir comercialmente vários tipos de polímeros, para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento. A Figura 1 representa a variação de uma propriedade física geral (por exemplo  $T_g$ ) com o aumento da massa molar. A variação é assintótica (crescente, como apresentado, ou decrescente) tendendo para um valor que normalmente é o usado para referenciamento.<sup>11</sup>



**Figura 1.** Variação assintótica das propriedades dos polímeros com o aumento da sua massa molar. <sup>11</sup>

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura em:<sup>10</sup>

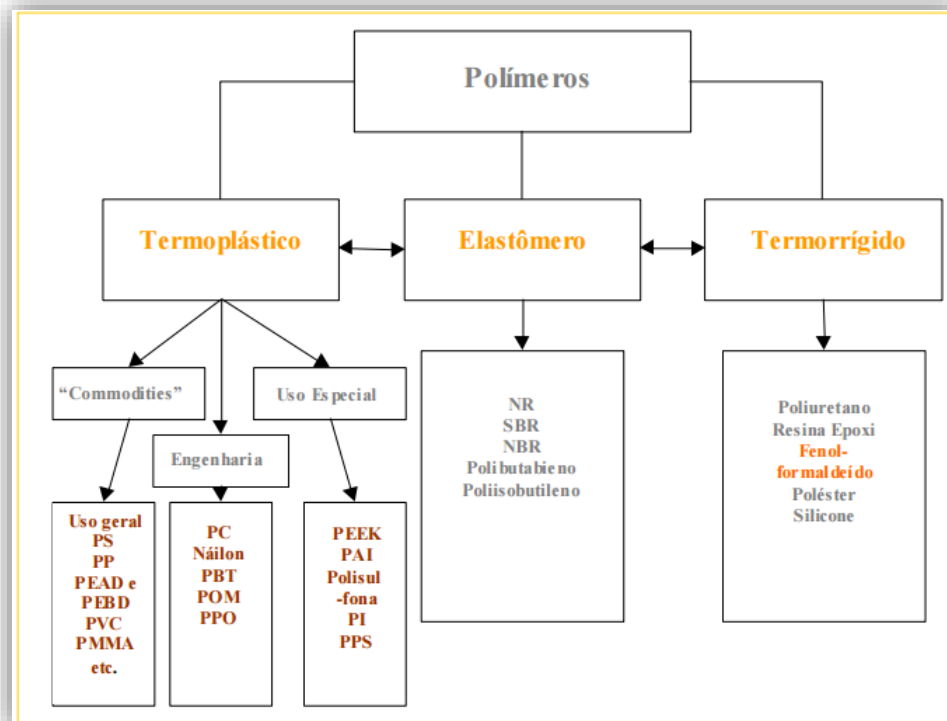
- *Homopolímeros:* Formados por uma única unidade repetitiva monomérica, que é o caso do PP, PE, PVC, PET, entre outros.

- *Copolímeros*: possuem duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes, ex: poli(cis-isopreno) e do poli(transisopreno).

Também são classificados quanto ao comportamento mecânico em:<sup>11</sup>

- *Termoplásticos*: São plásticos que, amolecem e fluem com o aumento da temperatura e pressão, podendo ser reprocessados e portanto são recicláveis. Exemplos: PE, PP, PVC, etc.
- *Termorrígidos ou termofixos*: plásticos que, adquirindo a forma do molde, não podem ser moldados novamente, devido às ligações cruzadas entre cadeias, tornando-os materiais infusíveis e não-recicláveis. Exemplos: resina de fenol-formaldeído (baquelite), epóxi (araldite), etc.
- *Elastômeros*: possuem cadeias flexíveis com uma baixa densidade de ligação cruzada, fazendo com que em temperatura ambiente, esses polímeros suportem deformações sem ruptura. Exemplo a (borracha vulcanizada).

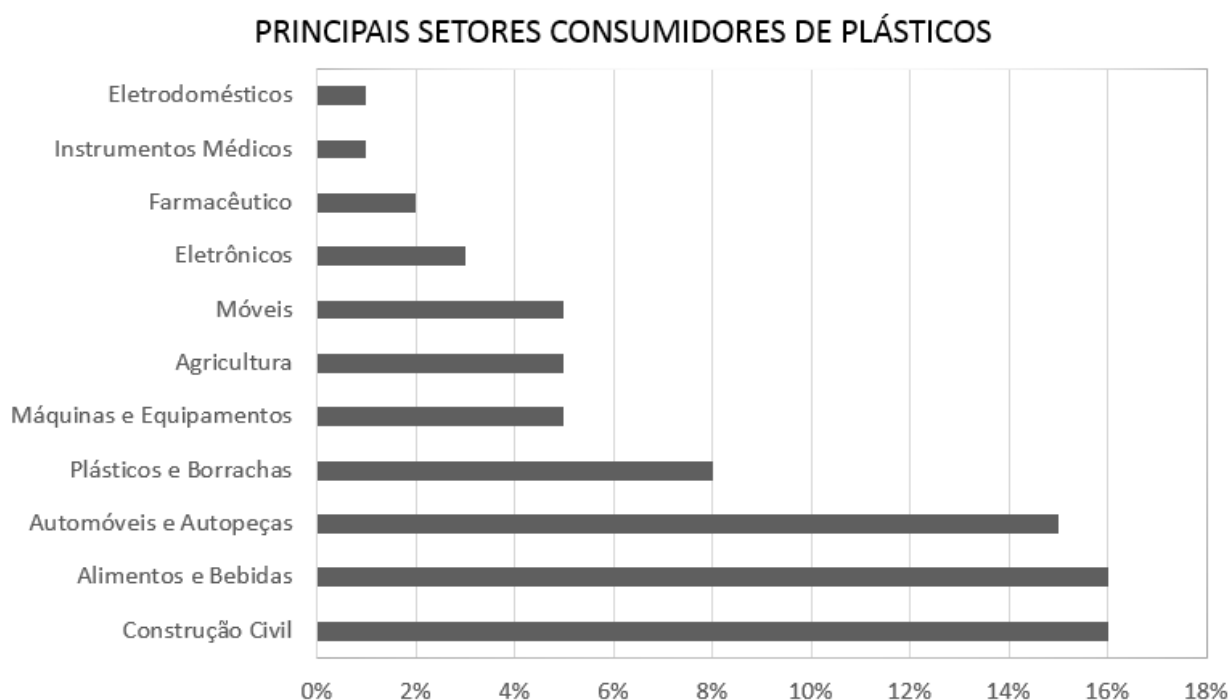
O esquema da Figura 2 ilustra essa classificação dos polímeros quando aquecidos.



**Figura 2.** Classificação dos polímeros quando aquecidos.<sup>12</sup>

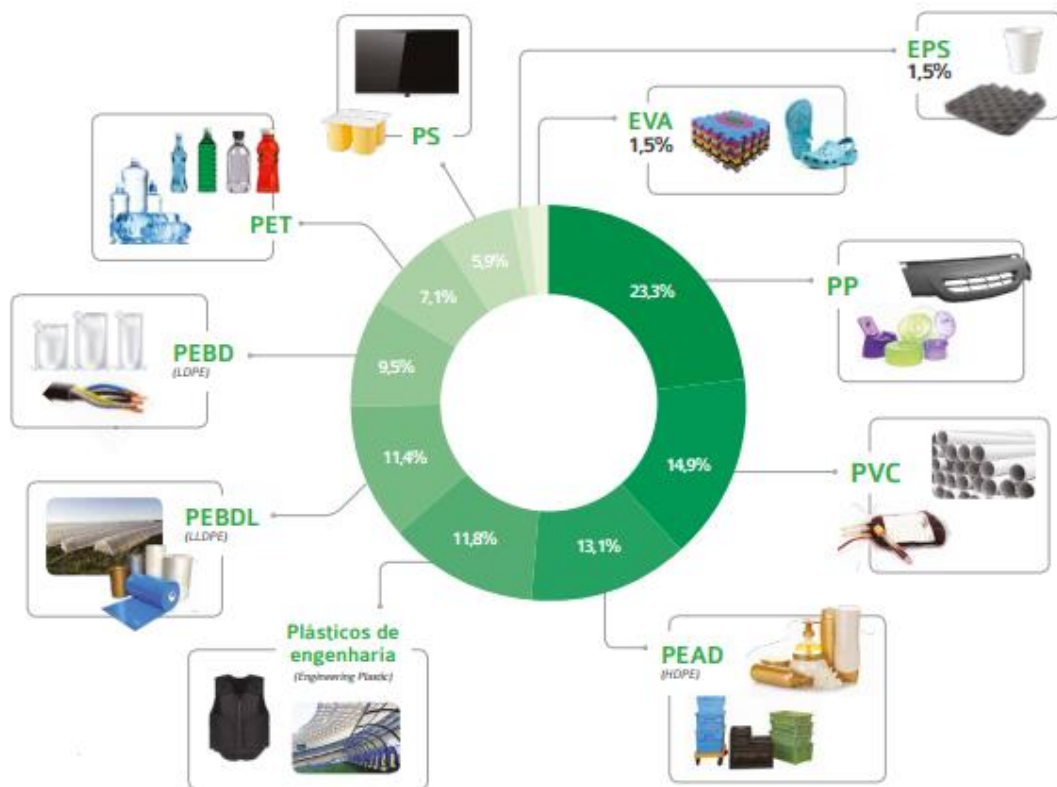
## 2.2. O Mercado de Plástico no Brasil

O nome “plástico” é originário da palavra grega *plassein*, que indica a mudança da forma física de um material. Esse nome foi usado para identificar os materiais que podiam ser moldados quando submetidos a alterações de condições de pressão, calor ou por reações químicas. A baquelite, foi o primeiro polímero sintético produzido, em 1909, por Leo Baekeland, por meio da reação entre o fenol e o formaldeído. Hoje, o plástico é utilizado em diversos setores de produção como por exemplo, de alimentos e bebidas, moveleiro, aeroespacial, eletrônicos, construção civil e automobilístico, utensílios médicos e etc, com o objetivo de melhoria no desempenho mecânico, redução de peso, isolamento térmico entre outros. Na Figura 3, temos o percentual de consumo de plástico dos principais setores de produção.<sup>13</sup>



**Figura 3.** Principais setores consumidores de plásticos.<sup>14</sup>

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), a produção do plástico começa na transformação da nafta do petróleo em insumos petroquímicos, como eteno, propeno e etc, através do craqueamento (cracking). Logo após esses insumos são polimerizados em resinas termoplásticas, que é a matéria-prima utilizada na fabricação de plásticos. Na Figura 4, podemos ver as aplicações dos plásticos por tipo de resina utilizada na fabricação, onde destacamos o PP, que é responsável pela maior parte dos utensílios fabricados, cerca de 23% de todos os outros polímeros utilizados.<sup>14</sup>



**Figura 4.** Aplicações dos plásticos por tipo de resina utilizada na fabricação.<sup>14</sup>

O elevado consumo de plásticos está ligado a vários fatores como o crescimento econômico, à alta demanda por bebidas e alimentos processados, os *fast foods* que necessitam de embalagens, sua melhor aplicabilidade perante outros materiais, devido ao seu baixo custo e suas inúmeras vantagens, entre elas a durabilidade, resistência mecânica, possibilidades de um *design* mais moderno e de menor peso e outros. Com isso, esses materiais tornam-se cada vez mais de extrema importância

para o desenvolvimento da sociedade, pois geram inovações destinadas à melhoria da qualidade de vida da população e da eficiência na utilização de recursos naturais.<sup>13</sup>

### 2.3. Polipropileno

O polipropileno é o termoplástico versátil mais comumente utilizado como matriz em compósitos de fibras naturais na última década<sup>15</sup>, que de acordo com a literatura, pode competir com plásticos de maior custo no mercado e ser utilizado em várias aplicações, devido à sua baixa temperatura de processamento, suas propriedades mecânicas amplas, à sua cristalinidade, ponto de fusão relativamente alto, fase cristalina que mantém resistência mecânica em altas temperaturas, disponibilidade, baixo custo, baixa densidade e alta rigidez.<sup>16</sup>

O polipropileno isotático, possui uma gama de aplicações na indústria automobilística, quando se refere à peças internas de automóveis, pois além das vantagens já citadas, quando reforçado com fibras sintéticas, passa a competir com plásticos de engenharia de alto custo, como por exemplo o sistema de frenagem *Anti-lock Breaking System* (ABS).<sup>17</sup>

É produzido através da reação de polimerização de adição do propeno ou propileno, originário de monômero de hidrocarboneto alifático insaturado, contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa, da classe das poliolefinas.<sup>11</sup>

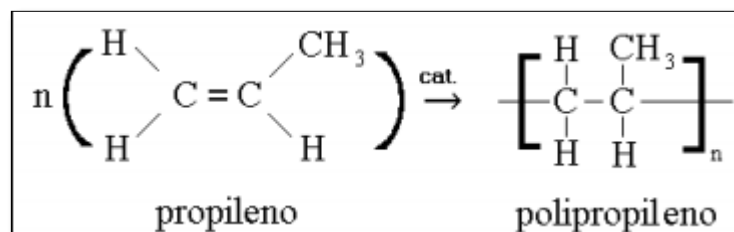
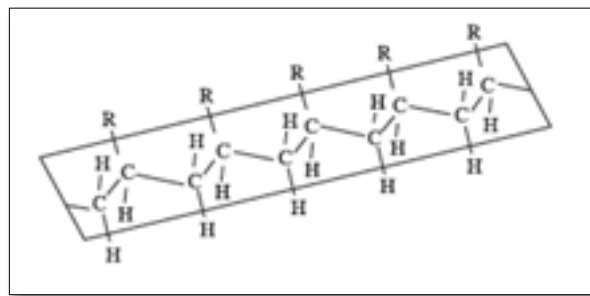


Figura 5. Reação de polimerização para a produção do PP.<sup>8</sup>

Pelo fato de ser um homopolímero linear, o polipropileno pode ainda ter diferentes configurações estereoquímicas do substituinte, como:<sup>10</sup>

- *Isotática*: Sempre na mesma posição ao longo da cadeia polimérica.
- *Sindiotática*: Posições alternadas.
- *Atática*: Posições aleatórias ao longo da cadeia polimérica.



**Figura 6.** Estrutura química do PP isotático.<sup>4</sup>

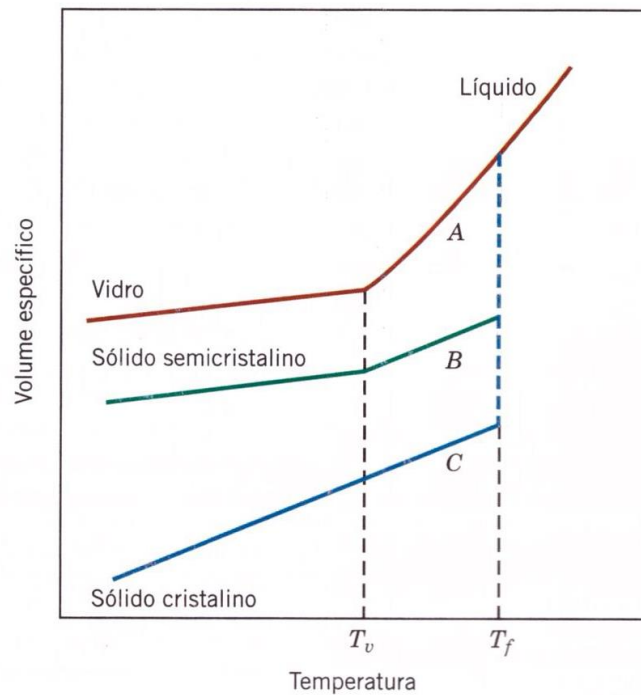
O polipropileno tem ponto de fusão superior ao da maioria das poliolefinas, devido à sua maior rigidez estrutural ocasionada pela rotação do grupo lateral metil. Para o PP isotático, o ponto de fusão pode alcançar o valor máximo de 176 °C, enquanto para o PP sindiotático não ultrapassa 135 °C. Essa propriedade está diretamente ligada à proporção da região cristalina e amorfa do polímero, sendo que a quantidade relativa de cada fase depende da estrutura, ou seja, das características estereoquímicas das cadeias poliméricas. Como o PP atático não cristaliza, não possui ponto de fusão e apresenta somente temperatura de transição vítrea.<sup>4</sup> Devido a esses fatores, as propriedades do polipropileno dependem da conformação de sua cadeia polimérica, que é determinada durante a moldagem, como por exemplo sua morfologia, peso molecular, distribuição da massa molar e regularidade da cadeia. Com isso, o polipropileno utilizado neste trabalho é o de configuração isotática (figura 6), por possuir melhores propriedades físicas e mecânicas, sendo assim mais valorizado no mercado.

## 2.4. Comportamento térmico-mecânico do PP

As características mecânicas de um produto são determinadas pela mobilidade de sua cadeia polimérica e essa, está em função da agitação dos átomos, sendo diretamente proporcional à temperatura.<sup>11</sup> Com isso, o comportamento do polímero à temperaturas elevadas, está relacionado com sua estrutura molecular dominante, e o polipropileno, é classificado como *Termoplásticos*, pois amolecem sob aquecimento e com resfriamento, endurecem novamente, originando processos reversíveis, já que com a elevação da temperatura, as forças de ligações secundárias diminuem, criando um maior movimento das moléculas. Porém se a temperatura for elevada criticamente, a degradação torna-se irreversível. Essa classe é formada pela maioria dos polímeros lineares e os que possuem ramificações com cadeias flexíveis. Como exemplos temos o polietileno, poliestireno e o polipropileno.<sup>2</sup>

Durante o aquecimento, os polímeros também sofrem transições, responsáveis por nos fornecer dados importantes sobre as características físicas destes materiais. Como exemplo, temos a temperatura de fusão e de transição vítrea, que definem os limites superiores e inferiores para diversas aplicações em polímeros semicristalinos, desde sua fabricação e tipo de processamento a ser realizado.<sup>2</sup> O comportamento dos materiais poliméricos nas temperaturas de transição vítrea e fusão podem ser observadas na Figura 7.

Como definição, temos que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), uma transição de segunda ordem, é o valor médio de uma faixa de temperatura em que, durante o aquecimento do polímero, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade. Se a temperatura está abaixo da  $T_g$  do polímero, o mesmo não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de sua cadeia, sendo assim é considerado um material rígido e quebradiço. Porém, se a temperatura for mais alta que a  $T_g$ , o polímero se torna flexível. Com isso, o valor da temperatura de transição vítrea varia de acordo com alguns fatores como, simetria, estrutura da cadeia principal, grupos laterais, plastificantes, interações intra ou intermoleculares, proporcionam uma grande variação nos valores da  $T_g$ .<sup>11</sup>



**Figura 7.** Gráfico do volume específico em função da temperatura no resfriamento a partir de um líquido fundido para: na curva A - polímero amorfo, curva B – semicristalino e curva C – cristalino.<sup>2</sup>

O material viscoelástico é caracterizado por dois valores de módulo,  $E'$  e  $E''$ .<sup>4</sup> Ainda não há um consenso sobre qual variável usar e de que forma determinar a temperatura de transição vítrea nesta análise. Várias formas são propostas: a temperatura do início da queda em  $E'$ ; do início, ou do pico nas curvas de  $E''$  ou  $\tan \delta$ .<sup>18</sup> Neste trabalho, foi usada a temperatura do pico da curva de  $E''$ , para a definição da temperatura de transição vítrea, devido ao fato do pico em  $E''$  ter sido mais expressivo, como pode ser observado no item 5.1 desta dissertação.

A razão entre os valores de módulo de perda,  $E''$ , e módulo de armazenamento,  $E'$ , define uma grandeza denominada tangente de perda ou amortecimento (Equação 1):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1)$$

Assim materiais mais rígidos irão apresentar valores de  $\tan \delta$  menores e, do mesmo modo, materiais mais flexíveis irão apresentar valores de  $\tan \delta$  maiores.

O polipropileno é caracterizado por duas relaxações localizadas em torno de  $10^\circ\text{C}$  ( $\beta$ -transição) e em torno de  $100^\circ\text{C}$  ( $\alpha$ -transição). A  $\alpha$ -transição está relacionada com o

relaxamento restrito das cadeias amorfas na fase cristalina do PP e a  $\beta$ -transição, na temperatura máxima do pico de  $\tan \delta$ , pode ser definida como temperatura de transição vítrea, além de fornecer informações sobre a interação entre o polímero e o agente de enchimento a nível molecular.<sup>19</sup>

Sabendo que durante a fusão, há o rearranjo das moléculas de um estado molecular ordenado para outro menos ordenado, dentro desta transição, temos a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), como sendo o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado de borracha para o estado viscoso (fundido).<sup>20</sup> Essa transição também sofre influência de vários fatores existentes na estrutura molecular, como as ramificações, a massa molar e o tipo de ligações presentes.

Temos abaixo a Tabela 1 com valores de propriedades térmicas do PP isotático:

**Tabela 1.** Propriedades térmicas para o PP isotático.<sup>21</sup>

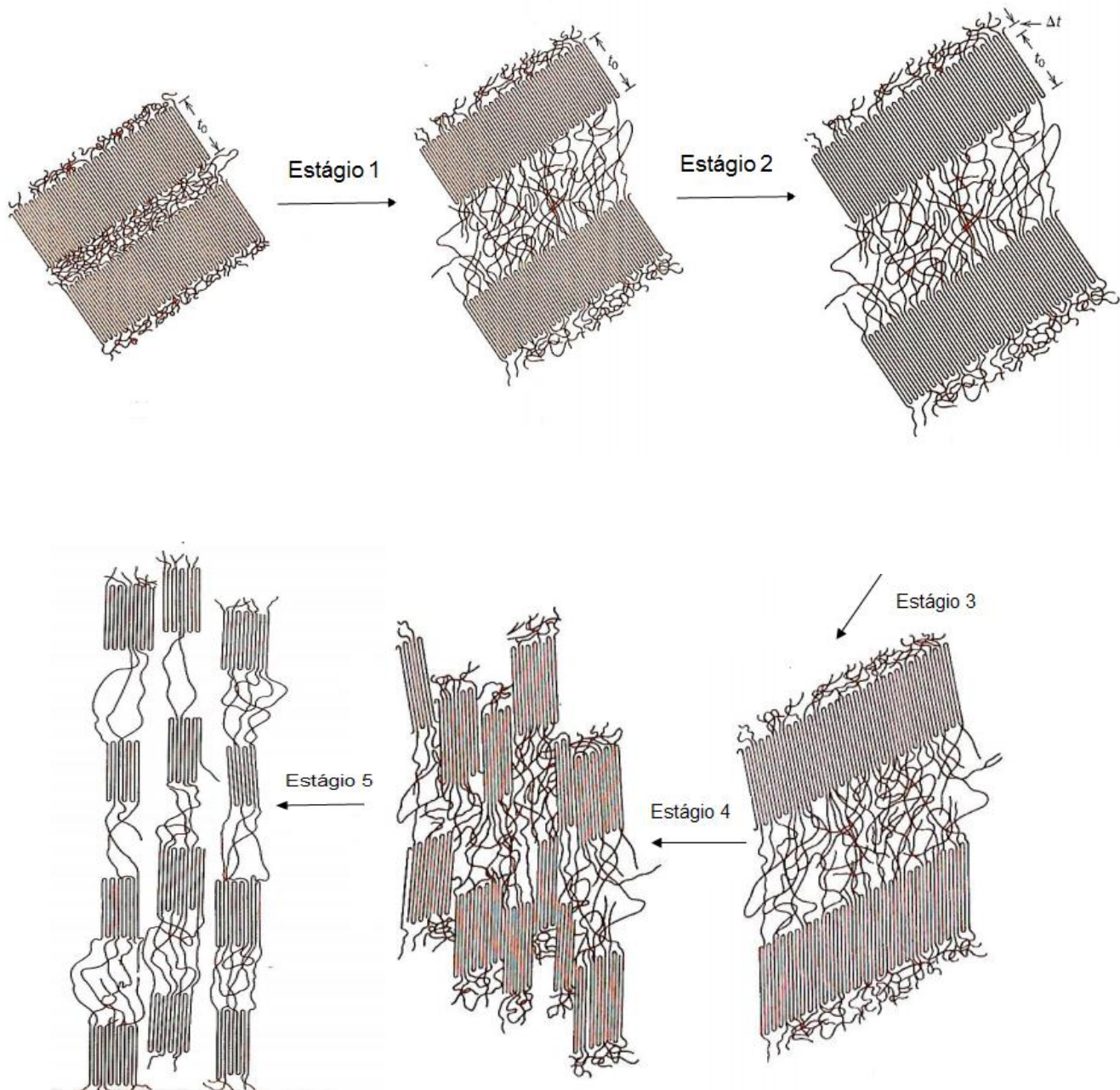
PROPRIEDADE	CONDIÇÕES	VALORES
Calor de fusão	DSC, PP 100% cristalino	165 J/g
Grau de cristalinidade	DSC, PP 100% cristalino	50-70 %
Temperatura de transição vítrea	DMA , 1Hz	275,5 K
Ponto de fusão	PP 100% cristalino	~ 459 K

A cristalinidade é definida como a compactação das cadeias moleculares na produção de um arranjo de átomos ordenados. Substâncias moleculares com moléculas pequenas, como a água e metano, são em geral totalmente cristalinas se sólidas ou amorfas, se líquida. Devido à complexidade das moléculas poliméricas e também seu tamanho, os polímeros são considerados em geral, semicristalinos, por possuírem regiões cristalinas, chamadas de cristalitos, espalhadas em uma região amorfa. A região cristalina é formada por cristais, que consistem em plaquetas finas, ou lamelas,

com formato retangular de múltiplas camadas. Porém entre essas lamelas, existe a região amorfa, que influencia diretamente na cristalinidade dos polímeros. A cristalinidade é afetada por qualquer desordem da cadeia polimérica, provocada por torções, dobras, enrolamentos ou qualquer efeito na estrutura.<sup>2</sup>

O grau de cristalinidade de um polímero, varia de acordo com a quantidade da região cristalina que ele possui, a configuração da sua cadeia e também depende da taxa de resfriamento durante a solidificação, isso porque durante a cristalização as cadeias devem adquirir uma configuração ordenada e para esse alinhamento necessita-se de tempo suficiente.

Rigidez e resistência dos polímeros semicristalinos, são os parâmetros mais avaliados, e estão diretamente ligados com as deformações sofridas por esses materiais, que são elásticas e plásticas (viscosas). Na Figura 8, podemos observar as etapas das deformações sofridas pelos polímeros. A deformação elástica resulta do alongamento das moléculas das cadeias na região amorfa, na direção da tensão aplicada, esse é chamado de Estágio 1 da deformação, onde temos duas lamelas adjacentes com cadeias dobradas e a região amorfa entre elas. Já no Estágio 2, ocorre a mudança tanto na região amorfa como na região cristalina. A cadeia amorfa continua se alongando, porém ocorre também o dobramento e estiramento das fortes ligações covalentes da cadeia no interior dos cristalitos. Isso gera um pequeno e reversível aumento na espessura dos cristalitos. No Estágio 3, acontece a passagem da deformação elástica para a plástica, onde as cadeias adjacentes nas lamelas deslizam umas em relação às outras, gerando uma inclinação das lamelas, de tal forma que as dobras da cadeias ficam mais alinhadas. No Estágio 4, os blocos cristalinos separam-se das lamelas, permanecendo presos uns aos outros pelas cadeias de ligação. No último estágio, os blocos e as cadeias de ligação ficam orientados na direção do eixo de tração. Pode ocorrer a reversibilidade dos processos ilustrados na figura 8, se por um acaso a deformação sofrida for interrompida ou uma elevação da temperatura próxima à fusão do material, com isso o material recristalizará, formando novamente uma estrutura esferulítica. Diversos fatores estruturais e de processamento interferem no comportamento mecânico dos polímeros. Então, através da Figura 8, podemos observar que qualquer restrição imposta aos processos que ocorrem durante os 5 estágios, irá proporcionar uma elevação na resistência desse material.<sup>2</sup>



**Figura 8.** Estágios das deformações elásticas e plásticas de um polímero semicristalino<sup>2</sup>

Assim, várias propriedades dos polímeros semicristalinos dependem do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência a abrasão, temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), etc.<sup>11</sup>

## 2.5. Fibras Naturais

Um grande interesse vem surgindo em relação aos compósitos de matrizes termoplásticas contendo materiais lignocelulósicos como carga, tais como, celulose, farinha de madeira, trigo, casca de arroz e outros. Essas cargas possuem várias vantagens quando comparadas às cargas inorgânicas tradicionais, como sua natureza renovável, a baixa densidade, propriedades não abrasivas, resistência mecânica, rigidez, flexibilidade durante o processamento e economia, sendo possível a utilização dos mesmos equipamentos usualmente empregados no processamento de matrizes poliméricas com fibras sintéticas.<sup>22</sup>

Uma outra grande vantagem na utilização das fibras vegetais, é a variedade de espécies que podem ser utilizadas. Diversas fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países, algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola e ainda há aquelas que são resíduos, gerados principalmente pela agroindústria.<sup>23</sup>

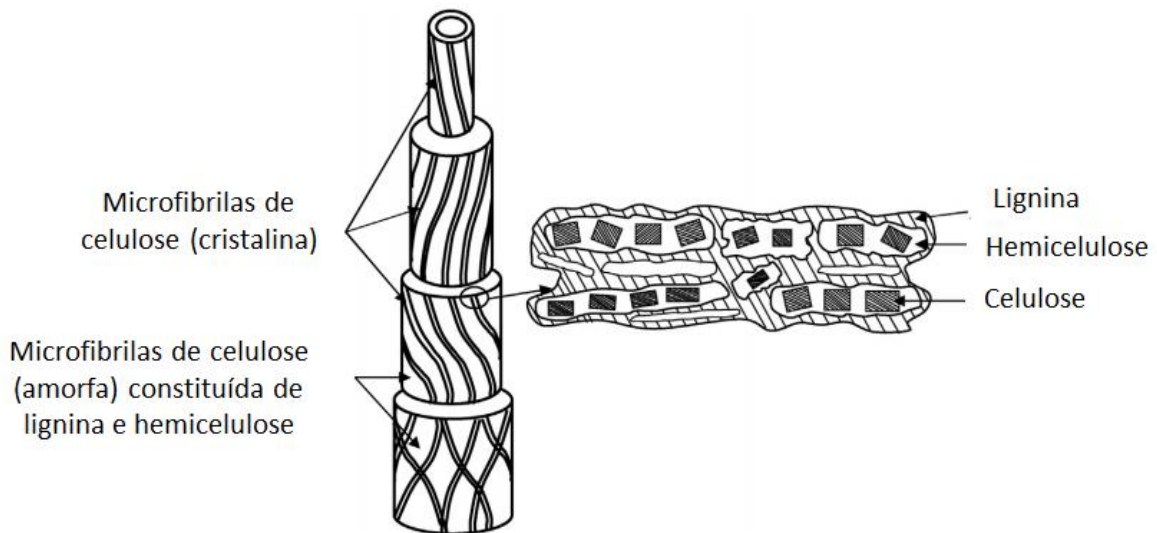
No Brasil, um país de clima tropical, os resíduos gerados pela agroindústria, são uma importante fonte de matéria-prima para a produção de componentes, dependendo das quantidades disponíveis e da dispersão geográfica.<sup>24</sup> A Tabela 2 apresenta algumas fibras vegetais de interesse e também seus centros produtores no Brasil.

**Tabela 2.** Fibras vegetais no Brasil.<sup>24</sup>

Fibra	Nome Botânico	Parte da planta	Centros produtores
Sisal	<i>Agave sisalana</i>	Folha	Semi-árido da Bahia e Paraíba
Piaçava	<i>Attalea funifera</i>	Bainha foliar	Região de Valença - BA
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	Mesocarpo do fruto	Região de Recife - PE, Aracaju - SE
Algodão	<i>Gossypium herbaceum</i>	Semente	Campina Grande - PB
Celulose de Eucalipto	<i>Eucalyptus grandis</i>	Tronco	Aracruz - ES
Rami	<i>Boemmeria nivea</i>	Caule	Região de Londrina - PR
Banana	<i>Musa cavendishii</i>	Peudocaule	Vale do Ribeira - SP
Malva	<i>Urena lobata</i>	Caule	Amazônia

As duas principais fontes de madeira responsáveis por mais de 98% de toda a celulose produzida, são as florestas plantadas de pinus e de eucalipto. A celulose também pode ser obtida de outros tipos de plantas, não-madeiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar).<sup>25</sup>

As fibras vegetais são conhecidas como materiais lignocelulósicos, formadas por cinco componentes básicos: celulose, hemicelulose, pectina, lignina e extrativos (gorduras, proteínas e sais inorgânicos), sendo os três principais: a celulose, a hemicelulose e a lignina, como pode ser observado na figura 9 e a celulose o componente de maior quantidade na estrutura.<sup>26</sup> Alguns fatores como tempo de vida, origem e condições de extração é que irão definir a proporção destes componentes.<sup>27</sup>



**Figura 9.** Estrutura organizacional da estrutura da fibra natural.<sup>26</sup>

O comprimento, largura, defeitos, força, cristalinidade e estrutura das fibras são aspectos muito importantes na produção de compósitos a base de fibras de celulose, pois influenciam nas propriedades de resistência dos mesmos, sendo assim a seleção uma fibra natural para uma aplicação específica é um fator importantíssimo e requer bastante cuidado.<sup>27</sup>

Para a correta escolha do tratamento químico a ser utilizado e o melhor entendimento da influência das fibras nas características finais dos compósitos, deve-se ter o domínio da estrutura interna das fibras lignocelulósicas e da sua composição química.

As propriedades químicas e físicas das fibras estão associadas às diferentes proporções seus componentes, que podem variar conforme o tipo da fibra. A Figura 10 mostra a composição química de algumas fibras vegetais mais utilizadas na produção de compósitos naturais.<sup>28</sup>

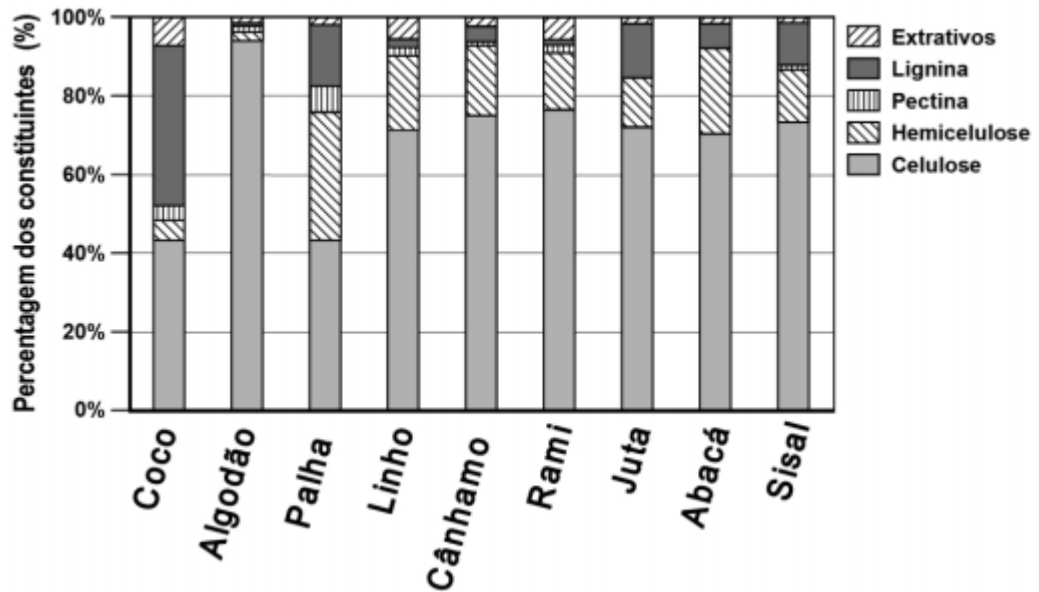


Figura 10. Composição química de algumas fibras vegetais.<sup>28</sup>

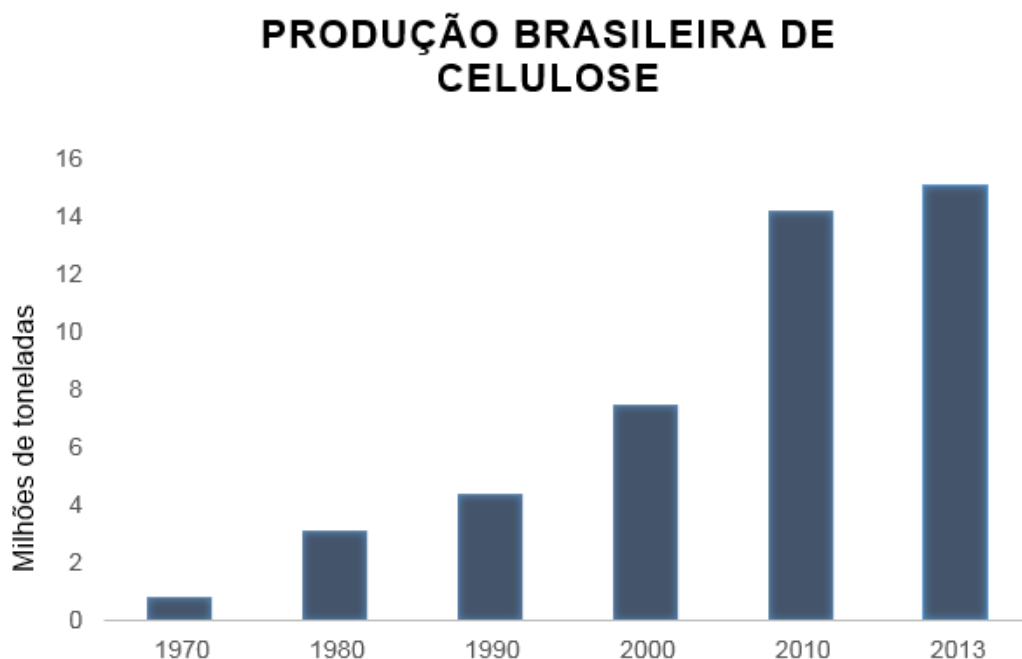
## 2.6. Composição química das fibras

De acordo com o relatório da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA) publicado em 2014, as florestas plantadas de pinus e de eucalipto, são responsáveis por quase o total do volume de celulose produzida no país. Após a colheita a madeira é descascada e picada em pequenos pedaços, chamados cavacos. Em seguida, os cavacos são selecionados para remoção de lascas e serragens e, depois, submetidos a processos mecânicos e químicos para a produção da celulose. O plantio de Pinus e Eucalipto para a produção de celulose, gera uma significativa contribuição ambiental, onde podemos destacar:<sup>25</sup>

- O plantio não compete com a agricultura tradicional;

- Restauração de terras degradadas;
- Proteção da biodiversidade e dos recursos hídricos;
- Consumo de CO<sub>2</sub>;

No gráfico da Figura 11, observamos o crescimento notório na produção brasileira de celulose, que gerou até 2013 um crescimento de 7,1%.



**Figura 11.** Gráfico do crescimento da produção brasileira de celulose nos últimos 40 anos.<sup>25</sup>

Na Tabela 3, observamos os países que mais se destacam na produção de celulose em toneladas, sendo o Brasil, o quarto maior produtor.

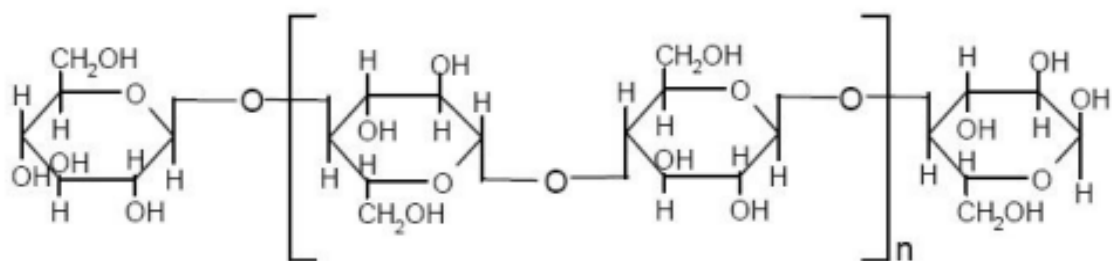
**Tabela 3.** Produção de celulose mundial em toneladas.

	PAÍS	MIL (TON)
1.	EUA	50.351
2.	China	18.198
3.	Canadá	17.073
4.	Brasil	13.977
5.	Suécia	11.672
6.	Finlândia	10.237

7.	Japão	8.642
8.	Rússia	7.519
9.	Indonésia	6.710
10.	Chile	5.155
11.	Índia	4.095
12.	Alemanha	2.636
	Demais	10.376
	Total do mundo	166.641

Sendo os três principais constituintes das fibras vegetais a celulose, a hemicelulose e a lignina, temos a celulose como principal, formando sua base estrutural, sendo um polissacarídeo de cadeia longa, constituído por unidades monoméricas de  $\beta$ -D-glicopironases unidas por ligações glicosídicas.<sup>28</sup>

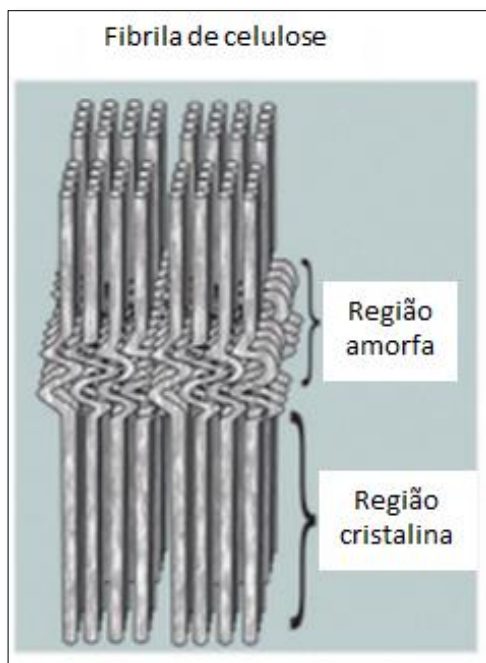
A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídica, conhecida como celobiose, contendo seis grupos hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 12). Devido a essas ligações de hidrogênio, há uma forte tendência na formação de cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento.<sup>23</sup>



**Figura 12.** Estrutura química da celulose.<sup>29</sup>

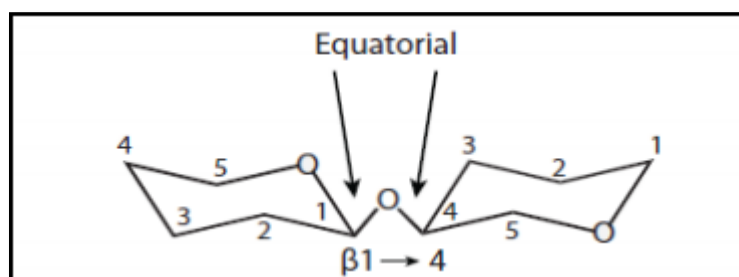
A celulose possui duas formas  $\alpha$  e  $\beta$ , que podem ocorrer em várias proporções, dependendo do tipo de celulose. A celulose  $\alpha$  é produzida por organismos primitivos como bactérias e algas, já a celulose  $\beta$  é produzida pelas plantas. Com isso a cristalinidade da celulose está definida na organização de suas microfibrilas e

microfibrilas, possuindo uma região desordenada, chamada de amorfa e regiões ordenadas, denominadas cristalinas (Figura 13).<sup>30</sup>



**Figura 13.** Representação das regiões amorfa e cristalina da celulose.<sup>23</sup>

A hemicelulose está presente em todas as camadas da parede da célula da planta, porém, está concentrada nas camadas primárias e secundárias, associada a celulose e a lignina. É formada por polissacarídeos ligados por ligações  $\beta$  (1-4) em configurações equatoriais. É constituída por vários açúcares (pentoses e hexoses) e ácidos, formando uma estrutura ramificada amorfa.<sup>31</sup> Também possui caráter hidrofílico e seu teor na madeira oscila entre 15 e 25%.<sup>32</sup>



**Figura 14.** Conformação equatorial da estrutura da hemicelulose.<sup>31</sup>

Já a lignina é um material hidrofóbico, amorfo e insolúvel com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil.<sup>23</sup> Também é responsável pela propriedade rigidez das plantas e atua como um agente de ligação permanente células, produzindo uma estrutura resistente.<sup>32</sup>

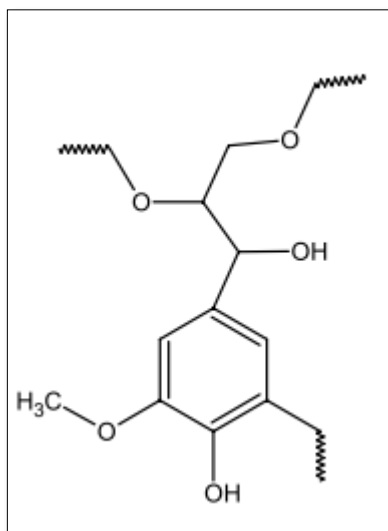


Figura 15. Estrutura química da lignina.<sup>28</sup>

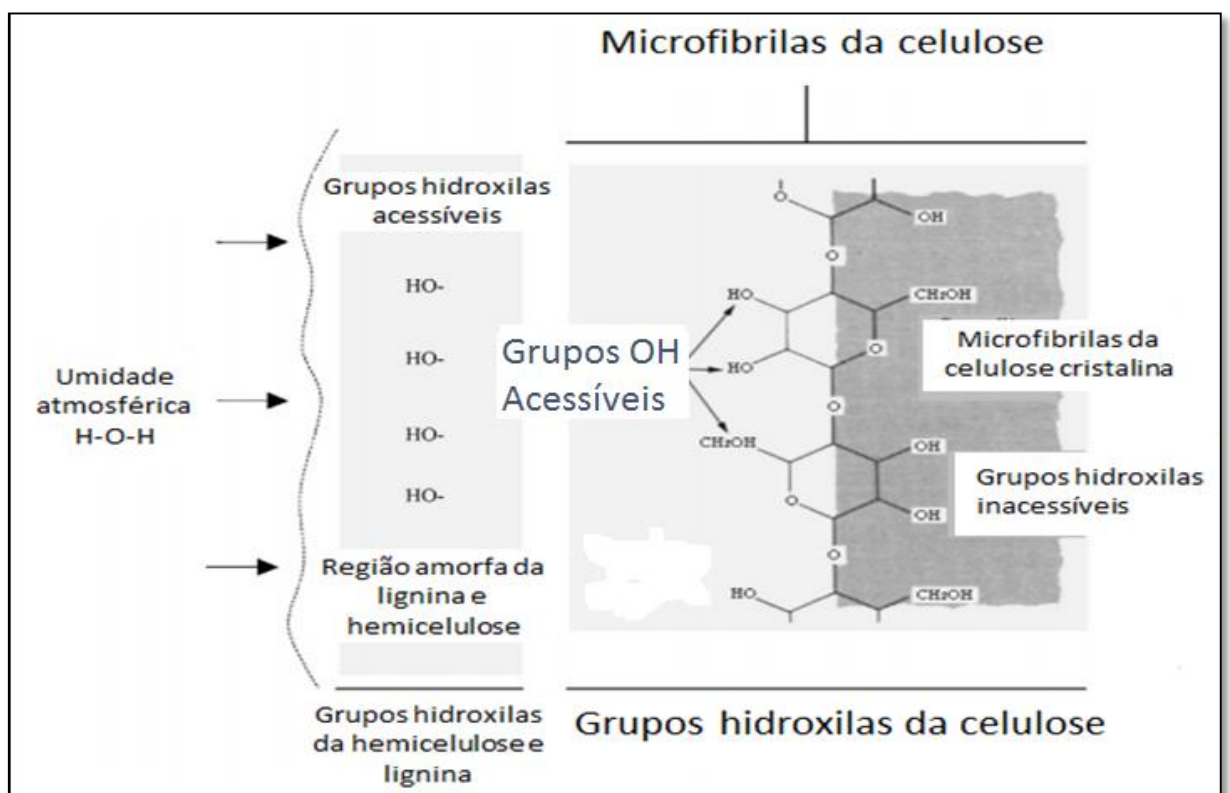
## 2.7 Tratamentos químicos em fibras lignocelulósicas

Devido aos grupamentos hidrofílicos das fibras naturais, o sistema fibra/matriz se torna pouco compatível, com tendência para formação de agregados, que afetam a qualidade da interação interfacial.<sup>27</sup> Para a solução desse problema, existem alguns métodos que são realizados, visando o aumento da compatibilidade fibra/matriz que podem ser através da modificação química da matriz polimérica, modificação do agente de reforço ou uso de agentes de acoplamento, melhorando assim a qualidade do produto final, sendo que o grau de eficácia do tratamento realizado, depende principalmente da proporção de celulose encontrada na fibra.<sup>28</sup>

Controlar o grau de adesão entre a fibra e matriz polimérica, é extremamente importante para a qualidade do produto final, uma vez que a boa adesão fibra/matriz melhora as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados. Outro fato

fundamental é a morfologia da fase cristalina ao redor das fibras, uma vez que os cristalitos, podem influenciar na adesão fibra/matriz.<sup>33,34</sup>

A estrutura das fibras de celulose é formada por regiões cristalinas e amorfas, enquanto que a hemicelulose e a lignina são completamente amorfas. A parte cristalina possui vários grupos hidroxilos fortemente ligados. Estes grupos estão inacessíveis e assim produtos químicos têm dificuldade de penetrar nessa região cristalina.<sup>26</sup>



**Figura 16.** Representação esquemática dos componentes das fibras de celulose que absorvem umidade.<sup>26</sup>

No entanto, na região amorfa (hemicelulose e lignina) os grupos hidroxilas estão frouxamente ligados e são relativamente livres para reagir com outros produtos químicos. Devido a isso, esses podem facilmente combinar-se com moléculas de água, aumentando o caráter hidrofílico da fibra, e assim reduzindo sua capacidade de adesão com a matriz (hidrofóbica) durante a produção do compósito, o que afeta diretamente as propriedades mecânicas do produto. Este problema pode ser resolvido através do tratamentos apropriados das fibras. Sendo assim, de uma maneira sucinta,

podemos dizer que o tratamento reduz o número de grupos hidroxila da região amorfa e remove parte dos revestimentos de lignina e hemicelulose das fibras, aumentando significativamente a região da celulose que irá reagir com o agente compatibilizante.<sup>26,35</sup> Porém, a eficácia dos tratamentos realizados, variam de acordo com a composição da fibra, principalmente em relação à proporção de celulose.<sup>28</sup>

Então, pode-se afirmar que tratamento sofrido pelas fibras, altera as quantidades dos seus principais constituintes, celulose, hemicelulose e lignina e essas mudanças podem ser detectadas através de técnicas de caracterização.

Essa modificação da superfície, pode ser feita através de reações de alcalinização (método Kraft), acetilação e silanização, através de um tratamento químico, onde é empregado algum tipo de substância química que modifica as características químicas da fibra, permitindo assim que ela se torne mais compatível com a matriz polimérica.<sup>26,27</sup>

O processo químico denominado *Kraft* ou método Alcalino, é o processo de tratamento de fibras mais popularmente utilizado, que de um modo geral, envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas em torno de 160 °C, produzindo fibras de alta qualidade.<sup>36</sup> Os fatores que influenciam nesse tratamento, são parâmetros como, o tipo e concentração da solução alcalina, temperatura operacional, o tempo de tratamento, resistência do material e aditivos usados.<sup>37</sup> Neste processo, ocorre o aumento da rugosidade da superfície através da quebra das ligações de hidrogênio, além de eliminação de certa quantidade de hemicelulose, devido a sua alta solubilidade em soluções alcalinas, e a lignina que sofre hidrólise básica, gerando com isso uma maior disponibilidade de sítios de reação da celulose (aumento da cristalinidade) com a matriz (aglutinante), melhorando assim a adesão.<sup>28,38</sup> Assim, a reação com hidróxido de sódio aquoso o (NaOH), reduz os grupos hidroxilas da parte amorfa da fibra, de acordo com a seguinte reação descrita na Equação 2:<sup>39-41</sup>



Em outras palavras pode-se dizer que as cadeias da celulose são rearranjadas, com a diminuição da região ordenada, porém desta forma, aumenta-se a adsorção,

umentando assim a área de superfície da fibra, o que torna os grupos OH mais facilmente acessíveis.<sup>42</sup>

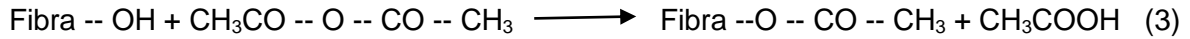
Obtêm-se dessa maneira uma pasta forte, de alta resistência, por isso o nome *Kraft*, que em alemão significa forte, sendo empregada na produção de papéis e sacolas plásticas. Após esse tratamento da fibra, a adesão na matriz polimérica ocorre pelo mecanismo de ancoragem mecânica da fibra, com um maior contato físico entre os dois materiais.<sup>28,43</sup>

Porém, as polpas de celulose oriundas da alcalinização, apresentam coloração escura, sendo necessário o processo de branqueamento para elevação de alvura, ou seja, ocorre a remoção da lignina residual que pode causar o escurecimento e aumenta a exposição da celulose. Em compósitos reforçados com fibras naturais, o branqueamento é de fundamental importância, pois tem como principal objetivo atacar e remover a lignina residual.

De acordo com Khalid *et al.* (2008)<sup>44</sup>, o notável aumento na resistência à tração dos compósitos de PP reforçados com celulose, se deve ao tratamento da celulose em uma solução aquosa relativamente concentrada de uma base forte durante sua produção, o que gera modificações na dimensão, morfologia e nas propriedades mecânicas, ou seja, tratamento alcalino reduz o diâmetro da fibra e aumenta a aderência.

Cordeiro *et al.* (2012)<sup>45</sup>, compararam as propriedades da superfície das fibras de eucalipto, bagaço da cana e palha de trigo, pela técnica de cromatografia gasosa inversa (CGI), na produção de compósitos e os efeitos da modificação química nas fibras, com NaOH a 1%. Os resultados mostraram que o tratamento alcalino removeu parte da hemicelulose, moléculas não polares e porções aromáticas a partir da despolimerização parcial da lignina, ocorreu um aumento na cristalinidade e uma redução na necessidade de agente de acoplamento para a produção de compósitos.

O processo chamado de Acetilação, consiste em reações de esterificação dos grupos hidroxilas da fibra, com o grupo acetil (CH<sub>3</sub>CO), para a redução da natureza hidrofílica. Assim, reagem os grupos hidroxilas da parte amorfa da fibra (hemicelulose e lignina), expondo mais facilmente a região cristalina, com o grupo acetil, aumentando a adesão fibra/matriz, como pode ser visto na equação 2:<sup>26,28,40</sup>



Lopes *et al.* (2010)<sup>46</sup>, realizaram tratamentos de acetilação nas fibras de sisal com diferentes temperaturas e tempos reacionais, avaliando a eficiência desses tratamentos. A acetilação foi realizada com uma solução de anidrido acético e ácido acético, na proporção de 1,5:1,0 em massa, sendo os tempos reacionais de 1 e 3 h, a temperaturas de 100 e 120 °C. Os ensaios à 120°C por 1h, foram os que apresentaram os melhores resultados, com o aumento da hidrofobicidade e melhores características físico-mecânicas.

Nas reações de Silanização, o compostos de silano ( $\text{SiH}_4$ ), pode atuar modificando, revestindo a superfície das fibras ou como um agente de acoplamento. As duas extremidades da molécula podem reagir, sendo que a extremidade hidrofóbica tende a interagir com a matriz do compósito e a hidrofílica, com os grupos hidroxilas da fibra, atuando assim como uma ponte entre eles. Vários fatores influenciam nesse tratamento, como o tempo de hidrólise, de organofuncionalidade do silano, temperatura e pH. O silanol reage, formando ligações covalentes estáveis, com o grupo hidroxila das fibras.<sup>28,38</sup> A reação que ocorre está descrita na Figura 17:

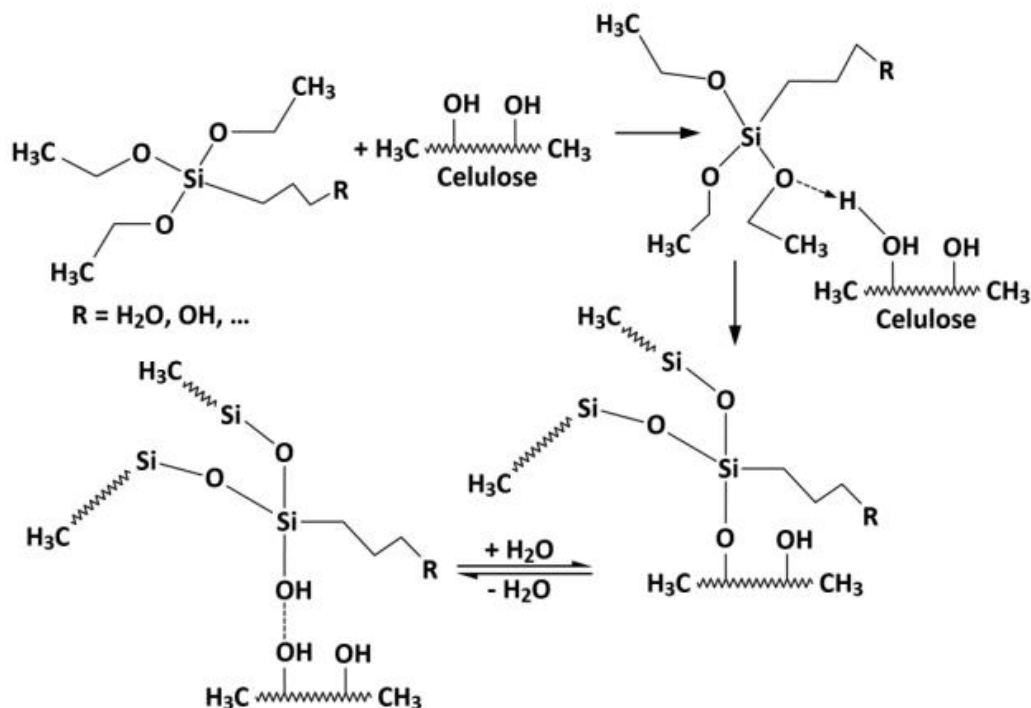


Figura 17. Reação de silanização com fibra natural.<sup>28</sup>

De acordo com Xie *et al.* (2010)<sup>47</sup>, o tratamento químico utilizando silanos (a maioria trialkiloxissilanos) é eficiente na melhoria da interação fibra/matriz, pois favorece e aumenta as propriedades mecânicas como módulo de Young, tensão na ruptura, etc, dos compósitos.

## 2.8 Compósitos Poliméricos

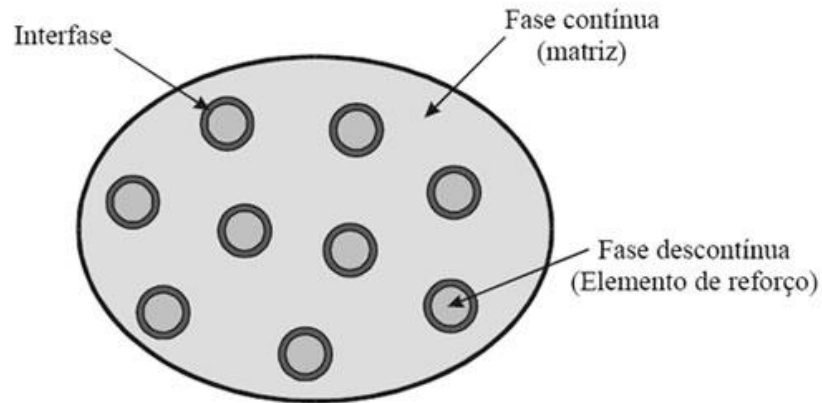
Devido ao cuidado na preservação do meio ambiente, houve nos últimos anos, uma substituição dos compósitos reforçados com fibras sintéticas por compósitos de fibras naturais. Isso ocorreu devido as várias vantagens dos compósitos com fibras vegetais, como por exemplo, biodegradabilidade, provenientes de fontes renováveis, utilização de matéria-prima relativamente barata para sua fabricação e por serem materiais leves.

Conquistas tecnológicas recentes, como nas indústrias aeroespacial, petroquímica e automobilística, somente se tornaram viáveis após a descoberta dos compósitos estruturais. Segundo Pereira *et al.* (2015)<sup>27</sup>, o interesse no desenvolvimento de materiais ecologicamente viáveis, especialmente com menor impacto ambiental, com o uso de matérias-primas, como as fibras naturais, está crescendo na última década e revela uma emergente área de compósitos poliméricos.

Apesar da produção de materiais compósitos naturais estar sendo mais largamente utilizada só agora nos últimos anos, de acordo com Ventura (2009)<sup>48</sup>, já era conhecida há séculos atrás pelos Egípcios, que usavam materiais compósitos como o papiro, para fazer barcos, velas e cordas desde o ano 4000 a.C. e também temos a palha, que vem sendo usada como reforço de tijolos há mais de 2000 anos.

Compósito é uma substância constituída de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil, com certas propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente. A denominação desses materiais é bastante diversificada podendo ser tratados na literatura como: compostos, conjugados ou compósitos.

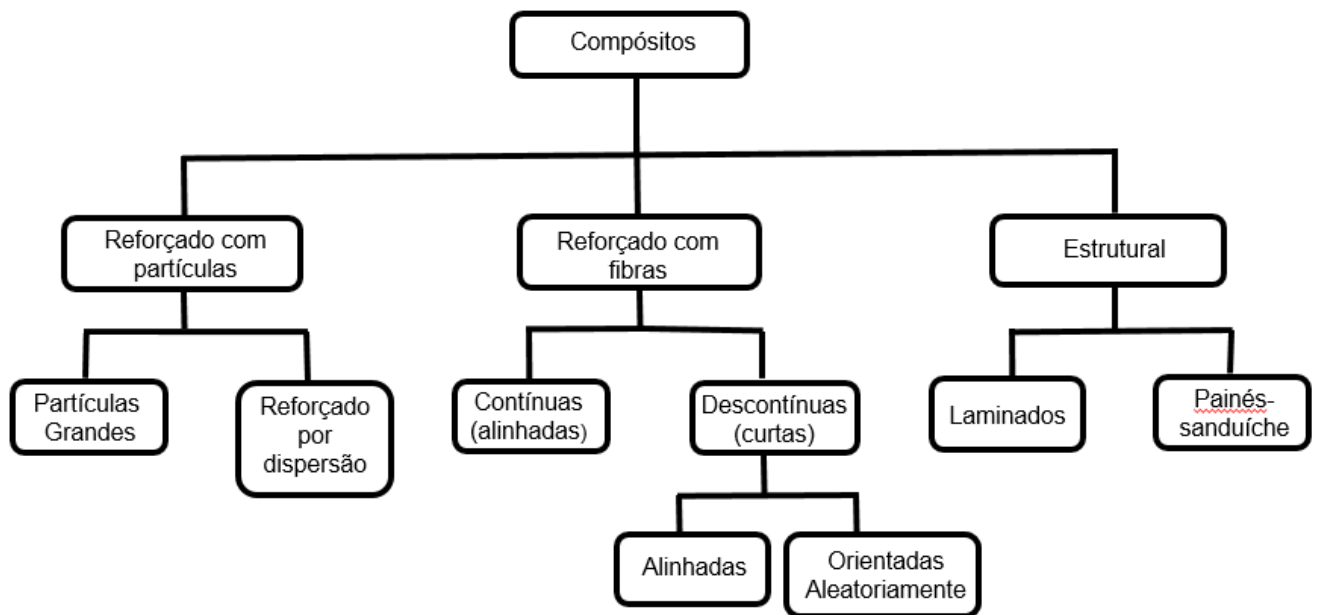
São formados pela matriz, chamada de fase contínua, que está presente em maior quantidade e envolve a outra fase, chamada de dispersa, também conhecida como agente de reforço, e que está em menor quantidade, como na Figura 18.



**Figura 18.** Estrutura dos compósitos.<sup>49</sup>

As propriedades dos compósitos produzidos, estão em função das propriedades dos seus constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. O esquema da Figura 19, ilustra a classificação dos materiais compósitos de acordo com o material que forma a matriz, podendo ser um polímero, metal ou uma cerâmica, que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam no reforço e a fase dispersa ou reforço existe em diversas formas, sendo a classificação mais geral feita em três categorias:

- Compósitos particulados, formados por partículas grandes ou por dispersão;
- Compósitos de fibras contínuas ou descontínuas, sendo alinhadas ou orientadas aleatoriamente;
- Compósitos estruturais, na forma de lâminas ou sanduíche.



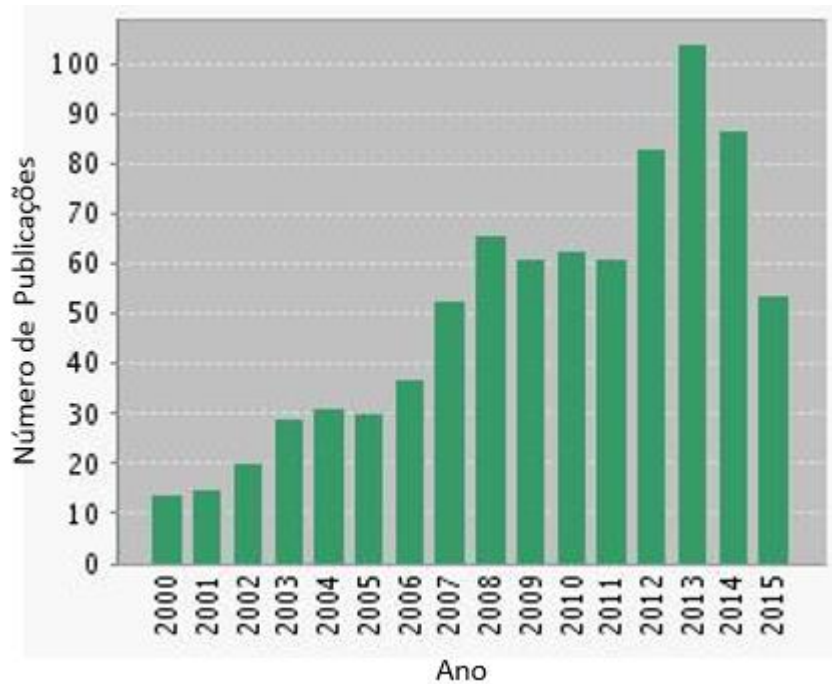
**Figura 19.** Esquema da classificação dos tipos de compósitos.

O tipo de reforço utilizado, pode ser escolhido para atender todas ou apenas alguns requisitos exigidos pelo novo material, como força, rigidez, resistência ao calor, corrosão e condutividade.<sup>2</sup>

É de extrema importância a correta escolha do polímero e da fibra a serem utilizados na produção de compósitos, pois suas propriedades dependem das características das fases constituintes, como sua morfologia, quantidades relativas, a geometria da fase dispersa e o tipo de processamento sofrido, porém, deve-se levar em conta o limite para a temperatura de processamento, pois a degradação térmica das fibras, gira em torno de 200°C, com isso o polímero escolhido deve ter ponto de fusão abaixo deste valor.<sup>27</sup> Com isso, as vantagens na produção de compósitos poliméricos são inúmeras, tanto na economia gerada na sua fabricação, devido a vários fatores, mas principalmente ao baixo custo de sua matéria prima, como também em relação a preservação do meio ambiente, gerando materiais ecologicamente viáveis.

O gráfico da Figura 20, mostra o número de periódicos publicados nos últimos 15 anos, relativos a compósitos de polipropileno reforçados com fibras de celulose. Observa-se que a partir do ano 2000, o número de publicações foi de um modo geral crescendo progressivamente até chegar em 2013, quando ocorreu um pico no número de publicações. De acordo com os dados para 2015, espera-se mais ou pelo menos

que se tenha o mesmo número de 2013, já que em meados do atual ano já temos por volta de 55 publicações. Esses dados revelam o crescimento no interesse do desenvolvimento de materiais ecologicamente viáveis, de baixo impacto ambiental e provenientes de fontes renováveis, tornando assim, a área de compósitos poliméricos, bastante emergente.



**Figura 20.** Gráfico do número de periódicos publicados nos últimos 15 anos relativos a compósitos de polipropileno reforçados com fibras de celulose.

Amash e Zugenmaier (2000)<sup>50</sup>, avaliaram as propriedades térmicas, dinâmicas e morfológicas de compósitos de PP com fibras de celulose, com o uso de um compatibilizante e os resultados mostraram que a adição de pequenas quantidades de FC provocam um aumento da  $T_c$ , devido ao fato das fibras atuarem como agentes de nucleação eficazes na cristalização do PP. Através das análises dinâmico-mecânica, observou-se também que a adição de FC produz um notável aumento da rigidez dos compósitos.

De acordo com os estudos de Khalid *et al.* (2008)<sup>44</sup>, as fibras de celulose possuem potencial atrativo para reforçar compósitos de PP, pois possuem maior resistência à tração e módulo de flexão quando comparado com fibras de palmeiras. E as

propriedades mecânicas do compósito destes pode ser ainda melhoradas pela utilização de um agente de acoplamento adequados.

Zulkifli *et al.* (2015)<sup>5</sup>, utilizaram o PP reciclado como matriz e revelaram que o aumento da concentração de fibras de celulose microcristalina levam à uma redução nas propriedades mecânicas dos compósitos de um modo geral, exceto para o módulo de Young. Já os compósitos com a adição do agente de acoplamento, o anidrido maleico, obtiveram melhorias na propriedades mecânicas quando comparadas ao PP puro, pois houve uma melhora na adesão interfacial entre fibra/matriz, com a diminuição das aglomerações, resultante do excesso de fibras.

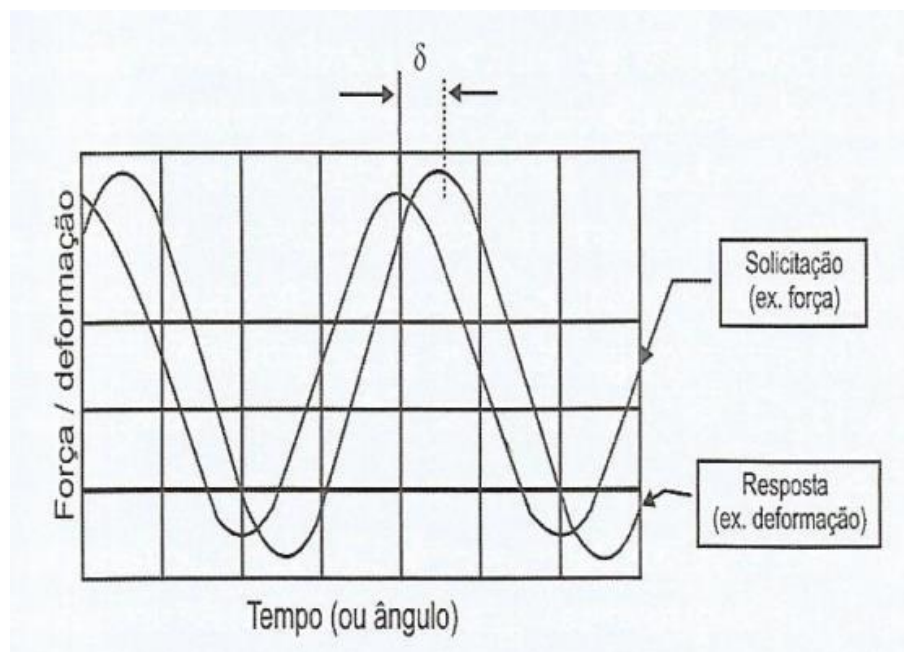
## **2.9 Caracterização dos compósitos poliméricos**

### **2.9.1 Análise Térmica dinâmico-mecânica (DMTA)**

É uma técnica de grande sensibilidade, largamente utilizada para a caracterização de polímeros, que se baseia na detecção da relaxação das cadeias poliméricas. Fornece informações como o módulo de armazenamento ou elástico ( $E'$ ), módulo de perda ou dissipação viscosa ( $E''$ ) e amortecimento mecânico ou atrito interno ( $\tan\delta = E''/E'$ ) do material quando é imposta uma sollicitação mecânica e esses resultados estão associados a outras propriedades como:<sup>18</sup>

- Tenacidade;
- Resistência ao impacto;
- Envelhecimento;
- Tempo de vida sob fadiga;
- Resistência a propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento;
- Grau de vulcanização (cura);
- Efeito de modificadores, cargas e aditivos;
- Miscibilidade de blendas poliméricas;
- Transição vítrea ( $T_g$ );
- Temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ).

A análise do comportamento dinâmico-mecânico do sistema, se dá através do comportamento viscoelástico dos polímeros, ou seja, estes possuem simultaneamente comportamento característico de materiais elásticos e plásticos. Quando é aplicada uma tensão senoidal, o material responde de duas formas distintas, uma sem atraso de tempo, através de uma deformação também senoidal ou simplesmente chamada de resposta em fase, e outra em atraso, defasada de um ângulo  $\delta$  em relação a solicitação. Este atraso é o tempo gasto para que ocorram os rearranjos moleculares relacionados com o fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou também grupos laterais ou parte deles.<sup>18</sup>



**Figura 21.** Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação senoidal. A resposta está defasada com relação a solicitação de um ângulo  $\delta$ .<sup>18</sup>

Sabendo que, a deformação apresenta-se fora de fase em relação a solicitação, através da Equação (4), tem-se a deformação sofrida por uma amostra:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(wt) \quad (4)$$

Onde:

$\varepsilon(t)$  é a deformação a uma dado tempo;

$\epsilon_0$  é a deformação na amplitude máxima;

$w$  é a frequência de oscilação;

$t$  é o tempo

Em resposta a esta solicitação, a amostra responde com uma tensão também cíclica, que pode ser expressa na equação 5 por:

$$\sigma(t) = \sigma \text{sen}(wt + \delta) \quad (5)$$

Onde:

$\sigma(t)$  é a tensão em um dado tempo;

$\sigma_0$  é a tensão máxima;

$\delta$  é o ângulo de fase ou defasagem.

Reescrevendo a equação (5), temos:

$$\sigma(t) = \sigma_0[\text{sen}(wt) \cos(\delta) + \cos(wt) \text{sen}(\delta)] \quad (6)$$

Como dito anteriormente, a tensão possui duas componentes, uma em fase (7) e outra fora de fase (8), então desmembrando a equação (5):

$$\sigma' = \sigma_0 \text{sen}(wt) \cos(\delta) \quad (7)$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cos(wt) \text{sen}(\delta) \quad (8)$$

Dividindo-se as componentes da tensão resposta pela deformação senoidal, obtêm-se  $E'$  ou módulo de armazenamento e o  $E''$  ou módulo de perda. Matematicamente, a soma vetorial na forma escalar do módulo dessas duas componentes, é chamado de módulo de elasticidade ( $E^*$ ):<sup>18</sup>

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (9)$$

O amortecimento interno ou tangente de perda equação (10) e (11) é a razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (dissipada na forma de calor) e pela energia máxima estocada por ciclo (totalmente recuperável), sendo obtido por meio da razão entre os módulos de perda e armazenamento.<sup>18</sup>

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (10) \text{ para tração e flexão}$$

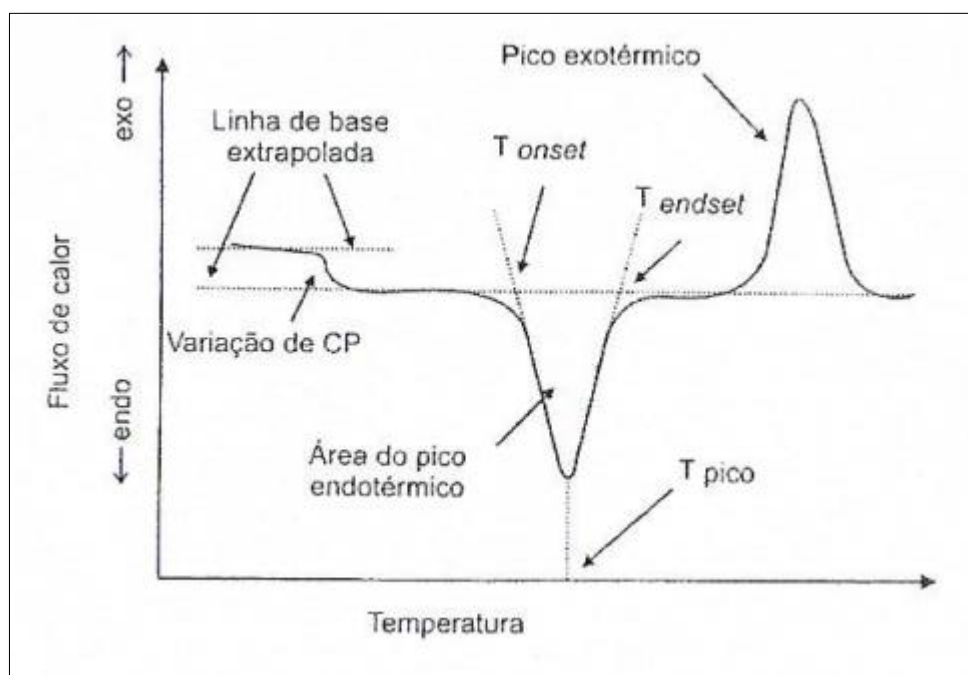
$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (11) \text{ para cisalhamento}$$

O amortecimento indica o quanto o comportamento do material viscoelástico está distante do comportamento elástico ideal. Assim, materiais com elevado amortecimento dissipam muito energia ( $\tan \delta = \infty$  ou  $\delta = 90^\circ$ ), sendo este um comportamento típico para materiais puramente viscosos ou materiais Newtonianos como a água por exemplo, enquanto que, materiais de comportamento totalmente elásticos, por exemplo a mola ideal, não apresentam amortecimento ( $\tan \delta = 0$ ). Os materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário entre o viscoso e elástico, sendo assim classificados como viscoelásticos, com  $0 < \tan(\delta) < \infty$  sendo na prática  $0,001 < \tan(\delta) < 3$ . Com isso, a técnica de DMTA é muito utilizada na determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cuja vantagem sobre outras técnicas reside no método direto de medição, que permite determinar transições secundárias relacionadas à relaxação de grupos laterais da cadeia polimérica. Assim, é possível utilizar esta técnica para determinar transições físico-químicas sensíveis, com pequenas quantidades de energia e que são normalmente imperceptíveis.<sup>18</sup>

### 2.9.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os eventos térmicos que ocorrem durante as análises de DSC, são basicamente transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem geram picos, e são nelas que ocorrem as variações de entalpia, que podem ser endotérmicas, como fusão, perda de massa da amostra, dessorção e reações de redução. Ou podem ser exotérmicas, como cristalização, reações de polimerização, oxidação, adsorção e outros. Já na transição de segunda ordem, ocorre a variação da

capacidade calorífica, sem variação da entalpia, sem formação de picos, apenas apresentando um deslocamento da linha base em forma de S. Um exemplo clássico é a transição vítrea. A Figura 22 mostra a representação de uma curva de DSC de fluxo de calor pela temperatura, onde por convenção, é adotado que eventos endotérmicos tenham variação de entalpia positiva ( $\Delta H > 0$ ). Assim os picos gerados são ascendentes para os eventos endotérmicos e descendentes para os exotérmicos.<sup>18</sup>



**Figura 22.** Apresentação de uma curva de DSC. Sendo T (onset) e T (endset), as temperaturas extrapoladas de início e final do pico, respectivamente.<sup>18</sup>

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para o estudo da temperatura de fusão cristalina, valores de variação de entalpia, para o cálculo da porcentagem de cristalização e determinação da temperatura de cristalização das amostras.

A Fusão é um transição de primeira ordem, que gera um pico endotérmico, característico de polímeros semicristalinos. O ponto de fusão é a temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade da amostra e corresponde ao máximo do pico de fusão na curva de DSC, chamado também de temperatura de fusão cristalina.<sup>18</sup>

Já a cristalização auxilia no entendimento da morfologia do polímero, sendo base para a análise de suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. Gera um pico exotérmico bem definido. Alguns fatores como massa molar do polímero e taxa de resfriamento (°C/min) podem influenciar na cristalização.<sup>18</sup>

O grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) é calculado de acordo com Panaitescu e Vuluga *et al.* (2015)<sup>51</sup> pela Equação (12), onde é dado pela razão da entalpia de fusão da amostra ( $\Delta H_f$ ) pela entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino ( $\Delta H_f^\circ$ ) e  $W_{pp}$  é a fração em peso da matriz de polipropileno.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ W_{pp}} \times 100 \quad (12)$$

### 2.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das principais técnicas utilizadas para a determinação da estrutura superficial e subperiférica de materiais. Produz imagens com alta resolução e profundidade de foco, e também tridimensionais. Tecnicamente, está baseada nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. Sendo assim, é de extrema importância o conhecimento das interações que possam ocorrer.<sup>18</sup>

Materiais não condutores como polímeros, necessitam de um revestimento condutivo, com o objetivo de formar um filme condutor sobre a amostra, evitando assim o acúmulo de carga negativa, no caso de amostras poliméricas. Essa camada de metal deve ser menor que 20 nm, para que não mascare a real topografia da superfície. Uma das técnicas mais utilizadas para a formação desse filme e realizada neste trabalho, é a metalização por sputtering, onde podem ser usados vários metais, como ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono.<sup>18</sup>

### **2.9.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é muito utilizada para a caracterização de materiais no estado sólido. A RMN para materiais no estado sólido é constituído de várias técnicas, que se diferenciam por diferentes sequências de pulsos, gerando respostas distintas. Os espectros referentes aos materiais poliméricos possuem sinais mais alargados, devido ao alto peso molecular e ao encadeamento dos meros.<sup>18</sup>

Os primeiros estudos sobre a microestrutura polimérica, foram feitos através da RMN de  $^1\text{H}$ . Porém com o surgimento da transformada de Fourier (FT), tornou-se possível o estudo de núcleos de pouca abundância natural, como o  $^{13}\text{C}$ . Em geral, a RMN  $^{13}\text{C}$  é a mais utilizada, sendo possível assim a determinação da taticidade em homopolímeros, a regiorregularidade, determinação das sequências em copolímeros e terpolímeros e o cálculo das razões de reatividade assim como a determinação do mecanismo da reação.<sup>18</sup>

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1. Objetivos Gerais**

Este trabalho tem como objeto principal avaliar as propriedades do PP pós-consumo, produzir e caracterizar, de forma mecânica, térmica e morfológica compósitos de polipropileno pós-consumo com a adição de fibras de celulose.

### **3.2. Objetivos Específicos**

- Produzir corpos de prova do polipropileno puro e compósitos de PP com fibras de celulose em porcentagens de 10, 20, 30 e 40%;

- Realizar ensaios dinâmico-mecânicos através da técnica de Análise Térmica Dinâmica-Mecânica (DMTA), para a verificação da resistência dos compósitos;
- Analisar as propriedades térmicas do PP puro e dos compósitos pela técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC);
- Verificar a adesão e compatibilidade fibra/matriz através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar de forma comparativa possíveis variações nas propriedades dinâmico-mecânicas (DMTA) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PP virgem com o PP reciclado, isto é, tendo-se o PP virgem como padrão.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Equipamentos

**Homogeneizador:** M.H equipamentos LTDA.

**Moinho:** modelo Cutting Mills SM 300 da RetschGmbH, com rotação de 1500rpm, com peneira de 1mm.

**Balança:** modelo TE214S, da Sartorius.

**Peneira Granulométrica:** da Bertel Indústria Metalúrgica Ltda, no tamanho de 35 Mesh.

**Injetora:** modelo MiniJet II Haakeda ThermoScientific

**Extrusora:** equipamento com câmara de mistura fechada, equipada com reômetro de torque e dois rotores contrarrotatórios operando a 100 rpm e temperatura de 190 °C, modelo Minilab II Haake da ThermoScientific.

**Análise térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA):** modelo DMA 8000 da Perkin Eimer.

**Microscópio eletrônico de varredura (MEV):** equipamento da JEOL JSM-6610LV, utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 10 kV.

**DSC:** modelo Q200 da TA.

**RMN:** espectrômetro Varian-Agilent 400 MHz.

#### 4.2 Matéria-Prima

**Polipropileno pós-consumo:** copos descartáveis da empresa VALE, Vitória, ES.

**Fibras de celulose:** empresa FIBRIA, Aracruz, Espírito Santo.

**Polipropileno virgem:** polipropileno isotático do fabricante Sigma-Aldrich,  $M_w \sim 340000$  e  $M_n \sim 97000$ , industrialmente na forma de grânulos.

**Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB):** fabricante Sigma-Aldrich.

#### 4.3 Preparação das Fibras de Celulose

As fibras de celulose tratadas pelo método químico Kraft, foram gentilmente fornecidas pela empresa FIBRIA, de duas formas diferentes: uma com e outra sem branqueamento, respectivamente (FB) e (FNB). O tratamento foi realizado de acordo com a metodologia da empresa. A fibra branqueada estava inicialmente no formato de folhas de papel com as dimensões de 27,5 cm de comprimento, 19,5 cm de largura e de 1,60 mm de espessura, que foi inicialmente pré-picada para facilitar sua posterior moagem e a fibra não-branqueada em farelo, como pode ser observado na Figura 23.



(a)



(b)

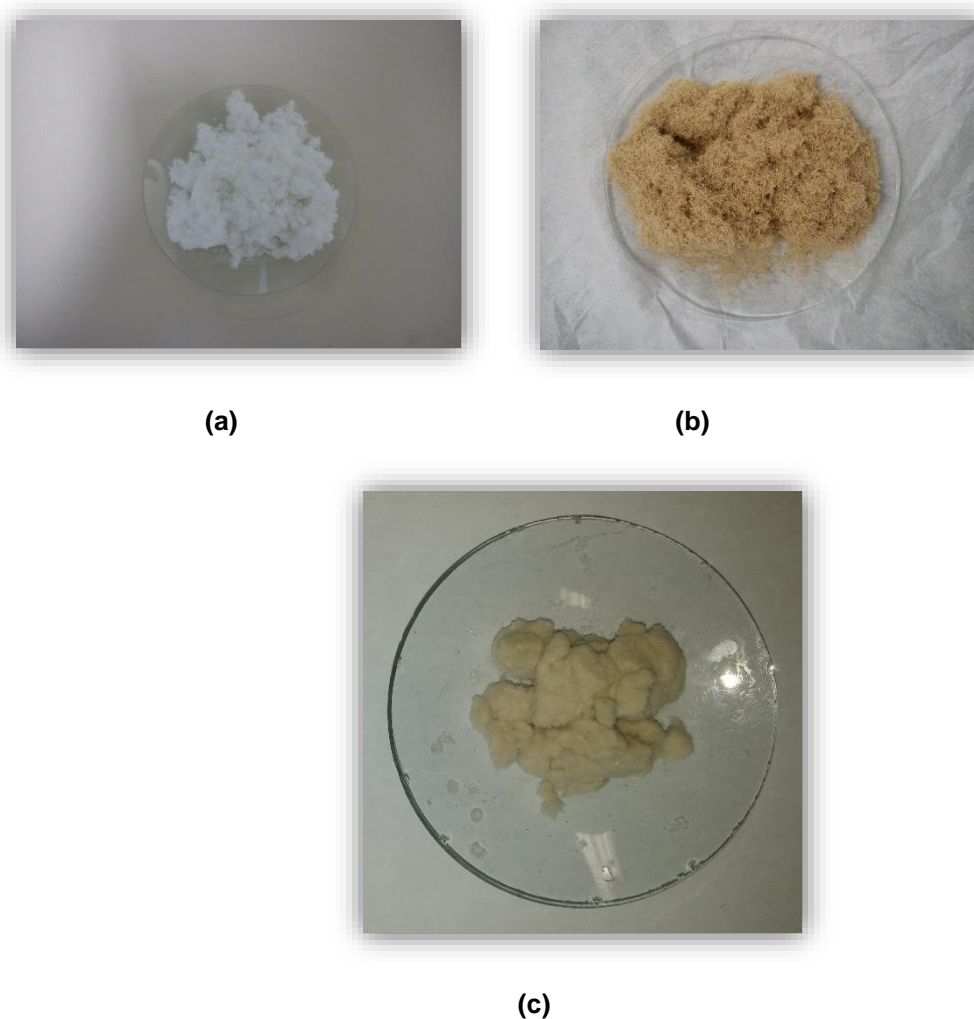
**Figura 23.** Fibras de celulose como foram recebidas (a) branqueada (FB) e (b) não-branqueada (FNB).

A FNB foi conservada sob resfriamento em geladeira, devido ao fato de sua alta umidade. Inicialmente foi submetida a agitação no misturador para facilitar a posterior peneiração e logo após previamente seca em estufa à 55°C por 24h. Uma porção desta fibra foi submetida à tratamento com uma solução do surfactante Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), 0,01 mol/L, sob agitação por 24 horas a  $\pm 60^\circ\text{C}$ , de acordo com a Figura 24.



**Figura 24.** Tratamento da FNB com o surfactante CTAB.

Após o tratamento, a fibra foi seca em estufa por 48 horas. Com o objetivo de manter a uniformidade das dimensões das fibras, os três tipos de fibras de celulose utilizadas no trabalho, FB, FNB e FCTAB, foram peneiradas em uma peneira para análise granulométrica de 35 Mesh, vide Figura 25.



**Figura 25.** Aspecto das FC após análise granulométrica (a) FB, (b) FNB e (c) FCTAB.

#### **4.4 Preparação da matriz de PP**

As matrizes poliméricas utilizadas foram de PP pós consumo (PPR) oriunda dos copinhos pós-consumo, que foram inicialmente lavados com água, detergente, esterilizados e secos na estufa à 40°C, e do polipropileno virgem (PPV). Posteriormente, as duas matrizes foram moídas no moinho, com peneira de 1 mm, resultando na Figura 26.

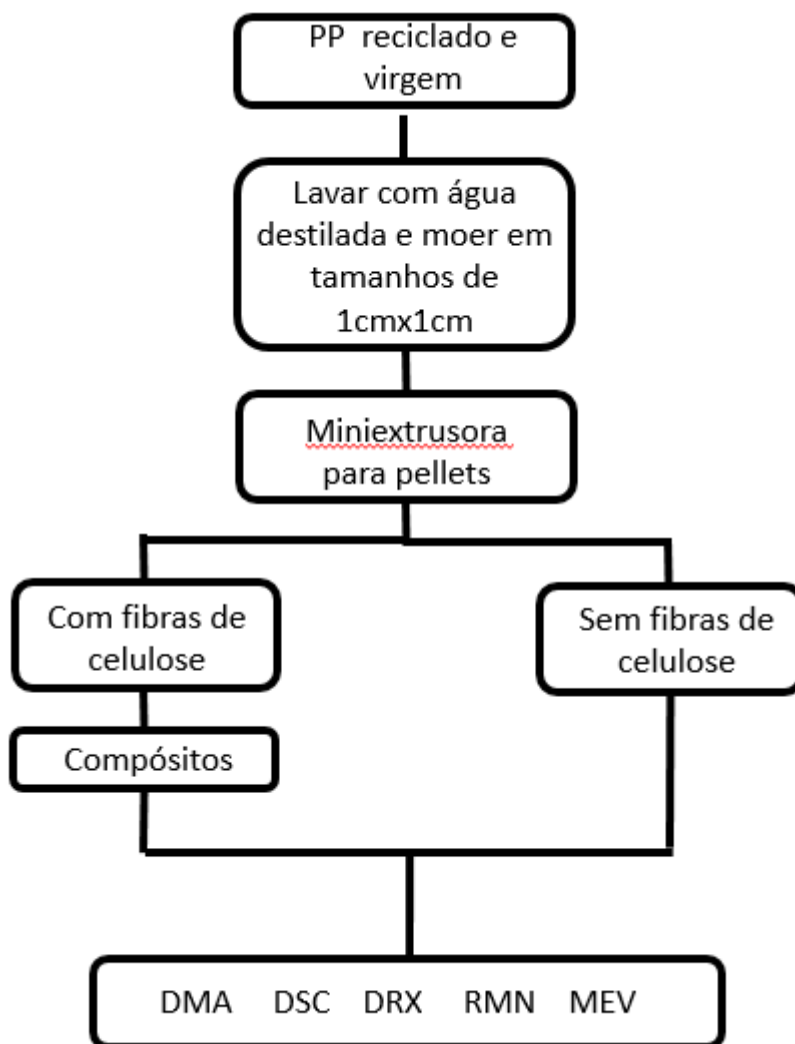


**Figura 26.** PP moído (a) PPR e (b) PPV.

#### **4.5 Preparação dos compósitos**

A produção dos compósitos foi realizada utilizando os diferentes tipos de fibras de celulose como reforço nas duas matrizes de polipropileno (PP), em câmara de mistura fechada com reômetro de torque e dois rotores contrarotatórios, pois de acordo López-Machado *et al.* (2002)<sup>33</sup>, esse processo distribui aleatoriamente as fibras, resultando em uma homogeneização mais completa.

O processo de preparação dos compósitos foi realizado de acordo com o seguinte fluxograma:



**Figura 27.** Fluxograma da preparação dos compósitos de PP reciclado e virgem.

Após preparadas as matrizes, os corpos de prova para o PP puro, reciclado e virgem, foram produzidos de acordo com o procedimento abaixo:

- I. Foram processados na miniextrusora durante 5 minutos com as seguintes condições de operação:
  - Temperatura: 190°C
  - Rotação: 100 rpm
  - Torque:  $\pm 70$  Ncm
- II. Retirou-se as amostras da extrusora e logo em seguida foram confeccionadas pelo processo de injeção, nas condições abaixo:
  - Temperatura do Molde: 125°C

- Temperatura do cilindro: 215°C
- Pressão: 650 bar
- Tempo de Injeção: 20 seg

**Tabela 4.** Composição das amostras de PP puro reciclado e virgem.

POLIPROPILENO PURO		
AMOSTRA	PP (% em peso)	FC (% em peso)
PPR/PURO	100	-
PPV/PURO	100	-

Para obtenção dos compósitos com diferentes porcentagens dos três tipos fibras de celulose, FB, FNB e FCTAB, foram realizados os seguintes procedimentos:

- I. Foram pesadas cuidadosamente misturas com massa total de 5g, contendo polipropileno e diferentes porcentagens das amostras de fibras de celulose, de acordo com a Tabela 1;
- II. Introduziu-se de uma única vez a mistura para cada compósito na câmara;
- III. Processadas durante 5 minutos com as seguintes condições de operação:
  - Temperatura: 190°C
  - Rotação: 100 rpm
  - Torque:  $\pm 70$  Ncm
- IV. Retirou-se os compósitos da extrusora e em seguida foram confeccionados pelo processo de injeção, nas condições abaixo:
  - Temperatura do Molde: 125°C
  - Temperatura do cilindro: 215°C
  - Pressão: 650 bar
  - Tempo de Injeção: 20 seg

Para a avaliação do efeito da adição da fibra de celulose e da influência do tratamento realizado nas fibras, nas propriedades dos compósitos, foram desenvolvidas amostras de polipropileno com diferentes porcentagens de fibras de celulose em massa de 0, 10, 20, 30 e 40% divididos em 3 grupos: fibra branqueada (FB), fibra não-branqueada (FNB) e fibra tratada com CTAB (FCTAB).

**Tabela 5.** Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FNB.

COMPÓSITOS COM FIBRAS NÃO-BRANQUEADAS		
AMOSTRA	PP (% em peso)	FC (% em peso)
*PPR/10FNB	90	10
**PPV/10FNB	90	10
*PPR/20FNB	80	20
**PPV/ 20FNB	80	20
*PPR/ 30FNB	70	30
**PPV/ 30FNB	70	30
*PPR/40FNB	60	40
**PPV/ 40FNB	60	40

**Tabela 6.** Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FB.

COMPÓSITOS COM FIBRAS BRANQUEADAS		
AMOSTRA	PP (% em peso)	FC (% em peso)
*PPR/10FB	90	10
**PPV/10FB	90	10
*PPR/20FB	80	20
**PPV/20FB	80	20
*PPR/30FB	70	30
**PPV/30FB	70	30
*PPR/40FB	60	40
**PPV/40FB	60	40

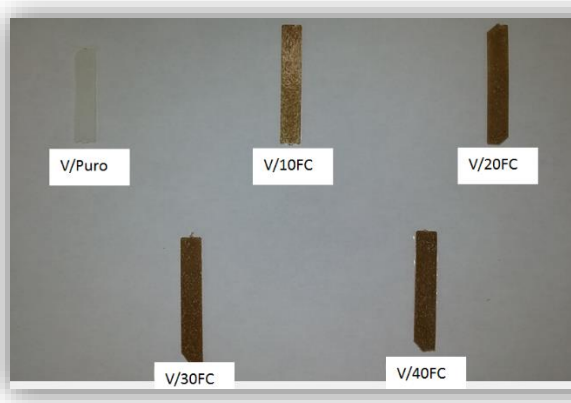
**Tabela 7.** Composição dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FCTAB.

COMPÓSITOS COM FIBRAS CTAB		
*PPR / 10FCTAB	90	10
**PPV / 10FCTAB	90	10
*PPR / 20FCTAB	80	20
**PPV / 20FCTAB	80	20
*PPR / 30FCTAB	70	30
**PPV /30FCTAB	70	30
*PPR/ 40FCTAB	60	40
**PPV/ 40FCTAB	60	40

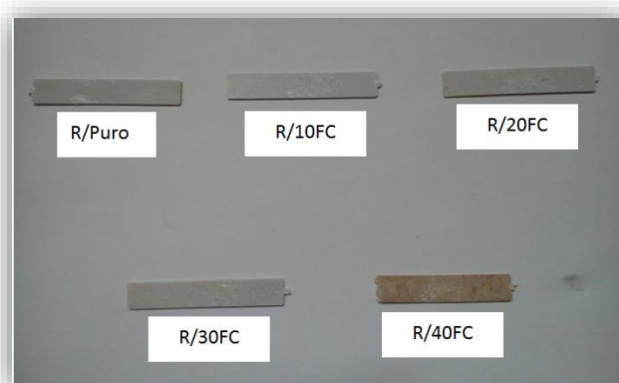
\*Compósitos produzidos com PP reciclado.

\*\*Compósitos produzidos com PP virgem.

Os compósitos foram produzidos de forma retangular com dimensões de aproximadamente: 1 mm de espessura, 9,95 mm de largura e 59 mm de comprimento, da mesma forma para a matriz virgem (Figura 28a) e reciclada (Figura 28b).



(a)



(b)

**Figura 28.** Compósitos produzidos com diferentes teores de FC para (a) matriz de PPV e (b) matriz de PPR.



(a)



(b)

**Figura 29.** Equipamentos do LabPol da UFES utilizados na produção dos compósitos (a) MiniExtrusora (b) Injetora MiniJet II.

## 4.6 Caracterização dos compósitos

- **Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA):** Foram obtidos o módulo de armazenamto ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente do PP e dos compósitos PP/FC no modo *dual cantilever* de -30 a 180 °C, com taxa de aquecimento de 2°C/min a uma frequência de 1 Hz, de acordo com a norma ASTM D5023-99.
- **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):** As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio e apresentaram massa entre 6,0 e 10,9 mg. O padrão de referência foi uma cápsula de alumínio vazia com tampa e as análises foram realizadas em atmosfera de argônio 100 mL/min. Foi calibrado com o padrão Índio.

O método empregado para a determinação das curvas de fusão e cristalização foi o seguinte:

- I. Aquecimento de 50°C até 200°C à taxa de 10°C/min, mantendo-se essa temperatura por 3 min para a eliminação da história termo-mecânica anterior;
  - II. Resfriamento até 25°C à taxa de 10°C/min, obtendo-se a curva de cristalização;
  - III. Aquecimento até 200°C à taxa de 10°C/min, obtendo-se a curva de fusão.
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** As análises foram realizadas operando a 20 kV. As amostras de PPV/FC e PPR/FC, foram fraturadas criogenicamente e posteriormente recobertas por uma fina camada de ouro.
  - **Ressonância Magnética Nuclear (RMN):** As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro e submetidas a experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, com frequências de ressonância iguais a 399,73 e 100,52 MHz para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Os espectros foram adquiridos com a sequência de polarização cruzada (CP,  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ) juntamente com rotação em torno do ângulo mágico (MAS). Os experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  com CP/MAS

foram conduzidos utilizando pulsos de excitação de  $^1\text{H}$  com 3,6  $\mu\text{s}$  de duração, 1 ms de tempo de contato, 81,92 ms de tempo de aquisição, 5 s de tempo de repetição, 10 kHz de frequência de MAS, 4096 pontos por FID e 100 transientes acumulados, para as amostras de Polipropileno e pulsos de excitação de  $^1\text{H}$  com 3,6  $\mu\text{s}$  de duração, 1 ms de tempo de contato, 20,48 ms de tempo de aquisição, 5 s de tempo de repetição, 10 kHz de frequência de MAS, 2048 pontos por FID e 1500 transientes acumulados para a amostras de Celulose.

Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos FIDs, com apodização exponencial com 20 Hz, e referenciados ao tetrametilsilano (TMS), com uso de hexametilbenzeno como referência secundária para  $^{13}\text{C}$ .

## 5. Resultados e Discussão

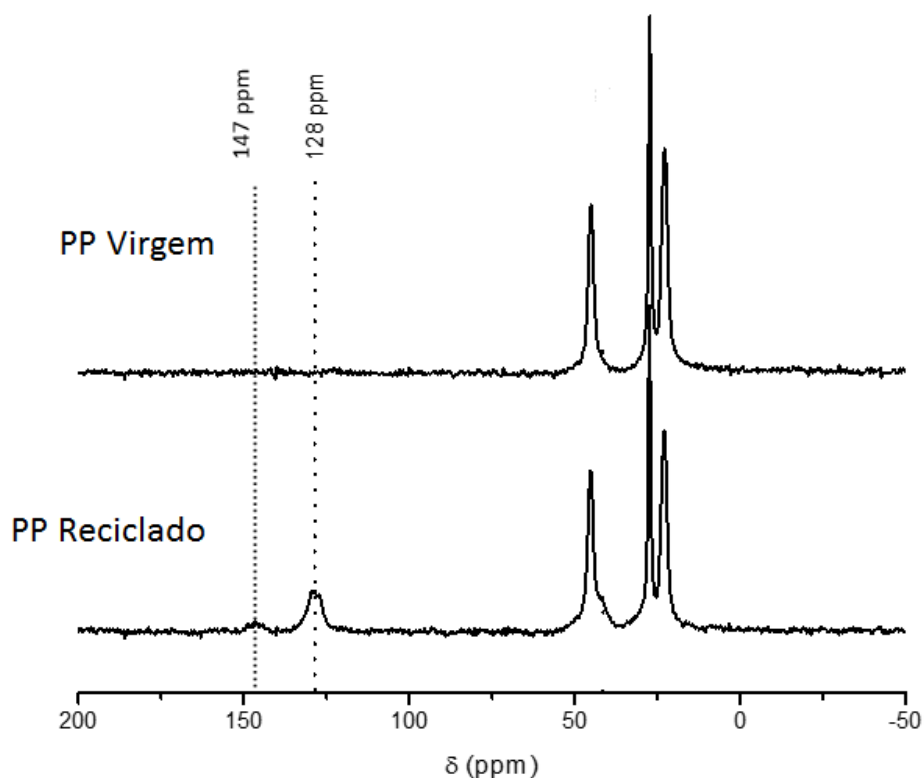
Neste trabalho, as matrizes de polipropileno reciclado e puro, e os compósitos produzidos com diferentes teores e tratamentos das fibras de celulose, foram caracterizados pelas técnicas de DMTA, DSC, RMN e MEV, para a verificação de suas propriedades.

A temperatura de transição vítrea foi medida através do pico do Módulo de Perda ( $E''$ ), como apresentado no item 2.4 desta dissertação.

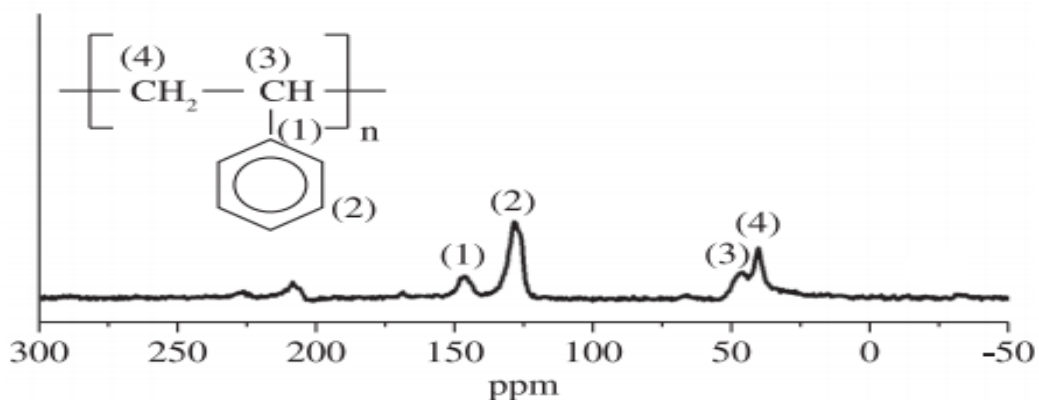
### 5.1. Caracterização do PP puro reciclado e virgem e das FC pelas técnicas de DMTA, RMN e MEV.

#### 5.1.1. Polipropileno

Pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), identificou-se que havia a presença de uma segunda fase nas amostras de PPR oriundas dos copos descartáveis, que se tratava do Poliestireno (PS), confirmado pela comparação dos espectros do PPR e PPV (Figura 30), nos deslocamentos em 147 e 128 ppm, que de acordo com Schlemmer *et al.* (2010)<sup>52</sup>, ocorrem devidos aos carbonos aromáticos não protonados e protonados, respectivamente, do PS e o sinal em 128 ppm também representa a existência de estrutura benzênica, como observado na Figura 31, referente ao espectro do PS puro. Essa contaminação do PP dos copos descartáveis, provavelmente ocorreu durante a moagem dos copos em sua fabricação.



**Figura 30.** RMN de  $^{13}\text{C}$  do PP virgem e reciclado.



**Figura 31.** RMN de  $^{13}\text{C}$  do PS.

Um material viscoelástico é caracterizado por dois valores de módulo,  $E'$  e  $E''$ .<sup>4</sup> Na literatura, ainda não há um consenso sobre qual variável usar e de que forma determinar a temperatura de transição vítrea nesta análise. Vários métodos são propostos: a temperatura do início da queda em  $E'$ ; do início, ou do pico nas curvas de  $E''$  ou  $\tan \delta$ .<sup>18</sup> Neste trabalho, foi usada a temperatura do pico da curva de  $E''$ , para a definição da temperatura de transição vítrea, devido ao fato do pico em  $E''$  ter sido mais expressivo.

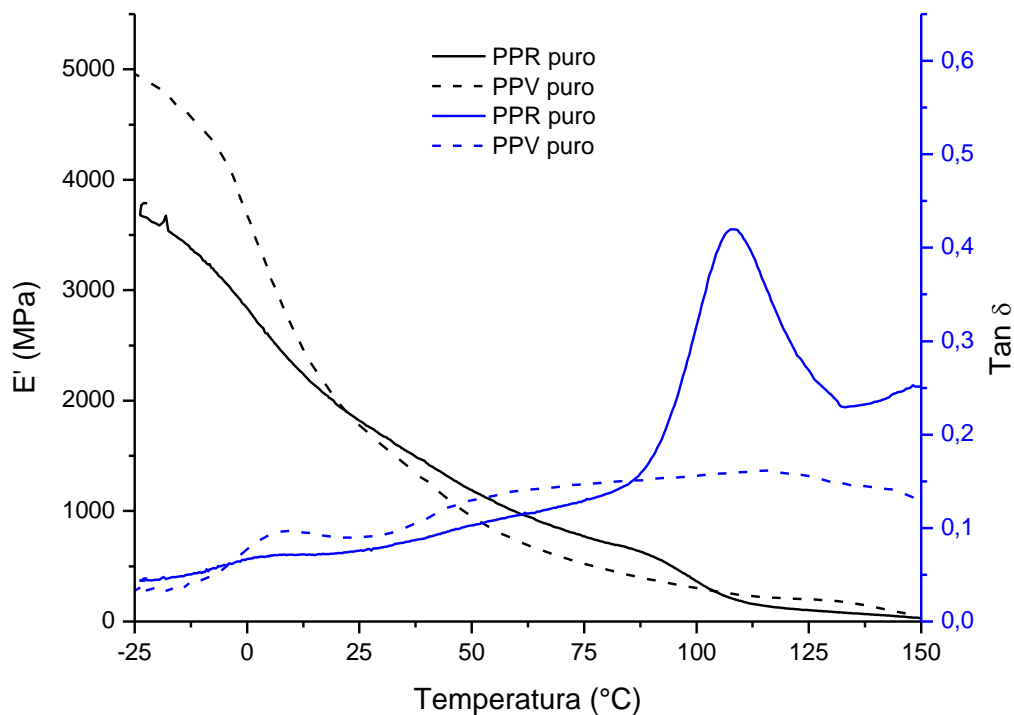
Foram estudadas as curvas oriundas da componente da tensão resposta em fase com a deformação,  $E'$ , denominada módulo de armazenamento e o módulo oriundo da tensão resposta  $90^\circ$ , fora de fase com a deformação,  $E''$ , denominado módulo de perda. Na Tabela 8 temos os dados para  $E'$ ,  $E''$  e  $T_g$  da matriz reciclada (PPR/Puro) e virgem (PPV/Puro) puras. Observamos que o PPR/Puro possui valores inferiores de  $T_g$ ,  $E'$  e  $E''$  quando comparado ao PPV/Puro.

**Tabela 8.** Valores de  $T_g$ ,  $E'$  e  $E''$  para as amostras de PPR/Puro e PPV/Puro.

AMOSTRA	$T_g$ (°C)	$E'$ (MPa)	$E''$ (MPa)
PPR / Puro	- 0,70	2873	190
PPV / Puro	2,15	3454	313

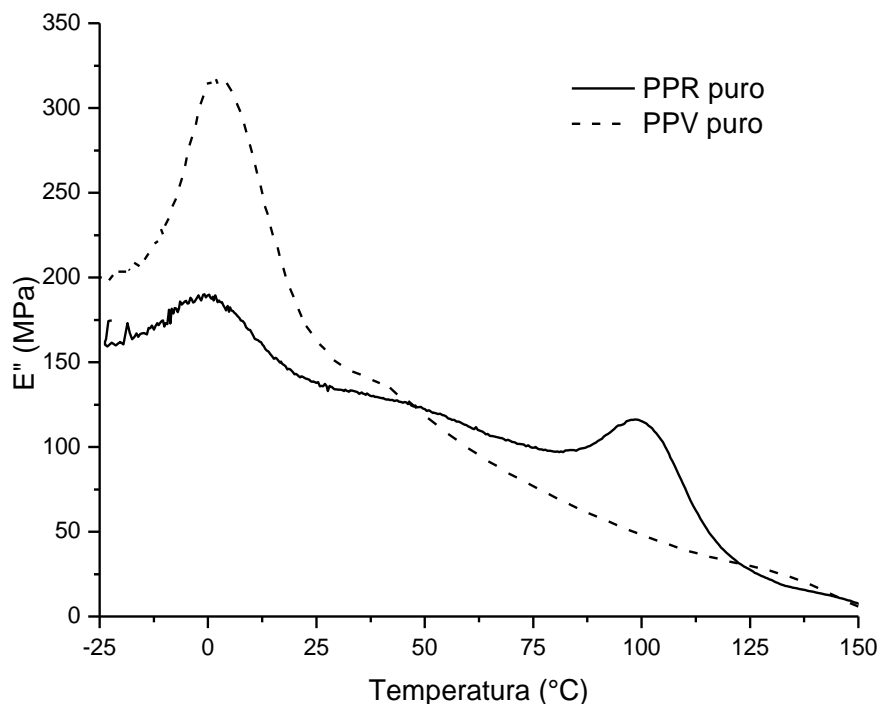
Esses valores são confirmados no gráfico da Figura 32, que ilustra a avaliação do comportamento do módulo de armazenamento ( $E'$ ) para o PP pós-consumo e virgem. Observa-se que o PPV/Puro apresenta  $E'$  consideravelmente maior quando comparado ao PPR/Puro, ou seja, apresenta uma maior rigidez mecânica. Isso, pode estar relacionado com o fato de acordo com Canevarolo (2006)<sup>11</sup>, ao fato do R/Puro conter uma segunda fase, uma outra cadeia polimérica, o poliestireno, e também já ter sofrido outros processamentos durante a produção dos copos descartáveis, que implicam na diminuição da temperatura de transição vítrea, influenciando assim em várias propriedades, como nos valores dos módulos de armazenamento e perda do mesmo.

Essa contaminação também pode ser visualizada no gráfico de  $E'$  e  $\tan \delta$  versus temperatura para as amostras de PPR/Puro e PPV/Puro, na Figura 32, onde se vê claramente (linha azul cheia) o pico em torno de  $110^\circ\text{C}$  para o PPR, referente ao PS, que não existe nas amostras de PPV.



**Figura 32.** Gráfico de  $E'$  e  $\text{Tan } \delta$  versus temperatura para as amostras de PPR e PPV puras.

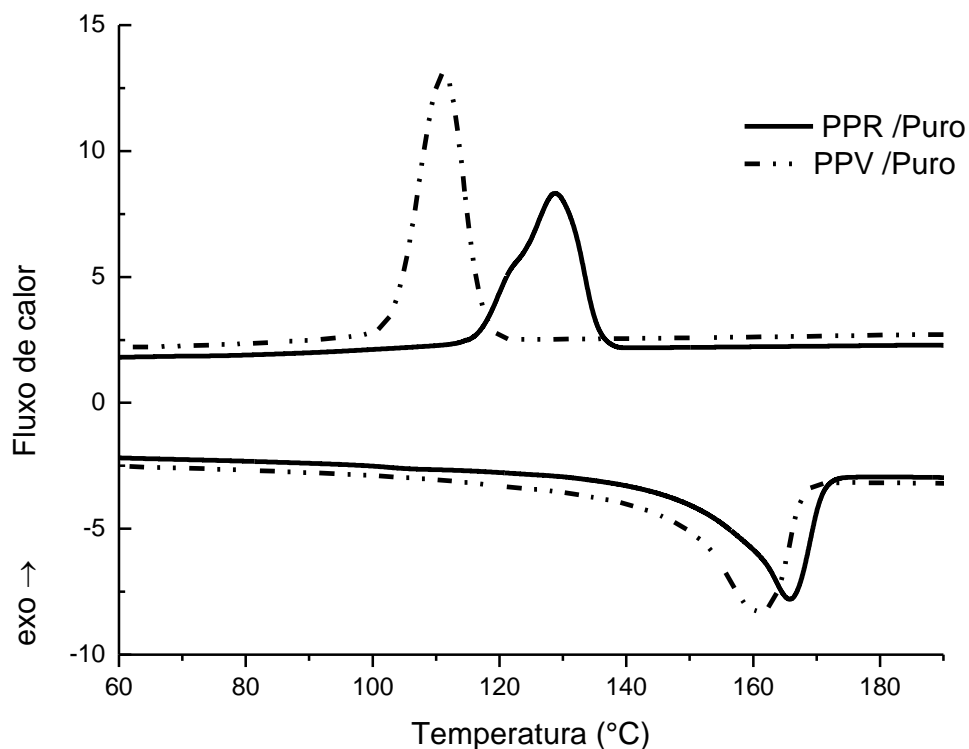
A Figura 33 representa o gráfico do módulo de perda das amostras do PPR/Puro e PPV/Puro, mostrando a maior intensidade do picos para a determinação dos valores de  $T_g$ . Pode-se observar claramente também que a curva do módulo de perda ( $E''$ ) do PPR/Puro em comparação com o PPV/Puro, possui dois picos, o primeiro em torno de  $0^\circ\text{C}$ , relativo a  $T_g$  e o segundo em torno de  $110^\circ\text{C}$  relativo à segunda fase existente nessa matriz, o PS.



**Figura 33.** Gráfico de  $E''$  das amostras de PP puro.

### Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A Figura 34 apresenta os resultados de DSC para o PP puro reciclado e virgem. O pico de fusão para o PP puro ocorre em  $166,28^{\circ}\text{C}$  para o PP reciclado e  $161,71^{\circ}\text{C}$  para o PP virgem. Comparando as curvas, percebeu-se um deslocamento considerável nas temperaturas de cristalização e de fusão das duas matrizes, onde PPR/Puro (PP reciclado) apresenta maiores valores para esses dois parâmetros, que pode estar relacionado com a inserção da segunda fase nesta matriz, o PS, e ao fato da matriz reciclada ter passado por outros processamentos desconhecidos, que podem ter alterado as propriedades de cristalização e fusão.<sup>11</sup> Os valores de  $T_c$  e  $T_m$  para a matriz virgem estão de acordo com os dados obtidos por Hristov e Vasileva (2003)<sup>19</sup>.

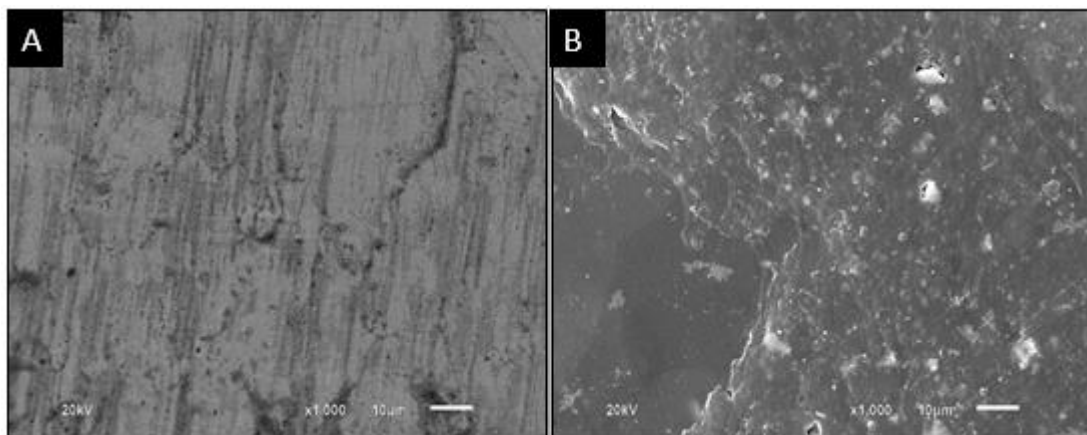


**Figura 34.** Curvas de DSC das amostras de PPR / Puro e PPV / Puro.

### Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise por MEV teve por objetivo determinar as características do PP puro quanto à morfologia e ao aspecto superficial.

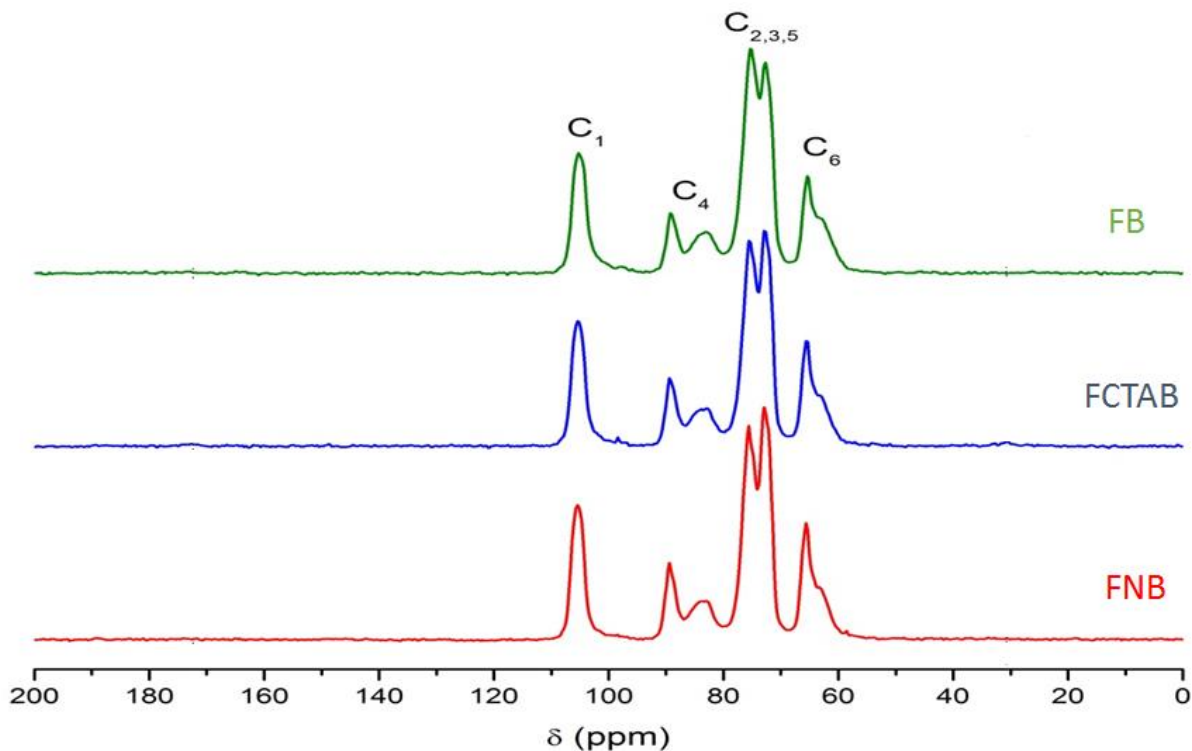
As micrografias do PP reciclado e virgem são apresentadas na Figura 36. Analisando as imagens, observou-se a ausência de espaços vazios na micrografia do PPV, porém para o PPR, as manchas esbranquiçadas representam diferenças no relevo das amostras, revelando cavidades existentes. Esses fatores alteraram as propriedades das matrizes, que foram identificadas pela técnica anteriores, devido às alterações nas propriedades térmicas e mecânicas.<sup>51</sup>



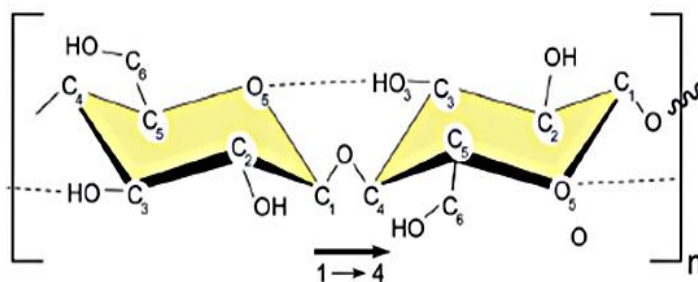
**Figura 36.** Aspecto morfológico das amostras de (A) PPV/Puro e (B) PPR/Puro.

### 5.1.2. Celulose

Foram realizadas as análises de RMN dos três tipos de fibras utilizadas como reforço nos compósitos produzidos, que foram as fibras de celulose não-branqueadas, fibras de celulose branqueadas e as fibras de celulose com CTAB, para avaliação da cristalinidade. Como pode ser observado na Figura 37, não há grandes diferenças entre os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para as três amostras, pois todas apresentam sinais associados aos seis diferentes carbonos presentes em uma unidade básica da estrutura da celulose, apresentada na Figura 38, sendo a linha verde representada pela celulose branqueada (FB), a linha azul representada pela celulose tratada com CTAB (FCTAB) e a linha vermelha a celulose não-branqueada (FNB).

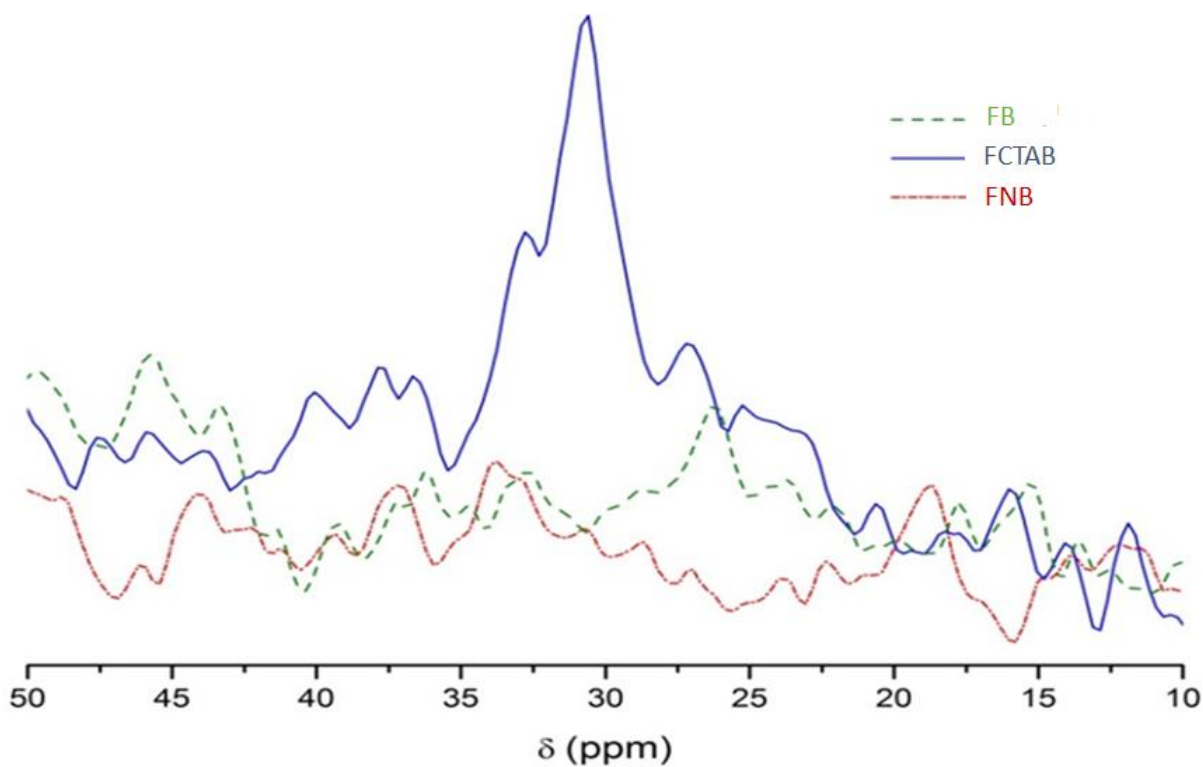


**Figura 37.** RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose.

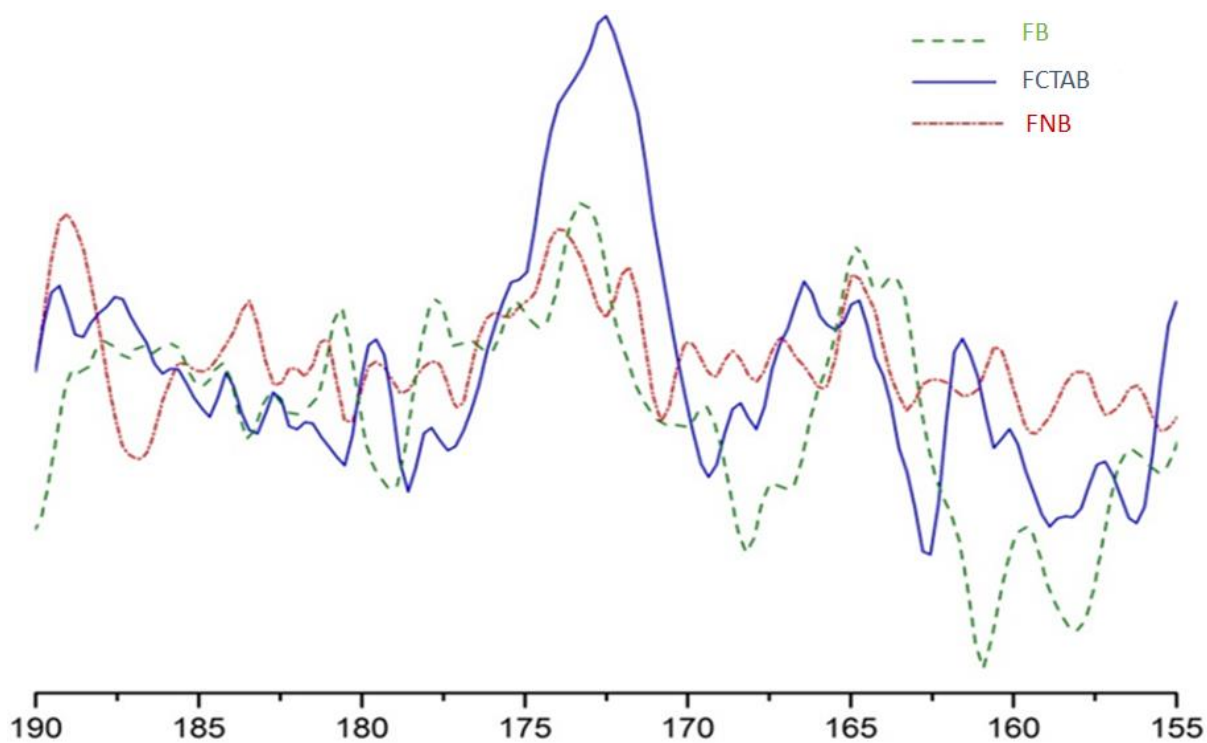


**Figura 38.** Unidade básica da celulose.<sup>53</sup>

Além dos sinais associados aos diferentes carbonos presentes na celulose, pode-se observar no espectro obtido para a amostra FCTAB, a presença de sinais associados a carbonos em grupos metileno (em torno de 32 ppm) e carbonila (em torno de 174 ppm). Nas Figuras 39 e 40, temos a ampliação nas escalas verticais de cada espectro permitem a melhor observação desses sinais.

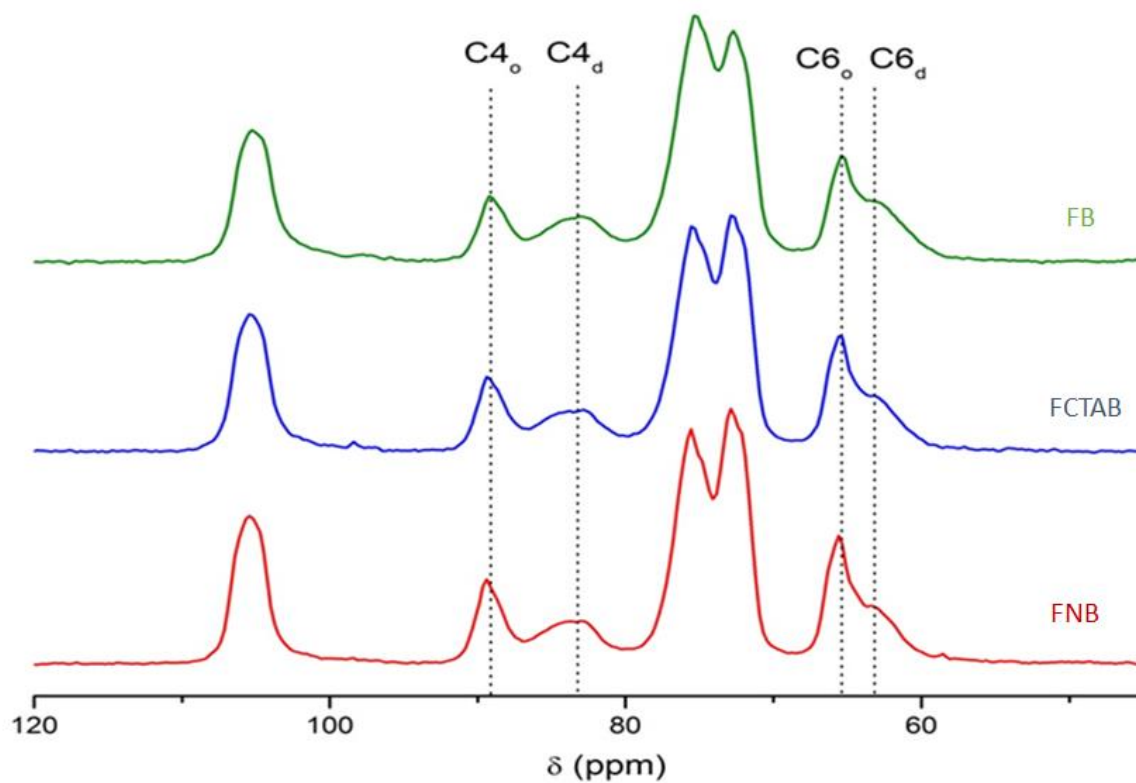


**Figura 39.** Ampliação dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose na região de carbonos presentes em grupos metileno.



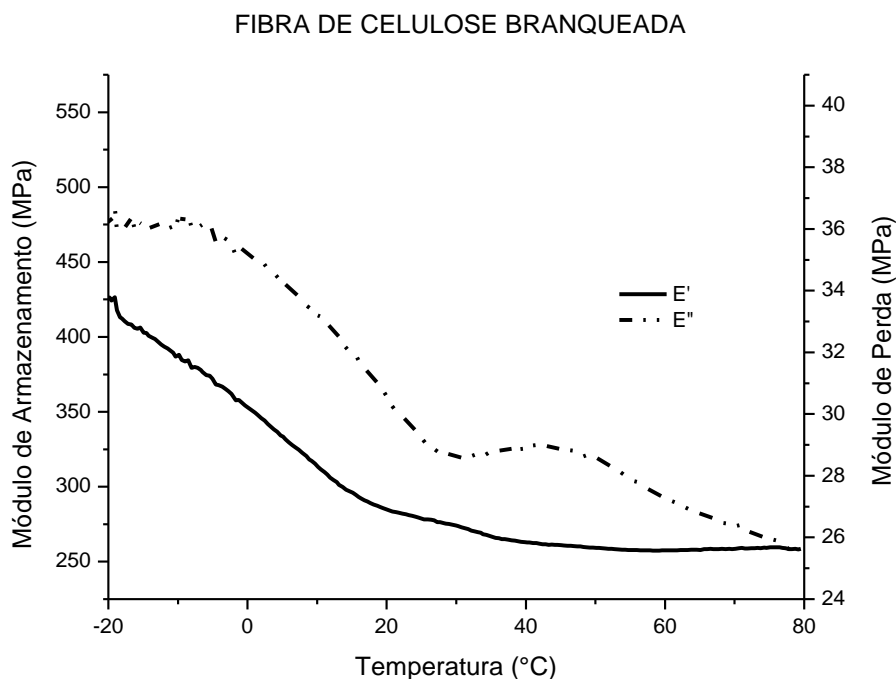
**Figura 40.** Ampliação dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para as diferentes amostras de celulose na região de carbonos presentes em grupos carbonila.

Na Figura 41 é feita uma comparação entre as regiões espectrais associadas às formas ordenadas e desordenadas de celulose nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras. Analisou-se as regiões nos espectros relativas a formas de celulose com maior e menor grau de ordenação estrutural, comumente denominadas de celulose cristalina e amorfa.<sup>53</sup> Os picos da Figura 41 marcados como  $\text{C4}_o$  e  $\text{C6}_o$  são associados às formas de celulose mais ordenadas, enquanto os picos  $\text{C4}_d$  e  $\text{C6}_d$  são associados às formas de celulose mais desordenadas.<sup>53,54</sup> Comparando as áreas dessas regiões espectrais associadas às formas ordenadas e desordenadas, é possível observar que a amostra de celulose FCTAB apresenta um maior grau de ordenação estrutural (ou seja, maior quantidade de celulose cristalina) que a amostra FB e que a FNB. Isso pode ser observado tanto comparando as áreas dos picos  $\text{C4}_o$  e  $\text{C4}_d$  associados ao carbono  $\text{C}_4$  da celulose ou comparando as áreas dos picos  $\text{C6}_o$  e  $\text{C6}_d$  relativos ao carbono  $\text{C}_6$  da celulose.<sup>55</sup> Com respeito aos picos em 73 e 75 ppm, associados aos carbonos  $\text{C}_{2,3,5}$  da celulose, é possível observar diferentes relações entre as intensidades de ambos para as amostras FNB e FB o que pode estar relacionado à ocorrência de diferentes polimorfos da celulose nas duas amostras (o que é pouco provável em se tratando de duas amostras de celulose supostamente de mesma procedência) ou à presença de sinais provenientes da hemicelulose nas FNB (o que pode ser também responsável pela maior área da região espectral associada ao carbono  $\text{C}_4$  correspondente às formas desordenadas de celulose nessa amostra.<sup>55,56</sup>



**Figura 41.** Comparação entre as regiões espectrais associadas às formas ordenadas e desordenadas de celulose nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as amostras de FC analisadas.

A Figura 42 representa o gráfico do gráfico de  $E'$  e  $E''$  versus temperatura da fibra de celulose branqueada. Vemos que a contribuição do módulo  $E'$  e  $E''$  da fibra de celulose é pequena quando comparada à do polipropileno.



**Figura 42.** Gráfico de E' e E'' versus temperatura para a FB.

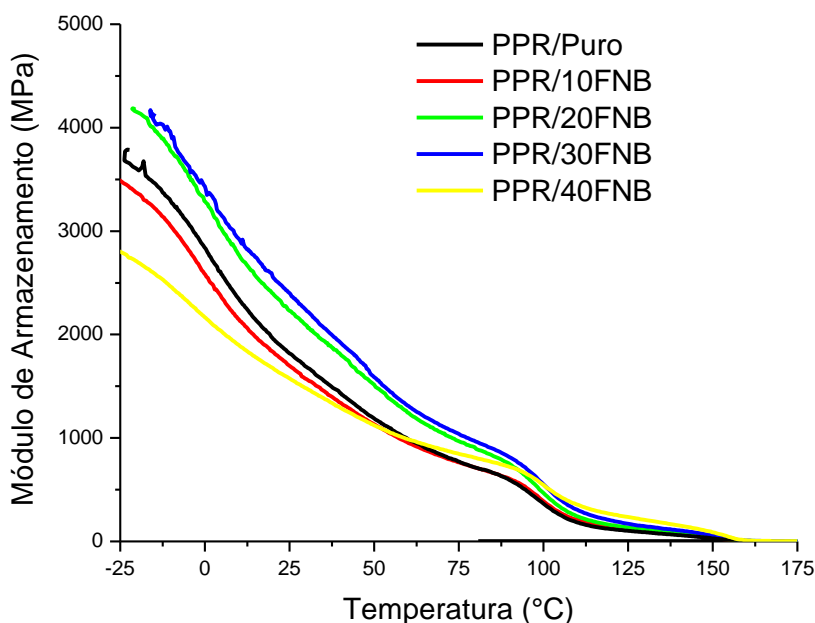
## 5.2. Caracterização dos compósitos poliméricos pelas técnicas de DMTA, DSC e MEV

As propriedades térmicas e mecânicas de compósitos reforçados com fibras naturais dependem de vários fatores, tais como o teor de fibras, tratamento utilizado, geometria e orientação do reforço e modos de carregamento. Estão diretamente ligadas à propriedades dinâmicas importantes, como módulo de armazenamento (uma medida da energia máxima armazenada no compósito durante o carregamento), módulo de perda (a quantidade de energia que foi dissipada), amortecimento mecânico e o grau de cristalinidade.<sup>57</sup> Foram analisadas também as morfologias dos compósitos, que auxiliaram na verificação da adesão fibra/matriz.

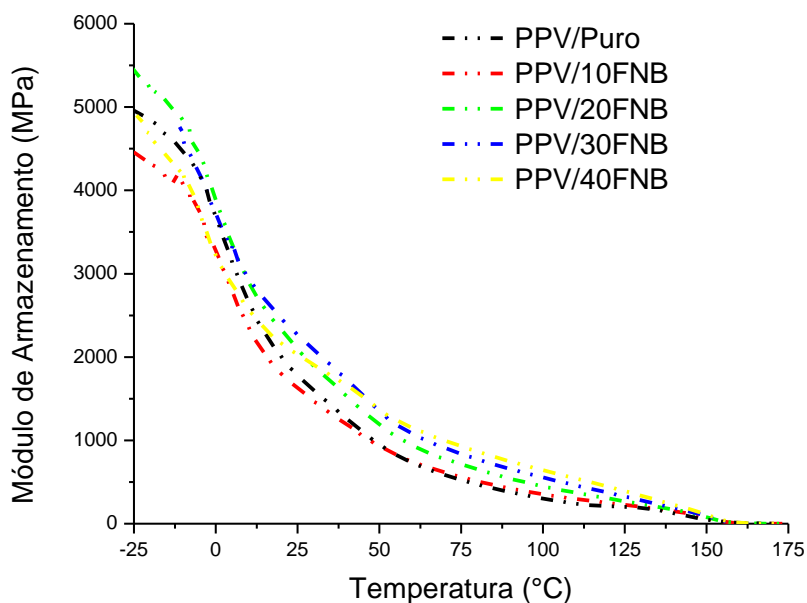
A temperatura de transição vítrea foi medida através do pico do Módulo de Perda (E''), como apresentado no item 2.4 desta dissertação.

### 5.2.1. Fibra Não-Branqueada (FNB) e Fibra Branqueada (FB)

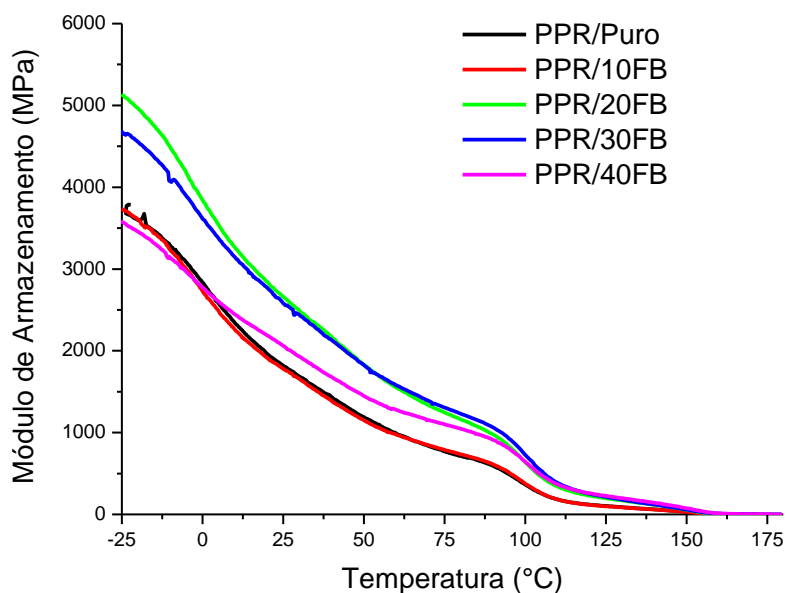
As Figuras 43, 44, 45 e 46 apresentam a variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , com a temperatura para os compósitos estudados sob frequência de 1 Hz. Como observado, ocorre um decréscimo no valor de  $E'$  em todos os compósitos, até cerca de 125°C, evidenciando o amolecimento da matriz polimérica. Nos polímeros semicristalinos como o polipropileno, o aumento da temperatura aumenta a mobilidade segmental da parte amorfa, sendo que a região cristalina permanece rígida até a temperatura de fusão cristalina.<sup>50</sup>



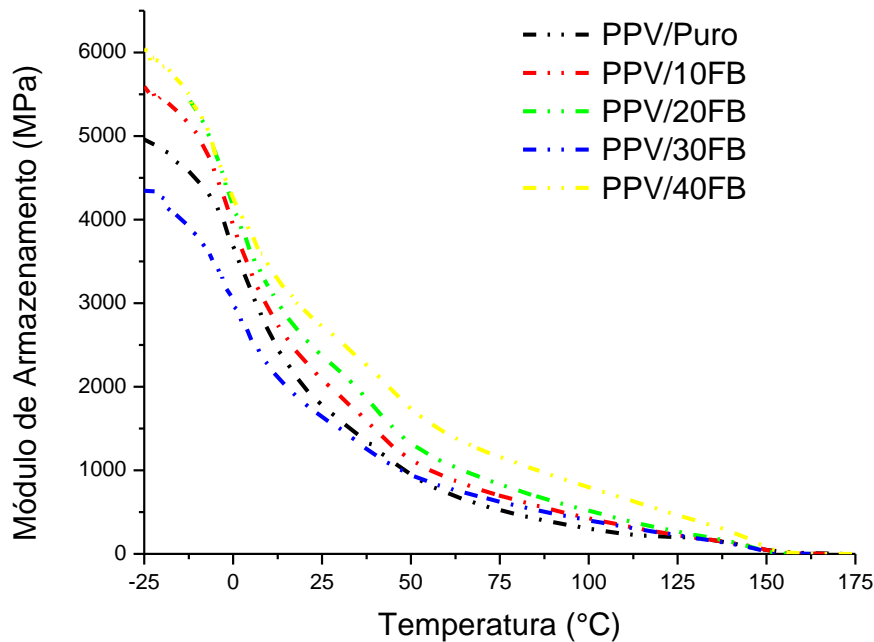
**Figura 43.** Variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com PPR em diferentes porcentagens de FNB.



**Figura 44.** Variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com PPV em diferentes porcentagens de FNB.



**Figura 45.** Variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com PPR em diferentes porcentagens de FB.



**Figura 46.** Variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , com a temperatura sob frequência de 1Hz dos compósitos produzidos com PPV em diferentes porcentagens de FB.

Comparando os valores do Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) tanto para os produzidos com o polipropileno reciclado e do virgem (Figuras 43, 44, 45 e 46), fica visível que a adição de fibras de celulose de um modo geral aumenta a rigidez dos compósitos.<sup>58</sup> A diminuição dos valores de módulo dos compósitos com 10% de fibras, segundo Amash e Zugenmaier (2000)<sup>50</sup>, pode ser atribuída as tensões localizadas que são geradas devido a baixa concentração de fibras na matriz polimérica, que causa uma mistura não tão homogênea dispersa, ocasionando um menor módulo. Com o aumento do teor de fibra, as tensões são mais bem distribuídas e o material passa a apresentar maior resistência. Nos compósitos com 40% FC, o decréscimo nos valores de módulo podem estar relacionados ao excesso de fibras, que causam aglomerações na matriz polimérica, sendo assim não dissipando uniformemente as tensões que são aplicadas.<sup>16</sup>

O aumento nos valores de módulo para o compósito PPV/40FB pode ser explicado por Wang e Ying (2014)<sup>58</sup>, estudaram o comportamento de compósitos de PP com fibras de Bamboo com tratamento alcalino e sem tratamento e com agente de

acoplamento, concluíram que a resistência à tração dos compósitos com 40% de fibra de bambu tratada, foi mais de duas vezes maior do que a de PP puro, e também muito maior do que a do composto com 40% de fibra sem tratamento, afirmando que o tratamento alcalino e a dispersão uniforme das fibras foram responsáveis pelos resultados. Houve também aumento no módulo de elasticidade dos mesmos. Então podemos atribuir essa diferença a falta de branqueamento das fibras. O mesmo não ocorre com o compósito PPR/40FB, devido aos fatores já discutidos na seção 5.1.1 sobre a matriz reciclada.

As propriedades dos compósitos de polipropileno contendo diversas porcentagens de fibras de celulose não-branqueada (Tabela 9) e branqueada (Tabela 10) são apresentadas abaixo.

**Tabela 9.** Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FNB na  $T_g$ .

AMOSTRA	$T_g$ (°C)	Módulo de Armazenamento (E') (MPa)	Módulo Elástico (E'') (MPa)
PPR/Puro	-0,70	2873	190,1
PPR/10FNB	-1,27	2526	164,8
PPR/20FNB	-0,70	3338	197,7
PPR/30FNB	-0,46	3446	200,5
PPR/40FNB	-2,27	2252	148,3
PPV/Puro	2,15	3454	313,2
PPV/10FNB	1,03	3180	277,1
PPV/20FNB	1,68	3700	322,7
PPV/30FNB	1,03	3621	282,4
PPV/40FNB	-1,75	3370	274,0

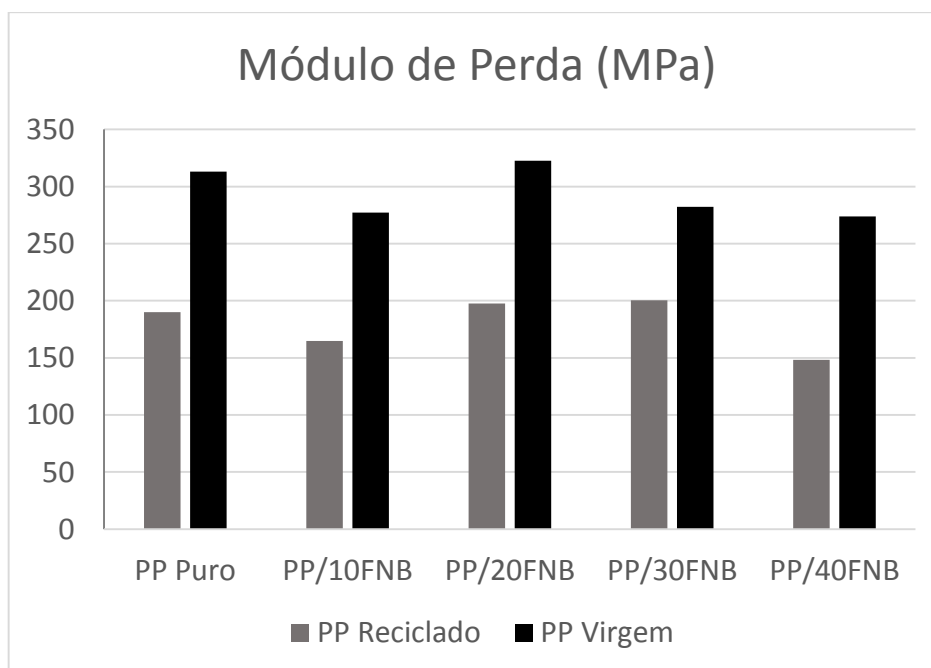
\*Incertezas de  $\pm 10\%$  do valor de todas as medidas de E' e E'' da tabela acima.

**Tabela 10.** Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FB na  $T_g$ .

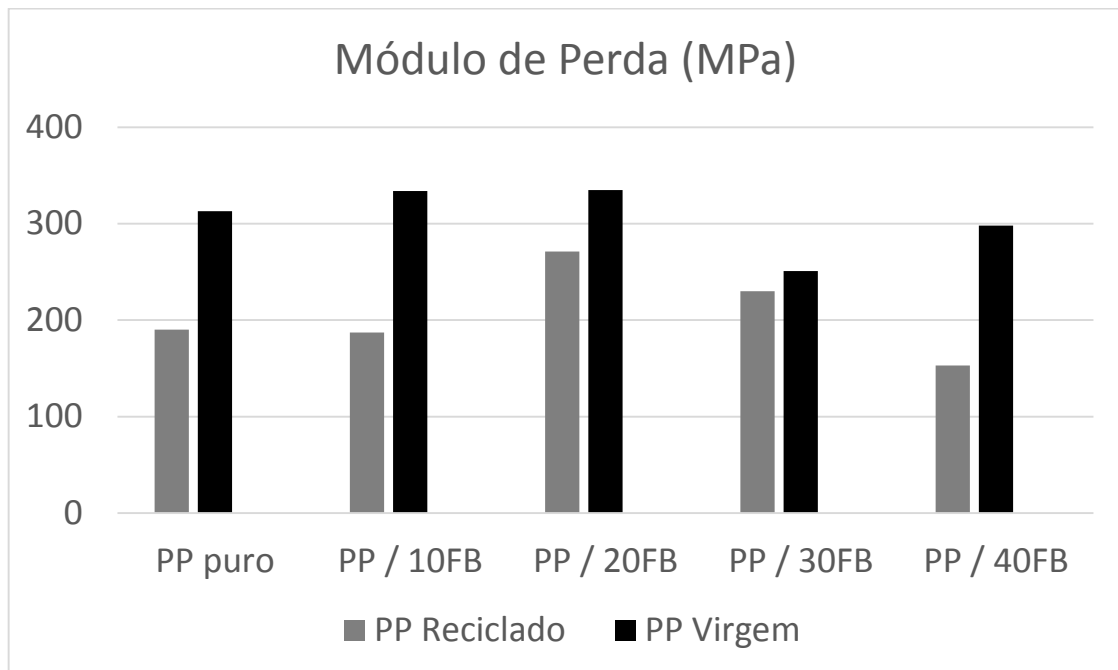
AMOSTRA	$T_g$ (°C)	Módulo de Armazenamento (MPa)	Módulo Elástico (MPa)
PPR / Puro	-0,70	2873	190
PPR / 10FB	-1,54	2820	187
PPR / 20FB	-2,13	3977	271
PPR / 30FB	-2,13	3735	230
PPR / 40FB	-3,31	2898	153
PPV / Puro	2,15	3454	313
PPV /10FB	-0,10	3962	334
PPV / 20FB	-0,58	4242	335
PPV / 30FB	0,38	2976	251
PPV / 40FB	-2,54	4520	298

\*Incertezas de  $\pm 10\%$  do valor de todas as medidas de  $E'$  e  $E''$  da tabela acima.

As Figura 47 e 48 apresentam o módulo de perda,  $E''$ , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de fibras de celulose. Pode-se observar que o módulo perda está diretamente proporcional ao módulo de armazenamento, pois a medida que  $E'$  aumenta,  $E''$  também aumenta e vice versa.



**Figura 47.** Módulo de perda,  $E''$ , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FNB na  $T_g$ .

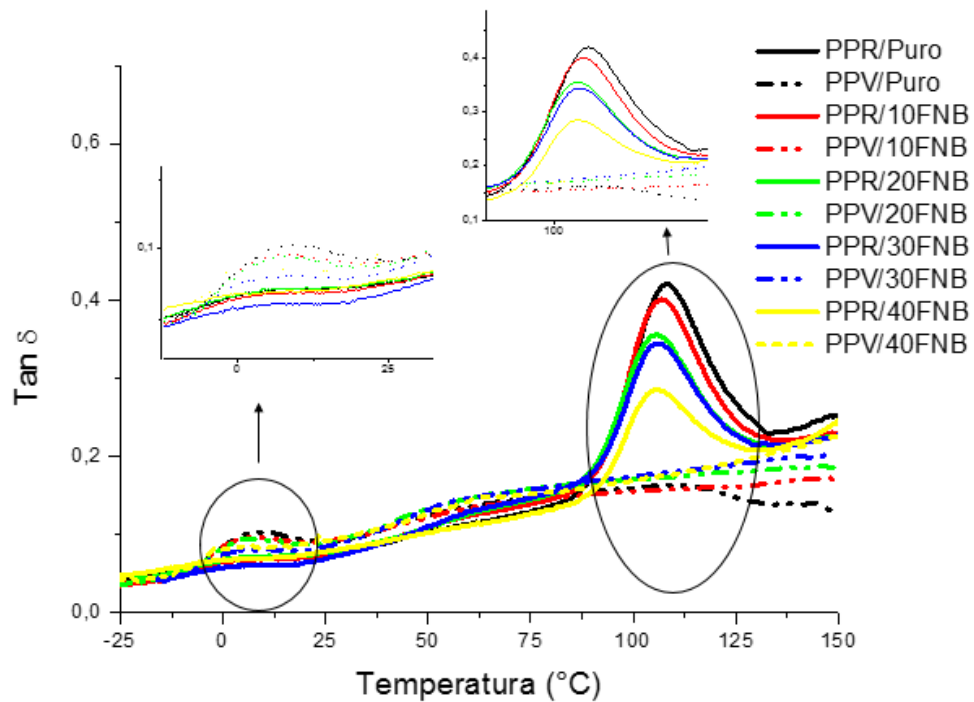


**Figura 48.** Módulo de perda,  $E''$ , dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de FB na  $T_g$ .

Então, em relação aos resultados apresentados pelas curvas do módulo de armazenamento, (Figuras 43, 44, 45 e 46) e do módulo de perda (Figuras 47 e 48), temos que, os compósitos que apresentaram  $E'$  e  $E''$  superiores foram os PPR/30FNB, PPV/20FNB, PPR/20FB e PPV/40FB sendo estes compósitos mais resistentes que o polipropileno puro. O aumento do módulo de perda pela adição de fibras segundo López-Machado *et al.* (2002)<sup>33</sup> é consequência do aumento da rigidez do compósito.

A Figura 49 mostra o comportamento da tangente de perda para os compósitos. Observa-se, uma diminuição da tangente de amortecimento com a inserção de fibras de celulose, nos compósitos que apresentaram maiores valores de rigidez, como já era esperado.<sup>58</sup> Nota-se no gráfico de  $\tan \delta$ , o pico em aproximadamente  $0^\circ\text{C}$  corresponde aos valores de  $T_g$  do PP e o pico em aproximadamente  $110^\circ\text{C}$ , corresponde a transição vítrea do PS.

Há uma diminuição nos valores de  $T_g$  em torno de  $2$  a  $3^\circ\text{C}$  para os compósitos com PPR e em torno de  $4^\circ\text{C}$  para os compósitos de PPV. Essa variação, está associada à  $\beta$ -transição, que representa a temperatura de transição vítrea e fornece informações sobre a interação entre o polímero e o agente de enchimento em nível molecular.<sup>19</sup>



**Figura 49.** Variação da  $\tan \delta$  com a temperatura para os compósitos produzidos com PPR e PPV em diferentes porcentagens de FNB.

### Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

O grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) é dado pela razão da entalpia de fusão do PP na amostra ( $\Delta H_f$ ) pela entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino ( $\Delta H_f^\circ$ ) e  $W_{pp}$  é a fração em peso da matriz de polipropileno, de acordo com equação descrita por Panaitescu e Vuluga (2015)<sup>51</sup>. O cálculo foi feito, adotando-se o valor de 165 J/g como a entalpia de fusão do PP 100% cristalino ( $\Delta H_f^\circ$ ).<sup>21</sup>

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os valores do calor de fusão ( $\Delta H_f$ ), grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) dos compósitos produzidos com a FNB e FB respectivamente e nas Figuras 50, 51, 52 e 53 os termogramas de DSC dos compósitos produzidos com a celulose FNB e FB. Observa-se um pequeno decréscimo de um modo geral do grau de cristalinidade com a inserção de fibras de celulose, para ambos os compósitos produzidos, que pode ter ocorrido devido à pouca adesão fibra/matriz, que poderia ser melhorada com a utilização de um agente compatibilizante.<sup>20</sup> De acordo com Ying *et*

al. (2013)<sup>59</sup>, o tipo de tratamento alcalino realizado na fibra também pode influenciar nos resultados, pois de acordo com seus estudos realizados em compósitos de PP com 50% em peso de fibras de bambu, quando o tempo de tratamento térmico é de 30 minutos à 120°C, a cristalinidade torna-se praticamente inalterada. No entanto, quando o tratamento térmico é de 12 horas, mantendo-se a mesma temperatura, ocorre uma redução na cristalinidade. Como não se têm detalhes sobre o tratamento realizado nas FC fornecidas, esses fatores podem ter causado essa redução nos valores de  $\chi_c$  e este decréscimo também pode estar associado ao fato do agente de reforço implicar na formação de cristais menores e menos perfeitos.<sup>60</sup>

Notou-se um aumento na  $T_c$  dos compósitos produzidos com PPV, em torno de 6°C, após a inserção de fibras, que ocorre devido à melhora no processo de nucleação e um decréscimo nos compósitos fabricados com PPR.<sup>58</sup> Acredita-se que a segunda fase encontrada no PPR seja a responsável por essa diferença, já que de acordo com Canevarolo (2006)<sup>11</sup> qualquer tipo de interferentes ou contaminantes encontrados na matriz podem alterar suas propriedades.

**Tabela 11.** Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FNB.

AMOSTRA	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
PPR / Puro	50,19	30,41	128,67	165,83
PPR /10FNB	37,74	25,41	126,82	167,57
PPR / 20FNB	38,42	29,10	126,03	168,08
PPR / 30FNB	40,59	30,95	129,47	166,84
PPR / 40FNB	21,71	21,93	124,97	169,88
PPV / Puro	61,42	37,22	110,94	161,71
PPV /10FNB	49,34	33,22	117,03	165,93
PPV / 20FNB	47,30	35,83	116,23	164,63
PPV / 30FNB	43,87	37,98	116,76	164,97
PPV / 40FNB	31,12	31,43	118,62	166,00

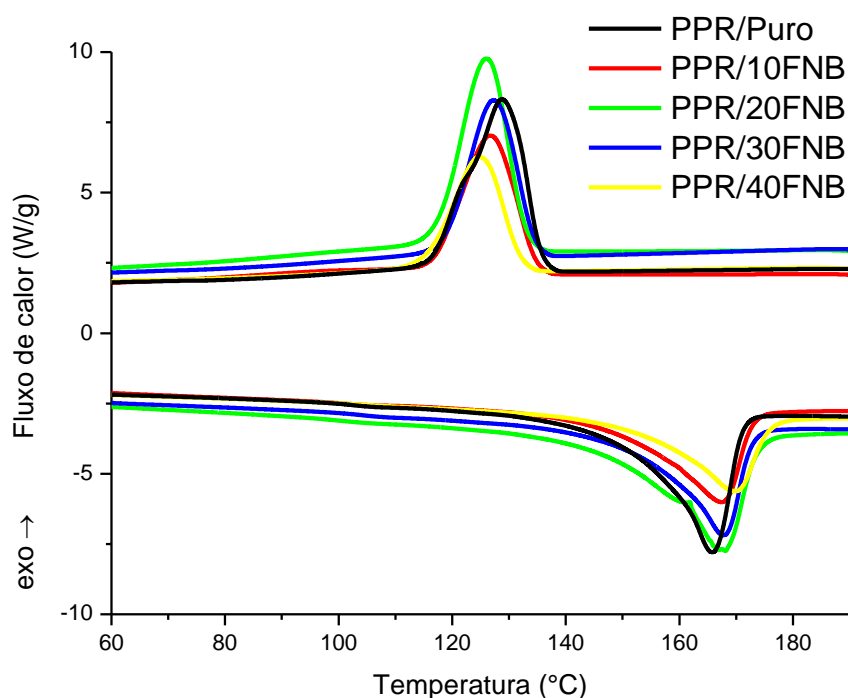
\*Incertezas de  $\pm 0,05$  para todas as análises de  $\Delta H_f$ ,  $T_c$ ,  $T_m$  da tabela.

**Tabela 12.** Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FB.

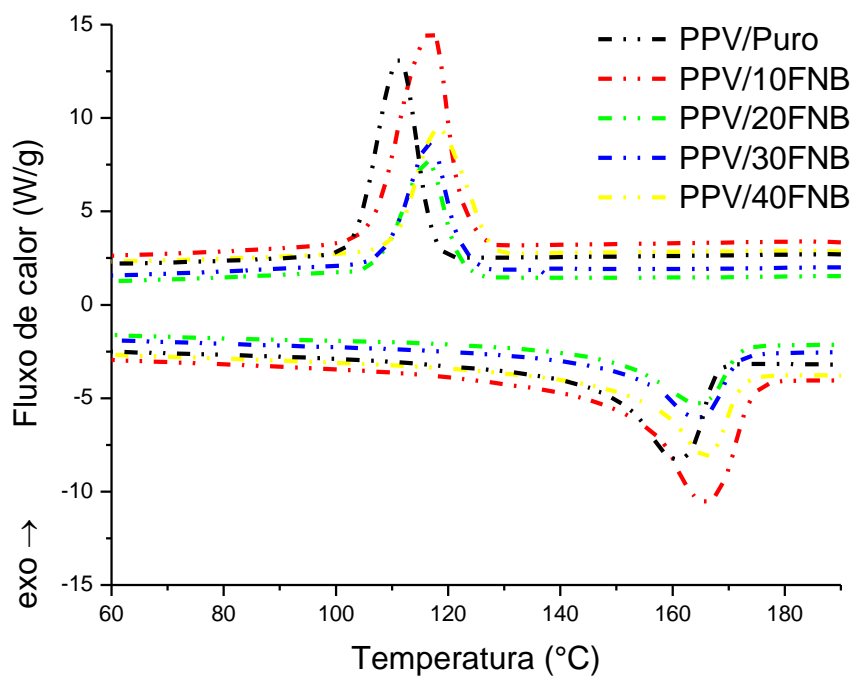
AMOSTRA	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
PPR / Puro	54,20	30,41	128,41	166,28
PPR /10FB	43,31	29,16	125,23	168,51
PPR / 20FB	40,54	30,71	125,23	166,95
PPR / 30FB	31,12	26,94	125,76	167,77
PPR / 40FB	22,36	22,58	124,50	167,42
PPV / Puro	61,42	37,22	110,94	161,71
PPV /10FB	53,75	36,20	118,62	164,17
PPV / 20FB	44,04	33,36	117,82	163,55
PPV / 30FB	38,29	33,15	115,97	163,80
PPV / 40FB	30,04	30,34	121,00	164,11

\*Incertezas de  $\pm 0,05$  para todas as análises de  $\Delta H_f$ ,  $T_c$ ,  $T_m$  da tabela.

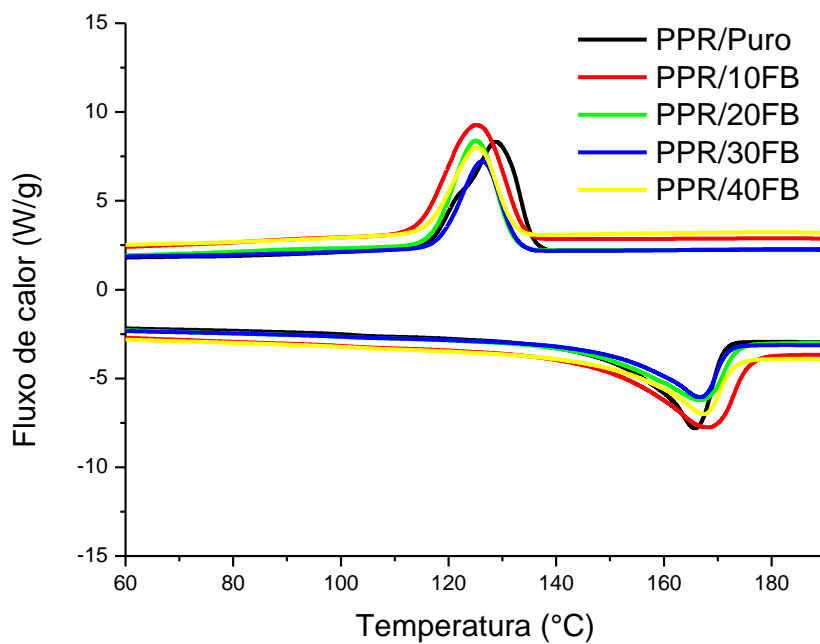
Já para a análise da temperatura de fusão cristalina dos compósitos após a inserção das fibras de celulose, esse ligeiro aumento na matriz virgem pode ser atribuído à maior capacidade de absorção de calor das fibras frente ao PP.<sup>58</sup> E a redução de  $T_m$  que ocorre nos compósitos com a matriz reciclada, pode ter sido influenciada pelo interferente da matriz, o poliestireno.<sup>11</sup>



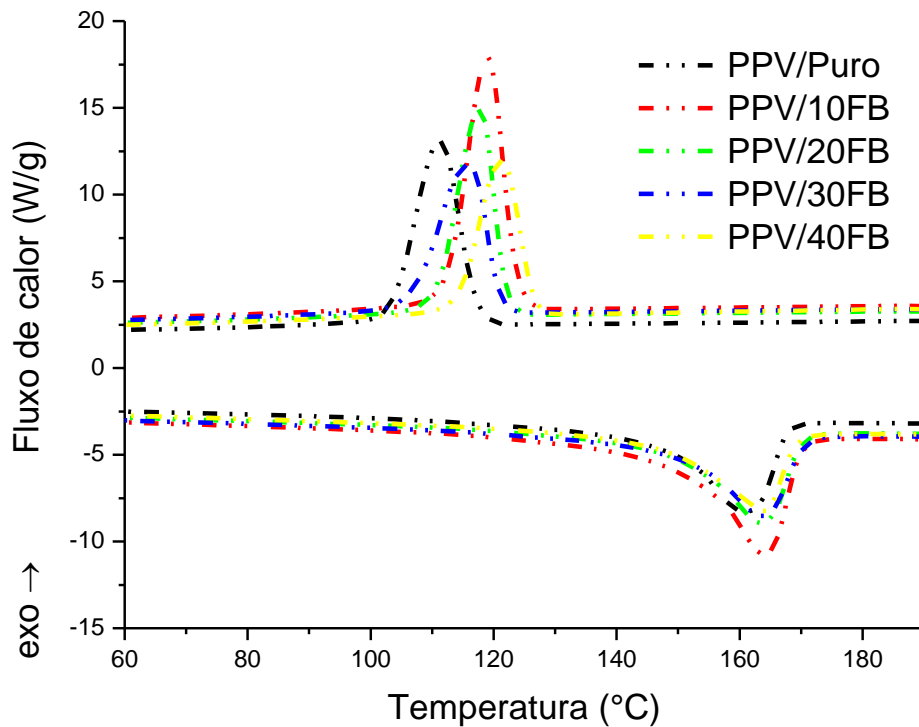
**Figura 50.** Termogramas de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPR com diferentes percentagens de FNB.



**Figura 51.** Termogramas de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPV com diferentes porcentagens de FNB.



**Figura 52.** Termogramas de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPR com diferentes porcentagens de FB.



**Figura 53.** Termogramas de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPV com diferentes porcentagens de FB.

### Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

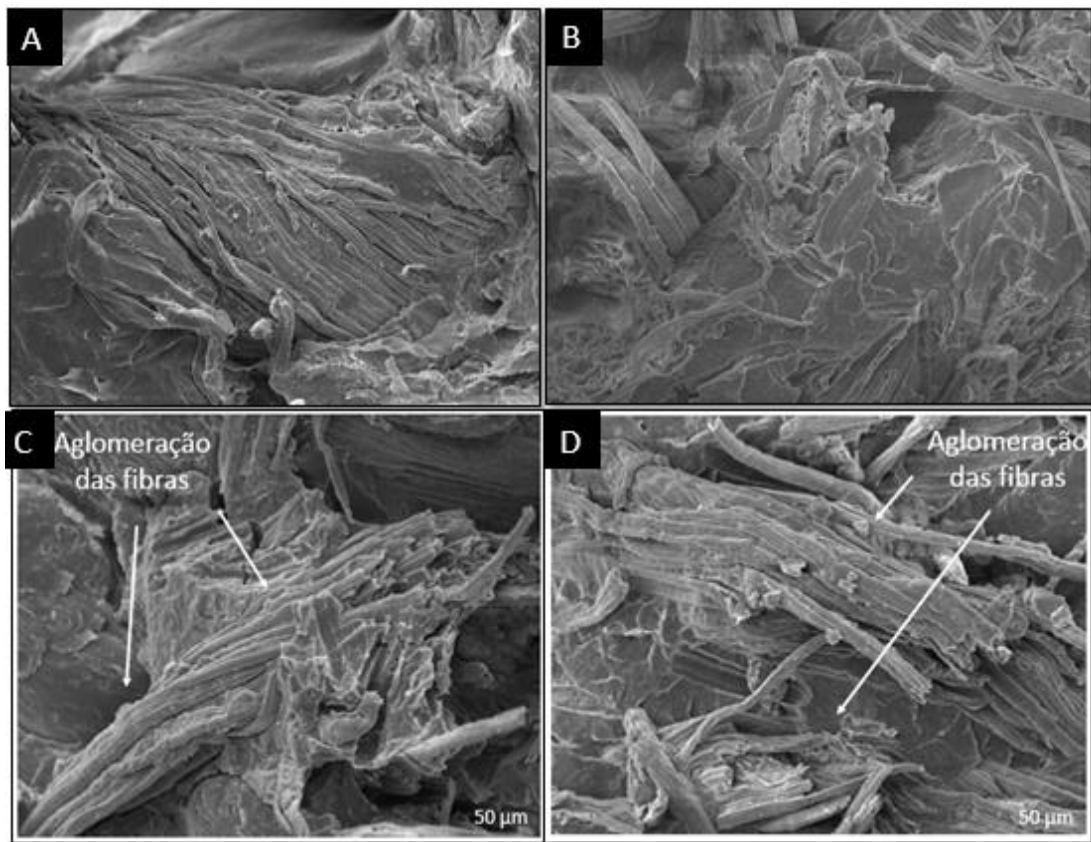
As micrografias das superfícies de fratura dos compósitos produzidos, podem ser vistas na Figura 54 para os compósitos produzidos com a FNB e na Figura 55 para os compósitos produzidos com a FB e revelam a interação entre a fibra e a matriz.

Na Figura 54, após a inserção de fibras, observa-se uma maior adesão nos compósitos referentes respectivamente aos compósitos PPR/30FNB (A) e PPV/20FNB (B), devido ao fato da disposição das fibras, já que segundo López-Machado *et al.* (2002)<sup>33</sup>, uma boa dispersão das fibras dentro da matriz polimérica é uma das condições primárias para obtenção de melhores desempenhos mecânicos dos compósitos.

Por conseguinte, a modificação da superfície das fibras com o tratamento alcalino, intensifica a adesão entre a fibra e a matriz o que leva a transferência da tensão da

matriz para a fibra.<sup>58</sup> Estes compósitos obtiveram uma maior resistência, por meio dos maiores valores de  $E'$  e  $E''$ , o que foi comprovado nos ensaios anteriores.

Ainda na Figura 54, observam-se as micrografias referentes respectivamente aos PPR/40FNB (C) e PPV/40FNB (D), onde nota-se uma aglomeração das fibras na matriz, que segundo Zulkifli *et al.* (2015)<sup>5</sup>, essa aglomeração indica a fraca adesão interfacial entre o agente de enchimento e a matriz, sendo que os espaços sem fibras, formam cavidades que proporcionam uma queda na rigidez do material.<sup>51</sup>

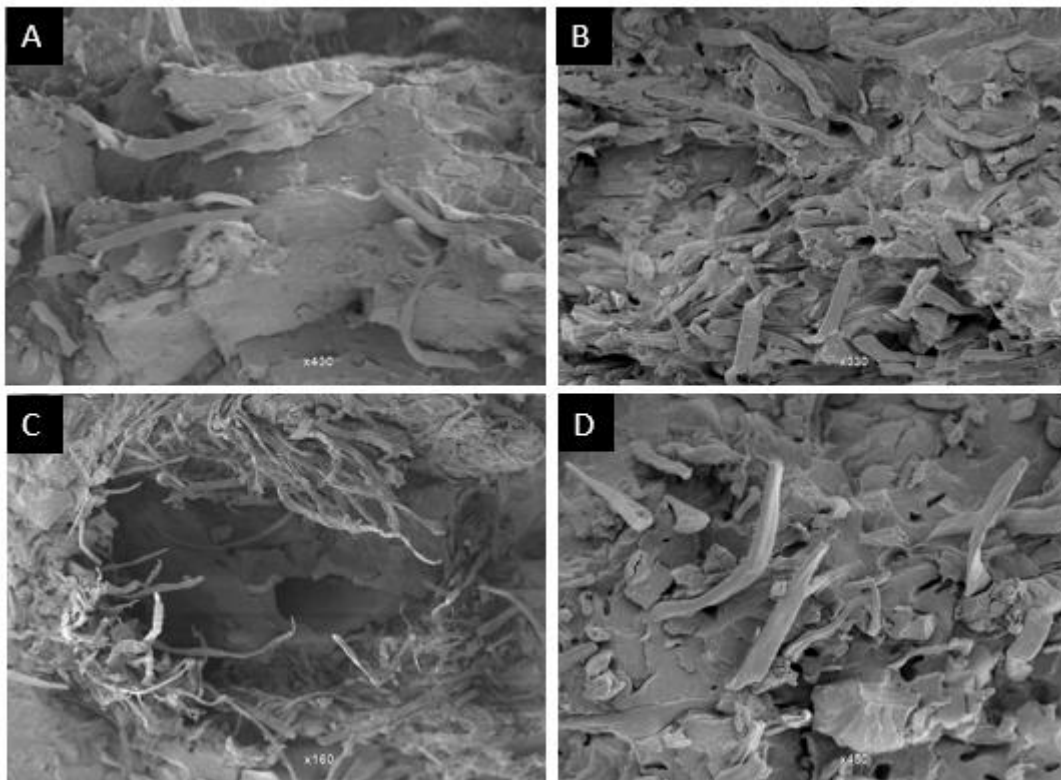


**Figura 54.** Micrografias da superfície dos compósitos: (A) PPR/ 30FNB, (B) PPV/ 20FNB, (C) PPR / 40FNB e (D) PPV / 40FNB.

Já na figura 55, estão ilustrados os resultados de MEV para os compósitos produzidos com a FB. Pode-se analisar a adesão fibra/matriz, e constatou-se que os compósitos que obtiveram melhores resultados de  $E'$  e  $E''$ , apresentados na Tabela 10, foram para o PP reciclado a amostra PPR/ 20FB, Figura 55 (A), sendo observado também maior valor de cristalinidade, e a amostra PPV / 40FB,

Figura 55 (B). Nestes compósitos observou-se uma boa dispersão das fibras na matriz polimérica e a ausência de cavidades relevantes.

Já a amostra PPR/40FB, Figura 55 (C), vê-se claramente a presença de cavidades formadas, que fragilizam o material, diminuindo assim sua resistência. Isso pode ter ocorrido devido ao excesso de fibras ou à pouca homogeneidade na dispersão das fibras na matriz. E a amostra PPV/ 30FB, Figura 55 (D), podem ter ocorrido alterações nas propriedades fibra/matriz no compósito obtido, que podem estar relacionadas com as tensões que ocorrem durante a distribuição das fibras.



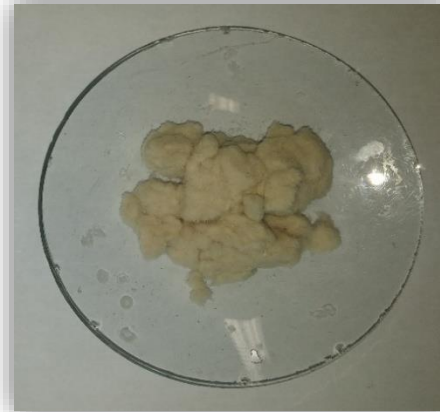
**Figura 55.** Microscopias dos compósitos (A) PPR/ 20FB, (B) PPV/ 40FB, (C) PPR/ 40FB E (D) PPV/ 30FB.

### 5.2.2. Fibra tratada com CTAB

O tratamento com CTAB foi realizado nas fibras não-branqueadas com o objetivo de aumentar a hidrofobicidade da fibra, melhorando a adesão fibra/matriz após a alcalinização. Na literatura, Barhoum *et al.* (2014)<sup>61</sup>, estudaram os efeitos da modificação das partículas de carbonato de cálcio, utilizado na produção de papel, com CTAB e oleato de sódio e os resultados revelaram que o tratamento melhorou as propriedades do papel, como por exemplo, maciez, brancura, permeabilidade do ar e menor peso. Esse estudo nos conduziu à realização desse tratamento e com isso, observou-se que a fibra tornou-se menos densa, sem umidade e com uma coloração mais clara quando comparada à não tratada (Figura 56).



(a)

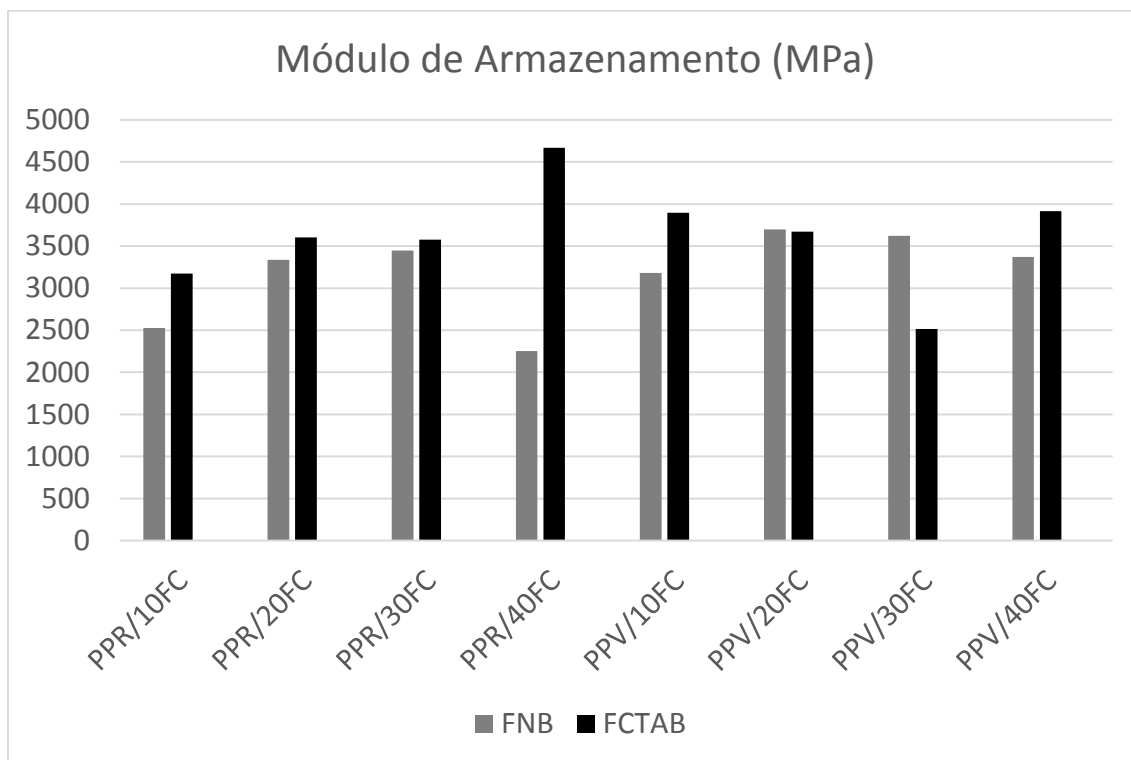


(b)

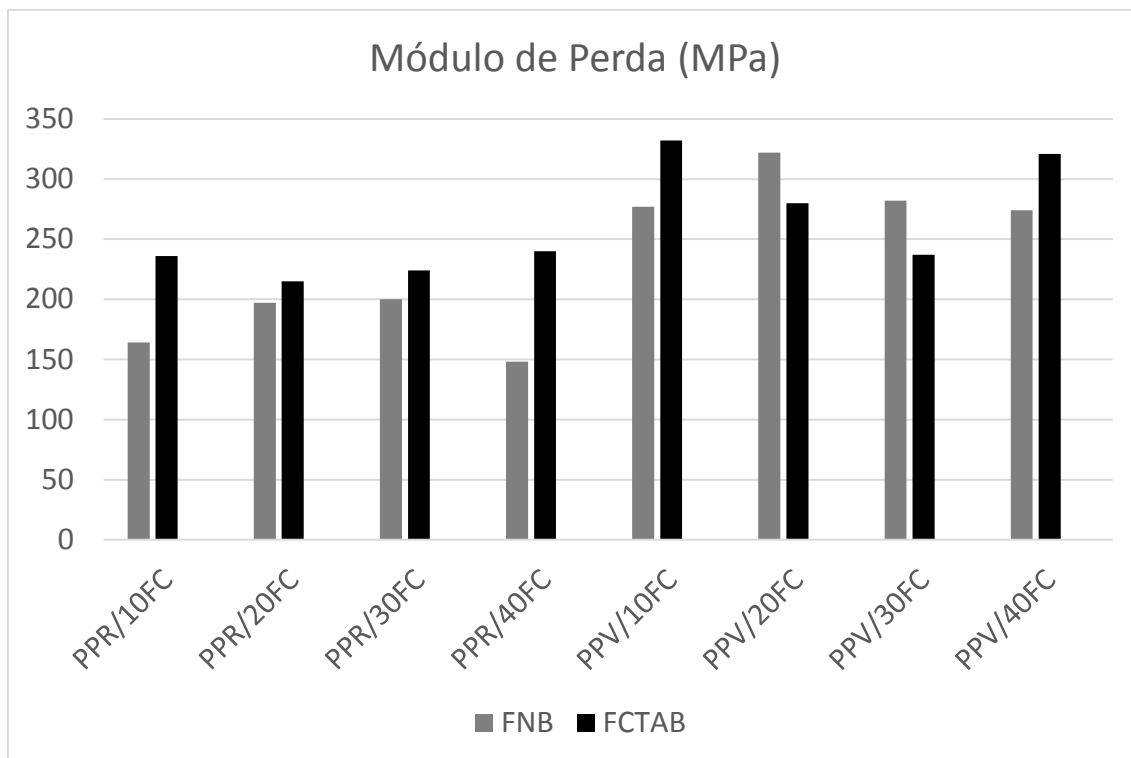
**Figura 56.** Comparação das fibras (a) não-branqueada e (b) após tratamento com CTAB.

Na Tabela 13, temos as propriedades de  $T_g$ ,  $E'$  e  $E''$  dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de fibra de celulose tratadas com CTAB. Nas Figuras 57 e 58, temos os gráficos de barras, mostrando a comparação dos dados dos compósitos com FNB com os compósitos com FCTAB. Observamos um aumento médio no  $E'$  dos compósitos produzidos com o PPR em torno de 864 MPa e de  $E''$  em torno de 50 MPa e para os produzidos com PPV, uma melhora um pouco menos significativa de  $E'$  em torno de 30 MPa e  $E''$  não apresentou diferença, que se deve ao fato do aumento da hidrofobicidade das fibras e com isso, a melhora na aderência das FC na matriz.

Observou-se uma variação nos valores de  $T_g$ , tanto nos compósitos de matriz reciclada, quanto para os de matriz virgem, que diminuíram em torno de  $6^\circ\text{C}$  após a inserção das FCTAB.



**Figura 57.** Comparação de  $E'$  dos compósitos produzidos com PPR e PPV com as FNB e FCTAB.



**Figura 58.** Comparação de  $E''$  dos compósitos produzidos com PPR e PPV com as FNB e FCTAB.

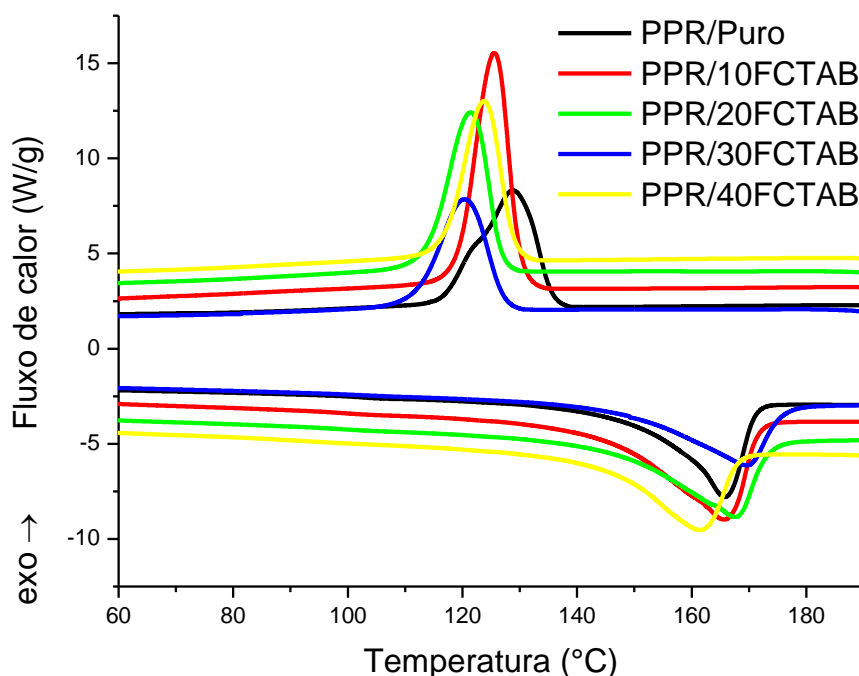
**Tabela 13.** Propriedades dos compósitos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FCTAB.

AMOSTRA	$T_g$ (°C)	Módulo de Armazenamento (MPa)	Módulo Elástico (MPa)
PPR / Puro	-0,70	2873	190
PPR / 10FCTAB	-4,50	3173	236
PPR / 20FCTAB	-4,41	3603	215
PPR / 30FCTAB	-5,01	3575	224
PPR / 40FCTAB	-8,37	4669	240
PPV / Puro	2,15	3454	313
PPV / 10FCTAB	-0,42	3949	329
PPV / 20FCTAB	-1,39	3653	281
PPV / 30FCTAB	-4,63	2514	237
PPV / 40FCTAB	-4,90	3914	321

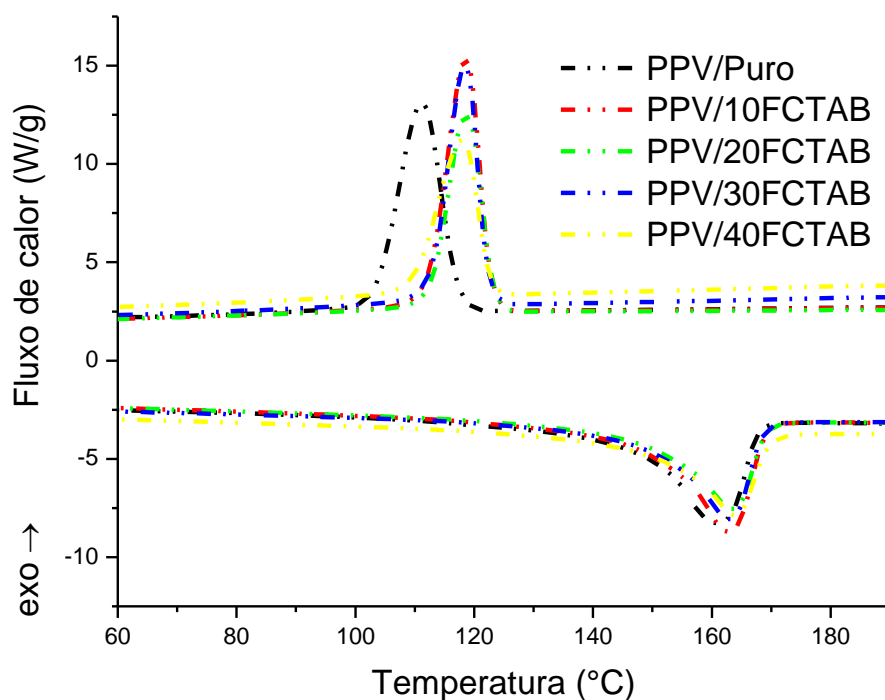
\*Incertezas de  $\pm 10\%$  do valor de todas as medidas de  $E'$  e  $E''$  da tabela acima.

### Calorimetria Exploratoria Diferencial - DSC

Nas Figuras 59 e 60, observam-se os termogramas de DSC dos compósitos produzidos com a FCTAB com o PPR e PPV respectivamente. Notou-se o mesmo padrão de resultados que obtivemos com as FNB e FB, já que houve um pequeno decréscimo de um modo geral do grau de cristalinidade (Figura 61) na matriz reciclada e virgem, com a inserção de fibras de celulose, para todos os compósitos produzidos e um aumento na  $T_c$  (Figura 62) dos compósitos produzidos com PPV, após a inserção de fibras, em torno de  $8^\circ\text{C}$ , que ocorre devido à melhora no processo de nucleação.<sup>58</sup> Já para os compósitos fabricados com PPR ocorreu um decréscimo em torno de 5 a  $8^\circ\text{C}$ , onde acredita-se que a segunda fase encontrada no PPR seja a responsável por essa diferença, já que de acordo com a literatura, Canevarolo (2006)<sup>11</sup>, qualquer tipo de interferentes ou contaminantes encontrados na matriz podem alterar suas propriedades. Todas essas propriedades já foram discutidas detalhadamente na seção 5.2.1.



**Figura 59.** Termogramas de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PPR com diferentes percentagens de FCTAB.

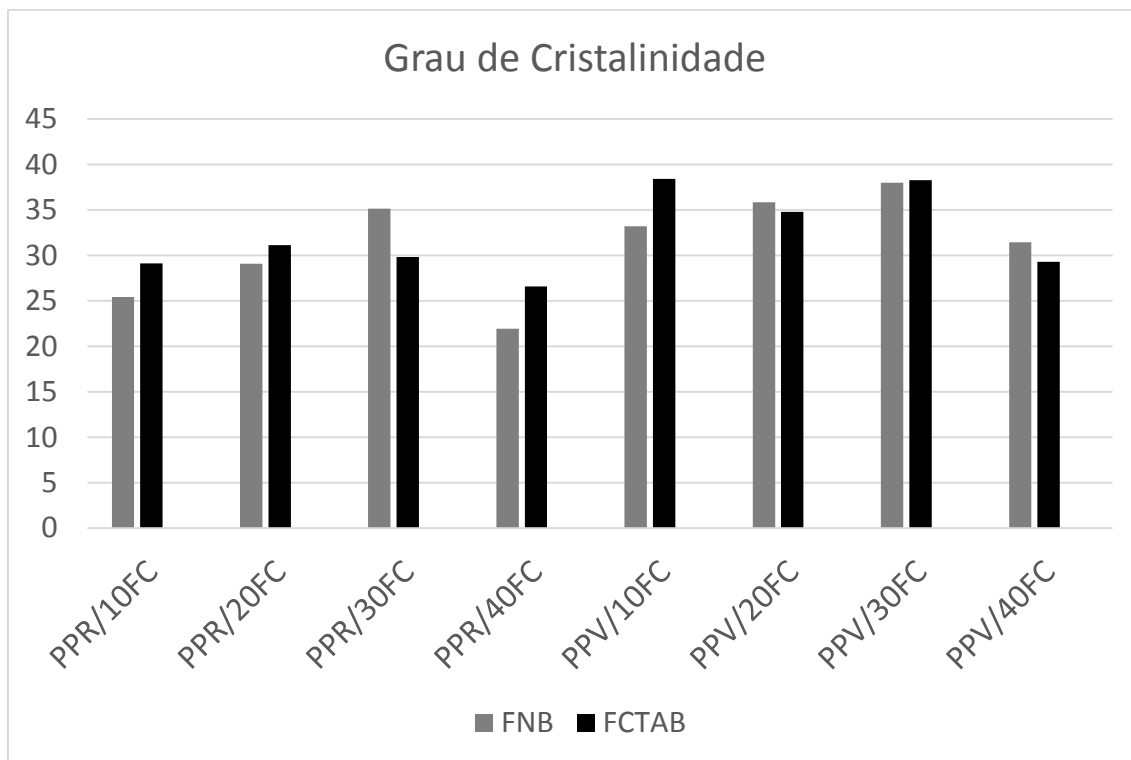


**Figura 60.** Termogramas de DSC das temperaturas de fusão e cristalização dos compostos de PPV com diferentes porcentagens de FCTAB.

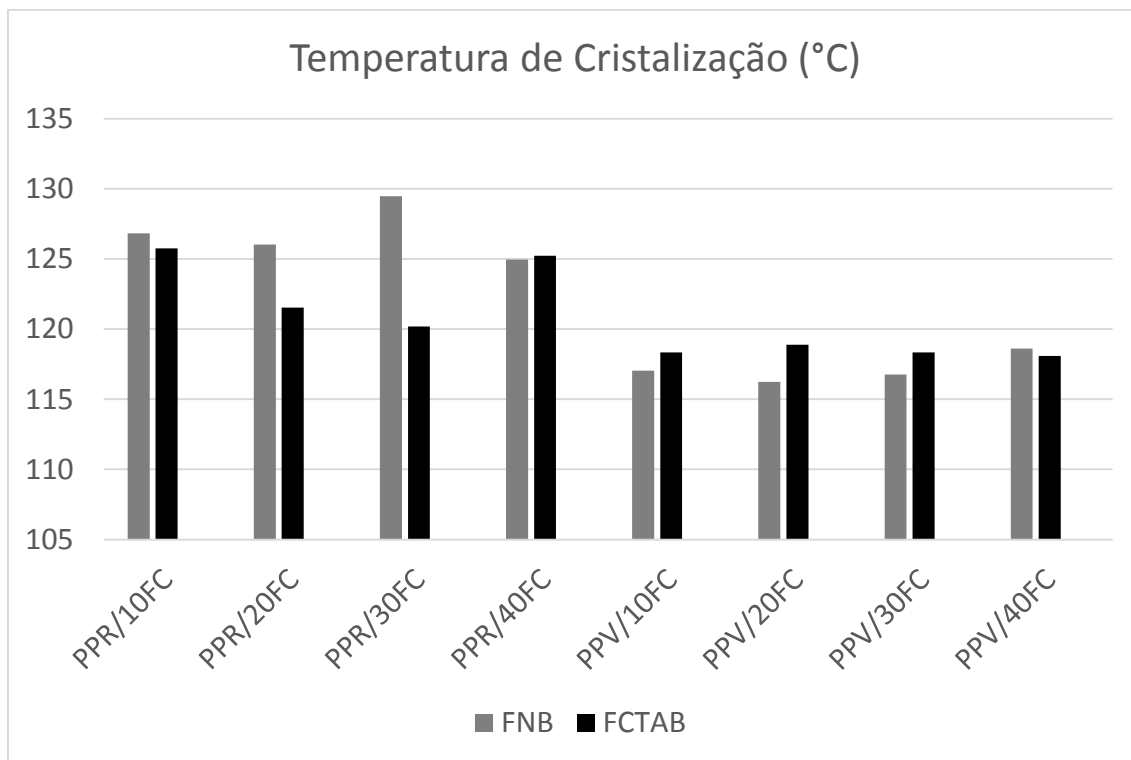
**Tabela 14.** Propriedades dos compostos de PPR e PPV contendo diferentes quantidades de FCTAB.

AMOSTRA	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
PPR Puro	54,20	32,84	128,41	166,28
PPR /10FCTAB	43,29	29,13	125,76	165,74
PPR / 20FCTAB	41,11	31,13	121,53	167,60
PPR / 30FCTAB	34,46	29,83	120,20	169,56
PPR / 40FCTAB	26,34	26,60	125,23	166,95
PPV Puro	61,42	37,22	110,94	161,71
PPV /10FCTAB	57,03	38,40	118,35	162,95
PPV / 20FCTAB	45,92	34,78	118,88	164,59
PPV / 30FCTAB	44,22	38,28	118,35	163,02
PPV / 40FCTAB	29,00	29,29	118,09	163,96

\*Incertezas de  $\pm 0,05$  para todas as análises de  $\Delta H_f$ ,  $T_c$ ,  $T_m$  da tabela.



**Figura 61.** Comparação de  $X_c$  dos compósitos produzidos de PPR e PPV com FCTAB e FNB.

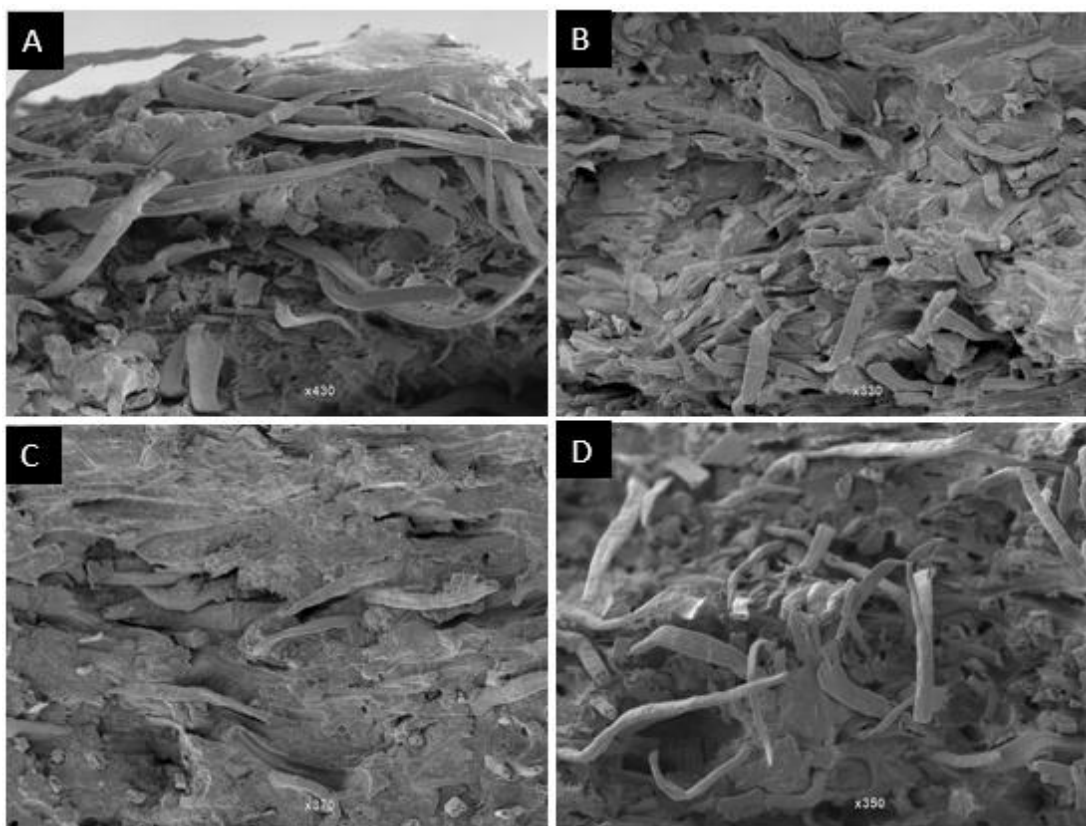


**Figura 62.** Comparação de  $T_c$  dos compósitos produzidos de PPR e PPV com FCTAB e FNB.

## Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Na Figura 63, estão ilustradas os resultados da MEV para os compósitos produzidos com FCTAB, onde pode-se analisar a adesão fibra/matriz, e constatou-se que os compósitos que obtiveram melhores resultados de  $E'$  e  $E''$ , apresentados na Tabela 13, foram para o PP reciclado a amostra PPR / 40FCTAB, Figura 63 (A). Para o PP virgem, no compósito PPV/ 40FCTAB, Figura 63 (B), observou-se a boa dispersão das fibras na matriz polimérica e a ausência de cavidades relevantes, para essas amostras.<sup>51</sup>

Já o compósito PPR/ 10FCTAB, Figura 63 (C), a redução no valor da resistência mecânica pode ter ocorrido devido à pouca quantidade de fibras ou à pouca homogeneidade na dispersão das fibras na matriz.<sup>33</sup> E na amostra PPV/ 30FCTAB, Figura 63 (D), ocorre um aumento no número de cavidades com alteração na propriedades fibra/matriz no compósito obtido, que pode estar relacionada com a transferência da tensão que ocorre entre a matriz e a fibra.<sup>58</sup>



**Figura 63.** Microscopias dos compósitos (A) PPR/40FCTAB, (B) PPV/40FCTAB, (C) PPR/10FCTAB e (D) PPV/30FCTAB.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, os compósitos preparados com fibras de celulose tratadas pelo método Kraft, realizado pela empresa FIBRIA, com dois tipos diferentes de fibras, uma com processo de branqueamento e outra sem branqueamento, foram fundamentais para a avaliação das propriedades investigadas, através das técnicas de caracterização térmicas, mecânicas e morfológicas e forneceram dados interessantes sobre estes materiais compósitos. Duas matrizes distintas de polipropileno foram utilizadas para a produção, uma pós-consumo e outra virgem, sendo que, o polipropileno pós-consumo utilizado, apresentava um interferente que foi identificado por análise de RMN de  $^{13}\text{C}$ , como sendo o poliestireno.

As fibras de celulose sem branqueamento foram tratadas com o tensoativo catiônico, CTAB, e os resultados revelados pela técnica de DMTA, mostraram que a incorporação dos três tipos de fibras distintas gerou aumento do módulo de armazenamento ( $E'$ ) (rigidez), de 880 MPa para a FCTAB nos compósitos com matriz reciclada e de 44 MPa para a matriz virgem. Nos compósitos produzidos com FB, para a matriz reciclada, esse aumento foi de 484 MPa e para a matriz virgem de 471 MPa. E nos produzidos com FNB de apenas 17 MPa na matriz reciclada e de 13 MPa na matriz virgem. Esse efeito do reforço da FC na matriz de PP foi mais evidente nos compósitos PPR/30FNB, PPR/20FB e PPR/40FCTAB com matriz reciclada, e para a matriz virgem, as amostras PPV/20FNB, PPV/40FB e PPV/40FCTAB, proporcionando assim uma boa resistência mecânica a estes compósitos.

Por meio das análises de DSC, concluiu-se que houve uma redução do grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ), de todos os compósitos produzidos. Sobre a temperatura de cristalização, a inserção de fibras acarretou na diminuição de em média  $3^\circ\text{C}$  nas amostras com matriz reciclada e um aumento de em média  $8^\circ\text{C}$ , para as amostras com matriz virgem. Ocorreu um pequeno aumento na temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), com a inserção de fibras para os compósitos com as duas matrizes e uma redução em torno de  $6^\circ\text{C}$  na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para os compósitos com FCTAB, e em torno de  $3^\circ\text{C}$  para os com FNB e FB.

As investigações através da técnica de MEV, confirmaram a boa dispersão da fibra na matriz de PP para os compósitos mais resistentes e para outros, aglomerações de fibras de celulose e cavidades na matriz polimérica, o que acarretou na redução de algumas propriedades e na queda do módulo de armazenamento.

Não se observou uma regularidade quanto aos valores das propriedades analisadas dos compósitos, sendo assim, a inserção de fibras na matriz de PP se comporta de maneira distinta para cada porcentagem fibra/matriz, sendo necessária uma investigação particular de cada amostra.

Portanto, este estudo mostrou, por meio da caracterização das amostras, que os compósitos produzidos com a matriz reciclada e reforçados com fibras de celulose apresentaram uma ligeira redução nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, porém, mesmo assim, ainda continuam próximas aos produzidos com a matriz virgem de polipropileno. Isso nos sugere que o reaproveitamento dos resíduos de celulose e da matriz polimérica oriunda do descarte dos copos descartáveis, através da produção de compósitos de polipropileno, pode ser uma solução para o problema do descarte em nosso meio ambiente, porém, para a utilização desses compósitos produzidos com a matriz pós consumo, deve-se ser feito primeiramente um estudo mais avançado, para se ter a certeza de que essa redução nas propriedades, não afetam de modo significativo as propriedades esperadas de um produto comercial.

## 7. REFERÊNCIAS

1. SAHARI, J.; SAPUAN, S. M. Natural fiber reinforced biodegradable polymer composites. *Reviews on Advanced Materials Science*, **30**, 166-174, 2011.
2. CALLISTER, W. D. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. São Paulo: 5 ed., LTC, 2013.
3. ROSA, M. L. S. **Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com casca de arroz**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
4. ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; SANTOS, S. F.; JÚNIOR, H. S.; CASARIN, S. A. Resíduos de Sisal como Reforço em Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado. *Polímeros*, **21**, nº 2, p. 90-97, 2011.
5. ZULKIFLI, N. I.; SAMAT, N.; ANUAR, H.; ZAINUDDIN, N. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene / microcrystalline cellulose composites. *Materials & Design*, **69**, 114-123, 2015.
6. NUÑEZ, A. J.; STURM, P. C.; KENNY, J. M.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E.; REBOREDO M. M. Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 1420-1428, 2003.
7. KIM S. H.; LEE, B.H.; CHOI, S.W.; KIM, S.; KIM, H.J. The Effect of the Type of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene (MAPP) on Interfacial Adhesion Properties of Polypropylene Composites Filled with Bio- Flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38(6)**, 1473–1482, 2007.
8. STRAPASSON, R. **Valorização do Polipropileno através de sua Mistura e Reciclagem**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
9. BANDEIRA, C.F. **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de dma de compósitos poliméricos**. Tese de

- mestrado. Universidade Estadual Paulista Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.
10. PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2º versão online, ed Chemkeys, 2008.
  11. CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: 2. ed., Artliber, 2006.
  12. SIQUEIRA, G. A. F. **Produção e Caracterização de compósitos fenólicos com fibras de sisal modificadas**. Tese de mestrado. REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.
  13. SILVA, M. F. O.; COSTA, L. M.; PEREIRA, F. S.; COSTA, M. A. A indústria de transformação de plásticos e seu desempenho recente. *BNDES Setorial*, **38**, 131-172, 2010.
  14. Relatório ABIPLAST. Disponível em <http://www.abiplast.org.br/> Acessado em 13 de julho de 2015.
  15. LEE, H.S.; CHO, D. Effect of natural fiber surface treatments on the interfacial and mechanical properties of henequen/polypropylene biocomposites. *Macromolecular Research*, **16(5)**, 411–417, 2008.
  16. ISHIZAKI, M. G.; VISCONDE L. L. Y.; FURTADO C. R. G.; LEITE, M. C. A. M. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **16**, nº 3, 182-186, 2006.
  17. PIZZITOLA, I. C. P.; MACHADO, M.M.; WIEBECK, H. Propriedades Mecânicas e Comportamento a Emissões de Voláteis de Compósitos de Polipropileno/Fibras Curtas de Sílica. *Polímeros*, **21**, nº 3, 223-228, 2011.
  18. CANEVAROLO, S. V. **Técnica de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: 2. ed., Artliber, 2007.
  19. HRISTOV, V., VASILEVA, S. Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Modified Poly(propylene) Wood Fiber Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, **288**, nº 10, 798-806, 2003.
  20. PRACELLA, M.; CHIONNA, D.; ANGUILLES, I.; KULINSKI, Z.; PIORKOWSKA, E. Functionalization, compatibilization and properties of

- polypropylene composites with Hemp fibers. *Composites Science and Technology*, **66**, 2218–2230, 2006.
21. MARK, J. E. Polymer Data Handbook, Oxford University press, inc. 1999.
22. FERRAN, M.F.; VILAPLANA, F.; AMPARO, R.G.; BORRÁS, B. A.; CONCHA, S. B. Flour rice husk as filler in block copolymer polypropilene: Effect of diferente coupling agentes. *Journal Applied Polymer Science*, **99**, 1823-1831, 2006.
23. SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, **32**, nº3, 661-671, 2009.
24. SANTOS, A. M. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. Tese de Mestrado, Universidade do Paraná, 2006.
25. Relatório Bracelpa. Disponível em: <http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/180>. Acessado em 15 de julho de 2015.
26. KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K.T.; CARDONA, F. Effects of chemical treatments on hemp fiber structure. *Applied Surface Science*, **276**, 13–23, 2013.
27. PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*, **25(1)**, 9-22, 2015.
28. ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, **36**, nº 1, 114-122, 2013.
29. HON, D. N S. Wood and cellulosic chemistry. Nem York: Marcel Dekker, 2000.
30. KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da madeira, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, vol 3, 2005.
31. SILVA, V.C. **Solventes verdes para biopolímeros: Síntese e aplicação de líquidos iônicos na derivatização da celulose**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2011.

32. JOHN, M.J.; SABU T. Biofibers and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, **71**, 343-364, 2008.
33. LÓPEZ-MACHADO, M.A; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J.M; Comparative Study of the Effects of Different Fibers in the Processing and Properties of Polypropylene Matrix Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **15**, 337-353, 2002.
34. MUKHOPADHYAY, S.; DEOPURA, B.L.; ALAGIRUSWMAY, R. Interface Behavior in Polypropylene Composites. *Journal of Thermoplastic Composites Materials*, **16**, 479-495, 2003.
35. ARRAKHIZ, F. Z.; ELACHABY, M.; BOUHFID, R.; VAUDREUIL, S.; ESSASSI, M.; QAISS, A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Materials & Design*, **35**, 318-322, 2012.
36. BAPTISTA, C.; ROBERT, D.; DUARTE, A. P.; Relationship between lignin structure and delignification degree in Pinus pinaster kraft pulps. *Bioresource Technology*, **99**, 2349–2356, 2008.
37. BAILLY, M.; KONTOPOULOU, M. Preparation and characterization of thermoplastic olefin/nanosilica composites using a silane-grafted polypropylene matrix. *Polymer*, **50(11)**, 2472-2480, 2009.
38. LI, X.; TABIL, L. G. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, **15**, 25–33, 2007.
39. DAS, M., CHAKRABARTY, D. Thermogravimetric analysis and weathering study by water immersion of alkali treated bamboo fibres. *BioResources*, **3(4)**, 2008.
40. JOHN, M.J.; ANANDJIWALA, R.D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, **29 (2)**, 187–207, 2008.
41. RAMADEVI, P.; SAMPATHKMAR, D.; VENKTESHAPPA, S.; BENNEHALLI, B. Effect of álcali treatment on water absorption of single cellulosic abaca fiber. *BioResources*, **7(3)**, 3515-3524, 2012.

42. ASS, B. A, BELGACEM, M .N, FROLLINI, E. mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N, N-dimethylacetamide/ lithium chloride. *Carbohydrate Polymers*, **63**, 19-29, 2006.
43. TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **12**, nº 4, 228-239, 2002.
44. KHALID, M.; RATNAM, C.T.; CHUAH, T.G.; ALI, S.; CHOONG, T.S.Y. Comparative study of polypropylene composites reinforced with oil palm empty fruit bunch fiber and oil palm derived cellulose. *Materials and Design*, **29**, 173–178, 2008.
45. CORDEIRO, N.; ORNELAS, M.; ASHORI, A.; SHESHMANI, S.; NOROUZI, H. Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers*, **87**, 2367–2375, 2012.
46. LOPES, F. F. M., ARAÚJO, G.T., NASCIMENTO, J. W. B., GADELHA, T. S., SILVA V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, nº7, 783–788, 2010.
47. XIE, Y. ; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A Review. *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, **41**, 806–819, 2010.
48. VENTURA, A. M. F.M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, **21**, n.º 3/4, 2009.
49. SCREENIVISAN, S.; SULAIMAN, S.; BAHARUDIN, B. T. H. T.; ARIFFIN, M. K. A.; ABDAN, K.; Recent developments of kenaf fiber reinforced thermoset composites: review. *Materials Research Innovations*, **17**, s2-s11, 2013.
50. AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites. *Polymer*, **41**, 1589–1596, 2000.

51. PANAITESCU, D.M.; VULUGA, Z. Influence of compatibilizing system on morphology, thermal and mechanical properties of high flow polypropylene reinforced with short hemp fibers. *Composites: Part B*, **69**, 286–295, 2015.
52. SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; Resck, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas ps/tps usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **20**, nº 1, 6-13, 2010.
53. MOON, R. J.; MARTINI, A., NAIRN, J.; SIMONSENF, J.; YOUNGBLOOD, J.; Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chemical Society Reviews*, **40**, 3941–3994, 2011.
54. FOSTON, M. B.; HUBBELL, C. A.; RAGAUSKAS, A. J.; Cellulose Isolation Methodology for NMR Analysis of Cellulose Ultrastructure, *Materials*, **4**, 1985-2002, 2011.
55. HAW, J. F.; MACIEL, G. E.; SCHROEDER, H. A.; Carbon- 13 nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning. *Analytical Chemistry*, **56(8)**, 1323-1329, 1984.
56. LARSSON, P. T.; HULT, E. L.; WICKHOLM, K.; PETTERSSON, E.; IVERSEN, T. CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I, solid state nuclear magnetic resonance, **15**, 31–40, 1999.
57. MOHD AKIL, H.; ZAMRI, M. O. H. D. Performance of natural fiber composites under dynamic loading. *Natural fiber composites*, 323-344, 2014.
58. WANG, C.; YING, S. A novel strategy for the preparation of bamboo fiber reinforced polypropylene composites. *Fibers and Polymers*, **15**, nº1, 117-125, 2014.
59. YING, S. WANG, C. LIN, Q. Effects of heat treatment on the properties of bamboo fiber/polypropylene composites. *Fibers and Polymers*, **14**, nº11, 1894-1898, 2013.
60. FURLAN, L. G.; DUARTE, U. L.; MAULER, R. S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. *Química Nova*, **35**, nº8, 1499-1501, 2012.

61. BARHOUM, A.; RAHIER, H.; ABOU-ZAIED, R. E.; REHAN, M.; DUFOUR, T.; HILL, G.; DUFRESNE, A. Effect of Cationic and Anionic Surfactants on the Application of Calcium Carbonate Nanoparticles in Paper Coating. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 2734–2744, 2014.