

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Curso de Engenharia de Materiais



Trabalho de Conclusão de Curso

**Influência do tamanho e funcionalização de fibras vegetais em
compósitos de matriz de polipropileno**

Juliana Neumann Seixas

Pelotas, 2017

Juliana Neumann Seixas

**Influência do tamanho e funcionalização de fibras vegetais em
compósitos de matriz de polipropileno**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial para a obtenção do título em Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Amanda Dantas de Oliveira

Coorientadora: Profa. Dra. Margarete Regina Freitas Gonçalves

Pelotas, Dezembro de 2017

Juliana Neumann Seixas

Título: Influência do tamanho e funcionalização de fibras vegetais em compósitos de matriz de polipropileno

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 21 de dezembro de 2017

Banca examinadora:

Profa. Dra. Amanda Dantas de Oliveira (Orientadora)

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Margarete Regina Freitas Gonçalves (Coorientadora)

Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Rubens Camaratta

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho ao meu avô, Antônio Vicente (*in memoriam*), que me guia todos os dias para ser uma pessoa melhor.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, pelo dom da vida.

Minha família e principalmente meus pais, Gelson e Clara, pelo exemplo de vida, por não medirem esforços para que eu alcançasse meus objetivos. Pelo amor, carinho e apoio que mantiveram durante esta etapa.

À minha irmã, Daniela, que me acompanhou diariamente nesta jornada. Pela amizade, cuidado e doação.

À minha coorientadora, Profa. Dra. Margarete Gonçalves, pelos ensinamentos, conversas e conselhos que me acompanham desde o início da graduação. Por me incentivar ir sempre atrás dos meus objetivos e vibrar comigo em cada conquista.

À minha orientadora, Profa. Dra. Amanda Dantas, a qual pude dividir meus últimos anos de estudos. Pela amizade, carinho, paciência e toda orientação necessária para que este e outros trabalhos pudessem ser realizados.

Ao Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC-Bio) pelas análises de FTIR, à Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), em especial o Prof. Dr. Fabio Roberto Passador pelas análises de termogravimetria. Ao DEMa/UFSCar, e o Dr. César Augusto Gonçalves Beatrice pelas análises de DSC.

Aos colegas dos laboratórios NovoNano e LabCom, que proporcionaram ensinamentos, sugestões e fornecimento dos materiais necessários para este trabalho.

Aos meus amigos Ulysses, Pedro, Arthur, Gabriela, Luiza, Patrícia, Caio, Kássia, Victor e Breno por proporcionarem mais do que anos partilhados, momentos especiais, dias de estudo e conversas, mas também tornarem a faculdade o lugar onde pude encontrar verdadeiros amigos.

Aos colegas de laboratório, Oscar, Jonas e Gabriel por auxiliarem neste trabalho, pelas análises feitas e auxílio prestados nesse tempo.

Às amigas de vida e em Cristo, Mônica, Alessandra, Vitória, Júlia, Juliana, Natalia, Amanda e todo grupo Rosa Mística que dividiram comigo esses anos.

Resumo

SEIXAS, Juliana Neumann. **Estudo da funcionalização de fibras vegetais utilizadas como reforços em uma matriz de polipropileno**. 2017. 44f. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

As fibras vegetais, em geral, se mostram vantajosas na utilização em compósitos por possuírem baixa massa específica, baixa abrasividade, custo reduzido, serem biodegradáveis e possuírem caráter autossustentável, uma vez que sua fonte é renovável e, no ponto de vista comercial, tem resultados bastante promissores. As fibras do talo da banana, utilizadas neste trabalho, foram separadas conforme sua granulometria e o compósito foi preparado a partir do polipropileno (PP) com 10% de fibra para todas as variações granulométricas. Afim de melhorar a interação fibra/matriz, foi feito um tratamento da fibra com anidrido maleico (MA) por 2h e 4h, utilizando uma temperatura de 70 °C sob agitação. Os reforços foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os compósitos com fibras sem modificação e obtidos com diferentes granulometrias foram caracterizados através de análise termogravimétrica (TGA) que mostraram que a adição da fibra na matriz polimérica melhora a estabilidade térmica do material, especialmente as fibras de menor tamanho. Através das curvas da derivada da variação de massa (DTG), foi possível observar que a temperatura do ponto máximo do compósito reforçado com fibras menores chegou a aumentar aproximadamente 30°C quando comparado com o polímero puro. Além disso, foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaios de tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os ensaios de tração mostraram uma redução de aproximadamente 20% da tensão máxima suportada, também em comparação ao polímero puro, o que poderia ser explicado pela fraca adesão entre fibra e matriz.

Palavras chave: compósitos; polipropileno; reforços naturais; fibras naturais.

Abstract

SEIXAS, Juliana Neumann. **Estudo da funcionalização de fibras vegetais utilizadas como reforços em uma matriz de polipropileno**. 2017. 44f. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

In general, vegetable fibers are advantageous for use in composites because they have low specific mass, low abrasiveness, low cost, are biodegradable and have a self-sustaining character, since their source is renewable and, from a commercial point of view, results quite promising. The fibers of the banana stalk used in this work were separated according to their granulometry and the composite was prepared from polypropylene (PP) with 10% fiber for all granulometric variations. In order to improve the fiber / matrix interaction, the fiber was treated with maleic anhydride (MA) for 2 h and 4 h using a temperature of 70 ° C under stirring. The reinforcements were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The composites with unmodified fibers obtained with different grades were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), which showed that the addition of the fiber in the polymer matrix improves the thermal stability of the material, especially the smaller fibers. Through the curves of the mass variation derivative (DTG), it was possible to observe that the temperature of the maximum point of the reinforced composite with smaller fibers got to increase approximately 30 ° C when compared with the pure polymer. In addition, they were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), tensile tests and scanning electron microscopy (SEM). The tensile tests showed a reduction of approximately 20% of the maximum supported stress, also in comparison to the pure polymer, which could be explained by the poor adhesion between fiber and matrix.

Key words: composites; polypropylene; natural reinforcements; natural fibers.

SUMÁRIO

1. Introdução	6
2. Objetivos.....	8
2.1 Objetivo Geral.....	8
2.2 Objetivo Específico.....	8
3. Revisão Bibliográfica.....	9
3.1 Resíduos sólidos	9
3.1.1 Resíduos sólidos – Fibras naturais.....	11
3.2 Polímeros	14
3.2.1 Classificação de Polímeros	15
3.2.1.1 Quanto à estrutura química	15
3.2.1.2 Quanto ao comportamento mecânico	16
3.3 Polipropileno	18
3.4 Compósitos.....	19
3.4.1 Compósitos Poliméricos.....	22
3.5 Modificação da fibra	23
4. Materiais e Métodos	24
4.1 Matéria-prima.....	24
4.1.1 Fibra de banana.....	24
4.1.2 Funcionalização da fibra com anidrido maleico.....	25
4.2 Processamento dos compósitos	25
4.2.1 Obtenção dos compósitos	25
4.2.2 Obtenção dos corpos de prova	26
4.3 Técnicas de caracterização	26
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	26
4.3.2 Ensaio de tração	27
4.3.3 Análise Termogravimétrica	27
4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	27
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura	28
5. Resultados e Discussões.....	29
5.1 Caracterização do reforço	29
5.1.1 Tamanho de partícula.....	29
5.1.2 Espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR)	29
5.2 Caracterização dos compósitos	30

5.2.2 Termogravimetria e termogravimetria derivada	30
5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
5.2.4 Ensaio de tração	33
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	36
6. Considerações finais	37
Referências Bibliográficas.....	38

1. Introdução

Bastos (2007) afirma que as perspectivas para o futuro são de esgotamento de diversas fontes, por conta do aumento do consumo, fruto do crescimento populacional. Devido ao aumento no consumo de recursos, a conscientização em conjunto com a crescente preocupação com o meio ambiente em virtude da preservação de recursos naturais também teve seu crescimento, fazendo com que a pesquisa e desenvolvimento de coprodutos também estivesse em progresso.

Algumas das justificativas da utilização de fibras de origem vegetal como reforço em compósitos poliméricos é, portanto, a variedade de plantas possível de pesquisar, a fonte de recursos inesgotável e por se tratar de um resíduo que seria descartado, além das características e vantagens já citadas. Do mesmo modo, fibras são notoriamente capazes de reforçar matrizes poliméricas, enquanto partículas podem não contribuir substancialmente como reforço (CARVALHO, 2007).

Contudo, apresentam também algumas desvantagens quando utilizadas como cargas em compósitos poliméricos, como desempenho mecânico inadequado, baixa termoplasticidade e temperatura de processamento, alta absorção de umidade e incompatibilidade com termoplásticos mais comuns.

Para Becker (2014), um dos maiores problemas da adição de fibras naturais em matrizes poliméricas é a baixa adesão existente entre a interface fibra e matriz. A grande parcela dos problemas se deve aos grupamentos hidrofílicos presentes em sua estrutura química. Esses grupos dão às fibras naturais um aspecto polar, enquanto os polímeros olefínicos são apolares. A combinação entre diferentes materiais apresentam uma interação interfacial muito fraca, o que resulta em produtos finais com propriedades mecânicas inferiores às dos polímeros puros. Para se obter uma mistura polimérica uniforme e com boas propriedades, é necessário aumentar a interação entre os componentes, o que pode ser conseguido submetendo a fibra, ou o polímero, a um tratamento químico (ALBINANTE, 2012).

Os polímeros são materiais bastante utilizados em produtos do dia a dia, como sacolas, garrafas, frascos, filmes, embalagens em geral e etc. São utilizados em vários setores da economia, tanto como substituição de alguns materiais com maior custo ou pela escassez dos mesmos, mas também por suas propriedades físico-químicas se mostrarem satisfatórias. Para tal, também há uma preocupação com suas matérias-primas uma vez que polímeros sintéticos são derivados de petróleo e, por muitas vezes, suas contaminações, descartes em grande volume também provocam grande impacto ambiental. (VIEIRA, 2010)

Desta forma, os compósitos de matriz polimérica quando agregados à reforços, especialmente as fibras naturais, são utilizados para melhorar a produtividade e oferecer diferentes propriedades aos materiais, podendo beneficiar tanto no desempenho necessário para determinada aplicação, quanto diminuir seu custo. Podendo, assim, agregar peculiaridades e características necessárias em seu uso e aumentar sua utilização como substituição de materiais convencionais.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é preparar e caracterizar os compósitos de matriz polimérica de polipropileno utilizando como reforço fibras vegetais obtidas do talo da banana prata.

2.2 Objetivo Específico

- Obtenção das fibras vegetais a partir do talo da banana;
- Funcionalização das fibras com anidrido maleico;
- Caracterização das fibras vegetais funcionalizadas e não funcionalizadas;
- Obtenção dos compósitos pelo processo de mistura no estado fundido;
- Avaliar o efeito da granulometria das fibras e da funcionalização nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos materiais compósitos;

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Resíduos sólidos

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), os números referentes à geração de resíduo industrial urbano revelam um total anual de 79,9 milhões de toneladas no Brasil em 2015, configurando um crescimento a um índice inferior ao registrado em anos anteriores. A comparação entre a quantidade de resíduos sólidos urbano (RSU) gerada e o montante coletado em 2015, que foi de 72,5 milhões de toneladas, resulta em um índice de cobertura de coleta de 90,8% para o país, o que leva a cerca de 7,3 milhões de toneladas de resíduos sem coleta no país e, consequentemente, com destino impróprio.

Com a grande geração de resíduos, o Governo Federal Brasileiro implantou em 2010 a lei nº 12.305 que dita o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), o qual tem por objetivo uma organização mais sustentável no descarte de resíduos em geral, onde obriga a ação de logística inversa para materiais industriais pós consumo e o retorno de embalagens. Bem como, expõe as diretrizes relacionadas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

Além disso, outras normas como do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) são estabelecidas para todos os resíduos, uma vez que, com o aumento da população e concentração urbana, há também um maior consumo que resulta em maior geração de resíduos. Desta forma, há também uma preocupação com as áreas de disposição, uma vez que, com o crescimento considerável de resíduos em conjunto com o mal gerenciamento, descarte indevido em locais não apropriados, podem causar impactos negativos no meio ambiente, como a contaminação de solos, água, ar, devido a toxicidade, agentes teratogênicos, mutagênicos, carcinogênicos, ecotóxicos, etc.

A Lei 12.305/2010 classifica os resíduos como: sólidos urbanos (domiciliares e de limpeza urbana), industriais, serviços de saúde, construção civil, atividades agrossilvipastoris, serviços de transporte, atividades de mineração, perigosos ou não perigosos (este ainda subdividido em inerte e não inerte). Ou então, quanto sua geração e destino final.

Do mesmo modo, há norma NBR 10.004 que também classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. Nela, a classificação de resíduos envolve os insumos, os processos ou atividades que lhes deu origem. Também é necessário a identificação dos constituintes e características segundo suas matérias-primas, onde a comparação destes constituintes deve ser feita com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

Assim, é caracterizado como resíduo sólido todo aquele que está no estado sólido ou semi-sólido, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Alguns estudos do PNRS apontam que 31,9% dos resíduos são domiciliares, estes são os chamados resíduos secos, entram nesta categoria as embalagens de produtos em geral, fabricados a partir de plásticos, papéis, vidro e metais diverso. E aproximadamente 51,4% são resíduos úmidos, que são aqueles oriundos do preparo dos alimentos, onde contém partes de alimentos *in natura*, como folhas, cascas e sementes, restos de alimentos industrializados e outros. Outros 16,7% são parcelas contaminadas, as quais não podem ser processadas juntamente com os demais, ou seja, são rejeitos.

Se tratando de lixões e aterros, Ricardo Scacchetti em uma reportagem para a ONU em 2015 explicou que, no Brasil, existem 1.775 lixões, e em muitos deles ainda há pessoas catando materiais em condições insalubres e degradantes à dignidade humana. Frosch (1996) diz que os resíduos gerados pelas indústrias deveriam ser vistos como subprodutos, pois ao reprocessar a matéria é possível reduzir a demanda por recursos naturais e contribuir para a criação de novos empregos que traz melhores condições de vida para quem participa de tal atividade, uma vez que, segundo Branco (2009) na indústria, o sistema tradicional de fluxo de matéria-prima se dá através da extração, processo e retorno ao meio ambiente na forma de resíduos. Além da redução do volume total de lixo acumulado, o reaproveitamento de resíduos sólidos em geral ainda limita a retirada de matéria-prima da natureza.

3.1.1 Resíduos sólidos – Fibras naturais

Para Becker (2014) a constante busca pela utilização de fibras para reforço de materiais poliméricos tem encontrado diversas tendências, entre elas as fibras naturais. Estas são muito utilizadas como reforço, pois se trata de materiais biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis e possuem excelente resistência a solventes químicos.

Com a crescente preocupação com o meio ambiente no tocante da preservação de recursos naturais, fez com que a pesquisa e busca por matérias-primas de fontes renováveis também estivesse em progresso.

Entende-se por fibras naturais aquelas encontradas na natureza e utilizadas *in natura* ou após beneficiamento, podendo dividir-se quanto sua origem sendo elas animal, vegetal e mineral (VIEIRA, 2010).

Segundo Beltran (2014) os resíduos sólidos orgânicos, provenientes do processamento de produtos de origem vegetal (cascas de frutas, bagaços, oleaginosas, fibrosas, madeiras, etc.), apresentam em suas composições diferentes constituintes que possibilitam a suas inserções em processos que resultem em novas matérias primas destinadas para os mais diversos setores da economia. Estes são geradores de matéria prima rica em fibras vegetais que por meio de reciclagem podem gerar novos produtos. Além disso, esses resíduos naturais podem ser facilmente misturados a polímeros termoplásticos para a produção de materiais compósitos (ALBINANTE, 2012).

As fibras procedentes de vegetais são constituídas de celulose, hemicelulose e lignina. Esta última, é uma macromolécula formada por um sistema aromático, reticulado, com elevada massa molar, é amorfo e possui unidades de fenilpropano (ALBINANTE, 2012). Sendo um dos maiores e principais constituintes da fibra vegetal, podendo chegar de 1 a 35% em massa, atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecido no interior das fibras. É considerado um material hidrofóbico 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 (BELTRAN, 2014). Devido a existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os componentes da celulose e hemicelulose, a força de adesão entre as fibras de celulose e lignina é ampliada (JOHN, 2008).

Segundo Albinante (2012), a celulose corresponde de 40 a 90% em massa da fibra, e é responsável pela resistência da mesma devido seu alto grau de polimerização e orientação molecular. É considerada um polímero linear, cristalino, formado por unidades de β -D-glicopiranosas unidas por ligações glicosídicas. Já o termo “hemicelulose” é usado para os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose, em paredes celulares. Corresponde de 1 a 30% em massa e é uma variedade de moléculas complexas, amorfas e de unidades β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose e ácido β -D-glicurônico. Essas unidades são formadas por cadeias de carbono com grupo hidroxila, exceto os que podem estar na forma de carbonila ou em ligação hemiacetal.

Também são encontrados nas fibras vegetais compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com alguns tipos de solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros, que são encontrados em porcentagens insignificantes. Sendo as pectinas, constituintes de um grupo complexo de polissacarídeos que são encontrados na parede celular primária e nas camadas intermoleculares de plantas terrestres. Elas estão ligadas à celulose, hemicelulose e lignina e, as fibras de banana, representam em torno de 0,7 a 1,2% em se tratando da massa fresca (BELTRAN, 2014).

Segundo Beltran (2014) no Brasil há diversas fontes de fibras vegetais que podem ser utilizadas para a utilização em compósitos. As principais são:

- Sisal: Fibra abundante que no desfibramento dá origem a três toneladas de bucha, assim chamada a fibra de menor comprimento, que se concentra na base da folha do sisal.
- Casca do coco: Fibra de 1 a 3 cm de comprimento, sendo por isto considerada ideal para reforço de matrizes cimentícias.
- Algodão e polpa de celulose de eucalipto: Fibras curtas (comprimento inferior a 5 mm), o que as direciona para reforço de pastas.
- Malva: Fibras que apresentam como vantagem a presença de fibrilas (ramificações superficiais), que aumentam a ancoragem da fibra na matriz. A presença de impurezas não fibrosas interfere negativamente o que sugere sua limpeza prévia.

- Bananeira: Fibra proveniente das folhas, pseudocaule e do engaço.

As cascas e os talos de banana são considerados recursos primários renováveis ricos em fibras lignocelulósicas que podem gerar, a partir de sua biomassa, matérias-primas para papel e celulose, substrato para fermentação, ração animal, fibras têxteis, energia renovável, materiais compósitos para construção e para diversas outras aplicações (BELTRAN, 2014).

Albinante (2012) diz que o conhecimento da estrutura interna das fibras lignocelulósicas e sua composição química é importante para a compreensão de sua influência nas características dos compósitos e na escolha adequada dos tratamentos a serem utilizados. Beltran (2014) em seus estudos mostra que, em média, o teor de lignina das fibras lignocelulósicas do talo da banana corresponde a 16,7% da massa total. Já os teores de extrativos representam aproximadamente 1,3% da massa total da fibra.

A proporção de cinco principais componentes influi nas propriedades químicas e físicas das fibras e podem variar conforme a Figura 3.1, que mostra os teores para as fibras mais utilizadas:

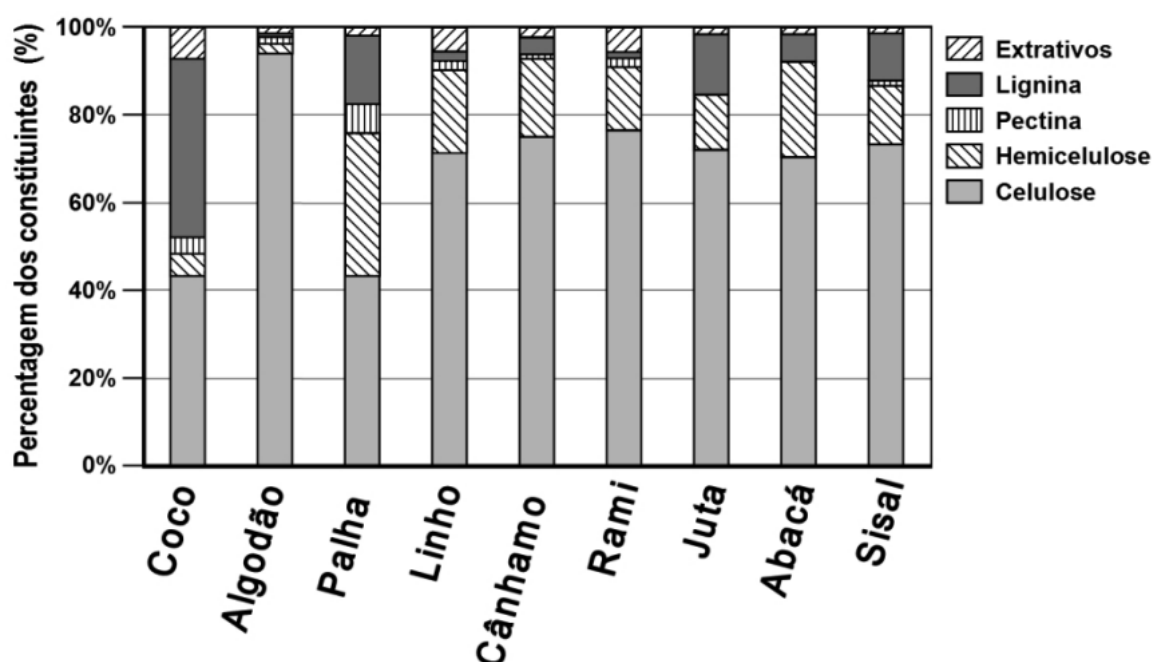


Figura 3.1 – Composição química de algumas fibras vegetais. (Albinante, 2012)

3.2 Polímeros

O conceito da palavra polímero se dá a partir da junção de duas palavras de origem grega *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Ou seja, um polímero é uma macromolécula resultante de muitas unidades de repetição ligadas por ligações covalentes, tendo como “matéria-prima” para sua produção o monômero, molécula com uma unidade de repetição.

Segundo Callister (2012), os polímeros que ocorrem naturalmente (derivados de animais e plantas), são utilizados há muitos séculos e podem incluir borracha, algodão, lã, madeira, couro e seda. Já outros tipos de polímeros naturais como enzimas, proteínas, celulose e amido são importantes no processo biológico e fisiológico das plantas e dos animais. Este grupo foi o primeiro a proporcionar ao homem matérias-primas que são encontradas na natureza e que, com modificações, instigam a produção de polímeros comerciais. Como é o exemplo do látex da seringueira, fonte de borracha natural e o óleo de mamona e soja que produzem o náilon 11 e 9. Outros exemplos incluem a hulha ou carvão mineral e até o petróleo. (CANEVAROLO, 2006)

As propriedades físicas dos polímeros podem depender do comprimento da molécula, ou seja, sua massa molar. Por geralmente possuírem uma larga faixa de valores de massa molar, é grande também a variação em suas propriedades. Abaixo está um exemplo da variação de uma propriedade física geral (como, por exemplo, temperatura de transição vítrea, T_g) com o aumento da massa molar, de forma esquemática.

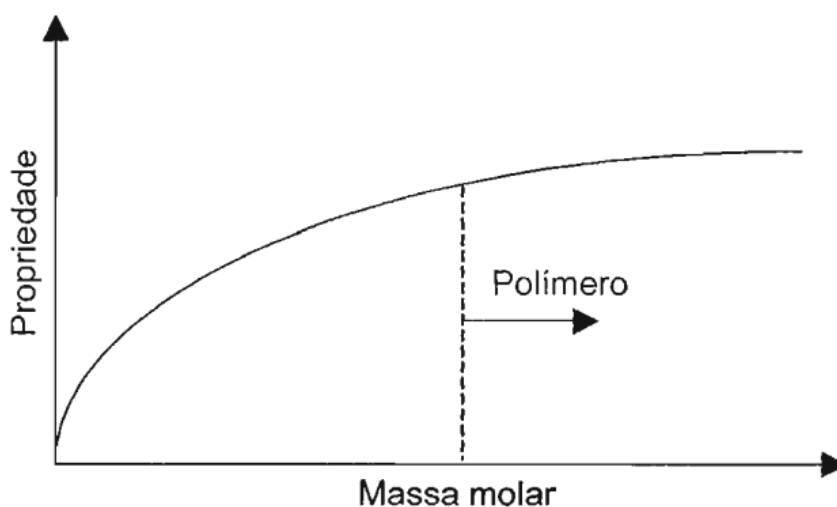


Figura 3.2 - Forma esquemática da variação de uma propriedade física geral (exemplificando uma T_g) com o aumento da massa molar. Fonte: Canevarolo.

3.2.1 Classificação de Polímeros

Para Canevarolo (2006), a evolução científica elaborou até o momento um número considerável de polímeros que buscam atender as mais diversas áreas de aplicações. Dependendo do tipo de monômero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, podemos dividir os polímeros por diferentes tipos e classes.

3.2.1.1 Quanto à estrutura química

Classificando os mesmos quanto à sua estrutura química, é possível fazer uma subdivisão entre os polímeros de cadeia carbônica e os de cadeia heterogênea.

Os polímeros de cadeia carbônica dão origem as poliolefinas, originadas de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado que contém uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Nesta classificação encontra-se os dois polímeros utilizados mais frequentemente, o polietileno (de baixa e alta densidade) e o polipropileno (PP). São também polímeros de cadeia carbônica os polímeros dienos que são aqueles provenientes de monômeros dienos, ou seja, possuem duas duplas ligações carbono-carbono reativas que geram cadeias poliméricas flexíveis, com uma dupla ligação residual passível de reação posterior. Esses polímeros são borrachas que, quando vulcanizadas com enxofre, fazem o uso da dupla ligação residual presente no mero. Os principais exemplos são o polibutadieno (PB), policloropreno (Neoprene, CR), borracha nitrílica (NBR) e borracha natural (CANEVAROLO, 2006).

Já os polímeros de cadeia heterogênea possuem, além do carbono, um heteroátomo, podendo ser oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, etc. Os poliéteres são os heteropolímeros que possui a presença de ligação éter-C-O-C em sua cadeia principal, exemplificado através do termoplástico de engenharia poliacetal ou poliformaldeído, que tem sua estrutura simples e boas propriedades físico-mecânicas. As chamadas resinas epóxi também são um exemplo. Já nos poliésteres a ligação é formada por éster -CO-O- e podem gerar cadeias saturadas, constituindo termoplásticos de engenharia como polietileno tereftalato (PET). O policarbonato (PC), outro polímero heterogêneo, tem sua ligação -O-CO-O- sendo normalmente aromáticos com cadeias lineares. As poliamidas

possuem ligação amida-NH-CO-, os poliuretanos são caracterizados pela ligação -NH-CO-O-. (CANEVAROLO, 2006)

A Tabela 3 abaixo mostra as unidades de repetição de materiais poliméricos mais comuns.

Tabela 3.1 –Unidades de repetição para alguns materiais poliméricos mais comuns.
(Adaptado de Callister)

Polímero	Unidade Repetira
Polietileno (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Cloreto de polivinila (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Politetrafluoroetileno (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
Polipropileno (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

3.2.1.2 Quanto ao comportamento mecânico

Na classificação quanto ao seu comportamento mecânico, os polímeros podem ser divididos em três grandes classes: plásticos, elastômeros e fibras.

Segundo Caneverolo (2006) os plásticos são os materiais poliméricos que se mantêm sólidos na sua temperatura de utilização, geralmente a ambiente ou próxima dela. Eles são materiais que possuem alguma rigidez em sua estrutura sob carga e têm aplicações de uso geral, pois apresentam uma grande variedade de combinações de propriedades. Podem estar nessa classificação

polímeros que possuem qualquer grau de cristalinidade e todas as estruturas e configurações moleculares (linear, ramificada, isotática, etc) são admissíveis (CALLISTER, 2013). Para Canevarolo (2006) os plásticos podem ser subdivididos em:

Termoplásticos: plásticos que amolecem quando aquecidos e podem fluir quando há aumento de temperatura e pressão, passíveis a moldagem nestas condições. Posteriormente à remoção das solicitações e resfriamento, se solidificam tendo como forma o molde utilizado. Após emprego de nova temperatura e pressão o processo reinicia, sendo assim reversível e passível de repetição, tornando o material reciclável. Em geral são solúveis e possuem cadeia linear ou ramificada. Ex: PE, PP, PVC.

Termofixos ou termorrígidos: são polímeros em rede, plásticos que quando submetidos às solicitações de temperatura e pressão, amolecem e também podem fluir, adquirindo a forma do molde. Porém, reagem quimicamente formando ligações que se cruzam entre as cadeiras e se solidificam. Novos aumentos de temperatura e pressão não influem mais, tornando o material permanentemente rígido, o que o torna insolúvel, infusível e não-reciclável. Desta forma, são moldados ainda na forma chamada de pré-polímero, ou seja, antes de sua cura e sem ligações cruzadas. Ex: resina fenol-formaldeído (baquelite), epóxi (araldite), etc.

Os elastômeros são os polímeros que, possuem habilidade de deformação em níveis altos e retorno elástico às suas formas originais, mediante um esforço. Este é o resultado das ligações cruzadas no polímero que possibilitam uma força para retornar as cadeias às suas conformações não deformadas. Quando um elastômero é esticado, suas cadeias ficam mais retilíneas e alinhadas, fazendo com que o sistema fique mais ordenado. A partir disso, a entropia (um parâmetro termodinâmico, medida do grau de desordem em um sistema que aumenta conforme este grau) que faz parte da força motriz para a deformação elástica, aumenta quando as cadeias retornam aos seus estados originais, dobradas e torcidas. Em um elastômero a temperatura aumenta quando esticado e o seu módulo de elasticidade aumenta com este aumento da temperatura, o que ocorre de forma contrária em outros materiais (CALLISTER, 2013).

As fibras são consideradas termoplásticos orientados, capazes de ser estirados na forma de longos filamentos com uma razão entre o comprimento e

o diâmetro de pelo menos 100:1. As massas molares dos materiais que compõem as fibras devem ser relativamente altas pois, caso contrário, o material fundido será pouco resistente e poderá quebrar durante o processo de estiramento (CALLISTER, 2013). A orientação das cadeias e dos cristais, segundo Canevarolo (2006), aumenta a resistência mecânica e torna possível a utilização na forma de fios finos. Como exemplo, há as fibras de poliacrilonitrila (PAN), náilons, poliéster (PET).

3.3 Polipropileno

O Polipropileno (PP) é um polímero semi-cristalino, termoplástico, polimerizado a partir do gás propeno (monômero também chamado de propileno), matéria-prima básica que em 1994 foi utilizada por aproximadamente 47% do consumo mundial para a produção do mesmo (BNDES).

Segundo informações do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), é o terceiro termoplástico mais vendido no mundo (abaixo do polietileno de baixa densidade e do PVC), representando vendas físicas em torno de 17 milhões de toneladas/ano com um valor superior a US\$ 11 bilhões/ano. No Brasil, em 1995, o polipropileno era o segundo termoplástico mais consumido, à frente inclusive do PVC. A produção nacional de polipropileno tem também uma importância estratégica, por ser um grande consumidor de propeno, gerados nas centrais petroquímicas que só utilizam nafta como insumo básico. A nível mundial, o polipropileno hoje se coloca ao lado do terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), ou seja, em uma zona de transição entre os plásticos de grande consumo e os plásticos de engenharia (existem estimativas que consideram que $\frac{1}{4}$ do consumo do polipropileno são para aplicações técnicas).

Sua temperatura de processamento está entre 200 °C e 220 °C e tem boa resistência química, resistência à ruptura por flexão e fadiga e boas propriedades elétricas. Suas propriedades podem ser alteradas por alguns fatores como massa molar e grau de cristalinidade. (ARAÚJO, 2010)

Devido as suas características, é indicado para tanques de produtos químicos; conexões e válvulas; aparelhos ortopédicos e brinquedos (HARADA, 2004). Além disso, devido sua baixa densidade, baixo custo e facilidade de

moldagem, a indústria automobilística tem se interessado em seu uso. (MANO e MENDES, 2004).

As informações do BNDES de 2015 também relatam que mais da metade do polipropileno produzido no mundo industrializado é destinado à produção de automóveis; utensílios domésticos e carpetes. Estes mercados são muito influenciados por ciclos econômicos. Porém, existem segmentos com altas taxas de crescimento no consumo de polipropileno. Esta alta taxa de crescimento é praticamente estrutural, devido à relativa baixa penetração em muitas aplicações já tecnicamente comprovadas (embalagens, moldagem industrial por sopro) ou nascente (fios, não-tecidos, filmes industriais, construção civil).

Suas principais aplicações incluem: brinquedos, bumerangues, copos plásticos, recipientes para alimentos, remédios e produtos químicos, fibras, saca rolhas, tubos para cargas de canetas esferográficas, carpetes, seringas de injeção, material hospitalar esterelizável, autopeças (para choques, pedais, carcaças de baterias, interior de estofos, lanternas, ventoinhas, ventiladores, etc).

Atualmente há uma tendência no sentido de se utilizar exclusivamente o PP no interior dos automóveis. Isso facilitaria a reciclagem do material por ocasião do sucateamento do veículo, pois se saberia com qual material se estaria lidando.

Hoje, o PP deve ser visto como um composto de três tipos: homopolímero, copolímero alterado e copolímero estatístico (ou randômico). Os mesmos podem ser alterados e ajustados às utilizações específicas através das técnicas de formulação ou compostagem (BNDES).

Em geral, é chamado de homopolímero o polímero que, ao longo da sua cadeia, tem o mesmo tipo de unidades de repetição. Já os copolímeros são os polímeros que tem em sua cadeia duas ou mais unidades de repetição diferentes. (CALLISTER, 2013). Ou seja, copolímeros apresentam mais de um mero diferente em sua cadeia polimérica.

3.4 Compósitos

Os materiais compósitos são aqueles que são formados ou apresentam por dois ou mais materiais, possuindo uma interface bem definida entre eles. São constituídos por uma fase de reforço (podendo ser folhas, fibras ou partículas, como exemplificado na Figura 3.3 dispersa em uma fase matriz (fase contínua).

Mais especificamente, são materiais obtidos através da mistura ou combinação de dois ou mais materiais microconstituintes, diferindo em composição química ou/e forma, e que sejam essencialmente insolúveis entre si.

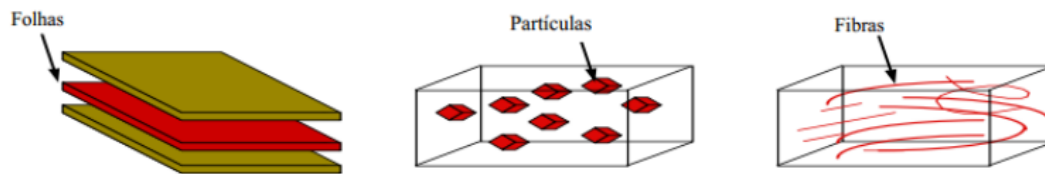


Figura 3.3 - Tipos de elementos de reforço. (Adaptado de Callister)

Nos compósitos laminados, há camadas de materiais diferentes como metais, vidros, tecidos ou papéis impregnados com polímeros, por exemplo. Neste arranjo a estrutura que contém um balanço de resistência mecânica, já que algumas camadas oferecem a condição de isotropia e outras de anisotropia.

Os compósitos particulados são constituídos por partículas de um ou mais materiais dispersos numa matriz de outro material, podendo ser metálicos ou não-metálicos. Além disso, os compósitos particulados podem ser esféricos, cúbicos, tetragonais ou de qualquer outra forma irregular ou regular. A principal vantagem de reforços particulados é o aumento da rigidez do compósito.

O material utilizado neste trabalho é, portanto, o que contém a fibra como elemento de reforço (chamados de compósitos fibrados), e apresentam como característica o fato de possuir um comprimento muito maior que as dimensões na seção transversal. A orientação destas fibras é diretamente relacionada aos esforços aplicados, influenciando assim nas propriedades mecânicas do compósito. Para isso, eles podem ser classificados entre 1) compósitos de fibras contínuas, podendo apresentar reforço unidirecional ou bidirecional, onde o material é moldado de forma que, em cada camada, a fase reforço é contínua e com uma orientação definida; e 2) compósitos de fibras descontínuas, que tem como principal vantagem a resistência em praticamente todas as direções do compósito.

Em geral, os materiais compósitos são escolhidos por, geralmente, apresentarem melhores propriedades se comparado aos seus elementos separadamente. Essas propriedades estão diretamente agregadas com:

- Propriedades dos elementos que compõe o material (propriedades de fibra e matriz);
- Concentração ou frações volumétricas;
- Interface e adesão entre fibra/matriz;
- Disposição das camadas de orientação;
- Geometria da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas).

Se tratando de matrizes, para a produção de compósitos estruturais, mas matrizes mais frequentemente utilizadas são as poliméricas termofixas (epóxi, poliéster, fenólica e viniléster). Para componentes que utilizam de grandes escalas de produção e não necessitam de resistências maiores, utilizam, geralmente, polímeros termoplásticos. Para as matrizes metálicas utiliza-se, em geral, alumínio, níquel e titânio. Para matrizes cerâmicas, carbetos de silício, nitreto de silício e alumina.

Na questão de temperatura, as matrizes cerâmicas são aquelas que permitem condições maiores, podendo ser superiores à 1000°C. As matrizes metálicas são recomendadas em aplicações em que se busca temperaturas de até 800°C. Já os polímeros têm como restrição a limitação da temperatura, tanto para termoplásticos quanto para termofixos, pois suportam em serviço a faixa de 100°C à 300°C e sua baixa tenacidade à fratura (0,1 – 5 kJ/m²) que é consideravelmente menor aos aços em geral (50 kJ/m²).

A principal vantagem dos materiais compósitos é estender a escolha dos materiais que podem ser utilizados para um produto, podendo adequar o material ao que é proposto e não ao contrário, quando projetistas necessitavam adequar o projeto aos materiais disponíveis. Além disso, proporcionam novas oportunidades para a obtenção de produtos com alto desempenho e baixo custo. Tendo características que podem aumentar o tempo de vida do mesmo e também modificar características como, por exemplo: rigidez e resistência, versatilidade de propriedades, multiplicidade de técnicas de fabricação, resistência à corrosão, resistência a temperaturas extremas, boa resistência a fadiga, custo de manutenção menor.

Existem alguns tipos de materiais compósitos, sendo eles:

- Naturais:

- Madeira: fibras de celulose imersas em matriz de lignina;
- Osso animal: fibras de colágeno embebidas em matriz de apatita;
- Bambu: fibras de celulose embebidas em matriz de lignina.
- Desenvolvidos pelo homem (com pouca tecnologia):
 - Adobes: tijolos não queimados reforçados com fibras vegetais;
 - Paredes de bambu trançada recobertas com barro (concreto armado).
- Desenvolvidos pelo homem (com elevada tecnologia):
 - Plástico reforçado com fibra de vidro;
 - Pneus reforçados com filamentos metálicos ou poliméricos;
 - Ferramentas de corte.
- Avançados:
 - Polímeros reforçados com fibras de carbono;
 - Metal reforçado com fibra de carbono;
 - Carbono reforçado com fibra de carbono;
 - Polímero reforçado com fibra de Kevlar;
 - Materiais reforçados com fibras cerâmicas.

3.4.1 Compósitos Poliméricos

Segundo FREIRE et. al. (1994) o objetivo da incorporação de cargas em polímeros é alterar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos mesmos, bem como modificar a aparência superficial e as características de processamento, podendo também contribuir para a redução de custos do material final.

Em compósitos poliméricos onde há polímero e fibra celulósica, a matriz do polímero é encarregada pela distribuição da tensão aplicada ao compósito e sua escolha é reduzida devido a temperatura necessária para o processamento, uma vez que as fibras lignocelulósicas, quando dispostas a temperaturas elevadas, degradam. Assim, há a necessidade do cuidado quanto à temperatura do processamento, para que possibilite uma mistura homogênea e sem a degradação da fibra.

Desta forma, o Polipropileno (PP) é uma matriz polimérica bastante utilizada em compósitos poliméricos, devido a sua processabilidade, propriedades

mecânicas, disponibilidade, custo. Além disso, possui baixa densidade, alta rigidez, propriedades mecânicas adequadas e suficiente diversidade de “grades”, além de ser facilmente processado devido suas temperaturas de processamento, como já citado. Com isso o PP é capaz de competir com plásticos de engenharia, principalmente quando reforçados (ISHIZAKI, 2006).

3.5 Modificação da fibra

Porém, para Albinante (2012) as fibras naturais apresentam uma vantagem importante para esse aspecto, que é a facilidade em ser modificadas por agentes químicos. Assim, torna possível o tratamento da fibra ou a adição de agente compatibilizante, para a melhoria das propriedades mecânicas.

Muitas maneiras diferentes para a modificação da fibra vêm sendo estudadas. Os tratamentos químicos têm sido bastante visados, pois para se obter uma mistura polimérica uniforme e com boas propriedades, a interação entre os componentes é necessária, podendo utilizar tratamentos químicos na fibra ou polímero. Neles, há a adição de um tipo de substância química que irá reagir com a fibra, permitindo uma interação maior entre os constituintes do compósito. Essa ligação entre os materiais pode ser uma ligação química efetiva de caráter covalente, do tipo ligação hidrogênio ou ainda, ácido-base.

Entre eles está a mercetização, um tratamento alcalino e um dos mais populares entre os tratamentos de modificação de fibras naturais. Esse processo aumenta a rugosidade da superfície da fibra e melhora a aderência mecânica, através do processo de ancoragem mecânica das fibras que resulta em um maior contato físico dos materiais. A concentração da solução alcalina, a temperatura e o tempo de duração do tratamento influem na mercetização. Outros tratamentos realizados utilizam ácidos, com grupos silano, acetil, isocianato, permanganato e peróxido. (ALBINANTE, 2012).

Becker (2014) em seu trabalho com a fibra da bananeira, cita a mercerização, um tratamento alcalino onde as fibras são imersas em uma solução aquosa de hidróxido de sódio 5% e mantidas por 4h e ao final, neutralizadas com ácido sulfúrico. A acetilação, por meio de imersão em uma solução de ácido acético glacial a anidrido sintético 1:1 e ácido acético concentrado como catalisador, onde era aquecida em seu ponto de ebulição e

também mantida nesta temperatura por 4h. Já o tratamento com anidrido maleico (MA), também estudado, a reação foi realizada sob refluxo a 140°C por 2h numa solução da fibra de bananeira em xileno contendo anidrido maleio (5% m/m) e peróxido de benzoila (0,5% m/m).

Um método bastante utilizado também é a modificação de poliolefinas com anidrido maleico. Essas poliolefinas maleatas são materiais utilizados como compatibilizantes de compósitos reforçados com fibras naturais. Isso torna a poliolefina utilizada mais polar e provoca uma melhor adesão entre a fibra e a matriz o que, em geral, melhora as propriedades mecânicas (NADOLNY, 2013).

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e a metodologia utilizada neste trabalho, bem como as técnicas de preparação e caracterização dos materiais compósitos. Para tal, utilizou-se como matriz polimérica o Polipropileno (PP), comercialmente denominado PH 0952, com índice de fluidez 8g/10min (ASTM D-1238-L), cedido pela empresa Braskem.

4.1 Matéria-prima

4.1.1 Fibra de banana

As fibras utilizadas foram obtidas através do talo de bananas encontrados no resíduo depois do consumo, os quais foram cedidos pelo supermercado de frutas Cachoeirense, localizado na cidade de Pelotas/RS.

Os talos foram desmembrados do restante do resíduo (casca) e secos em estufa a 80°C por aproximadamente 48 horas. Após secagem, foram moídos em um moinho de facas da marca Marconi, modelo MA 340. Ambos os equipamentos estão disponíveis no Laboratório de Materiais Compósitos da Universidade Federal de Pelotas.



Figura 4.1 - a) talo da banana, b) talo desmembrado, c) talo seco, d) fibras.

A fibra obtida por este método, passou por um peneiramento, conforme a norma NBR-NM 248, no Laboratório NovoNano do curso de Engenharia de Materiais da UFPel. As peneiras utilizadas foram as de mesh 32, 48 e 100, encaixadas, onde o material foi depositado na peneira de mesh maior. Logo após, foram colocadas sob agitação em um agitador mecânico por aproximadamente 10 minutos.



Figura 4.2 - a) moinho de facas, b) fibras após peneiramento em peneiras de mesh 32, 48 e 100.

4.1.2 Funcionalização da fibra com anidrido maleico

Além da separação por granulometria, a fibra utilizada neste trabalho foi funcionalizada com anidrido maleico (MA) com o objetivo de melhorar a interação da fibra com a matriz polimérica. Para a funcionalização foi utilizado a proporção de 2:1 (anidrido maleico:fibra). Preparou-se uma solução com 100mL de água destilada, 12g de anidrido maleico e 6g de fibra do talo da banana, a qual foi deixada à 70°C em agitação e retirada de amostras em 2h e 4h.

4.2 Processamento dos compósitos

4.2.1 Obtenção dos compósitos

Todos os compósitos foram obtidos pelo processo de mistura no estado fundido em uma extrusora monorosca, com razão L/D igual a 20, rotação da rosca de 70 rpm e perfil de temperatura de 120°C/180°C/195°C.

A primeira formulação se deu através da utilização das fibras não funcionalizadas, num teor de 10% de fibra para todas as granulometrias estudadas. Obtendo assim, compósitos com 10% de fibras não funcionalizadas passantes na peneira de mesh 100 e retidas na peneira de fundo (P#100), com 10% de fibras não funcionalizadas retidas na peneira de mesh 100 e passante na peneira de mesh 48 (R#100), com 10% de fibras não funcionalizadas retidas na peneira de mesh 48 e passante a peneira de mesh 32 (R#48) e com 10% de fibras não funcionalizadas retidas na peneira de mesh 32 (R#32).

Já a segunda formulação foi de 10% de fibras não funcionalizadas sem separação granulométrica (10FB) e 10% de fibra funcionalizada com anidrido maleico sem passar por separação granulométrica (FBMA). O polipropileno também foi processado utilizando as mesmas condições para efeitos de comparação.

4.2.2 Obtenção dos corpos de prova

Após processo de extrusão o material foi peletizado e seco em estufa a 50°C por 24h, em seguida foi submetido ao processo de moldagem por injeção utilizando para isto uma injetora de bancada da AX Plásticos, modelo AXINJET. Foi utilizada uma temperatura de 220°C e uma pressão de 0,5MPa. Foram obtidos 10 corpos de prova para cada granulometria utilizada e 6 corpos de prova para a fibra funcionalizada, para realização de ensaios de tração, segundo a norma ASTM D638 tipo IV.

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As fibras natural e funcionalizada foram analisadas por FTIR. Foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo Prestige-21, que se encontra no Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC-Bio), localizado na Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas. Para tal, foram feitas três leituras de cada amostra com parâmetros de transmitância de 400 – 4000 cm^{-1} e 32 scans.

4.3.2 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ISO 527-4:1997. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos Emic, modelo S3000, localizada no Laboratório de Graduação do curso de Engenharia de Materiais – UFPel. Os ensaios foram realizados com taxa de deformação de 10mm/min na temperatura ambiente.

4.3.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a variação da massa (perda ou ganho) pode ser definida em função da temperatura e/ou do tempo, onde a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Desta forma, é possível conhecer as mudanças que o aquecimento pode ocasionar na massa de determinadas substâncias, possibilitando estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas alcançam uma composição química fixa, definida e constante. Bem como, a temperatura em que iniciam o processo de decomposição, perdem sua umidade, oxidam e fazem sua combustão (CANEVAROLO, 2004).

A estabilidade térmica do polímero puro e dos compósitos foi avaliada através de ensaios de análise termogravimétrica (TGA), para isto, foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50. Para a realização dos ensaios utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de N₂. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros (TecPBio) da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Outra técnica de caracterização térmica aplicada foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC). O equipamento utilizado foi da marca TA Instruments, modelo Q2000, que se encontra nas instalações do DEMa/UFSCar. Esta técnica é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. Com esta técnica, é possível determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m), de cristalização (T_c), entalpia

de cristalização (ΔH_c) e também o grau de cristalinidade (X_c) da matriz polimérica pura e quando reforçada. A cristalinidade apresenta grande influência na densidade, transparência e propriedades mecânicas dos polímeros. As amostras de PP e dos diferentes compósitos foram aquecidas de 25 °C até 200°C, mantidas nesta temperatura por três minutos e, em seguida, foram resfriadas até 25 °C. Logo após, foi realizado um segundo aquecimento da temperatura ambiente até 200 °C. Tanto a taxa de aquecimento quanto a de resfriamento utilizadas foi de 10 °C/min. Para a discussão dos resultados utilizou-se os termogramas do segundo aquecimento por não possuir influência da história térmica de processamento dos materiais. Para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c) dos materiais, foi utilizado a equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_0 (1 - \phi)} * 100\%$$

Onde ΔH_c corresponde à entalpia de cristalização, ΔH_0 à entalpia de fusão extrapolada, considerando-se uma amostra de PP 100% cristalina, conforme reportado na literatura $\Delta = 138$ J/g (LÍBANO, 2012) e ϕ é a fração em massa do reforço, sendo 0,10 (10%).

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca Jeol, modelo JSM6610VL, fabricante Shimadzu, realizada no Laboratório NovoNano, localizado no curso de Engenharia de Materiais – UFPel. As análises foram realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova que sofreram ruptura durante o ensaio de tração (seção transversal da amostra), afim de avaliar a adesão interfacial entre a matriz e o reforço. As amostras foram previamente metalizadas através da deposição de uma fina camada de ouro.

5. Resultados e Discussões

5.1 Caracterização do reforço

5.1.1 Tamanho de partícula

A análise granulométrica das fibras vegetais moídas feita pelo método de peneiramento, conforme descrito anteriormente, se encontra na tabela abaixo:

Tabela 5.1: Composição da granulometria da fibra da banana obtidas pelo método de moagem com moinho de facas e peneiramento.

Peneira-Mento	Massa Total (g)	Retido Mesh 32 (g)	%	Retiro Mesh 48 (g)	%	Retido Mesh100 (g)	%	Passante Mesh 100 (g)	%
01	128,04	21,49	16,78	34,58	27,01	38,83	30,33	33,14	25,88
02	122,72	3,57	2,91	26,84	21,87	48,07	39,17	44,24	36,05
03	82,63	1,87	2,26	14,32	17,33	38,40	46,47	28,04	33,03
04	244,97	22,88	9,34	59,86	24,44	85,91	35,07	76,32	31,15

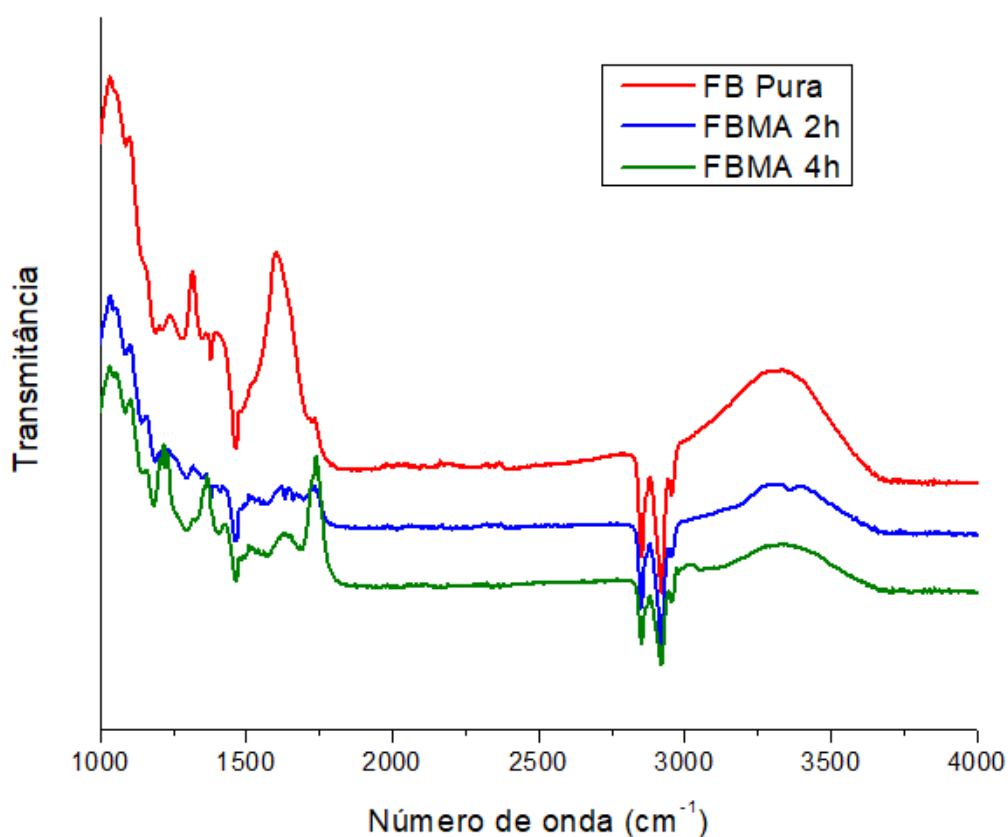
Para analisar os tamanhos de partícula, foram realizados quatro peneiramentos afim de comparar os resultados obtidos. A tabela 5.1 mostra a massa total utilizada nos quatro peneiramentos, bem como a quantidade em peso (g) e a percentagem (%) de ocorrência das amostras retidas ou passantes em cada peneira. É possível observar que o material apresentou uma variedade alta de tamanhos de partícula, o que possibilitou diversificar a utilização dos mesmos.

5.1.2 Espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.1 apresenta os resultados obtidos por FTIR da fibra natural e após funcionalização por um período de duas e quatro horas. Pode-se perceber através da figura e GAÑÁN (2004) explica que as bandas 3450 cm^{-1} correspondentes às ligações hidroxila (OH) presentes na celulose, hemicelulose e lignina das fibras, que vai perdendo intensidade conforme o tempo de exposição ao anidrido maleico, caracterizando modificações na estrutura da fibra. Uma hipótese que explica esse fenômeno é a formação de ligação química entre a celulose e o anidrido maleico. A presença de lignina é confirmada através da banda em 2883 cm^{-1} equivale ao estiramento das ligações C-H presentes na

lignina e nas ceras (extrativos). Em 1597 cm^{-1} , é relacionada à vibração dos anéis aromáticos e do estiramento C=O da lignina.

Já o aparecimento de banda em 1743 cm^{-1} na amostra FBMA 4h pode ser associada ao grupo éster formando após reação de esterificação entre o anidrido maleico (MA) e as hidroxilas da celulose/lignina (IBRAHIM, 2010), o que comprova a existência de interação química entre o anidrido maleico e a celulose da fibra, confirmando que a funcionalização ocorreu com sucesso.



Figura

5.1 – Espectros obtidos por FTIR da fibra natural e após funcionalização.

5.2 Caracterização dos compósitos

5.2.2 Termogravimetria e termogravimetria derivada

As curvas de perda de massa em função da temperatura para o polímero puro e compósitos obtidos a partir de fibras com diferentes granulometrias estão apresentados na Figura 5.2. Já na Figura 5.3 estão apresentadas as curvas da derivada da variação de massa (DTG). É possível observar que a adição de 10% de fibra do talo da banana na matriz polimérica, independentemente da granulometria utilizada, melhora a estabilidade térmica do material, sendo este

efeito mais considerado para as fibras com granulometria mais finas (amostra P100#).

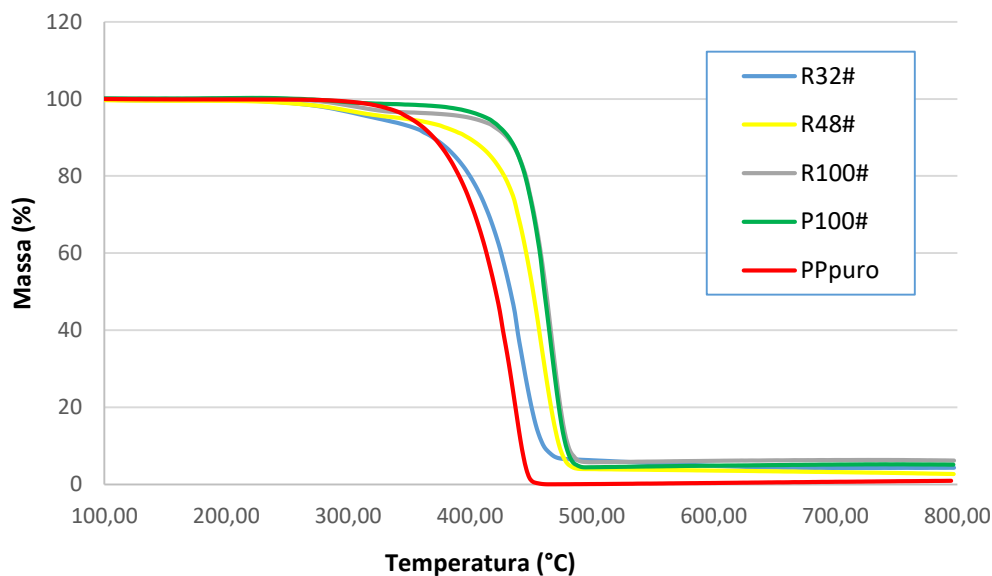
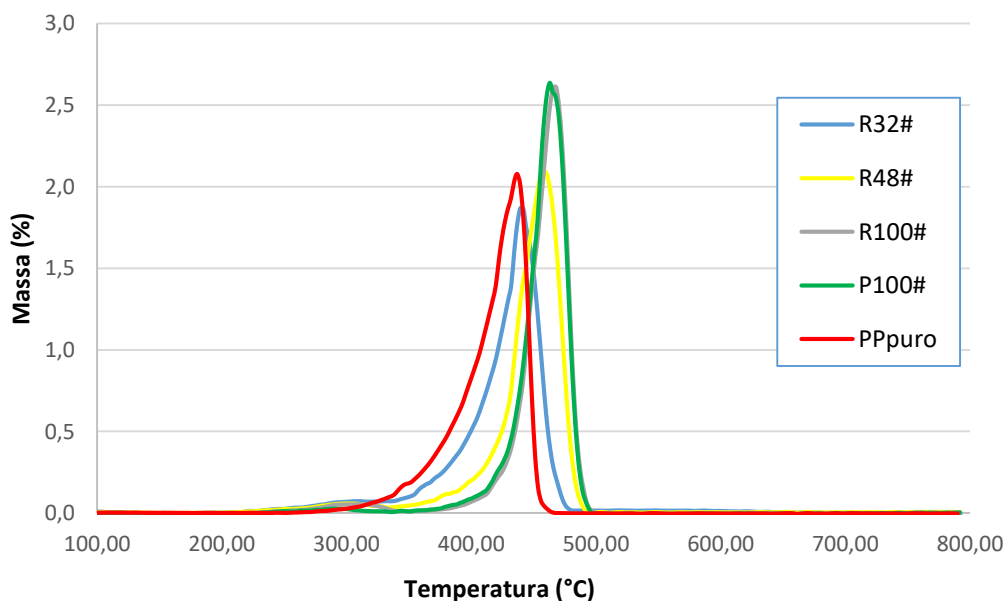


Figura 5.2 - Análise Termogravimétrica do PP puro e dos compósitos obtidos com fibras de banana retidas na peneira de mesh 32 (R32#), retidas na peneira de mesh 48 (R48#), retidas na peneira de mesh 100 (R100#) e passante na peneira de mesh 100 (P100#) e também ao polímero puro (PP puro)

Através das curvas de DTG é possível observar que a temperatura do ponto máximo (temperatura onde ocorre máxima decomposição térmica) chega a aumentar quase 30°C para os compósitos R100# e P#100 em relação ao polímero puro. Pode-se sugerir que os compósitos tiveram melhor estabilidade térmica devido ao caráter isolante que as fibras têm e seu menor tamanho



possibilita uma maior área de contato com o polímero, fazendo com que a temperatura se disperse de uma forma mais uniforme.

Figura 5.3 - Derivada da variação de massa das amostras.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5.4 mostra os termogramas de aquecimento e resfriamento obtidos por DSC das diferentes amostras. Os valores dos parâmetros termodinâmicos relevantes dos materiais são encontrados na tabela 5.2

É possível notar que a temperatura de fusão (T_m), do PP puro para o PP nos compósitos (correspondente ao segundo ciclo de aquecimento) sofreu pouca mudança (Figura 5.4b), permanecendo praticamente constante na presença das fibras e apresenta um único pico endotérmico próximo a 157 °C, correspondente à fusão da fase cristalina α do PP.

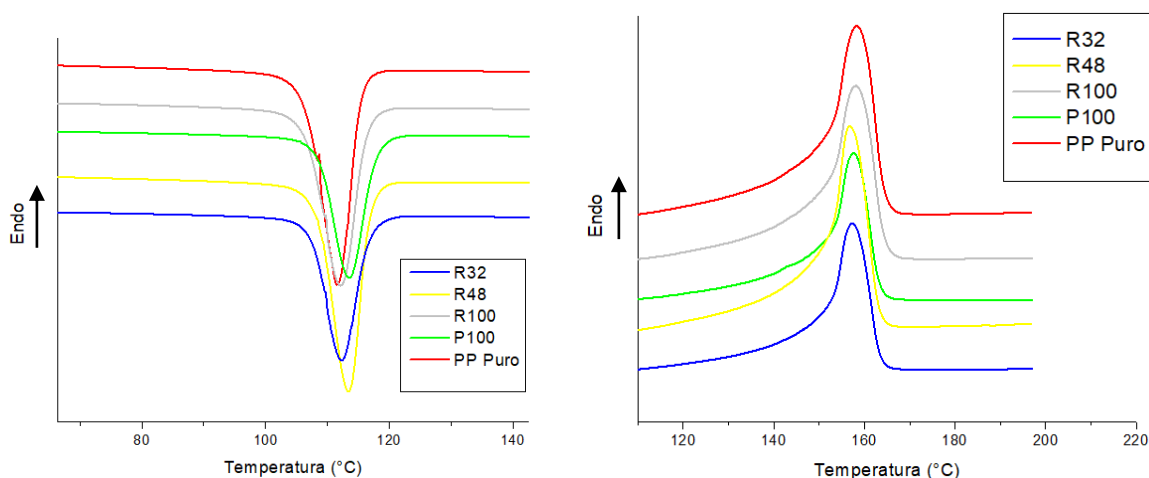


Figura 5.4 – Curvas de DSC durante o a) resfriamento e b) segundo aquecimento das amostras de PP e compósitos obtidos com diferentes granulometrias das fibras.

Já os resultados da entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) obtidos pela análise de DSC mostram que houve uma redução nestes dois parâmetros quando comparadas ao PP puro, conforme mostra a tabela 5.2. Isso mostra que as fibras vegetais não atuam como um bom agente nucleante e reduziram a cristalinidade do polipropileno.

Alguns fatores físico-químicos como o aumento do volume da espessura química do mero ou de grupos laterais, da polaridade e da rigidez da cadeia principal podem dificultar de forma gradativa e evolutiva o crescimento do cristal, que reduz sua máxima taxa de crescimento. Os compósitos com reforços fibrosos apresentaram menor facilidade de cristalização.

Tabela 5.2 – Dados obtidos através da análise de DSC de resfriamento e aquecimento.

	ΔH_c (J/G)	X _c (%)	T _c (°C)	T _m (°C)
PP Puro	93,24	75,07	111,56	158,40
R48#	89,17	71,79	113,33	156,59
R32#	84,12	67,72	112,17	157,27
P100#	86,21	69,41	113,51	157,24
R100#	83,91	67,56	112,20	157,89

5.2.4 Ensaio de tração

Os resultados tensão máxima e módulo elástico obtidos pelo polímero puro e pelos compósitos com fibras sem modificação separadas pelo seu tamanho de partícula (R32#, R48#, P100#, P100#), 10FB (que corresponde a fibra sem separação granulométrica e sem modificação) e FBMA (fibra não separada pelas granulometrias e modificadas com anidrido maleico) podem ser observados nas Figura 5.4 e 5.5, respectivamente.

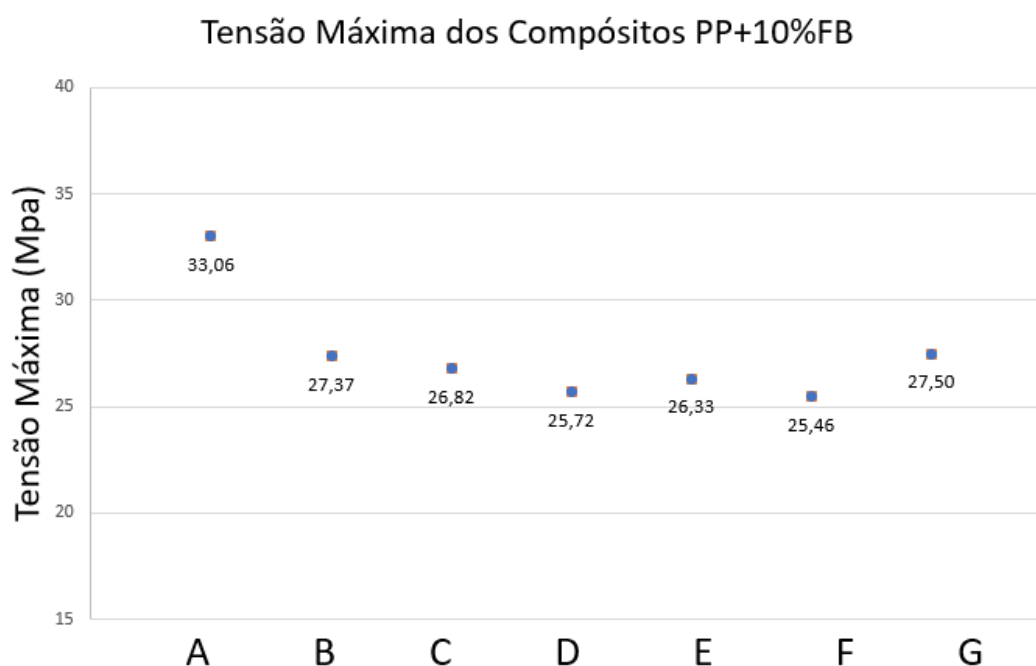


Figura 5.4 – Resultados de tensão máxima obtidos para as amostras: A (PP puro), B (compósito P#100), C (compósito R#100), D (compósito R#48), E (compósito R#32), F (compósito FBMA) e G (compósito 10FB).

Aparentemente a variação granulométrica das fibras não influencia nas propriedades mecânicas do material. A adição de 10% de fibra com várias granulometrias não compromete a rigidez do compósito, porém a resistência deste é inferior em relação ao polímero puro. A redução de aproximadamente 20% nos valores de tensão máxima suportada pelos corpos de prova pode ser explicada pela fraca adesão entre as fibras e a matriz polimérica. Devido a esta fraca adesão as fibras se soltam com facilidade da matriz polimérica quando esta começa a se deformar plasticamente fazendo com que a energia imposta ao material deixe de ser transferida da matriz para o reforço, comprometendo assim a resistência do compósito.

Ainda assim, a presença de fibras dispersas na matriz pode ter gerado descontinuidades na mesma, o que dificulta a distribuição e transferência do esforço aplicado e, dessa maneira, diminuindo a tensão máxima que o compósito desenvolvido pode suportar. Do mesmo modo, a orientação das fibras também é um fator que influi significativamente nas propriedades dos compósitos, principalmente em fibras curtas, as quais as mudanças de orientação não é possível prever (LEMOS, 2014). Essa orientação está sujeita a mudanças em razão de muitos fatores, como, por exemplo, geometria e comportamento viscoelástico do polímero (PAOLI, 2010).

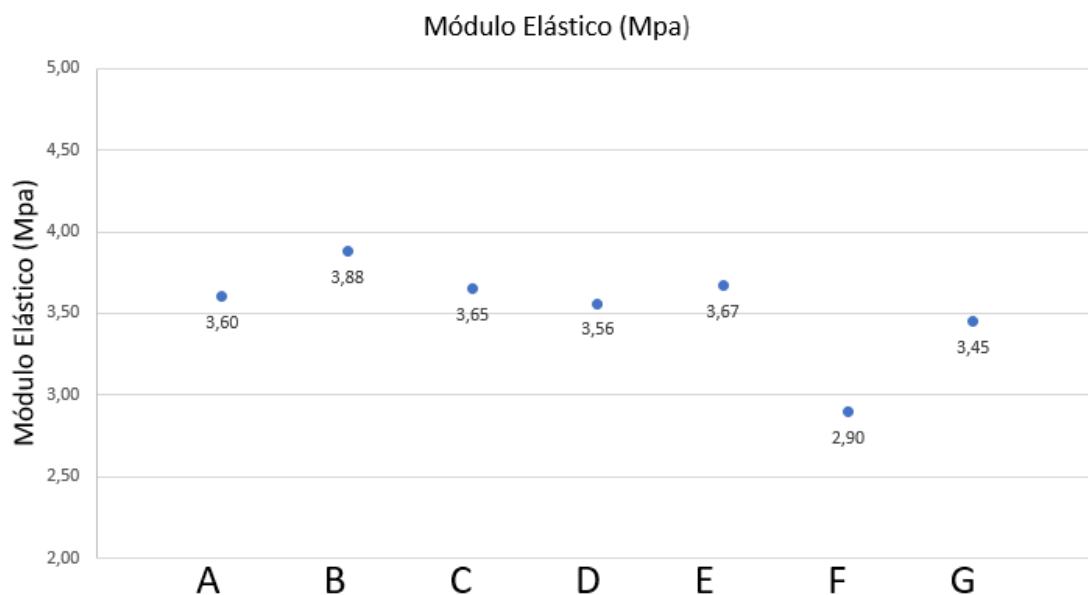


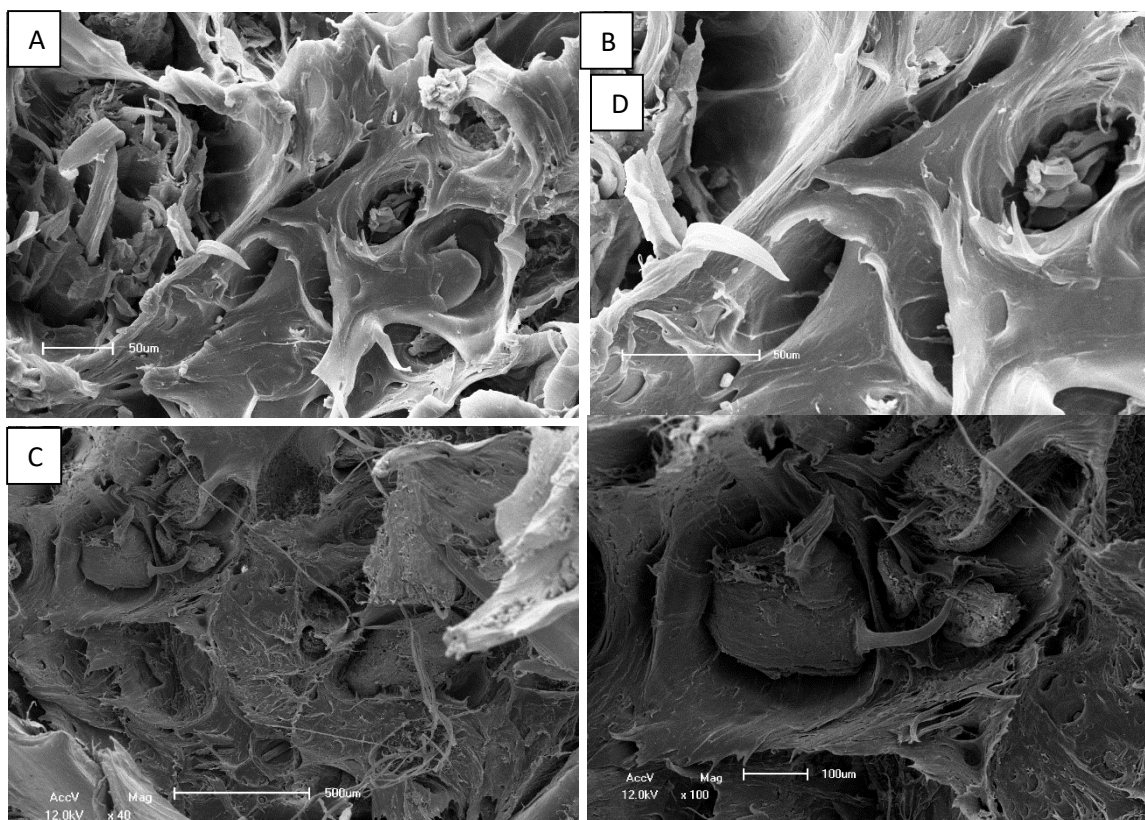
Figura 5.5 – Resultados de módulo elástico obtidos para as amostras: A (PP puro), B (compósito P#100), C (compósito R#100), D (compósito R#48), E (compósito R#32), F (compósito FBMA) e G (compósito 10FB).

Pode-se perceber que a tensão máxima e o módulo elástico dos compósitos que tiveram as fibras funcionalizadas com o anidrido maleico, obtiveram resultados inferiores aos demais. É possível observar que a funcionalização da fibra com anidrido maleico resultou em compósitos menos resistentes, se comparados com as formulações sem a presença do mesmo e com o PP puro. Do mesmo modo, uma vez que a fibra vegetal é um material lignocelulósico polar e a matriz de PP é uma poliolefina apolar, a adesão desses dois constituintes depende também dos teores de lignina presente na fibra, é importante levar em consideração que tratamentos superficiais para a modificação das propriedades dos compósitos (neste caso, com a intenção de mudar a interação entre fibra/matriz) modificam também o teor da lignina, o que depende de muitos fatores (reagentes, temperatura, tempo de processamento, etc). Isso é, os resultados vistos neste trabalho podem estar associados aos diferentes teores de lignina encontrados em cada amostra de fibra, em especial aquelas que passaram por processo de funcionalização com anidrido maleico, o que pode ter reduzido a resistência das mesmas em função de seus teores.

Sendo assim, através da análise dos resultados, não foi possível verificar um aumento na resistência dos compósitos, resultados semelhantes foram obtidos por Lemos (2014) que também utilizou em seu trabalho anidrido maleico como agente de acoplamento em suas fibras vegetais.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada após ensaio de tração, do compósito P#100 sem tratamento e do



compósito de FBAM podem ser observadas na Figura 5.6. Na Figura 5.6 A e B pode-se observar a fraca adesão entre as fibras e a matriz polimérica. Esta observação justifica a queda de resistência do material, o que indica a necessidade de um tratamento superficial na fibra para que ~~haja~~ um melhor desempenho mecânico. Já na Figura 5.6 C e D após a funcionalização, pode-se perceber uma melhora na adesão da fibra/matriz.

Figura 5.6 - Imagens obtidas por MEV da superfície fraturada nos testes de tração do compósito com as fibras não tratadas A) ampliadas em 200x, B) ampliadas em 300x, compósito com fibras tratadas com anidrido maleico C) ampliadas em 40x e D) ampliadas em 100x.

6. Considerações finais

Os resultados dos ensaios de tração mostraram que os compósitos apresentaram baixo desempenho mecânico, o que pode ser atribuído à pouca interação entre fibra/matriz. Os compósitos de polipropileno reforçados com fibras vegetais do talo da banana modificadas com anidrido maleico apresentaram resultados ligeiramente inferiores quando comparados aos compósitos reforçados com a fibra natural e polímero puro.

A descontinuidade da fibra sugere também um fator importante para as características do compósito. Não é possível prever e garantir sua orientação, o que pode ser um dos motivos os quais a resistência mecânica dos mesmos não se mostrou satisfatória se comparada ao polímero puro.

Por outro lado, apesar da variação granulométrica das fibras não influenciar de um modo geral nas propriedades mecânicas dos compósitos, foi possível observar que a adição das fibras sem o tratamento melhorou a estabilidade térmica do material, especialmente nas granulometrias mais finas e a temperatura do ponto máximo chegou a aumentar em relação ao polímero puro. Isso torna o material com boas propriedades térmicas e com propriedades promissoras para aplicações que não requerem elevada resistência mecânica.

A adição de fibras vegetais em compósitos poliméricos reduz o consumo de polímeros utilizando como reforço um resíduo agrícola sem valor comercial. A utilização das fibras pode auxiliar na redução do consumo de polímeros em aplicações específicas e também diminui o volume de resíduos destinados à aterros sanitários na produção de compósitos ecológicos de baixo custo.

Referências Bibliográficas

ABNT. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação: 2014.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de resíduos sólidos no Brasil 2015**. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>>. Acesso em: 02 de nov. 2017.

ALBINANTE, S. R. et. al. **Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas**. revista Química Nova, vol 36, n. 1, pp. 114-122, 2013.

ARAÚJO, J. F. **Estudo de propriedades mecânicas do polipropileno moldado por injeção em insertos de resinas**. Manaus: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

BASTOS, V. D. **Biopolímeros e polímeros de matérias primas renováveis alternativos aos petroquímicos**; Revista do BNDES, Rio de Janeiro, V 14, N 28, P. 201-234, Dezembro de 2007.

BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A.C.; BALZER, P.S. **Compósitos de PVC rígido e fibras de bananeira: Efeito do tratamento da fibra**. Revista Matéria, v.19, n.3, pp. 257-265, 2014. 258

BELTRAN, J. E. R. **Análise do uso de fibras lignocelulósicas otidas de talos de cascas de bananas na produção de placas termo isolantes**; Universidade Federal de Pelotas – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais; Pelotas/RS, Março de 2014.

BRANCO, R. C. **Polo industrial ecológico de Manaus: uma proposta para o alcance da sustentabilidade**. São Paulo: Universidade Católica de São Paulo, 2009.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2012.

CALLISTER, W. D. 2013. **Ciência e engenharia de materias: uma introdução**. Rio de Janeiro - RJ. Oitava edição. Editora LTC.

CANEVAROLO, S. V. J. 2006. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo – SP. Segunda edição. Editora Artliber.

CANEVAROLO, S. V. J. 2004. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo – SP. Editora Artliber.

CARVALHO, G. M. X. et. al. **Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno**. Revista Polímeros, vol 17, n.2, p. 98-103, 2007.

FREIRE et. al. **Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro**. Revista Polímeros. Jul/Set de 1994. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v4n3/v4n3a02.pdf>>. Acesso em: 04 de nov. 2017.

FROSCH R.A.; GALLOPOULOS, N.E. **“Strategies for manufacturing”**, Scientific American, 26, 1989.

GAÑÁN, P. et. al. **Stem and Bunch Banana Fibers from Cultivation Wastes: Effect of Treatments on Physico-Chemical Behavior**. InterScience. Feb/Jun 2004.

HARADA, J. 2004. **Moldes para a injeção de termoplásticos: Projetos e princípios básicos**. São Paulo-SP. Editora Artliber, p. 308.

JOHN, M. J.; THOMAS, S.; Carbohydrate. Polymers. 2008, 71, 343.

KAPPLER, G. Et al. **Uso de resíduos na produção de isolante térmico e acústico para edificações sustentáveis: uma relação simbiótica entre as empresas envolvidas**. Disponível em: <<http://institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/618/478>>. Acesso em: 22 de out. 2017.

IBRAHIM, M.M. et. al. **Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites**. Carbohydrate Polymers. vol. 81. pp. 811-819. Jan/Mar 2010.

LEMO, Al. L.; MARTINS, R. M. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos à base de poli(ácido láctico) e fibras naturais**. Revista Polímeros. vol. 24, n. 2, p. 190-197, 2014.

LÍBANO, E. V. D. G.; PACHECO, L. L. Y. V. **Propriedades Térmicas de Compósitos de Poliprolileno e Bentonita Organofílica**. Revista Polímeros, vol 22, n.5, p. 430-435, 2012. (http://www.scielo.br/pdf/po/v22n5/aop_0970.pdf).

MANO, E. L.; MENDES, L. C. 1999. **Introdução a polímeros**. São Paulo-SP

Segunda Edição revisada e ampliada. Editora Blucher, p. 191.

MARTINS, José Vitor Bomtempo. **Innovation et organisation: les cas de l'industrie des polymeres**. Paris: L'Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris, 1994.

Meio ambiente: uso de fibras vegetais para substituição de fibras sintéticas. Disponível em:

<<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=19649&secao=Agrotemas>>. Acesso em: 20 de out. 2017.

MONTENEGRO. R. S. P. et. al. **Polipropileno**. BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento. Disponível

em <https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galeria/s/Arquivos/conhecimento/bnset/polipr2a.pdf>. Acesso em: 04 nov. 2017.

NADOLNY, P.C. **Utilização de reforços lignocelulósicos em polietileno de alta densidade**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. 2013.

PAOLI, M. A. **Compósitos de Polímeros com Fibras Vegetais**. 1 Workshop sobre Fibras Naturais, São Paulo. 2010.

SCACCHETTI, R. **Encontro em Brasília, com apoio do PNUD, reunirá prefeitos e secretarias municipais do meio ambiente para melhorar a gestão dos resíduos sólidos urbanos**: depoimento. [15 de agosto, 2015]. Entrevista concedida a ONU. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/no-brasil-80-mil-toneladas-de-residuos-solidos-sao-descartados-de-forma-inadequada-afirma-onu/>>. Acesso em: 20 de out. 2017.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2010.