

Universidade Estadual de Maringá



**CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

JULIANA DA LUZ

**Modificação de fibra de sisal via carbonização hidrotérmica
para aplicação em materiais compósitos**

PEM
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica | UEM

**Maringá
2017**

JULIANA DA LUZ

**Modificação de fibra de sisal via carbonização hidrotérmica
para aplicação em materiais compósitos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientador: Profa. Dra. Sílvia Luciana Fávaro Rosa

Coorientador: Dr. Murilo Pereira Moisés

**Maringá
2017**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dedico ao meu companheiro Marcelo André
Losekann

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, por me conceder sabedoria e proteção nas escolhas dos melhores caminhos; coragem para acreditar e força para nunca desistir.

Aos meus professores do PEM, especialmente à Prof^a. Dr^a. Sílvia Luciana Fávoro Rosa, pela amizade, incentivo, paciência e pelas inúmeras orientações. Aos Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés e Prof. Eduardo Radovanovic pelos constantes ensinamentos.

Aos demais colegas do departamento da Engenharia Mecânica, em especial ao Felipe Rigon, Wilian Iamamura e Fernando Moro pelo auxílio prestado.

Aos funcionários do PEM, em especial à Jordina pelos momentos felizes que passamos.

Ao Laboratório de Materiais e Sensores - LMSEN do departamento de Química pela estrutura oferecida para a realização do trabalho e aos colegas Vicente Lira e Jean Halison de Oliveira pelas valiosas informações e pelos treinamentos operacionais.

Aos técnicos(as) dos laboratórios do COMCAP, do departamento da Física e da Química, pelas análises realizadas.

À Fundação Araucária e à CAPES pela concessão das bolsas de estudo.

Ao meu companheiro Marcelo André Losekann por estar presente nos momentos mais importantes.

À minha querida amiga Késsily Rufato pela amizade, incentivos e pela companhia.

Aos meus pais Bernabé da Luz e Rosa Marli da Luz, pelo amor, dedicação e incentivos em todas as fases da minha vida.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar).

RESUMO

A influência da carbonização hidrotérmica (CHT) de fibras de sisal nas propriedades mecânicas de compósitos de matriz polimérica de polipropileno reciclado foi investigada. As fibras foram caracterizadas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de Raios X (DRX), espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ângulo de contato, absorção de água e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos, com fibras curtas aleatoriamente distribuídas, processados por extrusão e injeção, foram caracterizados através de ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência ao impacto, absorção d'água e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A carbonização hidrotérmica das fibras, comprovada por meio da FTIR, além de aumentar a cristalinidade do material, levou a uma maior adesão na interface fibra-matriz. A adição de 10% e 20% de fibras de sisal com 2 horas de carbonização hidrotérmica produziu um compósito com, respectivamente, um aumento de 17,9% e 32,19%, no módulo de elasticidade, de 9,25% e 52,29% na resistência ao impacto e de 19,06% e 29,85% no limite de escoamento, em comparação ao polímero reciclado.

Palavras-chave: Carbonização Hidrotérmica. Fibra de Sisal. Compósito. PP pós-consumo. Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

The influence of hydrothermal carbonization (HTC) of sisal fibers on the mechanical properties of polymer matrix composites of recycled polypropylene was investigated. The fibers were characterized by means of thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-Ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle, water absorption and scanning electron microscopy (SEM). The composites, with short fibers randomly distributed, processed by means of extrusion and injection, were characterized by means of tensile strength and impact mechanical tests, water absorption and scanning electron microscopy (SEM). The fibers hydrothermal carbonization, proved with FTIR, besides increasing the material's crystallinity, caused a larger adherence on the interface fiber/matrix. The addition of 10% and 20% of sisal fibers with 2 hours of hydrothermal carbonization produced a composite with, respectively, an increase of 15.2% and 24.3%, on the modulus of elasticity, of 8.5% and 34.3% on the resistance to impact and of 16% and 23% on yield stress, in comparison to the recycled polymer.

Keywords: Hydrothermal Carbonization. Sisal fibers. Composite. Recovered Polyethylene. Mechanical Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Principais materiais descartados no Brasil – em percentual | 19 |
| Figura 2.2 – Símbolos utilizados nas embalagens para facilitar a posterior reciclagem. | 20 |
| Figura 2.3 – Fluxograma simplificado do processo de reciclagem mecânica. | 21 |
| Figura 2.4 – Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização..... | 23 |
| Figura 2.5 – Representação esquemática da unidade repetitiva e das estruturas da cadeia do polipropileno..... | 23 |
| Figura 2.6 – Orientação básica em compósitos reforçados por fibras..... | 25 |
| Figura 2.7 – Diagrama esquemático de uma máquina de extrusão. | 28 |
| Figura 2.8 – Diagrama esquemático de uma máquina de injeção. | 29 |
| Figura 2.9 – Estrutura típica de uma fibra natural vegetal. | 31 |
| Figura 2.10 – Estrutura química da celulose. | 32 |
| Figura 2.11 – Exemplo de estrutura química provável da lignina..... | 33 |
| Figura 2.12 – Planta sisal em fase de colheita para a extração das fibras. | 34 |
| Figura 2.13 – Técnicas disponíveis para conversão de biomassa..... | 35 |
| Figura 2.14 – Reações que ocorrem na CHT..... | 37 |
| Figura 3.1 – Polipropileno Reciclado. | 39 |
| Figura 3.2 – Fibra de Sisal..... | 40 |
| Figura 3.3 – Fluxograma Resumido da metodologia utilizada..... | 40 |
| Figura 4.1 – Análise de DRX das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6..... | 46 |
| Figura 4.2 – Micrografias da fibra FS0. | 47 |
| Figura 4.3 – Micrografias da fibra FS2. | 48 |
| Figura 4.4 – Micrografias da fibra FS4. | 48 |
| Figura 4.5 – Micrografias da fibra FS6. | 49 |
| Figura 4.6 – Espectros de FTIR das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6. | 49 |
| Figura 4.7 – Segunda derivada do espectro FTIR nas bandas O-H ($3700-3000\text{ cm}^{-1}$)..... | 51 |
| Figura 4.8 – Espectros de deconvolução da banda em 3418 cm^{-1} do FTIR das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6. | 52 |
| Figura 4.9 – Porcentagem de O-H livre relativo <i>versus</i> tempo de CHT. | 53 |
| Figura 4.10 – Ângulo de contato da fibra FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6..... | 54 |
| Figura 4.11 – Absorção de água da fibra FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6..... | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.12 – Análises térmicas (curvas de termogravimetria / termogravimetria derivada – TG/DTG) das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6..... | 56 |
| Figura 4.13a – Análises térmicas (curvas de termogravimetria – TG) das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6. | 57 |
| Figura 4.13b – Análises térmicas (curvas de termogravimetria derivada – DTG) das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6. | 57 |
| Figura 4.14 – Análise de DSC da fibra FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6..... | 59 |
| Figura 4.15 – Micrografias dos compósitos PPR/FS0..... | 59 |
| Figura 4.16 – Micrografias dos compósitos PPR/FS2..... | 60 |
| Figura 4.17 – Micrografias dos compósitos PPR/FS4..... | 60 |
| Figura 4.18 – Micrografias dos compósitos PPR/FS6..... | 61 |
| Figura 4.19a – Absorção de água do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% de fibra de sisal. | 62 |
| Figura 4.19b – Absorção de água do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 20% de fibra de sisal. | 62 |
| Figura 4.20 – Limite de resistência à tração do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal..... | 64 |
| Figura 4.21 – Limite de escoamento do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal..... | 65 |
| Figura 4.22 – Módulo de elasticidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal..... | 66 |
| Figura 4.23 – Resiliência do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal. | 67 |
| Figura 4.24 – Tenacidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal. | 68 |
| Figura 4.25 – Ductilidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal. | 69 |
| Figura 4.26 - Resistências de impacto do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal..... | 70 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 – Diversidade de aplicações do polipropileno. | 20 |
| Tabela 2.2 - Médias de composição química das fibras naturais mais comuns. | 30 |
| Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas das fibras naturais mais comuns..... | 33 |
| Tabela 3.1 – Composição e nomenclatura dos compósitos. | 41 |
| Tabela 4.1 – Índices de cristalinidade calculados..... | 47 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------|---|
| ABIPLAST | Associação Brasileira de Plásticos |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANOVA | Análise de Variância |
| ASTM | Sociedade Americana para Testes e Materiais |
| CHT | Carbonização Hidrotérmica |
| DRX | Difração de Raios X |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| DTG | Termogravimetria Derivada |
| EMBRAPA | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| FS | Fibras de Sisal natural |
| FS1 | Fibra de sisal com 1 hora de carbonização hidrotérmica |
| FS2 | Fibra de sisal com 2 horas de carbonização hidrotérmica |
| FS3 | Fibra de sisal com 3 horas de carbonização hidrotérmica |
| FS4 | Fibra de sisal com 4 horas de carbonização hidrotérmica |
| FS5 | Fibra de sisal com 5 horas de carbonização hidrotérmica |
| FS6 | Fibra de sisal com 6 horas de carbonização hidrotérmica |
| FTIR | Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier |
| HDPE | Polietileno de alta densidade |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| NBR | Norma Brasileira |
| PEAD | Polietileno de alta densidade |
| PEBD | Polietileno de baixa densidade |
| PET | Politereftalato de etileno |
| PMC | Compósitos de matriz polimérica |
| PP | Polipropileno |
| PPR | Polipropileno Reciclado |
| PPR/FS0 | Compósito com fibra de sisal sem carbonização hidrotérmica |
| PPR/FS1 | Compósito com fibra de sisal com 1 hora de carbonização hidrotérmica |
| PPR/FS2 | Compósito com fibra de sisal com 2 horas de carbonização hidrotérmica |

| | |
|---------|---|
| PPR/FS3 | Compósito com fibra de sisal com 3 horas de carbonização hidrotérmica |
| PPR/FS4 | Compósito com fibra de sisal com 4 horas de carbonização hidrotérmica |
| PPR/FS5 | Compósito com fibra de sisal com 5 horas de carbonização hidrotérmica |
| PPR/FS6 | Compósito com fibra de sisal com 6 horas de carbonização hidrotérmica |
| PS | Poliestireno |
| PVC | Policloreto de vinila |
| rpm | Rotações por minuto |
| RTM | Moldagem de transferência de resina |
| TG | Termogravimetria |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------|---|
| Cu | Cobre |
| l_c | Comprimento crítico da fibra [m] |
| d | Diâmetro [m] |
| σ_f | Resistência máxima da fibra [MPa] |
| τ_c | Resistência da ligação fibra-matriz [MPa] |
| h | Hora [s] |
| Ic | Índice de cristalinidade [%] |
| Θ | Ângulo de Bragg [rad] |
| °C | Graus Celsius |
| US\$ | Dólar americano |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1 | OBJETIVO GERAL | 18 |
| 1.1.1 | Objetivos Específicos | 18 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 19 |
| 2.2 | RECICLAGEM DE POLÍMEROS..... | 19 |
| 2.3 | POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS..... | 22 |
| 2.3.1 | Polipropileno..... | 22 |
| 2.4 | MATERIAIS COMPÓSITOS..... | 24 |
| 2.5 | PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS..... | 26 |
| 2.5.1 | Extrusão | 27 |
| 2.5.2 | Injeção | 28 |
| 2.6 | FIBRAS NATURAIS | 29 |
| 2.6.1 | Fibras de Sisal..... | 34 |
| 2.7 | TRATAMENTO DA FIBRA DE SISAL | 35 |
| 2.7.1 | Carbonização Hidrotérmica (CHT) | 36 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 39 |
| 3.1 | MATERIAIS | 39 |
| 3.1.1 | Fase Matriz | 39 |
| 3.1.2 | Fase Dispersa | 39 |
| 3.2 | FLUXOGRAMA RESUMIDO..... | 40 |
| 3.3 | PREPARAÇÃO DAS FIBRAS | 40 |
| 3.3.1 | Corte..... | 40 |
| 3.3.2 | Carbonização Hidrotérmica..... | 41 |
| 3.4 | PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS | 41 |
| 3.4.1 | Extrusão | 41 |
| 3.4.2 | Injeção | 41 |
| 3.5 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 42 |
| 3.5.1 | Difração de Raios X (DRX) | 42 |
| 3.5.2 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 42 |
| 3.5.3 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 42 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.5.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 43 |
| 3.5.5 | Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | |
| | 43 | |
| 3.5.6 | Análise de O-H Livre | 43 |
| 3.5.7 | Ângulo de Contato | 43 |
| 3.5.8 | Ensaio de Absorção d'água | 44 |
| 3.5.9 | Análise Mecânica..... | 44 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 46 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS | 46 |
| 4.1.1 | Difração de Raios X (DRX) | 46 |
| 4.1.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 47 |
| 4.1.3 | Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada e Fourier (FTIR) | 49 |
| 4.1.4 | Análise de O-H Livre | 50 |
| 4.1.5 | Ângulo de Contato | 53 |
| 4.1.6 | Absorção d'água..... | 54 |
| 4.1.7 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 55 |
| 4.1.8 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 58 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS | 59 |
| 4.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 59 |
| 4.2.2 | Absorção d'água..... | 61 |
| 4.2.3 | Ensaio de Resistência à Tração..... | 63 |
| 4.2.4 | Ensaio de Resistência ao Impacto Izod | 69 |
| 5 | CONCLUSÃO | 71 |
| 6 | PROSPOTA PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 72 |
| | REFERÊNCIAS | 73 |

1 INTRODUÇÃO

No Brasil são produzidos aproximadamente 54,38 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos por ano, sendo o plástico o principal produto reciclável, representando 13,5% desse montante^[1]. Materiais construídos com Polipropileno (PP) são comuns na indústria. Pacotes alimentícios, sacolas plásticas, tampas e rótulos, além de outros artefatos termoplásticos, são reciclados pelos métodos de reciclagem mecânica, química e energética^[2]. A reciclagem mecânica é a mais utilizada^[3] e consiste na coleta seletiva, triagem dos polímeros com o melhor grau de pureza, moagem, lavagem com água (contendo ou não detergente), secagem e reprocessamento^[4].

Compósitos de matriz polimérica podem ser fabricados com o material advindo desse reprocessamento e podem ser reforçados com fibras naturais, pois as fibras naturais apresentam inúmeras vantagens em relação às fibras sintéticas, tais como: baixo custo, baixa densidade, fonte renovável, abundância, fácil obtenção e biodegradabilidade^[5]. As fibras naturais obtidas a partir de plantas, como é o caso das fibras de sisal, são preferidas na indústria para aplicações estruturais devido ao baixo custo e à suas propriedades de resistência e peso^[6]. A utilização de fibras naturais em compósitos poliméricos pode reduzir o peso em até 10%, a energia necessária para a produção em até 80% e o custo é mais baixo quando comparado à fabricação de compósitos reforçados com fibras sintéticas, como os compósitos de fibra de vidro^[7].

As fibras naturais, como a fibras de sisal, possuem características lignocelulósicas, ou seja, são compostas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina^[6]. A celulose confere à fibra propriedades mecânicas importantes, como o módulo de elasticidade, enquanto a lignina é o composto que dá rigidez às plantas. A celulose contém grupos hidroxilo alcoólicos que formam macromoléculas com ligações de hidrogênio, portanto são de natureza hidrofílica^{[5][8]}. Devido a essa natureza hidrofílica, a principal desvantagem da sua utilização como fase dispersa em matrizes poliméricas hidrofóbicas é a falta de compatibilidade interfacial^[9]. Dessa forma, para melhorar a adesão interfacial, a superfície da fibra de sisal precisa ser modificada^[10]. Atualmente várias técnicas de modificação estão disponíveis e são classificadas em: biológicas, físicas e químicas^[11]. Essas técnicas de modificação de superfície receberam popularidade nas diferentes áreas nos últimos trinta anos^[12].

Existem diversos tratamentos de modificação química que incluem acetilação^{[13][14]}, branqueamento^[15], tratamento com Silano^[16], tratamento com enzimas^[17] e alcalinização^[18] (mercerização^[14]), sendo o tratamento alcalino o mais utilizado para fibras naturais, pois remove parcialmente a lignina, ceras e óleos que estão presentes, a partir da superfície externa da parede celular da fibra, resultando numa superfície mais rugosa^[19]. A principal desvantagem desses tratamentos é a adição de um terceiro componente para a realização da conversão química^[9]. Uma grande vantagem da carbonização hidrotérmica (CHT), quando comparado aos outros métodos, é a ausência de reagentes químicos e a baixa temperatura de processamento^[20].

Diferentes reações podem ocorrer na CHT da biomassa e em diferentes temperaturas. Por volta de 100 °C ocorre perda de massa devido à dissolução da fração aquosa solúvel. Acima de 150 °C ocorre hidrólise e os polímeros da biomassa, tais como hemicelulose, celulose e proteínas são degradadas em fragmentos de menor massa molar. Por volta de 200 °C e 1 MPa, a biomassa sólida é transformada em líquido. Na liquefação, a obtenção de óleo ocorre em 300 °C e 10 MPa. A obtenção de gás combustível ocorre pelo processo de gaseificação, geralmente acima de 350 °C e acima de 20 MPa. Por fim, para obter-se carvão vegetal como principal produto do aquecimento da biomassa o tratamento ocorre entre 400-600 °C^[11].

Em princípio, qualquer tipo de biomassa pode ser carbonizada hidrotérmicamente^[18]. Experimentos reforçam ainda mais os pontos fortes da CHT para a produção de materiais carbonáceos, estruturados diretamente de modelos naturais, pois a lignina contribui para manter a macroestrutura natural da biomassa^[20]. A CHT proporciona algumas vantagens perante a liquefação e a gaseificação, pois a hidrólise do material vegetal produz compostos químicos específicos (por exemplo, ácidos orgânicos, derivados de furfural e furanóides), além de produzir simultaneamente um combustível que é mais fácil de manusear e armazenar porque é estável e não tóxico^[21].

A carbonização hidrotérmica é considerada uma tecnologia verde, visto que apenas é utilizado água no processo, apresentando grande importância sob o ponto de vista econômico e ambiental^[20]. No entanto, até o momento, não há relatos na literatura da aplicação de fibras lignocelulósicas modificadas via CHT em materiais compósitos utilizando matriz polimérica. Por isso, neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de matriz polimérica reforçados com

fibras de sisal modificadas por CHT, cujo objetivo é deixar as fibras mais hidrofóbicas para melhorar a compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Reutilização de resíduos poliméricos em compósitos reforçados com fibra de sisal modificada por meio da técnica de carbonização hidrotérmica (CHT).

1.1.1 Objetivos Específicos

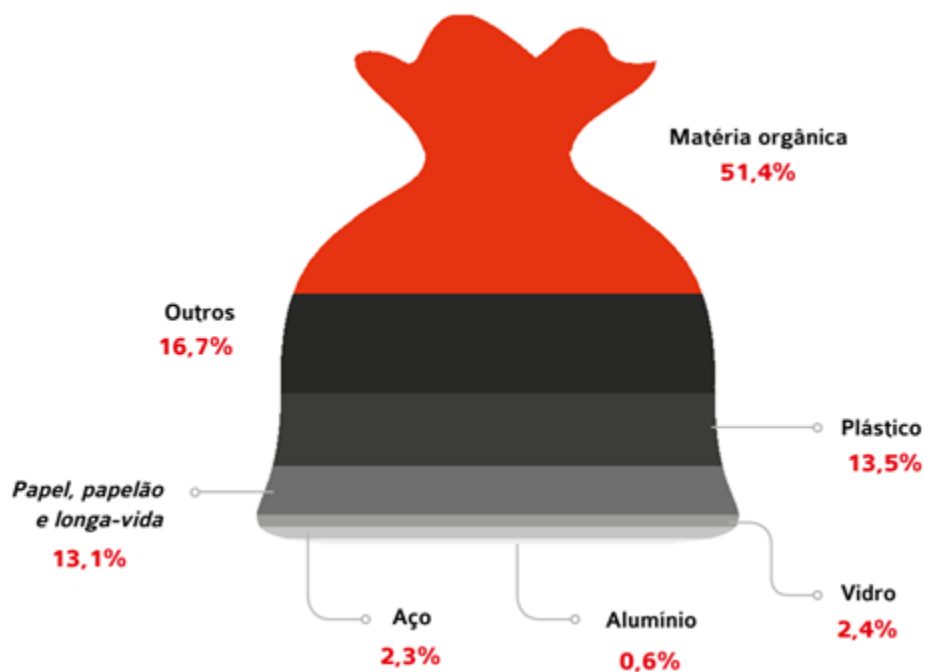
- Tornar as fibras de sisal mais hidrofóbicas para melhorar a compatibilidade com a matriz polimérica de polipropileno reciclado;
- Caracterizar as fibras de sisal modificadas por CHT;
- Preparar os compósitos com 10% e 20% de fase dispersa (fibra de sisal modificada);
- Caracterizar os compósitos reforçados com fibras de sisal tratadas por CHT.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

No Brasil são produzidos aproximadamente 54,38 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos por ano, dos quais 43,5 milhões de toneladas são recolhidos e levados para aterros sanitários ou reciclagem. O plástico é o principal produto reciclável, representando 13,5% desse montante^[1], conforme mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Principais materiais descartados no Brasil – em percentual



Fonte: adaptado de ABIPLAST (2015).

O tratamento dos resíduos é um dos principais alvos para reduzir a quantidade de resíduos sólidos em aterros^[22]. Segundo uma pesquisa realizada pela ABIPLAST, aproximadamente 805 mil toneladas de resíduos pós-consumo por ano são retiradas do meio ambiente, originando mais de 725 mil toneladas de materiais plásticos reciclados^[1].

Dentre os materiais plásticos reciclados o PET possui o maior índice, que criou condições de haver uma cadeia sustentável de reciclagem. Outros materiais muito reciclados são o Polipropileno (PP) e o Polietileno (PE), cuja cadeia de coleta seletiva tem características semelhantes, mas a diversidade é bem mais complexa^[2]. A diversidade de aplicações do PP é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Diversidade de aplicações do polipropileno.

| Polipropileno (PP) |
|--|
| Pacotes de macarrão e embalagens de camisa. |
| Tampas de amaciante de garrafa PET. |
| Rótulos de garrafa PET (quando rasgam). |
| Tampa de caneta esferográfica. |
| Pacotes de lojas (fazem barulho ao amassar). |

Fonte: adaptado de SPINACÉ (2005).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) criou a norma NBR 13230:2008 para facilitar a identificação dos plásticos utilizados na fabricação de embalagens e acondicionamento. Essa norma estabelece os símbolos, Figura 2.2, visando auxiliar na separação e posterior reciclagem dos materiais de acordo com a sua composição^[23].

Figura 2.2 – Símbolos utilizados nas embalagens para facilitar a posterior reciclagem.



Fonte: SPINACÉ (2005).

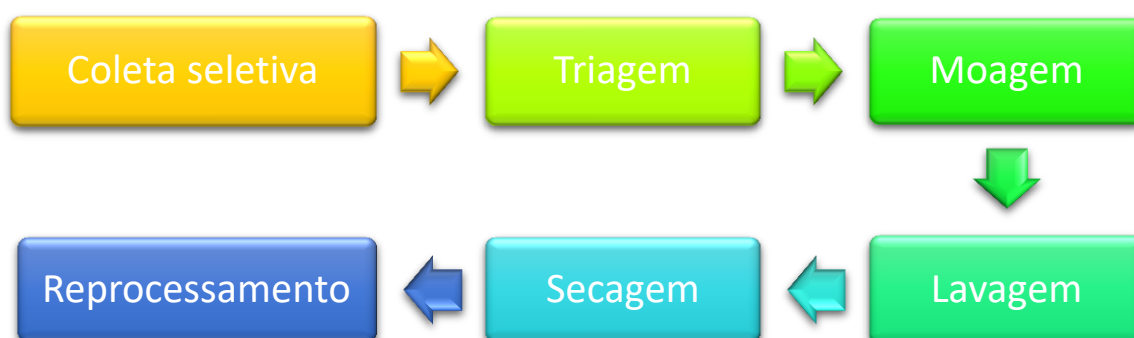
Os tipos mais comuns de reciclagem vão desde a reciclagem mecânica, com o reaproveitamento de peças defeituosas, conhecido como primária, passando pela reciclagem secundária, que é a produção de grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros materiais; reciclagem terciária ou química, convertendo-os em monômeros para serem reutilizados como produtos químicos em refinarias ou centrais petroquímicas; até a reciclagem quaternária ou energética, que é o uso do plástico como combustível na geração de energia elétrica via incineração^[3].

Em 2012 o índice de reciclagem mecânica de plástico pós-consumo no Brasil foi de 20,9%^[24]. A reciclagem mecânica pode ser dividida em dois tipos: resíduos industriais e pós-consumo. Na reciclagem mecânica de resíduos industriais, os materiais geralmente possuem composição definida e baixa contaminação por corpos estranhos. Na reciclagem mecânica de

resíduos pós-consumo, uma lavagem cuidadosa deve ser feita após a moagem para prevenir danos aos equipamentos pela presença de materiais estranhos ao processo ou outras resinas^[25].

Em geral o processo de reciclagem mecânica de material pós-consumo, Figura 2.3, consiste em coleta seletiva, triagem dos polímeros com o melhor grau de pureza, moagem, lavagem com água (contendo ou não detergente), secagem e reprocessamento^[4].

Figura 2.3 – Fluxograma simplificado do processo de reciclagem mecânica.



Fonte: AUTOR.

A coleta seletiva é uma preocupação constante abordada na Política Nacional de Resíduos Sólidos e precisa de avanço, pois a quantidade de municípios brasileiros que realizam a coleta seletiva não chega a 15%^[1]. Dessa forma, uma etapa bastante importante é a triagem. Em geral, os resíduos são separados manualmente na fonte, em dois tipos básicos: embalagens rígidas – Frascos, baldes, bacias e recipientes domésticos, e embalagem flexíveis – sacos, bolsas plásticas. Em alguns casos um processo de prensagem pode ser feito após a triagem para reduzir o volume, viabilizando o transporte dos resíduos plásticos pós-consumidos^[26].

Na moagem, os resíduos plásticos são triturados em moinho de facas para obtenção de fragmentos de tamanho desejado. Os fragmentos triturados são transferidos para um tanque com água, onde ocorre uma pré-lavagem. Em seguida, são colocados em uma lavadora, que pode realizar uma segregação parcial por tipo de plástico, de acordo com a diferença de densidade^[26].

A próxima etapa do processo é a secagem, onde os fragmentos são levados para uma secadora, a fim de se extrair o máximo possível de água de forma mecânica^[26]. O material é compactado em um processo de aglutinação, formando uma massa plástica, que será fundida e

homogeneizada, onde os perfis granulados (do inglês, *pellets*) estão prontos para serem enviados para às fábricas de artefatos plásticos^[4].

2.3 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

Um grande esforço tem sido feito para produzir “polímeros de engenharia” com suficiente resistência e rigidez para substituir os metais em aplicações estruturais, principalmente na indústria automotiva. Destacam-se o polietileno, polipropileno, poliestireno e acrílicos, entre outros. Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos (que se tornam menos rígidos quando aquecidos) e em termofixos (que se tornam mais rígidos com o aquecimento)^[27].

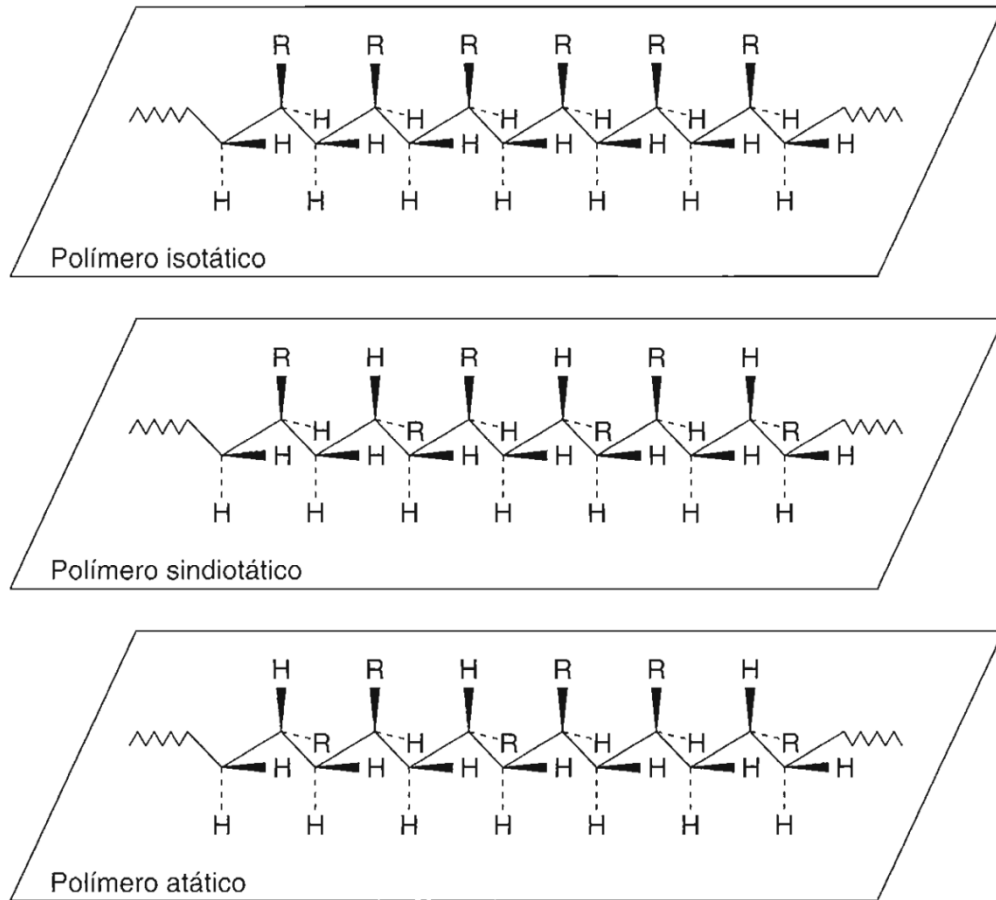
A maioria dos polímeros são termoplásticos devido à estrutura com cadeias flexíveis^[28]. Sua resistência e rigidez derivam das propriedades inerentes às unidades de monômero e o peso molecular muito elevado. Esses materiais são fabricados normalmente com a aplicação simultânea de pressão e calor. Apresentam boa resistência à absorção de água e sofrem grandes deformações antes da fratura final^[29].

2.3.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é polimerizado com catalisadores organometálicos e possui módulo de Young mais elevado do que o polietileno de alta densidade - HDPE, pois tem uma cristalinidade mais elevada. O PP é usual na fabricação de produtos de paredes finas por moldagem por injeção. No entanto, devido à fração amorfa o homopolímero torna-se frágil. Para superar isto, propileno é principalmente copolimerizado com etileno^[30].

Os átomos de carbono assimétricos gerados durante a polimerização podem surgir de três casos: sem qualquer ordem, chamado de atático; todos com a mesma configuração, chamado de isotático; com alternância de configuração, chamado sindiotático^[31]. As diferentes formas de taticidade são apresentadas na Figura 2.4. O PP isotático é a forma mais comum de polipropileno industrial e apresenta conteúdo cristalino substancial^[30].

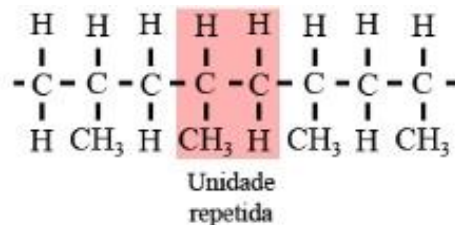
Figura 2.4 – Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização.



Fonte: MANO (2004).

De acordo com a cristalinidade do material, a célula unitária do polipropileno (PP), é monoclinica, ou seja, com comprimentos diferentes e um dos ângulos diferente^[32]. A representação esquemática da unidade repetitiva e da cadeia do polipropileno está apresentado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Representação esquemática da unidade repetitiva e das estruturas da cadeia do polipropileno.



Fonte: adaptado de CALLISTER e RETHWISCH (2015).

O polipropileno é similar ao polietileno. A diferença entre os dois materiais é porque um dos carbonos carrega uma cadeia lateral de metilo. As principais aplicações são em situações onde se requer um material quimicamente resistente, isolante elétrico, duro e com

coeficiente de atrito relativamente baixo, além de baixa resistência. Exemplos de aplicações típicas: garrafas flexíveis, brinquedos, tambores, peças de bateria, bandeja de gelo, matérias para películas de embalagem^[28].

2.4 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são materiais multifásicos que envolvem a combinação de dois ou mais componentes que resultam em um produto superior quando comparado a um dos componentes, isoladamente^[33]. As propriedades podem ser adaptadas para satisfazer as necessidades de tecnologias industriais, escolhendo apropriadamente os seus componentes, proporções, morfologias, grau de cristalinidade, bem como a estrutura e composição da interface entre os componentes. Em muitos casos, os materiais compósitos apresentam anisotropia, ou seja, suas propriedades variam significativamente quando medidas em diferentes direções^[33].

Em geral, um dos componentes é rígido e forte, incorporado em outro componente de formação da matriz mais macia. Isto normalmente ocorre porque os materiais compósitos são formados por duas fases: a fase dispersa e a fase matriz. A fase dispersa é o componente mais duro, geralmente na forma de fibras, com os eixos alinhados preferencialmente em direções particulares, que serve principalmente para aumentar a dureza e resistência (à tração e à flexão) do compósito. A fase matriz pode ser de metal, de cerâmica ou de polímero. Os compósitos mais comuns possuem matriz polimérica devido ao baixo custo de fabricação. São aplicados em estruturas leves, como aeronaves, cadeiras de rodas e artigos esportivos^[29].

Os compósitos mais importantes são os que apresentam a fase dispersa em forma de fibra, pois são de alta resistência e/ou alta rigidez em relação ao peso específico^[34]. As fibras também são mais eficazes do que as partículas na diminuição do encolhimento por secagem, portanto são mais atraentes para o controle dimensional das peças feitas a partir de materiais compósitos^[33]. As propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras são influenciadas pelo comprimento, pela orientação e pela concentração das fibras^[34].

O comprimento da fibra deverá ser maior que o comprimento crítico, Equação 2.1, para que haja reforço efetivo. Quando o comprimento da fibra for igual ou maior que 15 vezes o comprimento crítico, são chamadas de fibras contínuas. As fibras curtas ou descontínuas têm

comprimentos menores que este. Se o comprimento da fibra for menor que o comprimento crítico, o compósito possui um comportamento particulado, onde virtualmente não existe nenhuma transferência de tensão^[34].

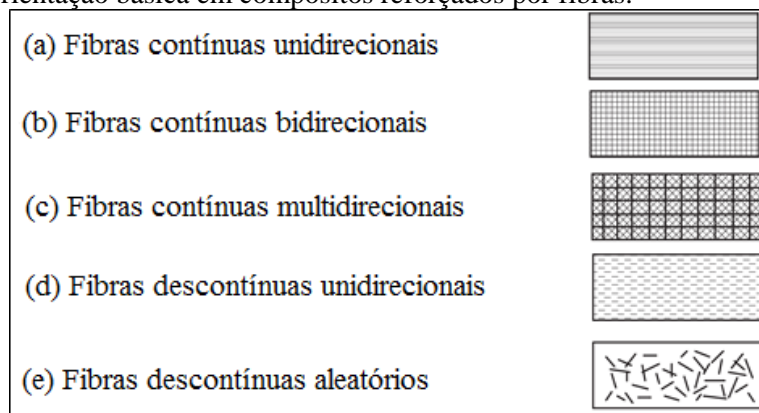
O comprimento crítico da fibra para que haja aumento da resistência pode ser expresso como:

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{\tau_c} \quad (2.1)$$

onde l_c é o comprimento crítico, d é o diâmetro da fibra, σ_f^* é a resistência máxima, e τ_c é a resistência da ligação fibra-matriz.

A maneira como as fibras são orientadas, Figura 2.6, a distribuição e a concentração das mesmas influenciam diretamente na resistência dos compósitos. As fibras contínuas podem ser dispostas em uma orientação unidirecional (a), bidirecional (b) ou multidirecional (c). As fibras descontínuas, ou curtas, podem ser dispostas em uma orientação unidirecional (d) ou randômica (e). As fibras unidirecionais distribuídas no sentido longitudinal possuem mais resistência e módulo do que na direção transversal. As fibras descontínuas ou curtas podem ser dispostas aleatoriamente ou numa orientação unidirecional. Os compósitos reforçados com fibras curtas possuem menor resistência e módulo do que fibras contínuas, porém a orientação aleatória permite obter propriedades mecânicas e físicas anisotrópicas, ou seja, propriedades diferentes em todas as direções^[35].

Figura 2.6 – Orientação básica em compósitos reforçados por fibras.



Fonte: adaptado de MALLICK (2008).

A maioria dos compósitos de uso industrial possuem matrizes poliméricas. As matrizes poliméricas podem ser naturais (derivadas de plantas e animais) ou sintéticas (advindas do

período pós Segunda Guerra Mundial), como o politetrafluoroetileno (PTFE - que possui o nome comercial Teflon) e o cloreto de polivinila (PVC). As propriedades dos polímeros sintéticos podem ser moldadas a valores superiores aos dos polímeros naturais^[28]. As matrizes poliméricas geralmente têm alta ductilidade. Em contraste, os materiais reforçados com fibras são geralmente de baixa ductilidade. Matrizes poliméricas reforçadas com fibras curtas podem ser fabricadas a temperaturas elevadas por técnicas de processamento rápido e fácil, como extrusão e moldagem por injeção^[35].

A fase matriz tem como principal função realizar a interação da fase dispersa (umas nas outras), além de transmitir a força externa e proteger a fase dispersa contra danos superficiais. A força de interação entre a fase dispersa e a matriz é uma consideração importante, pois a resistência máxima do compósito depende, em grande parte, da magnitude dessa interação^[36]. Por essa razão diferentes polímeros foram utilizados em compósitos, que inclui resina epóxi,^[37] polietileno de alta densidade^[38] e polipropileno^{[39][40]}.

Os compósitos de matrizes poliméricas (PMC) são classificados em termoplásticos ou termofixos, de acordo com o comportamento frente a uma elevação de temperatura. Os polímeros termofixos são geralmente mais resistentes e mais duros que os termoplásticos. A estrutura não amolece no aquecimento e possui melhor estabilidade dimensional. Os polímeros termoplásticos são materiais que se tornam moles e deformáveis sob o aquecimento e endurecem quando são resfriados - processo totalmente reversível^[28].

Outra característica importante é que todos os polímeros termoplásticos sob condições de carga constante, é que a tensão tende a aumentar com o tempo. Isto significa que pode haver uma redistribuição da carga entre a matriz e as fibras durante a deformação^[29]. Os polímeros termoplásticos são mais comumente usados como compósitos reforçados por fibras curtas que são moldados por injeção. No entanto, o interesse na matriz de termoplástico reforçado com fibra contínua é crescente, mesmo que matrizes cerâmicas e metálicas ainda sejam principalmente consideradas para aplicações de alta temperatura^[35].

2.5 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS

Os processos de fabricação por conformação mecânica possuem alto valor agregado, pois transformam a matéria prima em produto acabado^[41]. Diferentes métodos estão

disponíveis para a produção de peças de compósitos de matriz polimérica (PMC). Dentre os processos mais utilizados citam-se:

- a) Moldagem por contato: é um processo simples, de baixo custo e aplicado em grandes estruturas em pequenas quantidades.
- b) Moldagem por pulverização: A matriz e a fibra são misturadas e pulverizadas sobre o molde, produzindo boa qualidade superficial.
- c) Moldagem de transferência de resina (RTM): é um processo que permite a produção de peças com boas tolerâncias dimensionais e em quantidades moderadas.
- d) Moldagem por compressão: é mais adequado para a fabricação de peças de tamanho pequeno a médio porte em grandes quantidades.
- e) Moldagem por injeção: é outro processo de alto volume onde a fibra misturada com a matriz é injetada sob alta pressão em um molde.
- f) Moldagem por pultrusão: é adequado para a fabricação de peças longas, constantes em secção transversal, cujas propriedades mecânicas são muito boas.
- g) Moldagem em autoclave: os materiais são aplicados em alta temperatura e pressão através da configuração do saco de vácuo, produzindo peças menos porosas e mais compactadas.

A escolha do método vai depender da quantidade, da qualidade e do custo do produto acabado. Para métodos de processamento diferentes, são usados diferentes tipos de materiais^[42]. Além disso, a fabricação com materiais compósitos é muito diferente de metais, pois é durante o processamento que o material da matriz e da fase dispersa é combinado e consolidado para formar o compósito^[43].

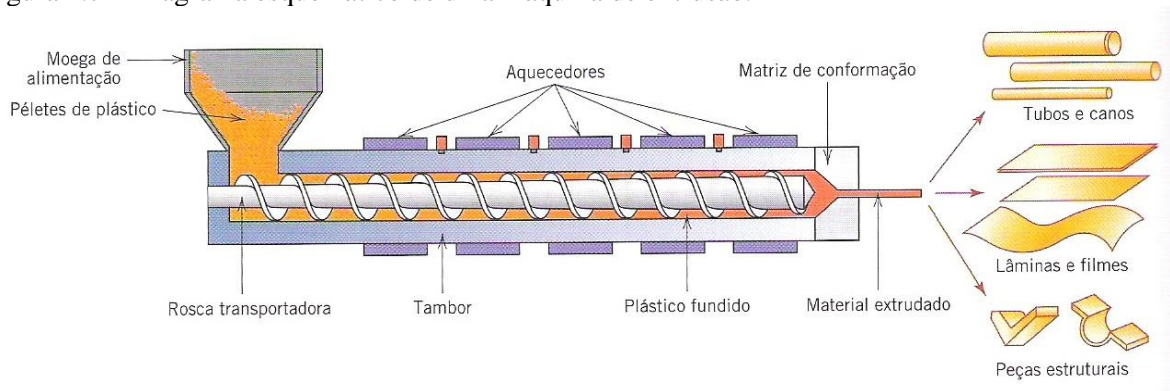
2.5.1 Extrusão

A extrusão é um processo de fabricação onde os materiais no estado plástico são deformados e forçados a sair através de uma abertura^[41]. O processo de extrusão é considerado um processo semi-contínuo, pois cada tarugo é extrudado individualmente e o comprimento do produto final é limitado pelo volume de material do tarugo^[44].

Existem basicamente dois processos: O processo direto, que é o processo mais empregado, e o processo indireto, que é o mais antigo. No processo de extrusão direta, o cilindro ou pistão comprime o tarugo (material) contra a matriz e o material escoa através do

filtro gerando o perfil desejado. Como existe movimento relativo entre o material e a matriz, o atrito contribui significativamente para elevação da carga de extrusão^[41]. O material também pode ser transportado por uma rosca ou parafuso sem fim através de uma câmara aquecida para então começar efetivamente a ser extrudado a partir da matriz de conformação. O diagrama esquemático de uma extrusora é mostrado na Figura 2.7. A técnica pode ser utilizada para produção de barras, tubos e mangueiras, entre outros^[34].

Figura 2.7 – Diagrama esquemático de uma máquina de extrusão.

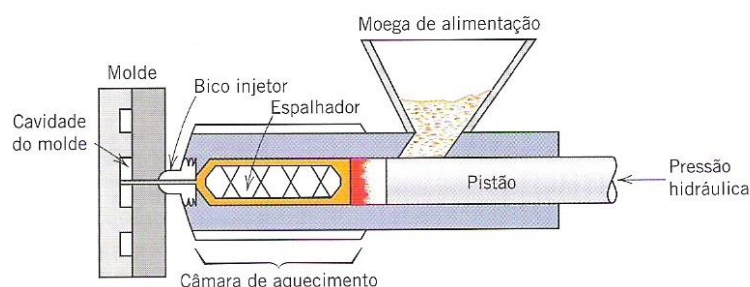


Fonte: CALLISTER e RETHWISCH (2015).

2.5.2 Injeção

Dentre os processos existentes, o processo de moldagem por injeção é o processo predominante na produção de compósitos termoplásticos reforçados com fibras. Estima-se que aproximadamente 25% de todas as resinas termoplásticas são usadas para moldagem por injeção. O processo é adequado para aplicações de grande volume, como os bens automotivos e de consumo, onde o material é aquecido e forçado dentro de um molde fechado através das cavidades, produzindo a forma desejada. O Diagrama esquemático de uma máquina de moldagem por injeção é mostrado na Figura 2.8. O molde é então arrefecido por água corrente por meio de canais de arrefecimento. Após esfriar, as metades do molde são abertos no plano de separação do molde e as peças são ejetadas por um sistema específico^[45].

Figura 2.8 – Diagrama esquemático de uma máquina de injeção.



Fonte: CALLISTER e RETHWISCH (2015).

O processo de injeção é um processo de fluxo, portanto tem o potencial de alterar ambas as propriedades físicas e químicas do material. Se o processo não é bem compreendido, reforços podem ser quebrados e polímeros podem ser degradados ou prematuramente curados. No oposto, esse processo possui capacidade de produzir peças tridimensionais de homogeneidade melhorada, com buracos e costelas, muitas vezes sem a necessidade de operações secundárias ou mão de obra direta, onde propriedades físicas superiores podem ser alcançadas^[46].

Dentre as principais vantagens desse processo destacam-se a produção de peças com formas complexas e de baixo custo, pois a perda é muito baixa. Além disso, pode ser usado para taxas de produção de alto volume e com garantia de controle dimensional. O processo apresenta algumas desvantagens, dentre as quais se destacam o alto investimento em ferramental que, conseqüentemente, não viabilizam a fabricação de peças de baixo volume. As alterações no desenho também não são frequentes, pois o processo requer bastante tempo para a concepção do molde, simulação computacional e ajustes das variáveis do processo (por exemplo, pressão de injeção e temperatura de fusão)^[45].

2.6 FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais têm ganhado crescente destaque como substituto das fibras artificiais, como as fibras de carbono e as fibras de vidro. As fibras naturais apresentam numerosas vantagens em relação às fibras sintéticas como: baixo custo de processamento, baixa densidade, não são abrasivas para o processamento de equipamentos, possuem facilidade de formabilidade e são biodegradáveis (o que os torna parte do sistema de ecomaterial)^[5].

As fibras naturais podem ser classificadas em animal, vegetal ou mineral^[6]. As fibras de origem vegetal são as fibras de maior interesse industrial, pois não causam irritação da pele durante o manuseio e uso^[5]. São fibras que podem ser adquiridas do caule, do tronco, da fruta ou das folhas. As fibras vegetais possuem características lignocelulósicas, ou seja, são compostas basicamente de celulose, lignina e hemicelulose^[6]. Na Tabela 2.2 estão apresentadas as médias das composições químicas dos três principais componentes das fibras naturais mais comuns.

Tabela 2.2 - Médias de composição química das fibras naturais mais comuns.

| Tipo de Fibra | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) |
|----------------|--------------|------------------|-------------|
| Algodão | 82,7 | 5,7 | 28,2 |
| Juta | 64,4 | 12 | 0,2 |
| Linho | 64,1 | 16,7 | 2 |
| Rami | 68,6 | 13,1 | 0,6 |
| Sisal | 65,8 | 12 | 9,9 |
| Bambu | 48,2-73,8 | 12,5-73,3 | 10,2-21,4 |
| Cânhamo | 55-80,2 | 12-22,4 | 2,6-13 |
| Kenaf | 37-49 | 18-24 | 15-21 |
| Abaca | 56-63 | 15-17 | 7-9 |
| Henequen | 77,6 | 4-8 | 13,1 |
| Noz de betel | 35-64,8 | 29-33,1 | 13-26 |
| Bagaço de cana | 28,3-55 | 20-36,3 | 21,2-24 |
| Cairo | 19,9-36,7 | 11,9-15,4 | 32,7-53,3 |
| Banana | 48-60 | 10,2-15,9 | 14,4-21,6 |
| Abacaxi | 57,5-74,3 | 80,7 | 4,4-10,1 |

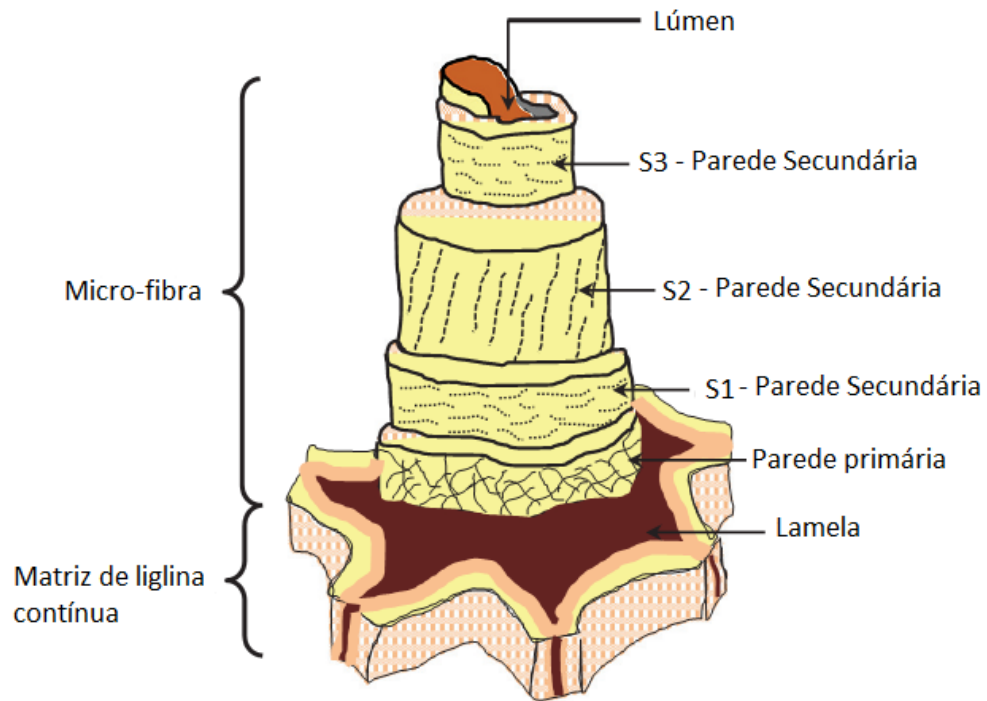
Fonte: Adaptado NIRMAL, 2014.

As fibras vegetais possuem paredes espessas alongadas. Uma única fibra vegetal possui comprimento médio acima de 1 m e tem diâmetro de 10 a 25 μm , tendo quatro camadas de microfibrilas. As microfibrilas têm tipicamente um diâmetro de cerca de 10-30 nm. A parede celular da fibra não é uma membrana homogênea e pode ser vista na Figura 2.9, onde é organizada em camadas. A camada externa é chamada de parede primária e envolve uma segunda camada, chamada de parede secundária. A parede secundária é composta de três camadas (S1, S2 e S3)^{[5][47]}.

A camada mais interna (S3) não tem significativa importância tecnológica. No entanto, a camada intermediária (S2) possui microfibrilas alinhadas em um ângulo de cerca de 10-20° (ângulo entre o eixo da fibra e as microfibrilas) e tem propriedades mecânicas importantes, como o módulo de elasticidade. Já a camada externa (S1) é composta de quatro a seis lamelas

em espiral de direções opostas, cujo ângulo está diretamente relacionado à resistência à tração das fibras. Quando o ângulo da espiral das fibras diminui, a resistência à tração aumenta^{[5][47]}.

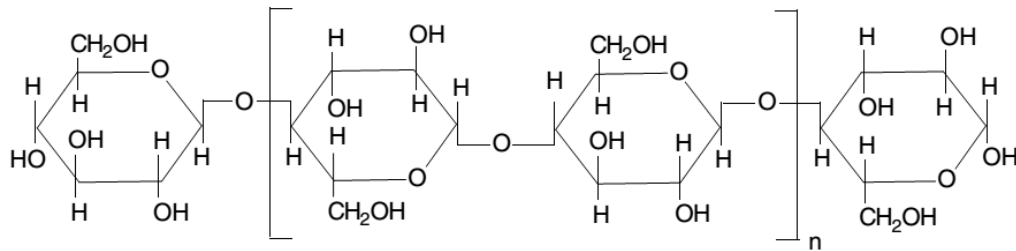
Figura 2.9 – Estrutura típica de uma fibra natural vegetal.



Fonte: NIRMAL, 2014.

A parede primária é composta principalmente de celulose, cujo nome foi dado por Anselme Payen. A celulose é organizada sob a forma de microfibrilas e é o composto orgânico mais abundante da natureza e a quantidade de celulose em uma fibra varia de acordo com a idade da planta e a espécie do vegetal. A celulose é um polímero glucano hidrófilo constituído por uma cadeia linear de unidades D-anidroglicose, unidas por ligações 1,4- β glicosídicas, que contêm grupos hidroxilo alcoólicos, conforme apresentado na Figura 2.10. Estes grupos hidroxilos formam macromoléculas com ligações de hidrogênio, portanto todas as fibras vegetais são de natureza hidrofílica^{[5][8]}.

Figura 2.10 – Estrutura química da celulose.

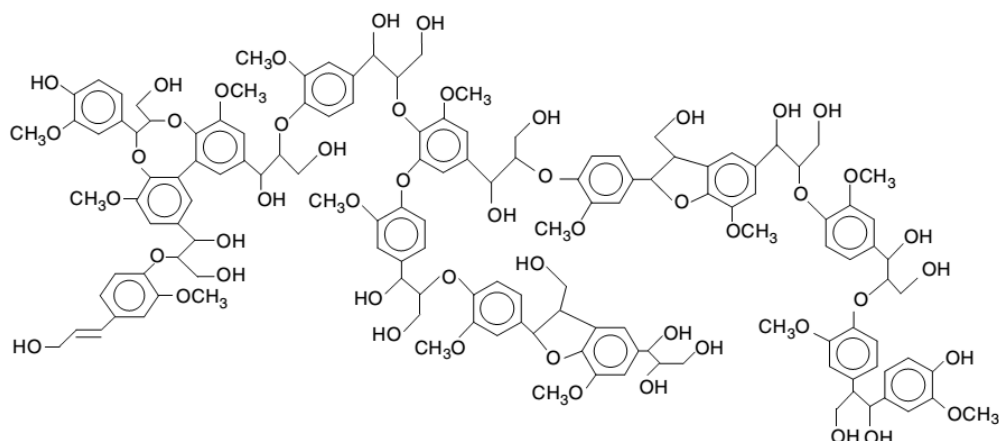


Fonte: MOHANTY, 2005.

O outro componente da parede primária é a hemicelulose, que é constituído por um grupo de polissacarídeos heterogêneo de ramificação curta, que permanece ligada com a celulose depois da remoção da lignina. A hemicelulose é hidrófila e se difere da celulose por três aspectos: possui várias unidades de açúcar, exibe um grau considerável de ramificação da cadeia e o grau de polimerização é de 10 a 100 vezes menor que a da celulose. A parede primária da célula vegetal também contém pectinas e glicanos, que são grupos de polissacarídeos ramificados. A pectina fornece resistência à compressão na parede celular, enquanto os glicanos aumentam a resistência à tração da celulose^{[5][48]}.

Na parede secundária existem outras substâncias adicionais, tais como a lignina, que confere uma rigidez considerável para a estrutura da parede secundária e protege as paredes celulares das plantas contra o ataque de bactérias ou fungos. A lignina é um composto fenólico de alto peso molecular, geralmente resistente à degradação microbiana. A lignina é amorfa e hidrófoba na natureza e pode ser utilizada como um agente de acoplamento em virtude da baixa polaridade. A lignina é o composto que dá rigidez para as plantas. Embora a fórmula estrutural exata da lignina ainda não tenha sido estabelecida, a maioria dos grupos e unidades funcionais que compõem a molécula foram identificados^{[5][49]}. Um exemplo de estrutura química provável da lignina é apresentada na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Exemplo de estrutura química provável da lignina.



Fonte: MOHANTY, 2005.

As propriedades mecânicas de uma fibra vegetal dependem do grau de polimerização, que varia de planta para planta, independentemente da estrutura química da celulose. Na Tabela 2.3 são apresentadas as propriedades mecânicas das fibras naturais, ou seja, valores de resistência, alongamento e densidade para as fibras naturais mais comuns^{[6][7]}.

Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas das fibras naturais mais comuns.

| Fibra | Densidade (g cm ⁻³) | Diâmetro (µm) | Resistência à Tração (Mpa) | Módulo de elasticidade (Gpa) | Alongamento na ruptura (%) |
|-------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Linho | 1,5 | 40-600 | 345-1500 | 27,6 | 2,7-3,2 |
| Cânhamo | 1,47 | 25-500 | 690 | 70 | 1,6 |
| Juta | 1,3-1,49 | 25-200 | 393-800 | 13-26,5 | 1,16-1,5 |
| Kenaf | | | 930 | 53 | 1,6 |
| Rami | 1,55 | – | 400-938 | 61,4-128 | 1,2-3,8 |
| Urtiga | | | 650 | 38 | 1,7 |
| Sisal | 1,45 | 50-200 | 468-700 | 9,4-22 | 3-7 |
| Henequen | | | | | |
| PALF | | 20-80 | 413-1627 | 34,5-82,5 | 1,6 |
| Abaca | | | 430-760 | | |
| Óleo de palma EFB | 0,7-1,55 | 150-500 | 248 | 3,2 | 25 |
| Óleo de palma mesocarpo | | | 80 | 0,5 | 17 |
| Algodão | 1,5-1,6 | 12-38 | 287-800 | 5,5-12,6 | 7-8 |
| Coir | 1,5-1,46 | 100-460 | 131-220 | 4-6 | 15-40 |
| E-vidro | 2,55 | < 17 | 3400 | 73 | 2,5 |
| Kevlar | 1,44 | | 3000 | 60 | 2,5-3,7 |
| Carbono | 1,78 | 5-7 | 3400 ^a -4800 ^b | 240b-425 ^a | 1,4-1,8 |

Legenda: a - Fibras de carbono ultraelevado módulo. b – Fibras de carbono ultra-alta tenacidade.

Fonte: adaptado de MOHANTY, 2005.

2.6.1 Fibras de Sisal

O Sisal (*agave sisalana perrine*), Figura 2.12, teve origem no México^[50]. A planta cresce em torno de 1,5 a 2 m de altura e tem uma vida útil entre 7 a 10 anos. Cada folha tem aproximadamente 1 a 2 m de comprimento, de 10 a 15 cm de largura e 6 mm de espessura. Uma planta de sisal produz cerca de 200 a 250 folhas e cada uma das folhas contém 1000-1200 feixes de fibras cuja composição é de 4% de fibra, de 0,75% cutícula, 8% de matéria seca e 87,25% de água. O sisal tem sido bastante utilizado nas Américas para a produção de fibras desde os tempos pré-colombianos. No Brasil, a produção se concentra principalmente no estado da Bahia com 95% da produção^{[51][52]}.

Figura 2.12 – Planta sisal em fase de colheita para a extração das fibras.



Fonte: BELTRÃO (2011).

A folha de sisal contém três tipos de fibras: mecânica, fita e xilema. As fibras mecânicas são as mais comercialmente úteis e são extraídas na maior parte da periferia da folha. Elas têm uma forma mais ou menos espessada de ferradura e raramente se dividem durante o processo de extração. Fibras do tipo fita ocorrem em associação com os tecidos condutores na linha mediana da folha. A estrutura relacionada ao tecido de condução da fibra do tipo fita dá-lhes considerável resistência mecânica. Elas são as fibras mais longas em comparação com as fibras mecânicas. Fibras xilema tem uma forma irregular e ocorrem em frente das fibras da fita através da ligação de feixes vasculares. Elas são compostas por células de parede fina e, portanto, são facilmente quebradas e perdidas durante o processo de extração^[53].

O Brasil é líder na produção e na exportação mundial do sisal, desde o início da década de 70 e em 2014 a produção brasileira de sisal foi de 95,4 mil toneladas, dos quais 69,6 mil toneladas foram exportadas, gerando uma receita de US\$ 115,6 milhões^{[54][55]}. As fibras extraídas das folhas do sisal são basicamente utilizadas em barbantes e cordas e na tecelagem de tapetes rústicos. Houve também uma inovação tecnológica na construção civil, que passou

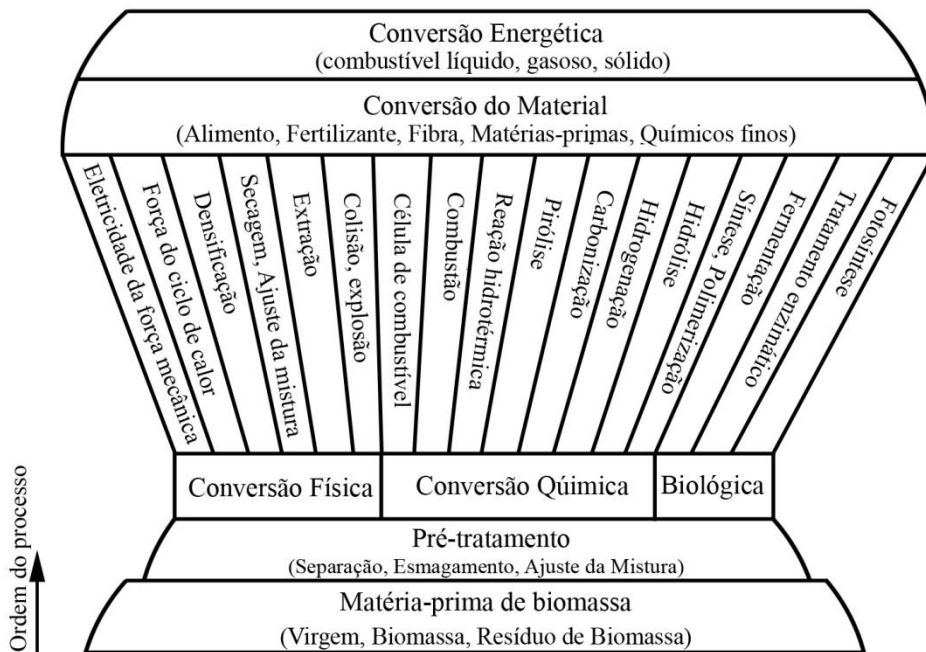
a utilizar paredes e divisórias em gesso, com fibra natural, que aumentou a demanda pela fibra do sisal^[50].

2.7 TRATAMENTO DA FIBRA DE SISAL

A fibra de sisal é de natureza hidrófila^[10], portanto a principal desvantagem da sua utilização (*in natura*) como fase dispersa em matrizes poliméricas hidrofóbicas é a falta de compatibilidade interfacial^[9]. Dessa forma, para melhorar a adesão interfacial, a superfície da fibra de sisal precisa ser modificada^[10], pois é através das forças de atração de Van der Waals que ocorre a transferência de carga efetiva da fase matriz para a fase dispersa^[42].

Atualmente existem várias técnicas disponíveis para a conversão (ou modificação) de biomassa, conforme apresentado na Figura 2.13 (lê-se de baixo para cima). As técnicas são classificadas em: biológicas, físicas e químicas^[11]. Essas técnicas de modificação de superfície receberam popularidade nas diferentes disciplinas nos últimos trinta anos^[12].

Figura 2.13 – Técnicas disponíveis para conversão de biomassa.



Fonte: adaptado de YOKOYAMA e MATSUMURA (2008).

Técnicas de fermentação tais como fermentação alcoólica, fermentação acetona-butanol e tratamentos enzimáticos são geralmente utilizados em modificações biológicas. Com relação às modificações físicas, ocorrem alterações nas propriedades de superfície das fibras

naturais sem alteração da composição química das fibras tais como trituração e explosão a vapor. Por outro lado, as modificações químicas aumentam a compatibilidade da fibra-matriz através da introdução de um terceiro material^[9], produzindo reações hidrotérmicas para a decomposição da biomassa^[11].

Existem diversos tratamentos de modificação química que incluem acetilação^{[13][14]}, branqueamento^[15], tratamento com Silano^[16], tratamento com enzimas^[17] e alcalinização^[18] (mercerização^[14]). O tratamento mais utilizado para fibras naturais é o tratamento alcalino, pois remove parcialmente a lignina, ceras e óleos que estão presentes, a partir da superfície externa da parede celular da fibra, aumentando a rugosidade. O tratamento com agentes de acoplamento de silano vem logo em seguida e tem o potencial de produzir uma rede de ligações cruzadas devido à ligação covalente entre a fibra e a matriz de polímero, resultando numa superfície hidrofóbica na fibra. A mercerização, por sua vez, requer a imersão do material num solvente adequado, tal como o Hidróxido de sódio (NaOH), que remove impurezas naturais, como pectina, substâncias cerosas e óleos naturais. O tratamento da esterificação de fibras naturais, por meio de reação com anidridos de ácidos orgânicos também tem sido objeto de investigação^[19], onde muitas reações químicas podem aparecer tais como: hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização por condensação e aromatização, porém requerem o uso de bases fortes ou catalisadores para facilitar a reação^[21].

A principal desvantagem dos tratamentos supracitados é a adição de um terceiro componente para a realização da conversão química^[9], portanto grande destaque tem sido atribuído à CHT em virtude da ausência de reagentes químicos e a baixa temperatura de síntese, sendo considerada uma tecnologia verde, visto que apenas é utilizado água no processo, apresentando grande importância sob o ponto de vista econômico e ambiental^[20].

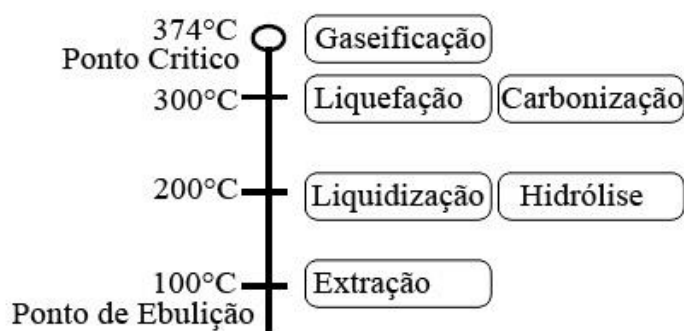
2.7.1 Carbonização Hidrotérmica (CHT)

O termo *hydrothermal* surgiu em 1845, após a publicação de uma síntese bem sucedida de minúsculos cristais de quartzo. As pesquisas da época, principalmente por mineralogistas, não representavam as condições naturais existentes na crosta terrestre, pois eram feitas em tubos de vidro. As tentativas para atingir condições de pressão-temperatura mais elevadas para obter outros compostos e fases mais puras só foi iniciado após o desenvolvimento e

aprimoramento de projetos de autoclaves de aço e revestimentos. O auge das pesquisas ocorreu entre o final dos anos 1930 aos anos 40, sendo conhecido com “período do ouro” da pesquisa hidrotérmica. O alvorecer da pesquisa hidrotérmica moderna ocorreu após o primeiro simpósio internacional hidrotérmico ocorrido no Japão em 1982. Hoje, a técnica de carbonização hidrotérmica está amplamente aplicada por vários especialistas dos diferentes ramos da ciência^[12]. O próximo passo inclui a carbonização hidrotérmica através da conversão de biomassa lignocelulósica como precursores de carbono, o que garantiria um suprimento de matéria-prima barata e renovável^[20].

Diferentes reações podem ocorrer na CHT da biomassa em diferentes temperaturas, como mostrado na Figura 2.14. Por volta de 100 °C ocorre perda de massa devido à dissolução da fração aquosa solúvel. Acima de 150 °C ocorre hidrólise e os polímeros da biomassa, tais como hemicelulose, celulose e proteína são degradadas em fragmentos de menor massa molar. Por volta de 200 °C e 1 MPa a biomassa sólida é transformada em líquido. Com 300 °C e 10 MPa obtém-se óleo através da liquefação. A obtenção de gás combustível ocorre pelo processo de gaseificação, geralmente acima de 350 °C e acima de 20 MPa. Por fim, obtém-se carvão vegetal como principal produto da CHT com o aquecimento da biomassa entre 400-600 °C^[11].

Figura 2.14 – Reações que ocorrem na CHT.



Fonte: adaptado de YOKOYAMA e MATSUMURA (2008).

Em princípio, qualquer tipo de biomassa pode ser carbonizada hidrotermicamente^[18]. Experimentos reforçam ainda mais os pontos fortes da CHT para a produção de materiais carbonáceos, estruturados diretamente de modelos naturais, pois a lignina contribui para manter a macroestrutura natural da biomassa^[20]. A CHT proporciona algumas vantagens perante a liquefação e a gasificação, pois a hidrólise do material vegetal produz compostos químicos específicos (por exemplo, ácidos orgânicos, derivados de furfural e furanóides),

além de produzir simultaneamente um combustível que é mais fácil de manusear e armazenar porque é estável e não tóxico^[21].

Zhang, Xu e Champagne^[56] forneceram uma visão geral dos avanços recentes da CHT, além de mostrar aplicações de quatro processos termoquímicos fundamentais (combustão, pirólise, gaseificação e liquefação) para a produção de bioenergia. Funke e Ziegler^[21] discutiram os mecanismos de reação da hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e polimerização de condensação, resumindo o conhecimento sobre a natureza do processo de CHT. No entanto, vários processos de conversão de biomassa também foram discutidos por Reza *et al.*^[57] e por Panwar, Kothari e Tyagi^[58]. Por fim, Garrote, Domínguez e Parajó^[59] discutiram uma variedade de efeitos que os tratamentos hidrotérmicos causam nos materiais lignocelulósicos. No entanto, não há relatos na literatura da aplicação de fibras lignocelulósicas modificadas via CHT em materiais compósitos utilizando matriz polimérica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O conhecimento dos materiais constituintes, a compreensão das propriedades e o fluxograma da metodologia são fundamentais para o sucesso do compósito^[46].

3.1.1 Fase Matriz

Para a fase matriz foi utilizado Polipropileno Reciclado (PPR), Figura 3.1, fornecido pela GAPLAST Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos da cidade de Maringá-PR.

Figura 3.1 – Polipropileno Reciclado.



Fonte: Autor.

3.1.2 Fase Dispersa

Para a fase dispersa foram utilizadas fibras de sisal (*Agave Sisalana Perrine*), Figura 3.2, que foram fornecidas pela unidade de Algodão da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, da cidade de Campina Grande-PB.

Figura 3.2 – Fibra de Sisal.

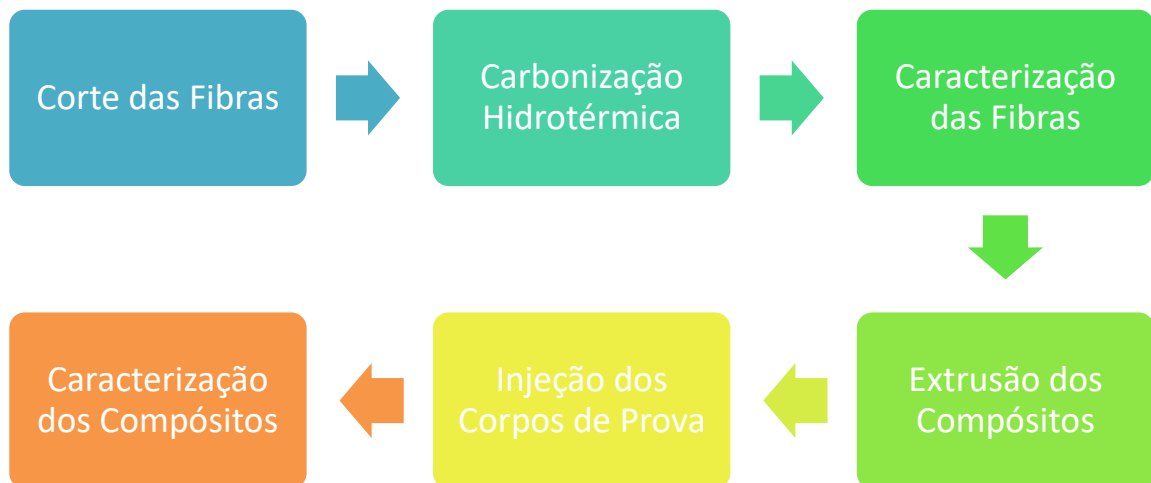


Fonte: Autor.

3.2 FLUXOGRAMA RESUMIDO

O fluxograma resumido da metodologia utilizada está apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Fluxograma Resumido da metodologia utilizada.



Fonte: Autor.

3.3 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS

3.3.1 Corte

Para a utilização das fibras de sisal na preparação dos materiais compósitos, estas foram cortadas em um comprimento de 5 mm em uma guilhotina de papel adaptada, sendo então denominadas *fibras descontínuas*^[34].

3.3.2 Carbonização Hidrotérmica

As fibras de sisal foram tratadas hidrotérmicamente em uma temperatura constante de 180 °C, em diferentes períodos de tempo (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h), denominadas nesse texto de FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6. Para o tratamento foram utilizadas autoclaves de aço inoxidável, com revestimento de teflon[®] com capacidade de 100 mL. Em cada processo foram adicionados 3 g de fibra de sisal e 80 mL de água deionizada.

3.4 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.4.1 Extrusão

As fibra de sisal com e sem modificação foram misturadas com a matriz polimérica de polipropileno reciclado, conforme a Tabela 3.1. As amostras foram processadas em uma extrusora de dupla rosca Thermo Scientific MiniLab II HAAKE Rheomex CTW 5, utilizando temperatura de molde 190 °C, em velocidade de 65 rpm em uma recirculação de 5 min.

Tabela 3.1 – Composição e nomenclatura dos compósitos.

| Amostra | Tempo de tratamento (h) | PP Reciclado (%) | Fibra de sisal (%) |
|---------|-------------------------|------------------|--------------------|
| PPR | - | 100 | - |
| PPR/FS0 | 0 h | 90 80 | 10 20 |
| PPR/FS1 | 1 h | 90 80 | 10 20 |
| PPR/FS2 | 2 h | 90 80 | 10 20 |
| PPR/FS3 | 3 h | 90 80 | 10 20 |
| PPR/FS4 | 4 h | 90 80 | 10 20 |
| PPR/FS5 | 5 h | 90 80 | 10 20 |
| PPR/FS6 | 6 h | 90 80 | 10 20 |

Legenda: PPR – Polipropileno Reciclado. FS – Fibras de Sisal.

Fonte: Autor.

3.4.2 Injeção

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram processados em uma máquina injetora Thermo Sicientific HAAKE MiniJet II, com temperatura do canhão de 210 °C,

temperatura de molde de 40 °C, pressão de injeção de 650 bar, tempo de injeção de 15 s, pressão de recalque de 300 bar e tempo de pressão de recalque de 30 s.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Difração de Raios X (DRX)

As fibras de sisal com e sem modificação foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) utilizando um equipamento Bruker D8 Advance, com fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 0,1542$ nm), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de 2 °/min e ângulo de incidência 2 Θ entre 10° e 80°. Com base nos resultados de DRX é possível calcular os índices de cristalinidade dos materiais.

O índice de cristalinidade é determinado de acordo com o Método de Segal^[60]:

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

onde I_c é o índice de cristalinidade de Segal, I_{002} é a altura do pico de difração mais intenso e I_{am} é a altura da intensidade mínima entre os dois picos principais.

3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas das fibras foram realizadas em um analisador térmico simultâneo STA6000 da PerkinElmer. Foi utilizado um porta amostra de platina aberto e taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de 50-900 °C, sob atmosfera de fluxo de nitrogênio à 20 mL/min.

3.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise pela técnica de calorimetria exploratória diferencial foi realizada em um analisador térmico simultâneo STA6000 da PerkinElmer. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de fluxo de nitrogênio à 20 mL/min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 50-500 °C.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das fibras de sisal com e sem modificação e dos compósitos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento marca FEI, da linha QUANTA série 250. Foram obtidas imagens na região da fratura dos compósitos após o ensaio de tração.

3.5.5 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As fibras de sisal com e sem modificação foram caracterizadas por espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em uma máquina RAM II FT-Raman Module da série Vertex da Bruker Optics, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Para utilização do FTIR por transmitância foi necessário providenciar brometo de potássio (KBr), cuja umidade foi removida por aquecimento em estufa à 180 °C.

3.5.6 Análise de O-H Livre

O processamento de espectros, correções da linha base, espectros de derivadas e o método de deconvolução das bandas foram realizados usando o software Origin 8.5. As frequências e o número máximo de sub-bandas, da região espectral de 3700-3100 cm^{-1} a qual corresponde a banda de estiramento da ligação O-H, foram determinadas utilizando os espectros de FTIR (em absorbância) da segunda derivada. Em seguida, ajustou-se automaticamente a combinação de faixas ao melhor desempenho espectral e o ajuste da curva para a deconvolução dos picos foi realizada na função Gaussiana, obtendo um fator de correlação de 0,999. O desvio máximo da posição das bandas foi de $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$.

3.5.7 Ângulo de Contato

As análises de Ângulo de Contato foram realizadas no equipamento da marca TANTEC, modelo CAM-Micro. As amostras foram prensadas em pastilhas com diâmetro de 10 mm. Em cada amostra foram realizadas cinco medições de avanço, em temperatura de 25 °C. Para cada medição foi utilizado 10 μL de água deionizada.

3.5.8 Ensaio de Absorção d'água

3.5.8.1 Fibras

As amostras (em forma de pastilhas) foram secas em uma estufa com temperatura de 60 °C por um período de 30 horas. Após, as amostras foram submetidas às análises de absorção d'água em ambiente com $75,3 \pm 0,2\%$ de umidade relativa (U.R.), conforme a norma ASTM-E-104, por um período de 64 horas em temperatura de 25 °C.

3.5.8.2 Compósitos

Os compósitos foram submetidos à análise de absorção d'água conforme a norma ASTM D570, que estabelece o método para avaliação de materiais plásticos. As amostras ficaram em uma estufa a 60 °C por 24 horas. As amostras então foram imersas em um recipiente com água deionizada por 3 semanas em um banho termoestatizado, em uma máquina modelo TE-184 da marca TECNAL, com uma temperatura de 23 ± 2 °C.

3.5.9 Análise Mecânica

3.5.9.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração do PPR e dos compósitos foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC DL10000, com uma célula de carga de 5 kN, de acordo com a norma ASTM D638, que estabelece os critérios para materiais plásticos. Os valores apresentados nos resultados correspondem ao cálculo da média dos 8 corpos de prova ensaiados para cada amostra com velocidade de 20 mm/min.

3.5.9.2 Ensaio de Impacto Izod

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados em um equipamento CEAST, modelo Resil Impactor Junior, de acordo com o Método A da norma ASTM D256-02, que determina os requisitos para materiais plásticos. A norma exige amostras feitas com um entalhe fresado que serve para concentrar o esforço, minimizar a deformação plástica e direcionar a fratura para a parte por trás do entalhe. Foram realizados 05 ensaios para cada amostra através do método Izod, que é um dos métodos mais comuns utilizados para avaliar a

força de polímeros^[61], com pêndulo de 2,75 J. Os valores apresentados nos resultados correspondem ao cálculo da média dos ensaios realizados.

3.5.9.3 Análise estatística

Para investigar a influência estatística do tempo de CHT nas propriedades mecânicas, foram utilizadas a Análise de Variância (ANOVA) de um fator, seguido pelo teste de Tukey avaliado em nível de significância de 5%.

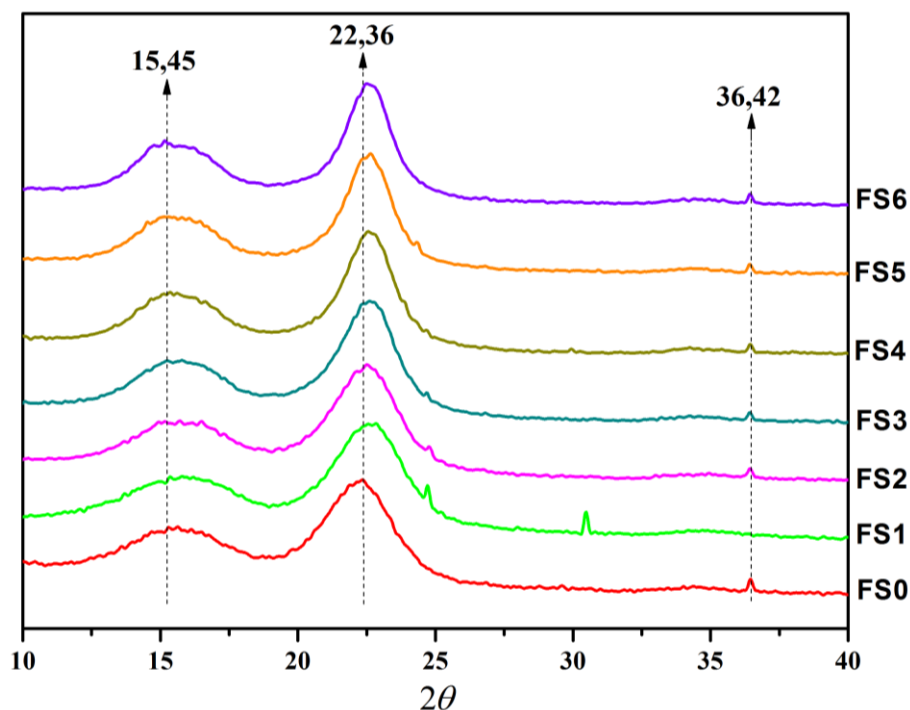
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados das análises de raios X das fibras de sisal sem modificação (FS0) e após modificação por carbonização hidrotérmica (FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6) são apresentados na Figura 4.1. Apesar das interferências das regiões amorfas pode-se observar a presença dos picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ) ao longo da fibra: 15,45 (plano 101); 22,36 (plano 002) e 36,42 (plano 040). Para Martin *et al.*^[62] e Klemm *et al.*^[63] esses resultados apresentam os picos referentes aos planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos. O pico mais intenso em 22,36 corresponde à celulose do tipo I e o pico amorfo em 15,45 e 36,42 correspondem às macromoléculas amorfas de hemicelulose e lignina presentes nas fibras.

Figura 4.1 – Análise de DRX das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.



Fonte: Autor.

Nota-se também um estreitamento gradativo do pico principal (correspondente ao plano 002) até a amostra FS6 quando comparado com o pico da amostra FS0, indicando a remoção parcial da hemicelulose e lignina, assim como relatado por Teodoro *et al.*^[64], o que resulta em um aumento relativo da cristalinidade. Os índices de cristalinidade (I_c) calculados com o

Método de Segal^[60] estão apresentados na Tabela 4.1. O I_c para FS0 é 57%, o que é próximo ao relatado para sisal natural em outros estudos^{[17][64]}. O aumento do I_c das amostras carbonizadas hidrotermicamente ocorre devido à remoção do material amorfo que envolve as microfibras de celulose^[17].

Tabela 4.1 – Índices de cristalinidade calculados.

| Amostra | I_c (%) |
|---------|-----------|
| FS0 | 57,0 |
| FS1 | 58,5 |
| FS2 | 63,2 |
| FS3 | 64,7 |
| FS4 | 70,2 |
| FS5 | 71,8 |
| FS6 | 71,2 |

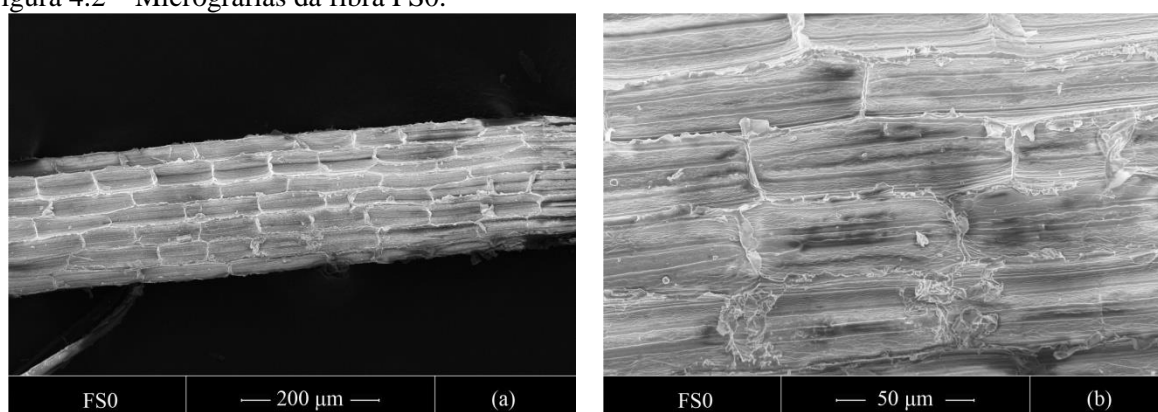
Legenda: I_c – Índices de cristalinidade. FS – Fibras de Sisal.

Fonte: Autor.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal sem tratamento estão apresentadas na Figura 4.2. Foi observado alguns grânulos na superfície, devido aos resíduos provenientes de um conjunto de células parênquimas de perfil esponjoso ou lacunoso^[65]. Além disso, a estrutura fibrosa elementar é unida entre si pela lignina, formando filamentos contínuos ao longo do comprimento da fibra^[62].

Figura 4.2 – Micrografias da fibra FS0.

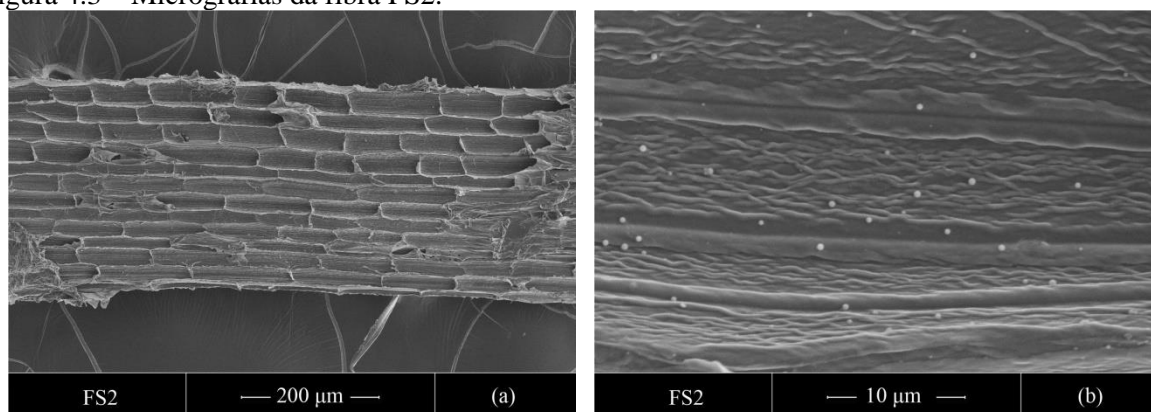


Fonte: Autor.

As micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal com 2 horas de tratamento estão apresentadas na Figura 4.3. Nota-se que após 2 horas de carbonização hidrotérmica as transformações morfológicas ocorridas são características da celulose^[20]. Ocorre aumento da

qualidade superficial (aumento de rugosidade) devido à remoção parcial da hemicelulose, ceras e óleos que cobrem a superfície da parede celular das fibras^[9], assim como relatado por Fávares *et al.*^[14] no tratamento de mercerização e por Kabir *et al.*^[66] no tratamento com Silano. Esse aumento da qualidade superficial colabora para a interação fibra-matriz^[18]. É observada também a presença de microesferas de carbono distribuídas de forma não uniforme^[67].

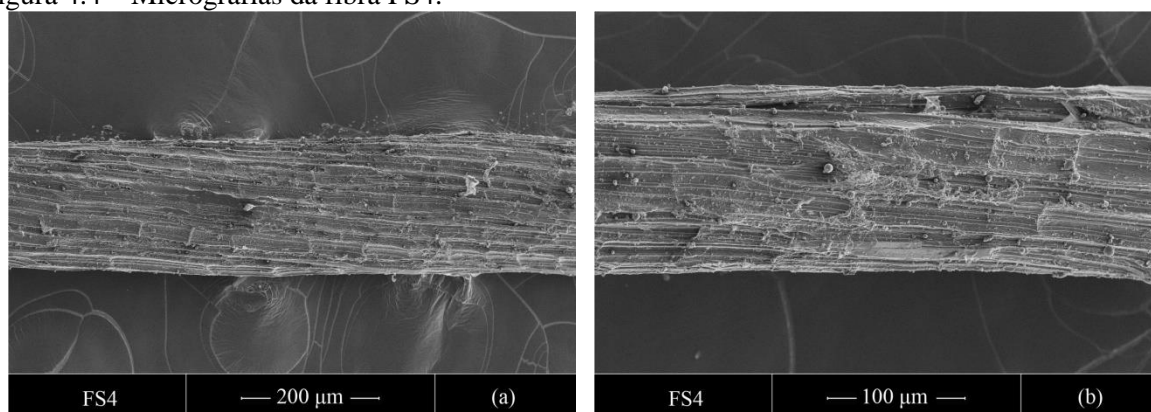
Figura 4.3 – Micrografias da fibra FS2.



Fonte: Autor.

Quando a fibra de sisal permanece por um maior período de tratamento (4 horas) sua rede fibrosa é interrompida, apresentando micro fissuras na superfície da fibra tratada. Essas microfissuras também ocorreram no tratamento alcalino exposto por Guerrero *et al.*^[65]. As partículas esféricas formam-se em maior quantidade e de forma semelhante à descrita anteriormente^[67]. As micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal com 4 horas de tratamento estão apresentadas na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Micrografias da fibra FS4.

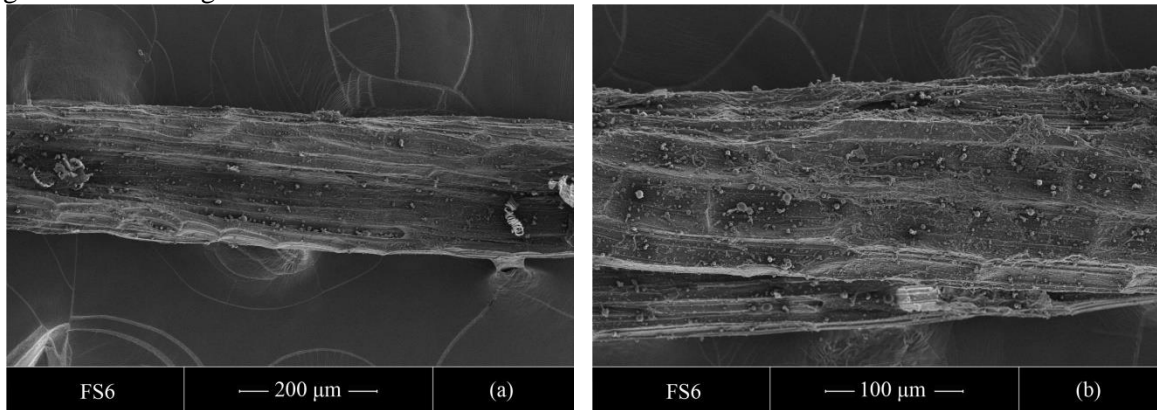


Fonte: Autor.

As micrografias eletrônicas de varredura das fibras de sisal com 6 horas de tratamento estão apresentadas na Figura 4.5. É observado que as microesferas aumentaram

substancialmente, indicando a transformação de lignina e hemicelulose em carbono, o que corrobora com a análise de infravermelho que será apresentada na seção 4.1.5. Em virtude do tempo de tratamento, com a estrutura fibrilar totalmente exposta, observa-se desfibrilação que ocorre à medida que os materiais de ligação (lignina) são removidos^[13].

Figura 4.5 – Micrografias da fibra FS6.

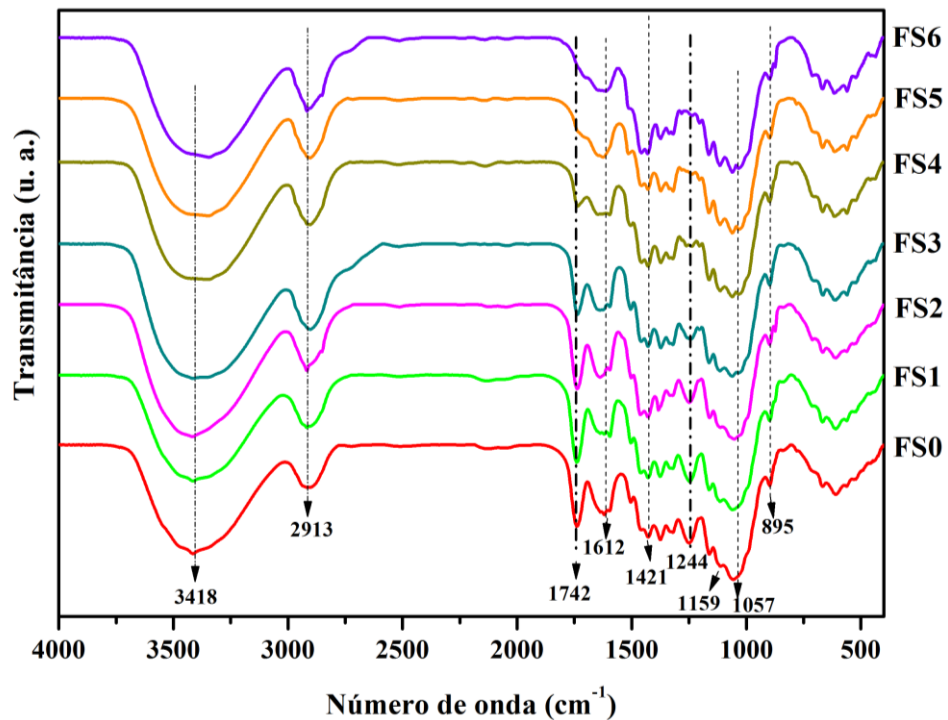


Fonte: Autor.

4.1.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada e Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6 estão apresentados na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Espectros de FTIR das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.



Fonte: Autor.

Pode-se identificar no espectro da amostra FS0 a banda em 3418 cm^{-1} atribuída à deformação axial O-H presente na celulose e/ou hemicelulose^[68]. O estiramento vibracional de grupos CH presentes na hemicelulose é identificado na banda em 2913 cm^{-1} ^[69]. A banda em 1742 cm^{-1} é atribuída aos grupos C=O presentes na lignina e na hemicelulose^{[13][70]}. A banda em 1421 cm^{-1} é referente ao grupo acetil de hemicelulose e ligações C=C presentes no anel aromático da lignina^[68]. Contudo, a banda em 1244 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento C-O de grupos acetil presentes na hemicelulose^[68] e a banda em 1159 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O-C na celulose e hemicelulose^[69]. Por fim, a banda observada em 760 a 899 cm^{-1} são características das ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar^[69].

A partir do espectro das fibras FS2 é observado um aumento na intensidade da banda em 1421 cm^{-1} atribuído ao grupo C=C^[68]. Esse aumento é decorrente de um acréscimo dos grupos aromáticos no processo de carbonização hidrotérmica^[70] e à transformação de lignina em carbono^[11]. Além disso, segundo Yang *et al.*^[71] a carbonização hidrotérmica é evidenciada pelo aumento da banda referente ao grupo C=C, o que confirma o processo de carbonização hidrotérmica da fibra de sisal.

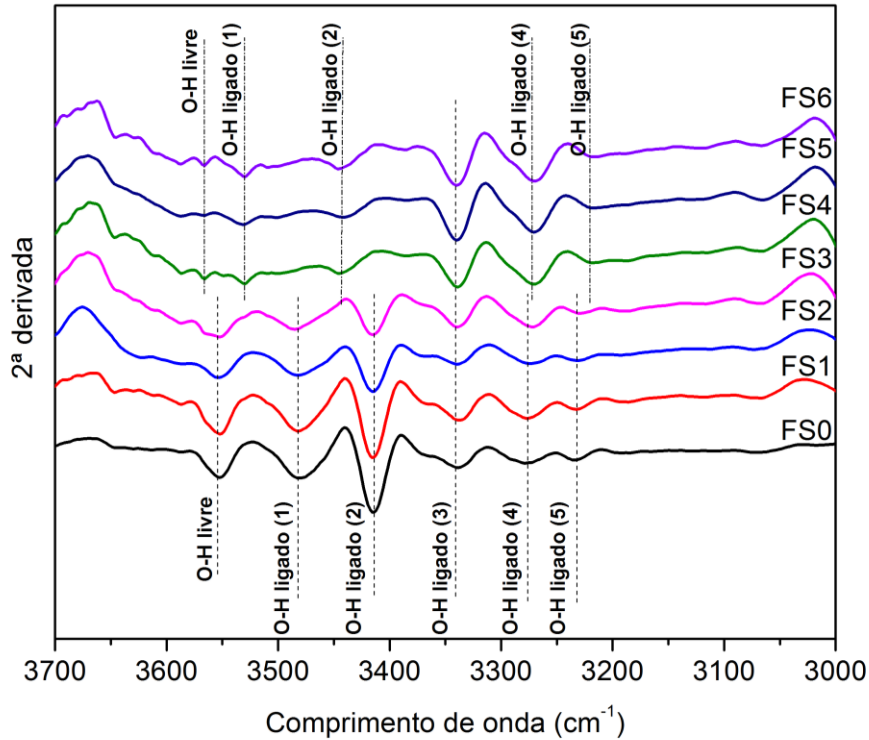
A partir das fibras FS4 nota-se o desaparecimento na banda em 1742 cm^{-1} , indicando a remoção parcial da hemicelulose e lignina^[72] e o desaparecimento na banda em 1244 cm^{-1} , atribuído à remoção da hemicelulose devido ao enfraquecimento da ligação C-O até o rompimento^[73].

4.1.4 Análise de O-H Livre

As características espectrais associadas aos diferentes tipos de estiramentos de ligações O-H foram identificadas utilizando a segunda derivada do espectro de absorção na região do infravermelho, como mostra a Figura 4.7^{[74][75][76][77]}. Foram identificadas seis bandas diferentes em todas as amostras. As amostras FS4, FS5 e FS6 apresentaram descolamentos em cinco bandas, enquanto que a banda em 3339 cm^{-1} (OH-ligado (3)) permaneceu constante. Isso indica que a carbonização hidrotérmica modifica a estrutura e a superfície da fibra de sisal com o aumento do tempo de tratamento^[78]. As bandas de 3570 a 3550 cm^{-1} foram atribuídas aos grupos O-H livre^{[74][76][77]}. A formação das ligações de hidrogênio intramoleculares é observada nas bandas de 3530 a 3339 cm^{-1} que corresponde ao OH-ligado (1), (2) e (3)^{[74][76][77]}. Aos demais sinais, OH-ligado (4) e (5), nas bandas de 3279 a 3216 cm^{-1}

foram cominados à formação das ligações de hidrogênio intermoleculares em celulose I e celulose II^{[74][75][77]}.

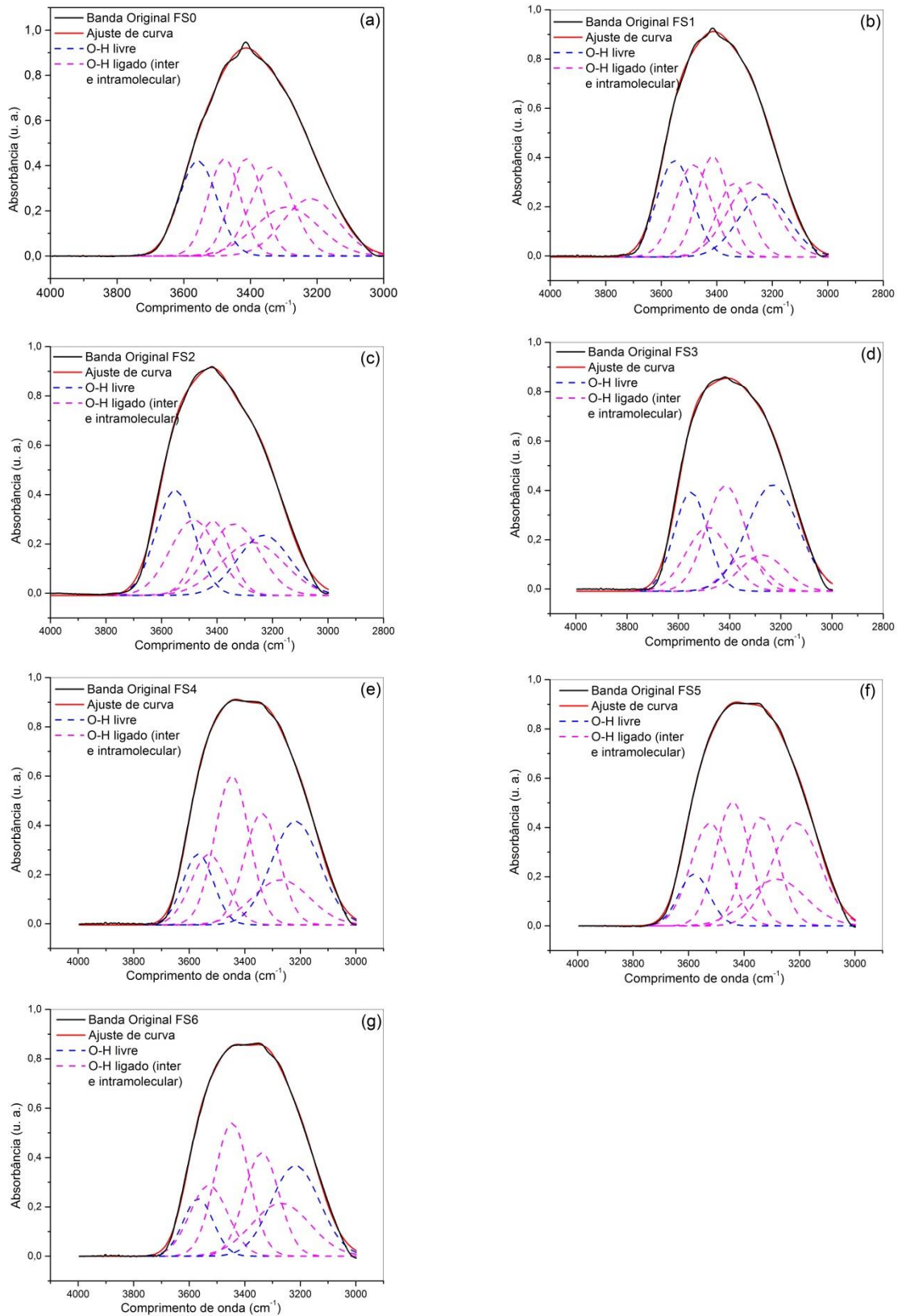
Figura 4.7 – Segunda derivada do espectro FTIR nas bandas O-H (3700-3000 cm^{-1}).



Fonte: Autor.

Os espectros de deconvolução e as bandas atribuídas às ligações O-H das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6 estão apresentadas na Figura 4.8. A contribuição de O-H ligado intramolecular e intermolecular prevalece em relação ao O-H livre, para todas as amostras^{[74][76]}.

Figura 4.8 – Espectros de deconvolução da banda em 3418 cm^{-1} do FTIR das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.

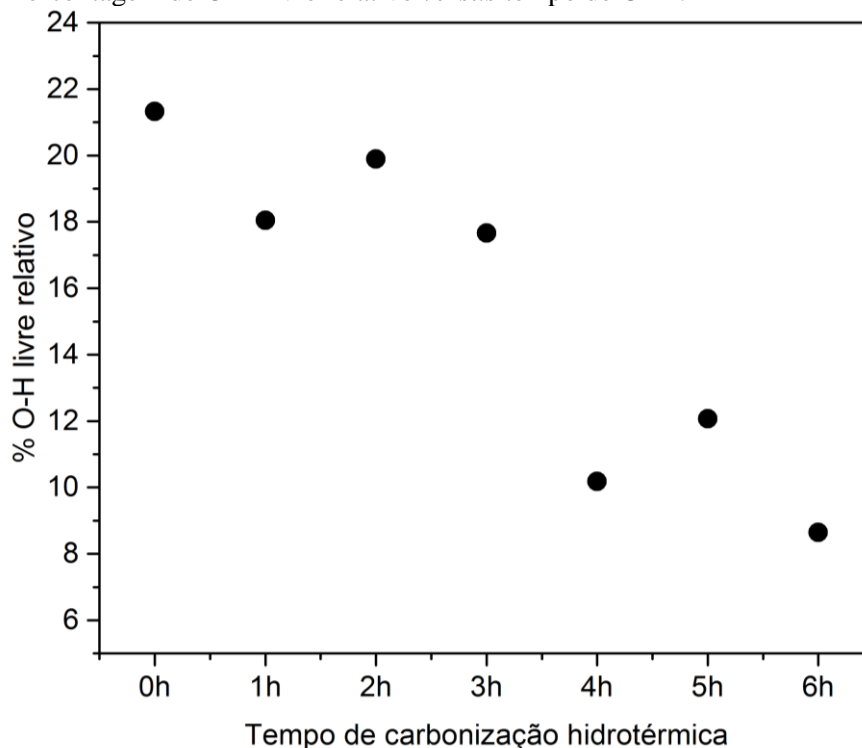


Legenda: (a) FS0 (b) FS1 (c) FS2 (d) FS3 (e) FS4 (f) FS5 (g) FS6.

Fonte: Autor.

A porcentagem de O-H livre relativo, apresentado na Figura 4.9, diminui com o aumento do tempo de tratamento. Observa-se que mudanças mais consideráveis ocorrem a partir de 4 horas de tratamento, em conformidade com a Figura 4.10 (derivadas de 2ª ordem dos espectros de FTIR). De fato, as fibras naturais apresentam-se predominantemente no estado amorfo, onde as cadeias de celulose atingem certo grau de liberdade de movimento e os sítios ativos, como grupos hidroxilas, ficam mais disponíveis^{[74][77]}.

Figura 4.9 – Porcentagem de O-H livre relativo *versus* tempo de CHT.



Fonte: Autor.

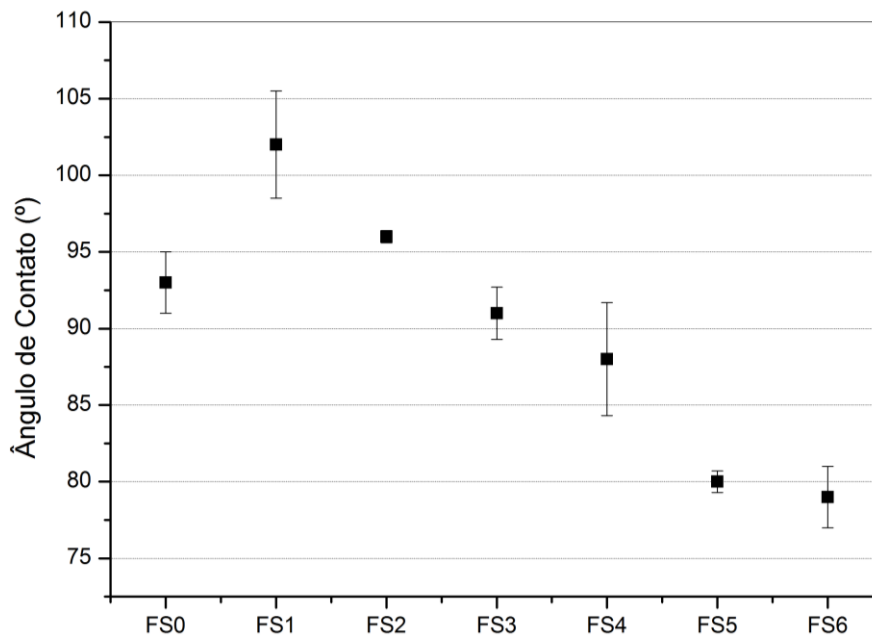
Com o aumento do tempo de CHT, as cadeias são alinhadas regularmente e as forças de atração intermolecular ou intramolecular aumentam^[74], ou seja, ocorre o aumento do índice de cristalinidade, assim como mostrado nos resultados das análises de DRX. Neste caso, os estiramentos e vibrações de O-H ligado predomina e conduz a uma elevada intensidade da banda de absorção nas bandas de 3530 a 3216 cm^{-1} .

4.1.5 Ângulo de Contato

Os resultados das medidas de ângulo de contato das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6 estão apresentados na Figura 4.10. Os ângulos de contato foram medidos usando o método de Young-Laplace^[79]. O ângulo da amostra FS0 é 93°. As amostras FS1 e FS2

tiveram aumento do ângulo em comparação à amostra FS0, o que indica que a carbonização hidrotérmica tornou as fibras mais hidrofóbicas. Com o aumento do tempo de tratamento, houve diminuição significativa do ângulo de contato, sendo que após 3 horas de tratamento o ângulo de contato passou a ser menor que o valor da amostra não tratada.

Figura 4.10 – Ângulo de contato da fibra FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.



Fonte: Autor.

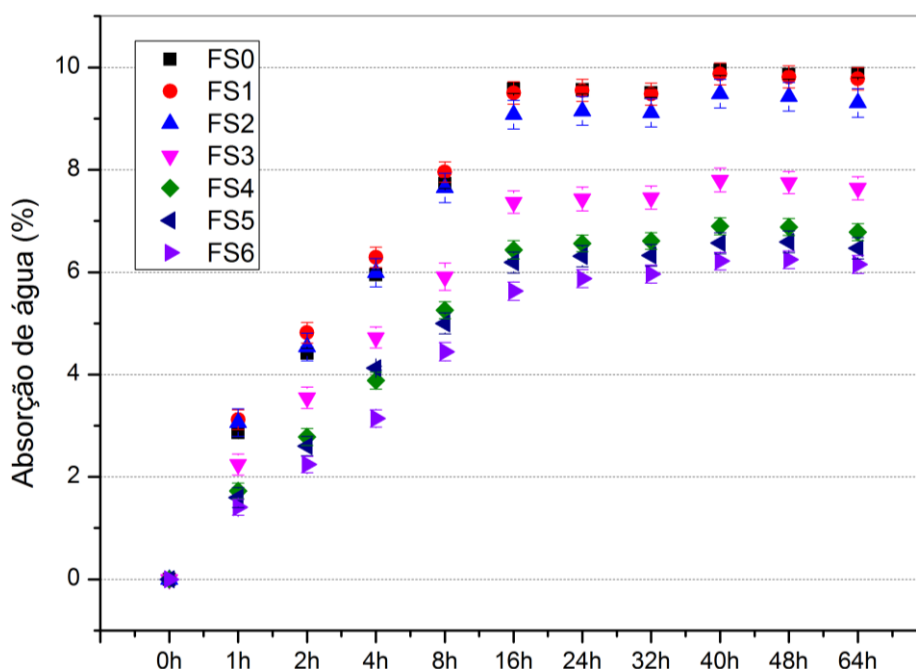
Segundo Thakur^[19] a diminuição do ângulo de contato pode ocorrer devido à remoção dos contaminantes de superfície (como ceras e óleos) e o aumento dos grupos hidroxilos. Essa diminuição também pode ser explicada pela desestruturação da fibra, separando as fibrilas^[80] (separação de lignina, celulose e hemicelulose devido à carbonização parcial das fibras) que, após serem prensadas, o efeito da molhabilidade e capilaridade da superfície se sobrepõe ao efeito da energia de superfície (hidrofobicidade), como pode ser confirmado nas imagens de MEV.

4.1.6 Absorção d'água

Os resultados obtidos nas análises de absorção de água das fibras de sisal sem modificação e após modificação por CHT são apresentados na Figura 4.11. Todas as amostras submetidas às análises de absorção apresentaram uma absorção máxima após 16 horas. É observada também uma diminuição da taxa de absorção com o aumento do tempo de carbonização hidrotérmica. As amostras FS0 atingiram uma média de absorção de 9,88%,

enquanto que as amostras FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6 atingiram uma média de absorção de 9,78%, 9,31%, 7,64%, 6,78%, 6,47% e 6,15%, respectivamente. Esses resultados comprovam que as fibras tornaram-se mais hidrofóbicas, uma vez que absorveram menos água. Igualmente ocorreu na análise de OH-ligado e na análise morfológica, onde nota-se que a lignina e a hemicelulose foram parcialmente removidas, justificando um aumento da hidrofobicidade.

Figura 4.11 – Absorção de água da fibra FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.

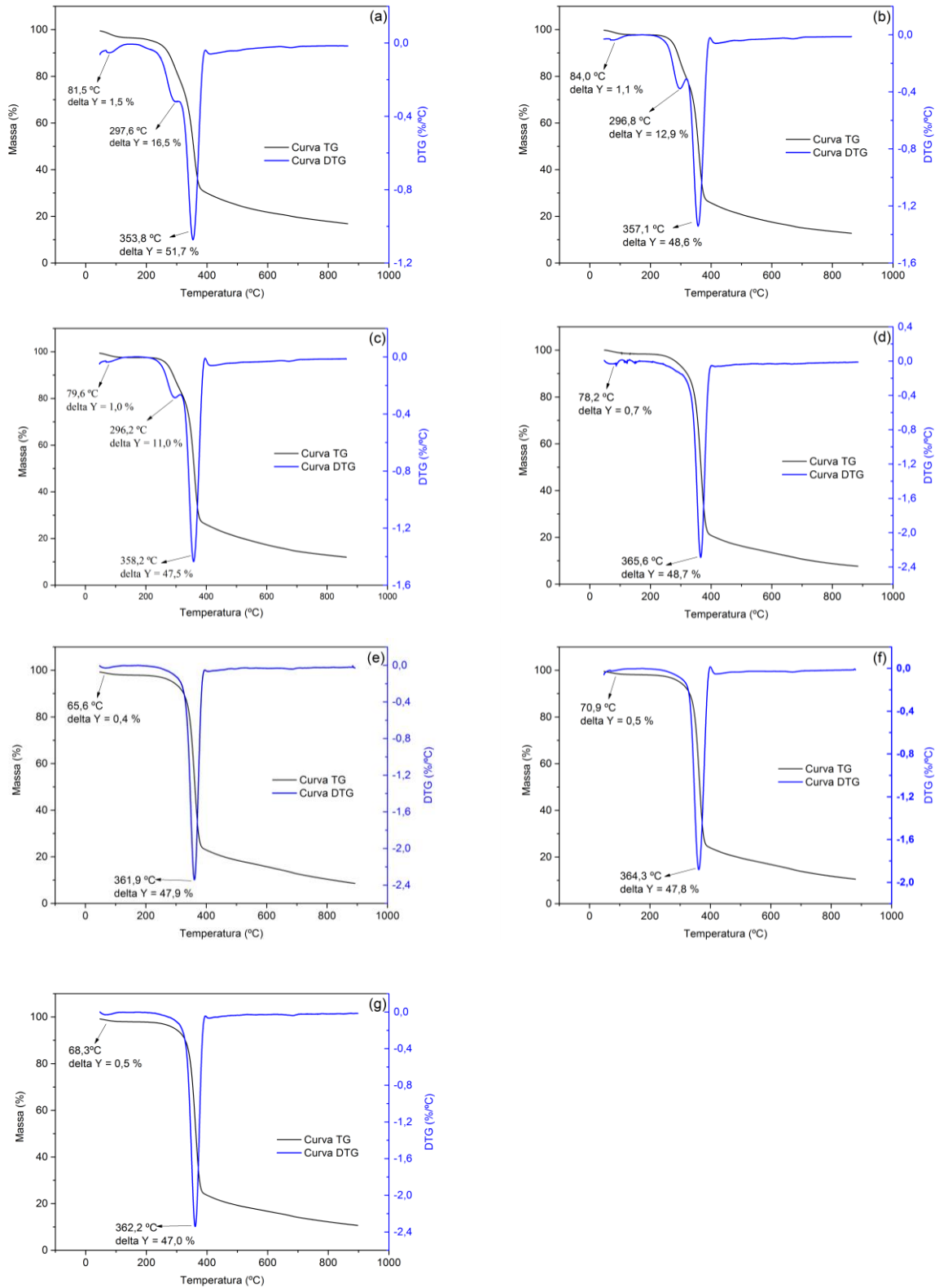


Fonte: Autor.

4.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas (curvas de termogravimetria / termogravimetria derivada – TG/DTG) das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6 estão mostradas na Figura 4.12, na Figura 4.13a e na Figura 4.13b. Constatou-se que as amostras das fibras FS0, FS1 e FS2 apresentaram três etapas de perda de massa, enquanto que as amostras FS3, FS4, FS5 e FS6 apresentaram apenas duas. Na primeira etapa, em temperaturas abaixo de 100 °C, ocorre a evaporação de água e compostos voláteis. Nesta etapa, nota-se uma redução na perda de massa com o aumento do tempo de tratamento das fibras, obtendo-se menor perda de massa para FS6 (0,5%) e uma diminuição de temperatura de 13,2 °C em relação a FS0. Este fato sugere que a modificação tornou a fibra menos hidrofílica^[81], corroborando com resultados obtidos nas análises de absorção de água que será discutida na Seção 4.1.7.

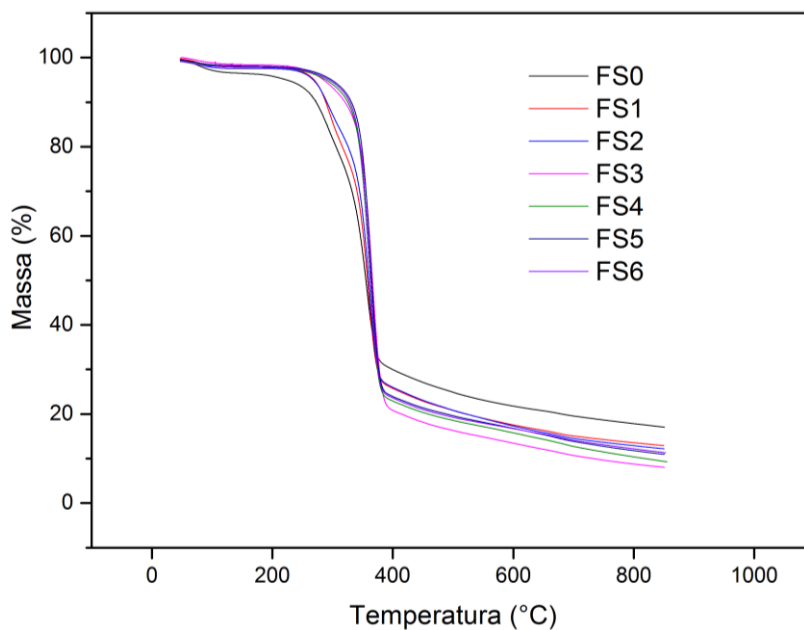
Figura 4.12 – Análises térmicas (curvas de termogravimetria / termogravimetria derivada – TG/DTG) das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.



Legenda: (a) FS0 (b) FS1 (c) FS2 (d) FS3 (e) FS4 (f) FS5 (g) FS6.

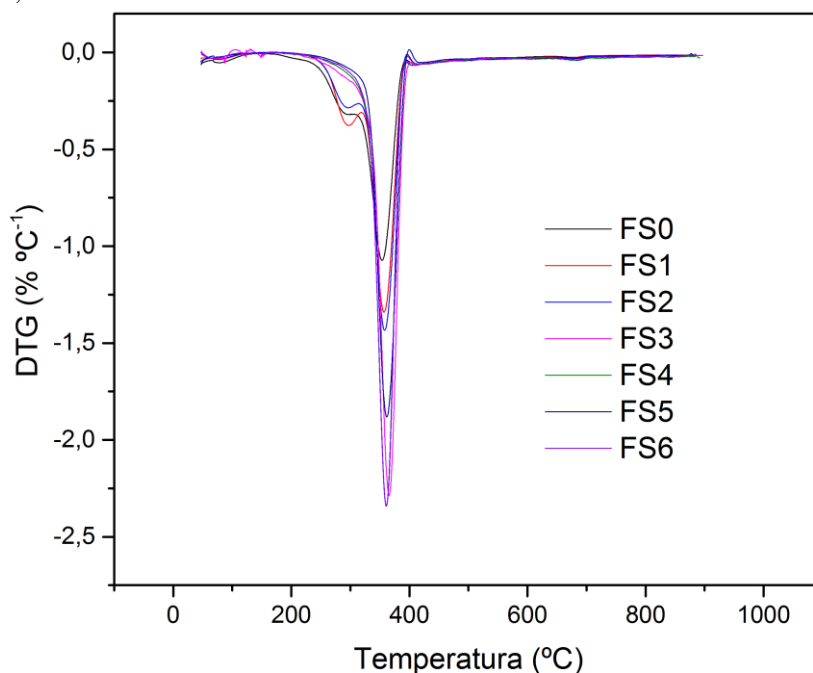
Fonte: Autor.

Figura 4.13a – Análises térmicas (curvas de termogravimetria – TG) das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.



Fonte: Autor.

Figura 4.13b – Análises térmicas (curvas de termogravimetria derivada – DTG) das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.



Fonte: Autor.

Na segunda etapa de perda de massa entre 200 °C e 300 °C, ocorreu a despolimerização da hemicelulose, pectina e ligações glicosídicas da celulose^[9]. Entre as amostras FS0, FS1 e FS2, que apresentaram esta etapa, a amostra FS2 obteve a menor perda de massa (11%). Além disso, a partir de 3 horas de tratamento (FS3, FS4, FS5 e FS6), a perda de massa relacionada à hemicelulose não é observada, indicando a remoção desse polissacarídeo^[81] durante o CHT.

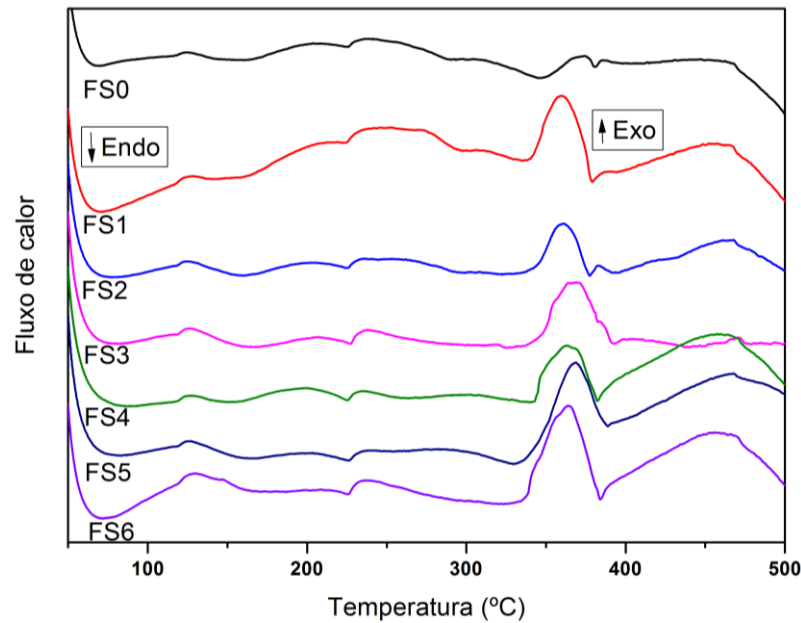
Todas as amostras mostraram redução de perda de massa e aumento na temperatura de degradação na terceira etapa de perda de massa. A diferença de temperatura entre a amostra FS3 e FS0 é 11,8 °C.

Segundo Saheb e Job^[82] a estabilidade térmica das fibras é evidenciada pelo aumento da temperatura de degradação e uma redução na perda de massa. Diante deste contexto, apesar da redução da perda de massa não ser significativa, a modificação das fibras proporcionou maior estabilidade térmica do material. Além deste fato, a perda de massa observada nesta última etapa é atribuída à elevada remoção de α -celulose e à pirólise de menores frações de lignina^{[9][65]}. Acima de 400°C, não houve perda de massa significativa devido à lenta degradação da lignina e a geração de resíduo sólido^[83].

4.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial das fibras FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6 estão apresentadas na Figura 4.14. O pico endotérmico verificado em temperaturas menores que 100 °C é atribuído à evaporação de água, assim como também evidenciado nas análises termogravimétricas. A curva da amostra FS0 mostrou um pico endotérmico na temperatura de 355 °C e uma mudança para um pico exotérmico após a modificação da fibra (FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6). Este fato é atribuído a decomposição da celulose e infere-se que o tratamento proporcionou modificações nas ligações químicas entre hemicelulose, celulose e lignina^[16]. Resultados semelhantes também foram observados na fibra de juta com a utilização do tratamento alcalino^[84].

Figura 4.14 – Análise de DSC da fibra FS0, FS1, FS2, FS3, FS4, FS5 e FS6.



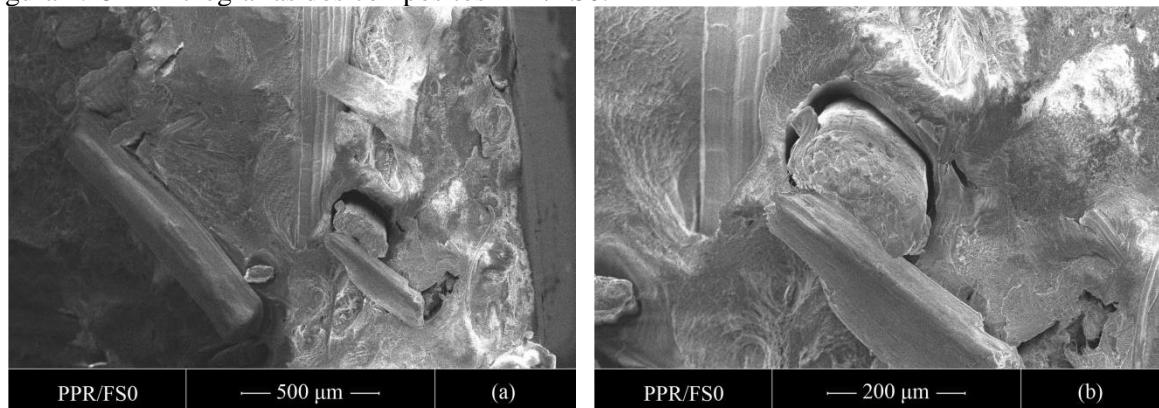
Fonte: Autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura do compósito PPR/FS0 estão apresentadas na Figura 4.15. É observado deslocamentos das fibras em relação à matriz. Nayak, Dixit e Appukuttan^[39] sugerem que é devido a uma fraca interação entre a matriz e a fibra. De acordo com Rosário *et al.*^[85] parte dessa fraca interação ocorre em virtude da pouca compatibilidade entre a fibra e o polímero. A fraca interação entre a fibra de sisal sem tratamento e a matriz polimérica de polipropileno também é apresentada por Ibrahim *et al.*^[40] e por Krishnaiah *et al.*^[86].

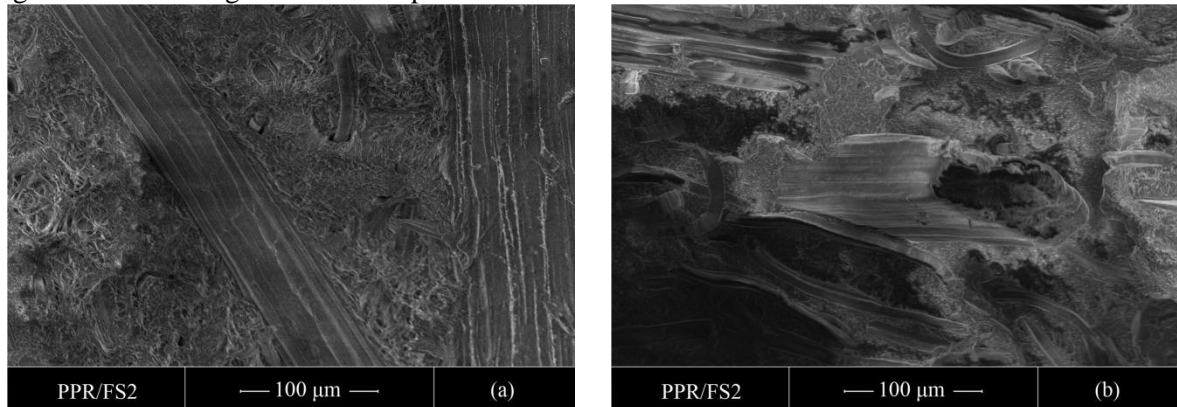
Figura 4.15 – Micrografias dos compósitos PPR/FS0.



Fonte: Autor.

As micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura do compósito PPR/FS2 estão apresentadas na Figura 4.16. Ao analisar as imagens é possível identificar adequada interação entre a matriz e a fibra. Esse fato está associado à redução de grupos hidrofílicos (OH livre)^[78] e em virtude da remoção das impurezas superficiais das fibras^[87]. O acoplamento da matriz com a fibra também é apresentado por Subramonian *et al.*^[88]. A melhoria observada nas micrografias do compósito PPR/FS2 também pode ser observada nos resultados das propriedades mecânicas apresentadas a seguir.

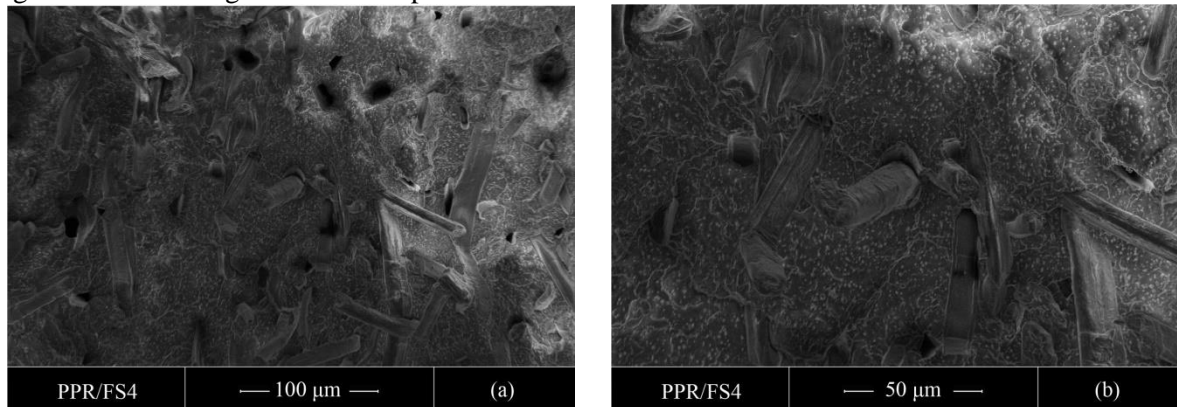
Figura 4.16 – Micrografias dos compósitos PPR/FS2.



Fonte: Autor.

As micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura do compósito PPR/FS4 estão apresentadas na Figura 4.17. As fibras estão bem dispersas em toda a matriz, o que comprova que o compósito foi reforçado com fibras orientadas aleatoriamente. No entanto, nota-se também um número grande de espaços, que é a evidência da falta de adesão entre a fibra e a matriz^[86].

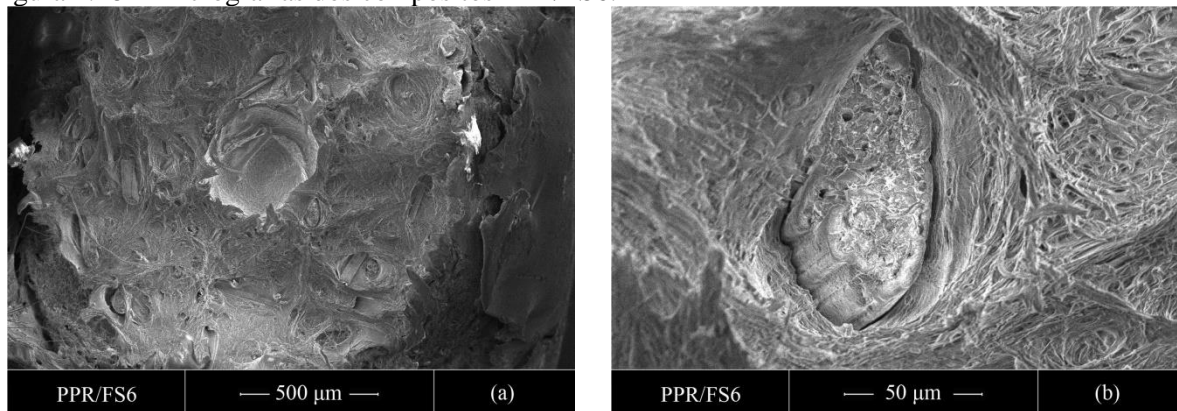
Figura 4.17 – Micrografias dos compósitos PPR/FS4.



Fonte: Autor.

As micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura do compósito PPR/FS6 estão apresentadas na Figura 4.18. Com 6 horas de carbonização hidrotérmica é observado a presença de linhas de fendas, indicando uma baixa adesão entre fibra-matriz^[40], assim como no compósito PPR/FS0. Portanto, infere-se que o rearranjo das cadeias de celulose das fibras observadas a partir de 4 horas de CHT (seção 4.1.6) podem contribuir para a redução na adesão com a matriz polimérica.

Figura 4.18 – Micrografias dos compósitos PPR/FS6.



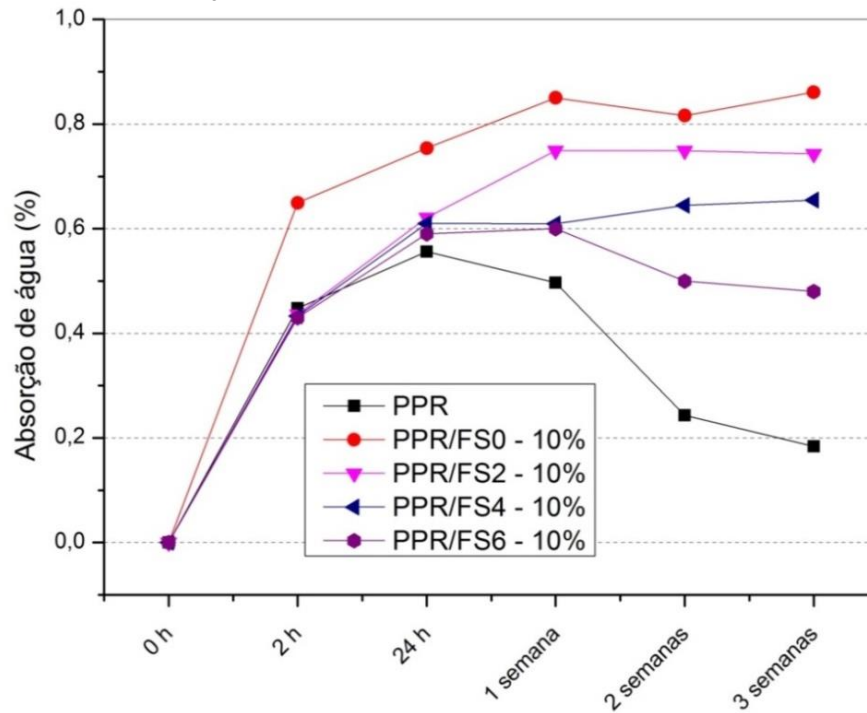
Fonte: Autor.

4.2.2 Absorção d'água

Os resultados obtidos nas análises de absorção de água do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.19a. Os resultados obtidos nas análises de absorção de água do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 20% de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.19b. Os resultados mostraram que a capacidade de absorção d'água dos compósitos aumentou quando comparado com o PPR, do mesmo modo que apresentado por Ibrahim *et al.*^[40].

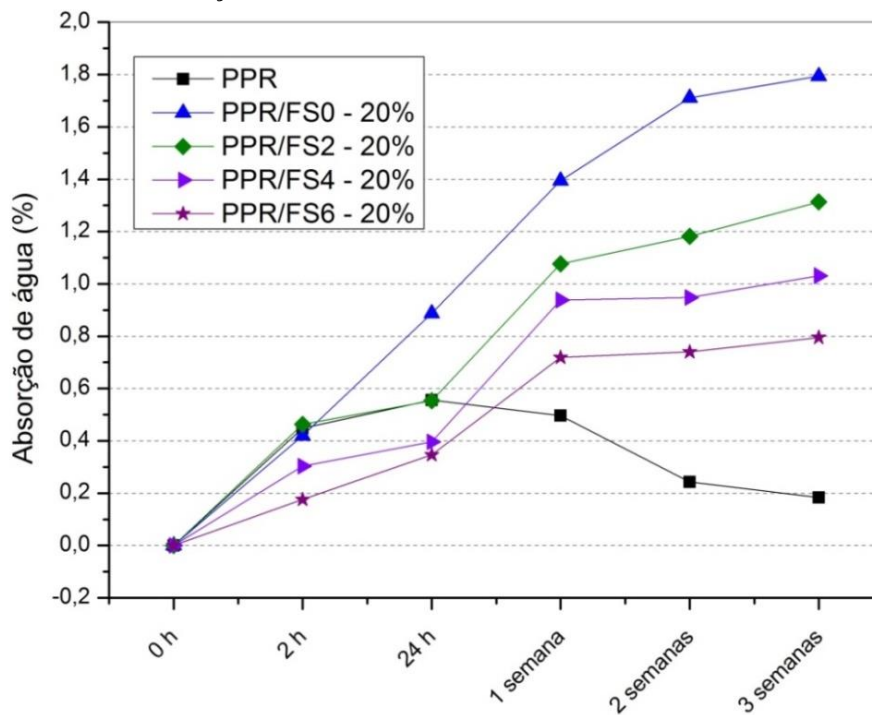
De acordo com Balasubramanian *et al.*^[42] e Naranjo *et al.*^[61] a água funciona como um plastificante, resultando em uma diminuição da rigidez e do desempenho do material. Assim sendo, a carbonização hidrotérmica é eficaz, pois após 3 semanas reduziu a quantidade de água absorvida em 26,8%, 42,5% e 55,7% para os compósitos PPR/FS2, PPR/FS4 e PPR/FS6, respectivamente, quando comparados ao compósito PPR/FS0 com 20% de fibra de sisal não tratada.

Figura 4.19a – Absorção de água do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% de fibra de sisal.



Fonte: Autor.

Figura 4.19b – Absorção de água do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 20% de fibra de sisal.



Fonte: Autor.

O compósito PPR/FS0 com 20% de fibra de sisal não tratada teve o maior valor de absorção em virtude dos grupos hidrofílicos (OH) presentes nas fibras de sisal^[89]. O

comportamento dos compósitos reforçados com 10% de fibra de sisal é semelhante aos compósitos reforçados com 20% de fibra de sisal em razão de passarem pelo mesmo período de tratamento, ou seja, a CHT também é eficaz para os compósitos PPR/FS2, PPR/FS4 e PPR/FS6 com 10% de fibra de sisal, pois reduziu a quantidade de água absorvida em 13,7%, 24% e 44,3%, respectivamente, quando comparados ao compósito PPR/FS0 com 10% de fibra de sisal não tratada.

4.2.3 Ensaio de Resistência à Tração

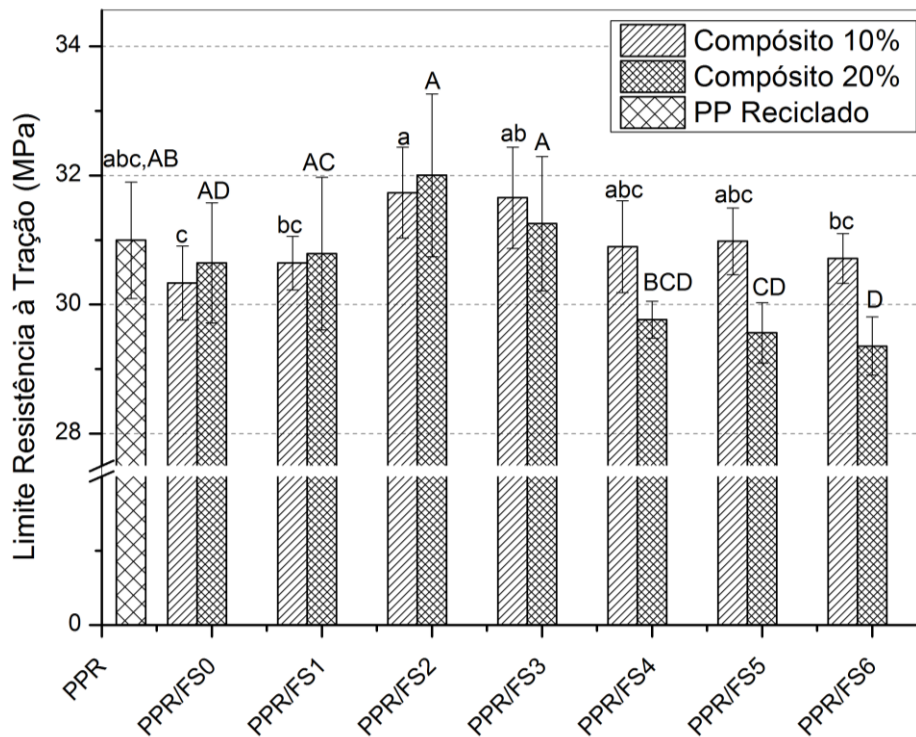
Em um compósito reforçado com fibras orientadas aleatoriamente, as propriedades mecânicas são isotrópicas e a falha ocorre por uma grande variedade de modos de deformação, pois depende principalmente das condições de carga e a microestrutura de um compósito em particular. Uma vez que existem muitos fatores que contribuem para a fratura dos compósitos, não são surpreendentes altos valores de desvio padrão nos resultados dos ensaios e uma multiplicidade de modos de falha é observada em compósitos. Dentre os aspectos micro estruturais mais importantes incluem o diâmetro da fibra, a fração de volume e a distribuição da fase dispersa^[42].

Os resultados do limite de resistência à tração do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% ($P = 0,447$) e 20% ($P = 0,132$) de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.20. A análise de variância (ANOVA) indica que houve diferença estatisticamente significativa nos compósitos PPR/FS5 e PPR/FS6 com 20% de fibra, quando comparados ao polímero reciclado, apresentando menores valores de resistência a tração. Os demais compósitos não apresentaram diferença estatisticamente significativa. A diminuição do limite de resistência à tração pode ser atribuída a diversos fatores, tais como a incompatibilidade entre a matriz e fase dispersa e/ou a degradação dos componentes das fibras devido à carbonização hidrotérmica^[90], conforme apresentado no FTIR e também a baixa compatibilidade matriz/reforço observada nas micrografias destas amostras.

Houve uma melhora de 2,38% e 3,25% na resistência à tração do compósito PPR/FS2 com 10% e 20% de fibras, respectivamente, quando comparado ao PPR. Essa melhora pode ser atribuída ao aumento da interação interfacial devido ao aumento da qualidade superficial, também identificado na análise morfológica. Essa melhor adesão da fibra FS2 com a matriz

PPR pode ser justificada pela maior hidrofobicidade apresentada por esta fibra, confirmada pela análise termogravimétrica e pelas medidas de ângulo de contato. Quando tensões são aplicadas em compósitos que possuem forte interação fibra-matriz, como ocorre no ensaio de tração, a matriz escoou e se deforma plasticamente, enquanto as fibras continuam a se alongar elasticamente, uma vez que o limite de resistência à tração das fibras é significativamente maior do que o limite de escoamento da matriz, resultado em materiais mais resistentes^[90].

Figura 4.20 – Limite de resistência à tração do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal.

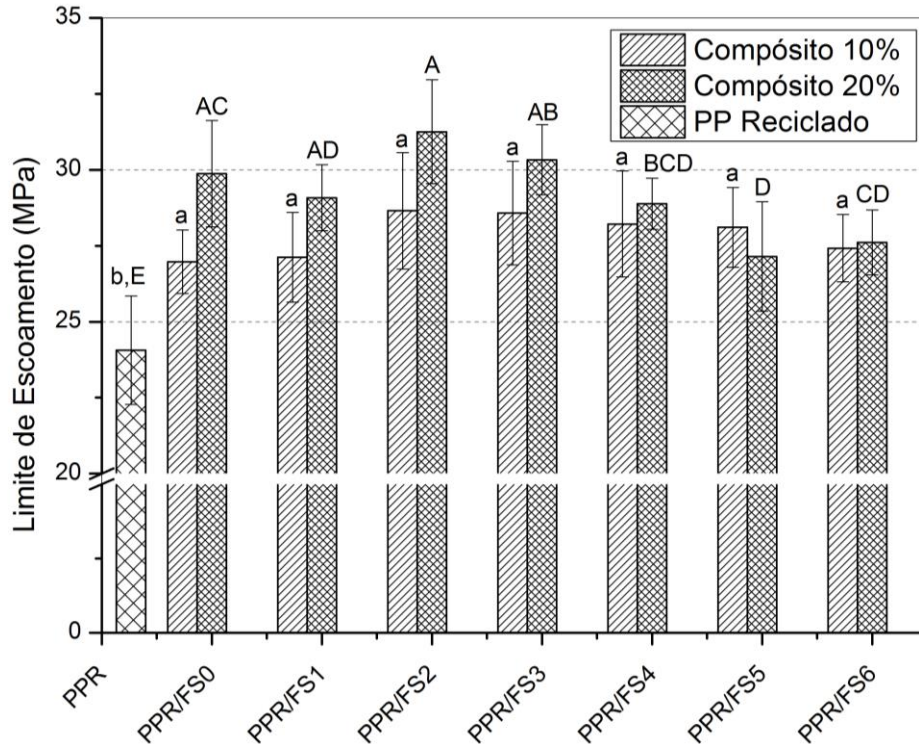


Fonte: Autor.

Os resultados do limite de escoamento do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% ($P = 0,663$) e 20% ($P < 0,050$) de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.21. O limite de escoamento aumentou significativamente com o aumento do percentual de fibras no compósito. O limite de escoamento para o PPR é de 24 MPa, este valor teve um aumento de 19,06% e 29,85% para o compósito PPR/FS2 com a adição de 10% e 20% de fibras de sisal, respectivamente, quando comparados ao PPR, sendo significativo de acordo com a ANOVA. Esse aumento é muito importante, pois os projetos de engenharia são concebidos para operar dentro do regime elástico do material^[91]. Esse aumento também revela a importância da CHT para a melhor interação fibra-matriz, pois tornou as fibras mais hidrofóbicas, assim como demonstrado no

ensaio do ângulo de contato. Além disso, não foram observadas micro trincas e vacâncias nas análises morfológicas (seção 4.2.1), o que contribui no aumento do limite de escoamento.

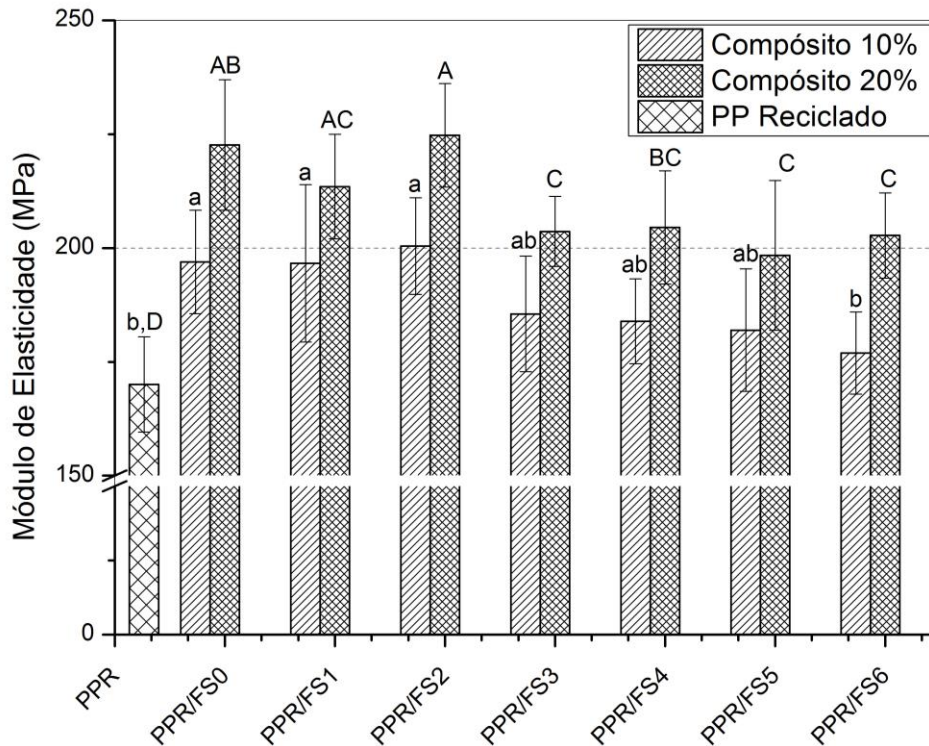
Figura 4.21 – Limite de escoamento do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal.



Fonte: Autor.

Os resultados do módulo de elasticidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% ($P = 0,887$) e 20% ($P = 0,158$) de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.22. O valor do módulo de elasticidade do PPR é de 170 MPa. Com a adição de 10% e 20% de fibras de sisal *in natura* o valor do módulo de elasticidade aumentou significativamente para 196 MPa e 222 MPa, respectivamente. O compósito PPR/FS2 com 20% de fibra de sisal tratada hidrotermicamente apresentou o melhor resultado, atingindo 224,75 MPa, comprovando que a modificação da superfície da fibra aumentou a interação entre a fibra e a matriz^[40], assim como também demonstrado na análise morfológica. O valor do módulo de elasticidade mantém-se dentro de uma pequena faixa a partir da amostra PPR/FS3, sem apresentar diferenças significativas quanto ao espaço de tempo de CHT.

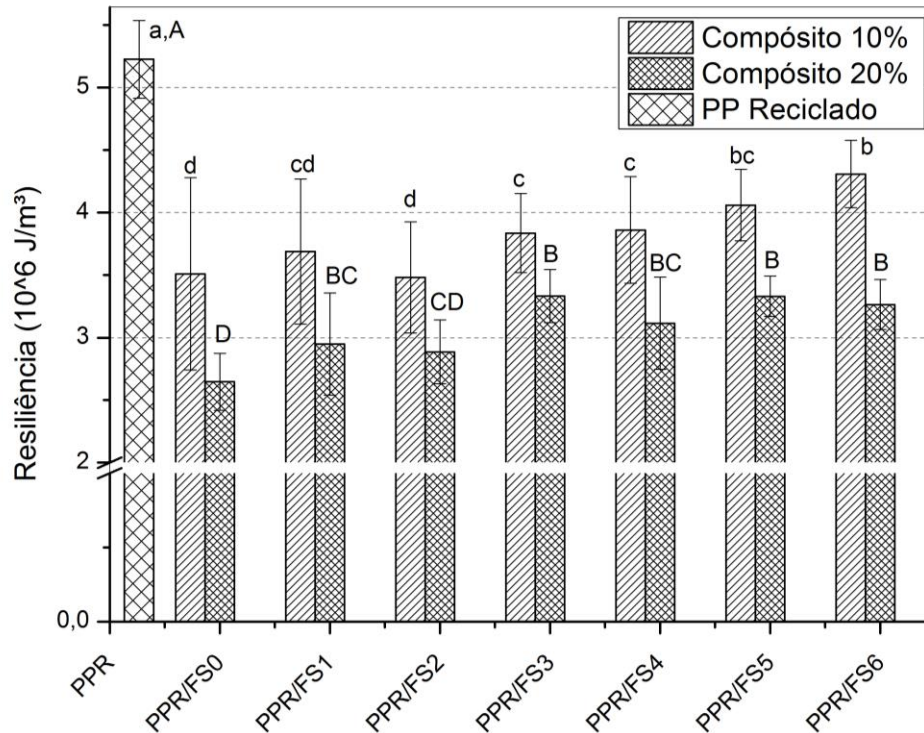
Figura 4.22 – Módulo de elasticidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal.



Fonte: Autor.

No que diz respeito à capacidade do material absorver energia no regime elástico, ou seja, o módulo de resiliência, todos os compósitos tiveram decréscimo estatisticamente significativo nos valores quando comparados com o PPR. Isso confirma que os compósitos reforçados com fibra possuem alto módulo de elasticidade e baixo limite de escoamento, quando comparado com o PPR^[92]. Os resultados da resiliência do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% ($P = 0,753$) e 20% ($P = 0,294$) de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.23.

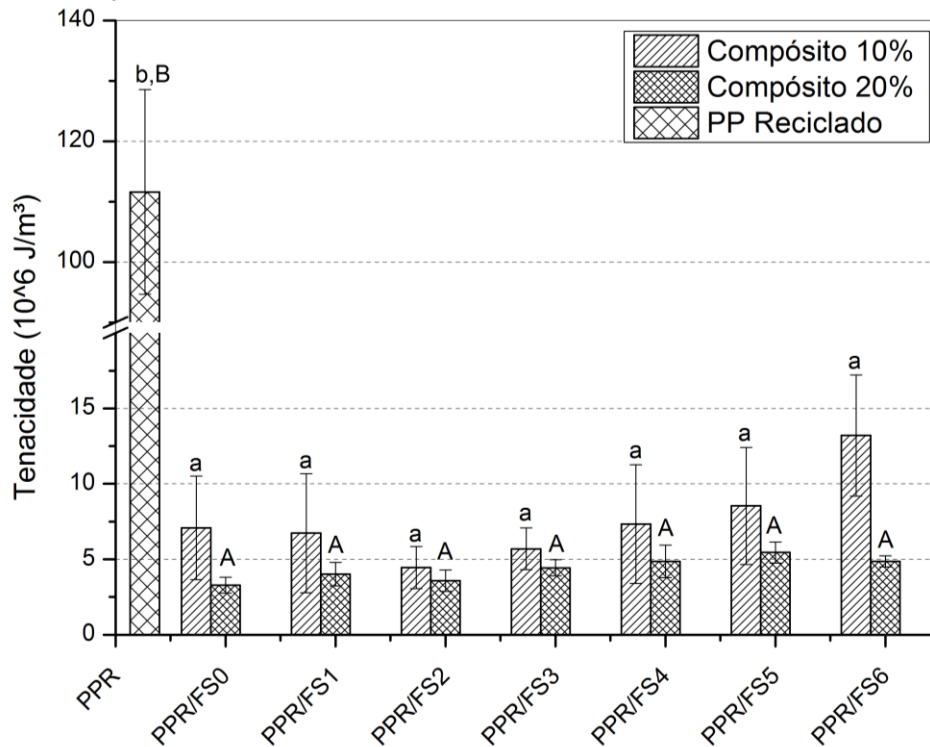
Figura 4.23 – Resiliência do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal.



Fonte: Autor.

Os resultados da tenacidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% ($P < 0,050$) e 20% ($P < 0,050$) de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.24. Todos os compósitos tiveram redução significativa no que diz respeito à energia de deformação do material na região plástica, ou seja, ao módulo de tenacidade. Esse comportamento é característico dos materiais frágeis^[93]. Em comparação ao PPR o compósito PPR/FS2 é 95% mais frágil, tanto na adição de 10% ou de 20% de fibra de sisal. Este resultado já era esperado, pois a adição de materiais fibrosos nas matrizes poliméricas ducteis faz com que o compósito seja mais frágil^[14].

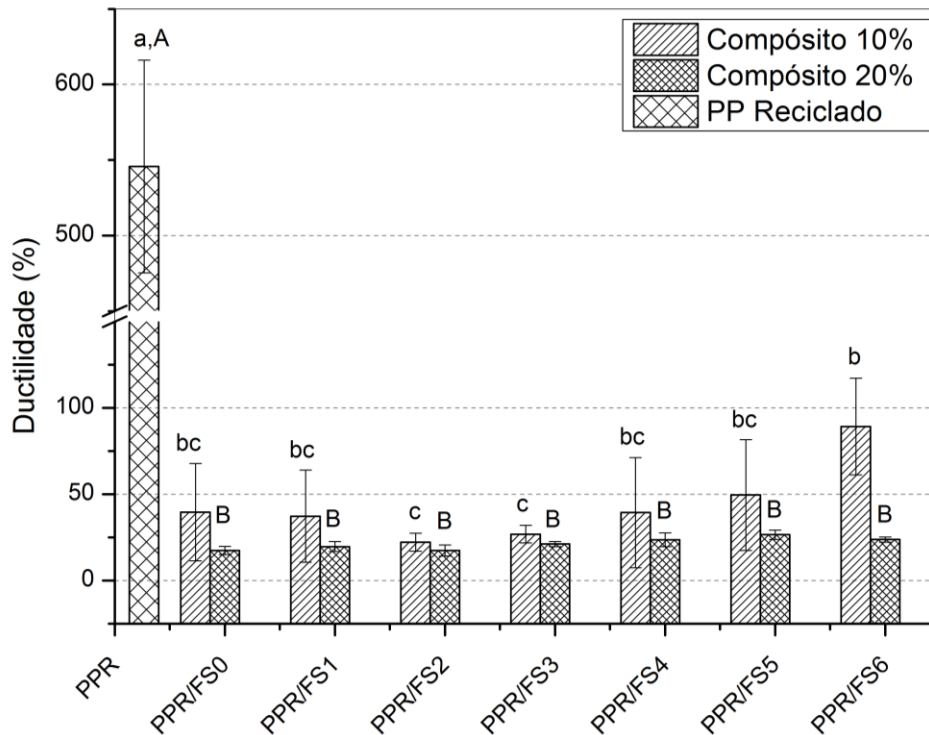
Figura 4.24 – Tenacidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal.



Fonte: Autor.

Os resultados da ductilidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% ($P < 0,050$) e 20% ($P < 0,050$) de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.25. O material mais dúctil dentre os ensaiados é o PPR. Os resultados da ANOVA aponta que todos os compósitos tiveram uma redução significativa no valor da ductilidade, o que comprova os resultados de tenacidade, onde os materiais ficaram mais frágeis^[94]. Materiais pouco dúcteis são desejáveis em projetos mecânicos que não sofrem carregamentos intermitentes, pois as deformações plásticas não são facilmente visíveis^[95].

Figura 4.25 – Ductilidade do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal.

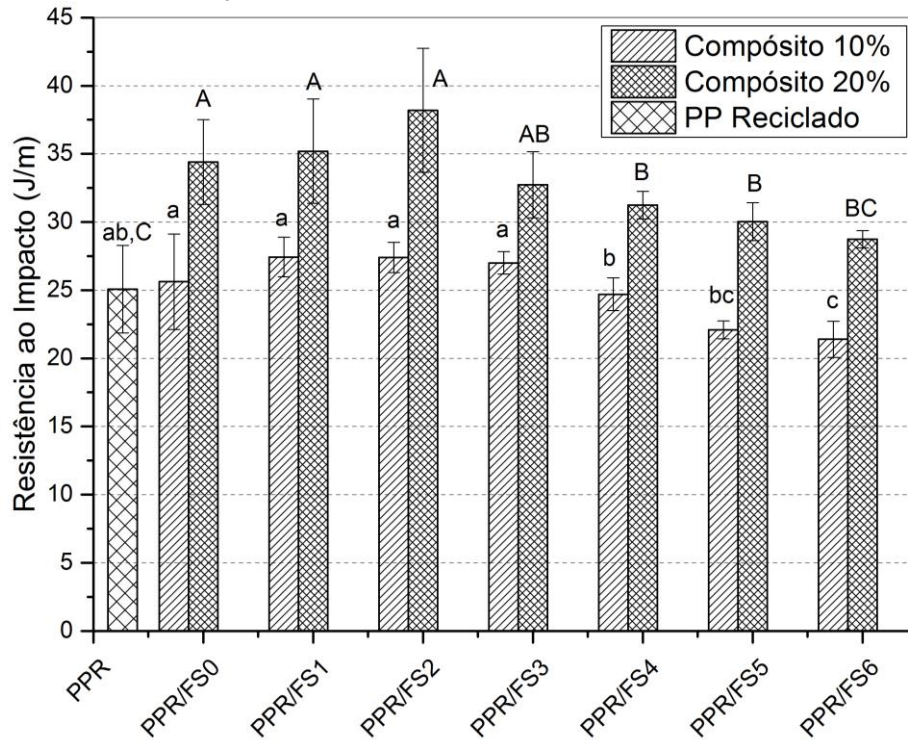


Fonte: Autor.

4.2.4 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

Os resultados das resistências de impacto do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal são apresentados na Figura 4.26. Houve um aumento discreto na resistência ao impacto no compósito PPR/FS0 com 10% de fibra de sisal, porém com a adição de 20% de fibra de sisal o aumento é de 27%, ou seja, o aumento é estatisticamente significativo. Rosário *et al.*^[85], Fávoro *et al.*^[96] e Reddy *et al.*^[97] também confirmam que a inclusão de fibras aumenta a resistência ao impacto.

Figura 4.26 - Resistências de impacto do PPR, PPR/FS0, PPR/FS1, PPR/FS2, PPR/FS3, PPR/FS4, PPR/FS5 e PPR/FS6 com adição de 10% e 20% de fibra de sisal.



Fonte: Autor.

A amostra que apresentou a maior resistência ao impacto é o PPR/FS2 com 20% de adição de fibra de sisal, com 52,29% de aumento quando comparado com o PPR. Entretanto, após 3 horas de carbonização hidrotérmica o material inicia um processo de aumento de rigidez, absorvendo menos energia de impacto durante a falha^[98], o que corrobora com os resultados de tenacidade e ductilidade dos ensaios de tração.

5 CONCLUSÃO

O objetivo do presente trabalho foi atingido e a influência da CHT das fibras de sisal nas propriedades mecânicas dos compósitos foi investigada com sucesso. Os resultados da reutilização polipropileno em compósitos reforçados com fibra de sisal modificada por meio da técnica de carbonização hidrotérmica foram satisfatórios. Os melhores resultados obtidos para as condições adotadas foram nos compósitos reforçados com fibras de sisal com duas horas de tratamento.

A adição de 10% e 20% de fibras de sisal com 2 horas de carbonização hidrotérmica produziu um compósito com, respectivamente, um aumento de 17,9% e 32,19%, no módulo de elasticidade, de 9,25% e 52,29% na resistência ao impacto e de 19,06% e 29,85% no limite de escoamento, em comparação ao polímero reciclado. A carbonização hidrotérmica das fibras foi comprovada pela espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) devido ao aumento da banda referente ao grupo C=C. As caracterizações realizadas através da difração de Raios X (DRX) apresentaram o pico mais intenso em 22,36 corresponde à celulose do tipo I e os ensaios de absorção d'água e microscopia eletrônica de varredura (MEV) também indicaram um aumento da rugosidade da superfície, contribuindo para uma melhor interação entre a fibra e a matriz. Ainda no quesito de interação, a carbonização hidrotérmica tornou as fibras mais hidrofóbicas, bem como se obteve um aumento do índice de cristalinidade do material.

Os materiais obtidos possuem grande importância no ponto de vista econômico e ambiental, tornando muito promissor a sua utilização. Contudo, vale ressaltar que os resultados são dependentes das propriedades da matriz polimérica reciclada, bem como da metodologia proposta, portanto se limitam às condições que forem adotadas.

6 PROSPOTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparar compósitos com outras matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas, reforçados com fibras curtas aleatoriamente distribuídas;
- Preparar compósitos reforçados com fibras contínuas modificadas por CHT;
- Realizar CHT em outras fibras vegetais, tais como cânhamo e linho e juta, para aplicação em compósitos reforçados com fibras.

REFERÊNCIAS

- [1] ABIPLAST. **PERFIL 2014**. Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. [S.l.], p 39-41. 2015.
- [2] **Reciclagem – Processamos o que ninguém consegue processar**. Disponível em: <<http://inbrasil.ind.br/reciclagem>>. Acesso em: 30/04/2017.
- [3] **A importância das propriedades físicas dos polímeros na reciclagem**. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc18/A09.PDF>>. Acesso em: 30/04/2017.
- [4] **Reciclagem de plásticos - Portal Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<http://www.portalresiduossolidos.com/reciclagem-de-plasticos-polimeros>>. Acesso em: 30/04/2017.
- [5] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Flórida: CRC Press, 2005.
- [6] NIRMAL, U.; HASHIM, J.; AHMAD, M. M. H. M. A review on tribological performance of natural fibre polymeric composites. **Tribology International**, v. 83, p. 77-104, nov, 2014.
- [7] SAKTHIVE, M.; RAMESHS, S. Mechanical Properties of Natural Fibre (Banana, Coir, Sisal) Polymer Composites. **Science Park**. v. 1, ed. 1, jul, 2013.
- [8] COFFEY, D. BELL, D. HENDERSON, A. KAMIDE, K. Molecular Properties of Cellulose and Cellulose Derivatives. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. p. 189-444, 2005.
- [9] FIORE, V. SCALICI, T. NICOLETTI, F. VITALE, G. PRESTIPINO, M. VALENZA, A. A new eco-friendly chemical treatment of natural fibers: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fiber and its epoxy composites. **Composites Part B**. v. 85, p. 150-160, out, 2015.
- [10] SINGH, T. J. SAMANTA, S. Characterization of natural fiber reinforced composite-bamboo and sisal: a review. **International Journal of Research in Engineering and Technology**. v. 03, p. 187-195, mai, 2014.
- [11] YOKOYAMA, S. MATSUMURA, Y. **The Asian Biomass Handbook**. A guide for biomass production and utilization. The Japan Institute of Energy: 2008.
- [12] BYRAPPA, K. YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. A technology for crystal growth and materials processing. New York: William Andrew Publishing, 2001.
- [13] MOKALOBA, N. BATANE, R. The effects of mercerization and acetylation treatments on the properties of sisal fiber and its interfacial adhesion characteristics on

- polypropylene. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 6, No. 4, p. 83-97, 2014.
- [14] FÁVARO, S. L. GANZERLI, T. A. CARVALHO NETO, A. G. V. SILVA, O. R. R. F. RADOVANOVIC, E. Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-reinforced recycled high-density polyethylene composites. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 4, No. 8, p. 465–473, 2010.
- [15] CAMPOS, A. MARCONCINI, J. M. MARTINS-FRANCHETTI, S. M. MATTOSO. The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 1948-1955, 2012.
- [16] ZHOU F. CHENG, G. JIANG, B. Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers. **Applied Surface Science**. v. 292, p. 806–812, 2014.
- [17] GONZÁLEZ, J. T. C. DILLON, A. J. P. PÉREZ-PÉREZ, A. R. FONTANA, R. BERGMANN, C. P. Enzymatic Surface Modification of Sisal Fibers (Agave Sisalana) by *Penicillium echinulatum* Cellulases. **Fibers and Polymers**. v.16, No. 10, p. 2112-2120, 2015.
- [18] MWAIKAMBO L.Y. ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 2222–2234, 2002.
- [19] THAKUR, V. K. **Lignocellulosic Polymer Composites: Procession, characterization and properties**. Polymer Science and Plastics Engineering. New Jersey: Wiley-Scrivener, 2014.
- [20] FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M.; "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons". **Green Chemistry**, v. 13, p. 3273–3281, 2011.
- [21] FUNKE, A.; ZIEGLER, F.; "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering". **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, v. 4, p. 160–177, 2010.
- [22] ACHILIAS, D. S. **Recycling Materials**. Based on Environmentally Friendly Techniques. AvE4EvA MuViMix Records, 2015.
- [23] SPINACÉ, M. A. S. PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**. v. 28, p. 65-72. São Paulo: 2005.
- [24] **Plastivida**. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/imagens/temas/apresentacao_irmp_2012.pdf>. Acesso em: 30/04/2017.

- [25] PIVA, A. M. WIEBECK, H. **Reciclagem do plástico**. Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo. Artliber. São Paulo, 2004.
- [26] MANO, E. B. PACHECO, E. B. A. V. BONELLI, C. M. C. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. 2ª ed. Blucher, 2010.
- [27] SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. Tradução da 6ª ed. americana. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- [28] CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais**. Uma introdução. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [29] HULL, D. CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. Cambridge solid state science series. 2ª ed. Australia: Cambridge University Press, 1996.
- [30] MALPASS, D. B. **Introduction to Industrial Polyethylene**. Properties, Catalysts, Processes. New Jersey: Wiley-Scrivener, 2010.
- [31] MANO, E. B. MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- [32] CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber editora, 2002.
- [33] CHUNG, D. D. L. **Composite Materials**. Science and Applications. 2ª ed. London: Springer, 2010.
- [34] CALLISTER, W. D. J. RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- [35] MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design**. 3ª ed. Flórida: CRC Press, 2008.
- [36] SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. Tradução da 6ª ed. americana. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- [37] BOOPALAN, M. UMAPATHY, M. J. JENYFER, P. A Comparative Study on the Mechanical Properties of Jute and Sisal Fiber Reinforced Polymer Composites. **Silicon**. v. 4, p.145-149, 2012.
- [38] ZHAO, X. LI, R. K. Y. BAI, S. L. Mechanical properties of sisal fiber reinforced high density polyethylene composites: Effect of fiber content, interfacial compatibilization, and manufacturing process. **Composites: Part A**. v. 65, p. 169-174, 2014.

- [39] NAYAK, S. K. DIXIT, G. APPUKUTTAN, K. K. Sisal fiber (SF) reinforced recycled polypropylene (RPP) composites. **International Journal of Plastics Technology**. v. 16, p. 150-165, 2012.
- [40] IBRAHIM, I. D. JAMIRU, T. ROTIMI, E. S. KUPOLATI, W. AGWUNCHA, S. C. Dependency of the Mechanical Properties of Sisal Fiber Reinforced Recycled Polypropylene Composites on Fiber Surface Treatment, Fiber Content and Nanoclay. **Journal of Polymers and the Environment**. p. 1–8, ago, 2016.
- [41] SCHAEFFER, L. **Conformação Mecânica**. 2ª ed. Porto Alegre: Imprensa Livre, 2004.
- [42] BALASUBRAMANIAN, M. **Composite Materials and Processing**. Flórida: CRC Press, 2013.
- [43] ADVANI, S. G. SOZER, E. M. **Process Modeling in Composites Manufacturing**. New York: Marcel Dekker Inc., 2003.
- [44] FERREIRA, R. A. S. **Conformação Plástica: Fundamentos Metalúrgicos e Mecânicos**. 2ª Ed. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2010.
- [45] MAZUMDAR, S. K. **Composites Manufacturing Materials, Products, and Process Engineering**. Flórida: CRC Press, 2001.
- [46] NUTT, S. R. **Introduction to Constituent Materials**, ASM Handbook, v. 21, Composites. 2ª ed. ASM International, 2001.
- [47] SYNGELLAKIS, S. **Natural filler and fibre composites**. Development and characterisation. Inglaterra: WIT Press, 2015.
- [48] BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in polymer science**. v. 24, p. 221-274, dez, 1998.
- [49] MARTÍ-FERRER, F. et. al. Flour Rice Husk as Filler in Block Copolymer Polypropylene: Effect of Different Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 99(4), p. 1823-1831, fev, 2006.
- [50] BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. **Ecofisiologia das culturas e algodão, amendoim, gergelim, mamona, pinhão–manso e sisal**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2011.
- [51] MUKHERJEE, P. S.; SATYANARAYANA, F. G. Structure and properties of some vegetable fibres, part 1, Sisal fibre. **Journal of Materials Science**. v. 19, p. 3925-3934. 1984.
- [52] PICKERING, K. L. **Properties and performance of natural-fibre composites**. Flórida: CRC Press, 2008.

- [53] LI, Y.; MAI, Y.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**. v. 60 p. 2037-2055, abr, 2000.
- [54] **Companhia Nacional de Abastecimento**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_05_15_11_38_41_revista_abril_2015_-_internet.pdf>. Acesso em: 09/09/2015.
- [55] **Ministério da Agricultura, Pequária e Abastecimento**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Fibras/10RO/ESTATISTICAS%20E%20PERSPECTIVA%20-%20SISAL.pdf>. Acesso em: 09/09/2015.
- [56] ZANG, L. XU, C. CHAMPAGNE. P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**. v. 51, p. 969–982, 2010.
- [57] REZA, M. T. ANDERT, J. WIRTH, B. BUSCH, D. PIELERT, J. LYNAM, J. G. MUMME, J. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. **Applied Bioenergy**. v. 1, p. 11–29, 2014.
- [58] PANWAR, N. L. KOTHARI, R. TYAGI, V. V. Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 1801–1816, 2012.
- [59] GARROTE, G. DOMÍNGEZ, H. PARAJÓ, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v. 57, p. 191-202, 1999.
- [60] JUNIOR, H. L. O. POLETTO, M. ZATTERA, A. J. Native cellulose: Characterization, properties and applications in composite materials. In: MONDAL, I. H. **Cellulose and Cellulose Composites: Modification, Characterization and Applications**. New York: Nova, 2015.
- [61] NARANJO, A. NORIEGA, M. D. P. OSSWALD, T. A. ROLDÁN-ALZATE, A. SIERRA, J. D. **Plastics Testing and Characterization: Industrial Applications**. Munich: Hanser Gardner Publications, 2008.
- [62] MARTIN, A. R. MARTINS, M. A. MATTOSO, L. H. C. SILVA, O. R. R. F. Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, nº 1, p. 40-46, 2009.
- [63] KLEMM, D. HEUBLEIN, B. FINK, H. P. BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie**. v. 44, p. 3358-3393, 2005.
- [64] TEODORO, K. B. R. TEIXEIRA, E. M. CORRÊA, A. C. CAMPOS, A. MARCONCINI, J. M. MATTOSO, L. H. C. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros**, v. 21, nº 4, p. 280-285, 2011.

- [65] GUERRERO, M. B. MAQUEDA, L. A. P. JIMÉNEZ, P. E. S. COSP, J. P. Characterization of thermally stable gamma alumina fibres biomimicking sisal. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 185, p. 167–178, nov, 2013.
- [66] KABIR, M. M. WANG, H. LAU, K. T., CARDONA, F. Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites. **Composite Part B**. v. 53, p. 362-368, 2013.
- [67] GAO, Y. WANG, X. H. YANG, H. P. CHEN, H. P. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. **Energy**. v. 42, p. 457-465, abr, 2012.
- [68] CÉLINO, A. GONÇALVES, O. JACQUEMIN, F. FRÉOUR, S. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibras using ATR-FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**. v. 101, p. 163-170, set, 2013.
- [69] BELAADI, A. BEZAZI, A. BOURCHAK, M. SCARPA, F. ZHU, C. Thermochemical and statistical mechanical properties of natural sisal fibras. **Composites: Part B**. v. 67, p. 481-489, ago, 2014.
- [70] LU, X. ZHANG, M. Q. RONG, M. Z. SHI, G. YANG, G. C. Self-reinforced melt processable composites of sisal. **Composites science and technology**, v. 63, p. 177-186, 2003.
- [71] YANG, Z. C. LI, X. WANG, J. Intrinsically fluorescent nitrogen-containing carbon nanoparticles synthesized by a hydrothermal process. **Carbon**. v. 49, p. 5207-5212, jul, 2011.
- [72] JONOBI, M. HARUN, J. SHAKERI, A. MISRA, M. OKSMAN, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResoucers**. v. 4, p. 626-639, 2009.
- [73] LIU, W. MOHANTY, A. K. DRZAL, L. T. ASKEL, P. MISRA, M. Effects of alkali treatment on the structure, morphology and thermal properties of native grass fibers as reinforcements for polymer matrix composites. **Journal of Materials Science**. v. 39, p. 1051-1054, 2004.
- [74] OUDIANI, A. E. MSAHLI, S. SAKLI, F. In-depth study of agave fiber structure using Fourier transform infrared spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**. v. 164, p. 242–248, 2017.
- [75] POPESCU, C. M. POPESCU, M. C. SINGUREL, G. VASILE, C. ARGYROPOULOS, D. S. WILLFOR, S. Spectral characterization of eucalyptus wood. **Applied Spectroscopy**. v. 61, p. 1168–1177, 2007.
- [76] SEKIGUCHI, Y. SAWATARI, C. KONDO, T. A gelation mechanism depending on hydrogen bond formation in regioselectively substituted O-methylcelluloses. **Carbohydrate Polymers**. v. 53, p. 145–153, 2003.

- [77] KONDO, T. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. **Cellulose**. v. 4, p. 281–292, 1997.
- [78] GÜVEN, O. MONTEIRO, S. N. MOURA, E. A. B. DRELICH, J. W. Re-Emerging Field of Lignocellulosic Fiber – Polymer Composites and Ionizing Radiation Technology in their Formulation. **Polymer Reviews**. v. 56, p. 702–736, 2016.
- [79] STACY, R. **Contact Angle Measurement Technique for Rough Surfaces**. Michigan Technological University, 2009.
- [80] BRACCO G., HOLST B. **Surface Science Techniques**. v. 51. London: Springer, 2013.
- [81] ORUE, A. JAUREGI, A. PEÑA-RODRIGUEZ, C. LABIDI, J. ECEIZA, A. ARBELAIZ, A. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. **Composites: Part B**. v. 73, p. 132–138, 2015.
- [82] SAHEB, D. N. JOG, P. J. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**. v. 18, p. 351–363, 1999.
- [83] YANG, H. YAN, R. CHEN, H. LEE, D. H. CHUGUANG, Z. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. v. 86, p. 1781–1788, 2007.
- [84] RAY, D. SARKAR, B. K. BASAK, R. K. RANA, A. K. Study of the Thermal Behavior of Alkali-Treated Jute Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 85, p. 2594-2599, 2002.
- [85] ROSÁRIO, F. PACHEKOSKI, W. M. SILVEIRA, A. P. J. J. SANTOS, S. F. JÚNIOR, H. S. CASARIN, S. A. Resíduos de Sisal como Reforço em Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado. **Polímeros**, v. 21, nº 2, p. 90-97, 2011.
- [86] KRISHNAIAH, P. RATNAM, C. T. MANICKAM, S. Enhancements in crystallinity, thermal stability, tensile modulus and strength of sisal fibres and their PP composites induced by the synergistic effects of alkali and high intensity ultrasound (HIU) treatments. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 34, p. 729–742, 2017.
- [87] OLADELE, I. O. AGBABIAKA, O. G. Investigating the Influence of Mercerization Treatment of Sisal Fiber on the Mechanical Properties of Reinforced Polypropylene Composites and Modeling of the Properties. **Fibers and Polymers**. v.16, No. 3, p. 650-656, 2015.
- [88] SUBRAMONIAN, S. ALI, A. AMRAN, M, SIVAKUMAR, L. D. SALLEH, S. RAJAIZAM, A. Effect of fiber loading on the mechanical properties of bagasse fiber–reinforced polypropylene composites. **Advances in Mechanical Engineering**. v. 8, p. 1–5, 2016.

- [89] FONSECA, A. A. P. ORTIZ, J. R. R. SÁNCHEZ, F. J. M. RODRIGUE, D. NÚÑEZ, R. G. Injection Molded Self-Hybrid Composites Based on Polypropylene and Natural Fibers. **Polymer Composites**, v. 35, p. 1798-1806. set, 2014.
- [90] KU, H. WANG, H. PATTARACHAIYAKOOP, N. TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Composites: Part B**. v. 42, p. 856–873, jan, 2011.
- [91] CHUNG, D. D. L. **Composite materials**. Science and applications. 2ª ed. Londres: Springer, 2010.
- [92] SOUZA, S. A. **Ensaio mecânico de materiais metálicos**, Fundamentos teóricos e práticos. São Paulo: Edgar Blücher, 1982.
- [93] HIBBELER, R. C. **Resistência dos materiais**. 7ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.
- [94] JUNIOR, R. C. REIS, J. M. L. CARDOSO, J. L. CASTRO, P. F. Mechanical Characterization of Sisal Fiber-Reinforced Recycled HDPE Composites. **Materials Research**. v.16, p. 1393-1397, jun, 2013.
- [95] GERE, J. M. **Mecânica dos materiais**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.
- [96] FÁVARO, S. L. PIAI, J. F. LOPES, M. S. MUNIZ, E. C. RADOVANOVIC, E. Preparação e caracterização de compósito polietileno pós-consumo com cascas de arroz. **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Campina Grande – PB, Out, 2007.
- [97] REDDY, N. YANG, Y. **Innovative Biofibers from Renewable Resources**. London: Springer, 2015.
- [98] MANTOVANI, G. A. **Reciclagem mecânica de resíduos de rótulos e etiquetas utilizando cinzas do bagaço de cana-de-açúcar**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2015.