

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE UnB GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE**  
**MATERIAIS DA ENGENHARIA**

***Obtenção e Caracterização de Compósitos de Poliestireno***  
***Expandido Pós-consumo Reforçados com Celulose de***  
***Bagaço de Cana-de-açúcar***

**Luiz Carlos Correia de Jesus**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Maria da Luz**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE**  
**MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**BRASÍLIA/ DF: Março de 2014**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE UnB GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE**  
**MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**Luiz Carlos Correia de Jesus**

***Obtenção e Caracterização de Compósitos de Poliestireno***  
***Expandido Pós-Consumo Reforçado com Celulose de***  
***Bagaço de Cana-de-açúcar***

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE UnB GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

**ORIENTADORA: Profª Drª Sandra Maria da Luz**

**Brasília/ DF**

**2014**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE UnB GAMA-FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE**  
**MATERIAIS DA ENGENHARIA**

***Obtenção e Caracterização de Compósitos de Poliestireno***  
***Expandido Pós-Consumo Reforçado com Celulose de***  
***Bagaço de Cana-de-açúcar***

**Luiz Carlos Correia de Jesus**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Maria da Luz**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE**  
**MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 012A/ 2014**

**BRASÍLIA/ DF: Março de 2014**

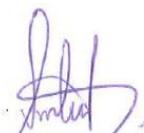
**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE  
MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE  
POLIESTIRENO PÓS CONSUMO REFORÇADO COM CELULOSE DE  
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR**

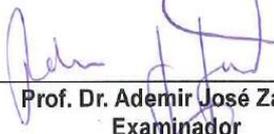
**LUÍZ CARLOS CORREIA DE JESUS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE GAMA E FACULDADE DE  
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE  
MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

**APROVADA POR:**



**Prof.ª Dr.ª Sandra Maria da Luz  
Orientadora**



**Prof. Dr. Ademir José Zattera  
Examinador**



**Prof. Dr. Claudio Henrique Soares Del Menezzi  
Examinador**

**BRASÍLIA, 24 DE MARÇO DE 2014.**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Luiz Carlos Correia de Jesus

Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo reforçado com celulose de bagaço de cana-de-açúcar, [Distrito Federal] 2014.

101.p. 210 x 297 mm (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2014).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade UnB Gama e Faculdade de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. Compósito

2. Celulose

3. Poliestireno

4. Bagaço de cana-de-açúcar

I. FGA/FT/UnB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

JESUS, L.C.C. (2014). Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo reforçado com celulose de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado em Integridade de materiais da Engenharia, Publicação 012A/2014, FGA/ FT/ Universidade de Brasília, DF, 101.p.

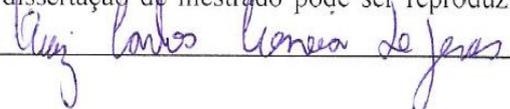
## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Luiz Carlos Correia de Jesus.

TÍTULO: Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo reforçado com celulose de bagaço de cana-de-açúcar.

GRAU: Mestre ANO: 2014

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

  
\_\_\_\_\_

NOME: Luiz Carlos Correia de Jesus

CEP : 72.641-128 Brasília, DF – Brasil

luizquimica@gmail.com

*"A mente que se abre para uma nova ideia jamais voltará ao tamanho original"*

*Albert Einstein*

*A minha mãe e minha esposa*

## **Agradecimentos**

Meus sinceros agradecimentos...

A santíssima trindade, Pai, filho e espírito santo pela força e glória,

A minha mãe, Maria Correia de Jesus, pelo amor incondicional e dedicação dispensada em todos os dias da minha vida.

A Arquidamea, Professor Dr. Rudi, professora Jurema, professora Jaqueline e todos os professores do Instei por acredita em mim e permitir eu realizar este sonho.

A minha esposa Lucilane pelo carinho, companheirismo, paciência e amor, que me torna uma pessoa melhor a cada dia.

Ao minha orientadora e amiga Sandra, que com paciência e dedicação fez com que a realização deste trabalho fosse possível. Ao projeto Engama que permitiu que eu conhecesse esta professora e amiga.

Ao professor Dr. Sandro Amico e professor Ademir José Zattera, pela confiança em mim depositada.

Ao Laboratório de polímeros (LPOL) da Caxias de Sul, Laboratório de polímeros (LAPOL) de Porto Alegre e o IBAMA - DF por permitirem o uso de suas instalações e equipamentos.

Aos Professores Alessandro Cesar, Glaucio Carvalho, Gustavo Cueva, Jorge Ferreira e Claudio Del Menezzi , pela contribuição direta ou indireta neste trabalho, como também pela atenção dispensada.

Aos técnicos do LPOL, especialmente, Jorge e Damiani, pelo apoio técnico e amizade.

A todos os alunos da pos graduação e da graduação da Universidade Caxias do Sul (UCS) e Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), especialmente, a Daiane, Cleide, Matheus, Daniela e toda a galera do chimarrão depois do almoço.

A todos os meus colegas de grupo, especialmente, Rosineide, Adriana, Sérgio, Isabel, Patrícia, Lívia, Joacy e Afonso pela amizade, pelas ótimas horas juntos no laboratório, pelos trabalhos realizados de maneira conjunta.

Aos meus sinceros amigos do coração: Milton, Delson, Cid, Roberto, Wagner, Marilu, Ewerton e Vitor pelo respeito e carinho a mim dispensados.

A todos os meus alunos do Instei Centro de Ensino.

À UnB, UCS e o UFRGS pelo apoio que tornou viável a realização deste trabalho.

## Resumo

Jesus, L. C. C. Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno pós-consumo reforçado com celulose de bagaço de cana-de-açúcar, 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) – Faculdade UnB Gama/ Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

O EPS (poliestireno expandido) é um polímero resultante da polimerização do estireno em água e é imensamente utilizado para a confecção de embalagens. O produto final é composto por pérolas de até três milímetros de diâmetro que se destinam à expansão com vapor quente. Na natureza, este polímero pode levar vários anos para ser degradado. Pensou-se neste trabalho testar a viabilidade de reforçar o PS com fibras naturais a fim de aliar as propriedades das fibras com a versatilidade do polímero. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológica dos compósitos de poliestireno (PS) reciclado reforçado com fibra de celulose de bagaço de cana-de-açúcar com lignina residual. Além de avaliar o perfil da lignina com agente compatibilizante, verificando a interface entre fibra de celulose e a matriz do poliestireno. Para a obtenção das fibras celulósicas, a extração foi realizada pelo processo de polpação em meio fortemente alcalino (NaOH). Os compósitos foram obtidos por extrusão em extrusora mono-rosca e posteriormente em dupla-rosca, e depois injetados. Os materiais foram caracterizados por ensaios mecânicos, análises térmicas (TGA, HDT, DSC e DMA), análise reológica (reometria de placas paralelas e índice de fluidez), microscopia (MEV) e FTIR/ATR. Os resultados obtidos demonstram que a adição de fibra de celulose fez com que a resistência à flexão e tração e os módulos aumentassem e concomitantemente a dureza. Com relação às análises térmicas, estas técnicas permitiram a avaliação do limite de temperatura no qual este material pode ser processado, como também a influência do teor de fibras na matriz e a temperatura de deflexão térmica. As curvas de TGA mostraram que os compósitos tem uma estabilidade térmica intermediária entre fibra de celulose e matriz polimérica e o DSC para os compósitos mostraram eventos térmicos semelhantes em relação ao PS reciclado. O HDT mostrou que quando é adicionada fibra na matriz polimérica, a temperatura de deflexão também é aumentada. As curvas DMA mostraram aumento do módulo de armazenamento do polímero e dos compósitos e a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) em relação aos dados da literatura. A análise da microestrutura por MEV do PS e dos compósitos permitiram avaliar os mecanismos de falha dos compósitos, mostrando a razoável transferência de tensão entre fibra e matriz antes do rompimento do material. Os ensaios reológicos confirmaram a relação entre massa molar, viscosidade e índice de fluidez. O compósito que apresentou o menor IF e maior viscosidade foi o com 20% de fibra de celulose, portanto, este apresenta a maior massa molar viscosimétrica. Desta maneira, foi possível definir a melhor forma de processamento, desempenho mecânico, limites de temperatura de aplicação e processamento, estabilidade térmica, interface entre fibra e matriz, viscosidade, massa molar e índice de fluidez para os compósitos de PS reforçados com celulose de bagaço-de-cana.

Palavras-Chave: Compósitos. Poliestireno. Celulose. Propriedades térmicas. Propriedades Mecânicas. Propriedades reológicas. Interface.

## Abstract

Jesus, L. C. C. Preparation and characterization of post-consumer polystyrene composites reinforced with cellulose from sugarcane bagasse, 2014. 101 f. Dissertation (MSc in Materials Engineering Integrity) – Faculdade UnB Gama/ Faculdade de Tecnologia, University of Brasília, Brasília, 2014.

The EPS (expanded polystyrene) is a polymer resulting from the polymerization of styrene in water and is greatly used in package manufacturing. The final product consists on the three millimeters diameter spheres expansion with hot steam. In nature, this polymer can take several years to be degraded. Thus, the main objective of this work is to evaluate the mechanical, thermal, rheological and morphological properties of composites of polystyrene (PS) reinforced with recycled cellulose fiber bagasse sugarcane residual lignin. In addition to evaluating the profile of lignin with coupling agent, verifying the interface between cellulose fiber and polystyrene matrix. To obtain cellulosic fibers, the extraction was performed by the pulping process in strongly alkaline medium (NaOH). The composites were extruded in single-screw extruders, following by twin-screw and then submitted to injection molding. The materials were characterized by mechanical testing, thermal analysis (TGA, HDT, DSC and DMA), rheological analysis (rheometry parallel plate and melt flow index test), microscopy (SEM) and FTIR/ ATR . The results showed that the addition of cellulose fibers contributes to tensile, flexural strength and modules and hardness increasing. Regarding the thermal analyzes, these techniques permitted the evaluation of the temperature at which this material could be processed, and the influence of the matrix fiber content in heat deflection temperature. The TGA curve showed that the composite has a thermal stability intermediate between the cellulose fiber and polymer matrix. DSC showed similar thermal events in respect to recycled PS. HDT showed that when the fiber is added into the polymer matrix, the deflection temperature is also increased. The DMA curves showed an increase in the storage modulus and  $T_g$  (glass transition temperature) of the polymer and composites compared to literature. The microstructural analysis by SEM for PS and composites allows assessing the failure mechanisms of composites, showing a reasonable transfer of tension between fiber and matrix before the rupture of the material. However the FTIR did not confirm this observations regarding adhesion between fiber and matrix. The rheological tests confirmed the relationship between molar mass, viscosity and melt flow index. The composite with the lowest IF and the viscosity was increased with 20% cellulose fiber, so this has the highest viscosimetric molar mass. Thus, it was possible to define the best way of processing, mechanical performance, application and processing temperature limits, thermal stability, interface between fiber and matrix, viscosity, molecular weight and melt index for the PS composites reinforced with cellulose from sugarcane bagasse.

Keywords : Composites. Polystyrene. Cellulose. Thermal properties. Mechanical Properties. Rheological properties. Interface.

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Clivagem homolítica do peróxido de benzoíla, formando dois radicais derivados de ácido benzóico.....	4
Figura 2.2 – Síntese do poliestireno pela reação entre os radicais de estireno iniciado com o radical ácido benzóico com o estireno.....	4
Figura 2.3: Forma original do PS.....	5
Figura 2.4: Representação geral de um material compósito reforçado com fibras curta.....	6
Figura 2.5: Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de celulose sem branqueamento.....	12
Figura 2.6: Representação da cadeia linear da celulose.....	13
Figura 2.7: Representação da provável cadeia da lignina.....	14
Figura 2.8: Proposta interação entre a lignina ligada a celulose e o anéis aromáticos do PS.....	15
Figura 2.9: Diagrama de tensão e deformação .....	17
Figura 2.10: Representação esquemática do ensaio de flexão.....	19
Figura 2.11: Esquema do reômetro do tipo placa-placa.....	25
Figura 4.1: (a) Poliestireno antes da compressão (b) poliestireno após a compressão.....	28
Figura 4.2: Perfil da rosca utilizada no processo de extrusão .....	29
Figura 4.3: Primeira etapa de mistura entre a celulose de bagaço e o PS: mistura em uma extrusora mono-rosca.....	30
Figura 4.4: Materiais extrudados em extrusora dupla rosca; A) PS reciclado, B) Compósito de celulose 10% (m/m)/ PS, C) Compósito de celulose 20% (m/m)/ PS.....	31
Figura 4.5: Injetora para moldagem de compósitos reforçados com fibras.....	32
Figura 4.6: Corpos de prova para os ensaios tração e flexão. Amostra (a) PS reciclado, (b) Compósito de celulose 10% (m/m)/ PS e (c) Compósito de celulose 20% (m/m)/ PS.....	33
Figura 6.1: Fibras in natura de bagaço; B) fibras celulósicas resultantes após polpação NaOH/AQ.....	38
Figura 6.2: Espectro de infravermelho do PS reciclado e dos compósitos.....	41
Figura 6.3: Curvas de perda de massa do PS reciclado, da celulose do bagaço de cana de açúcar e dos compósitos.....	47

Figura 6.4: DTG do OS reciclado, da celulose, do bagaço e dos compósitos .....	48
Figura 6.5: Curvas de fluxo de calor dos compósitos em comparação ao PS reciclado, bagaço e a celulose.....	52
Figura 6.6: Módulo de armazenamento ( $E'$ ) para o polímero e os compósitos.....	54
Figura 6.7: Variação do módulo de armazenamento com a temperatura mostrando as várias regiões do comportamento viscoelástico.....	55
Figura 6.8: $\tan \delta$ dos compósitos e do polímero.....	56
Figura 6.9: Viscosidade complexa x frequência angular do PS reciclado e dos compósitos.....	59
Figura 6.10: Massa molar viscosimétrica x frequência angular do PS reciclado e dos compósitos.....	59
Figura 6.11: Microscopia de MEV do PS reciclado (A), do Compósito de celulose 10% (m/m)/ PS (B) e do Compósito de celulose 20% (m/m)/ PS (C) .....	63
Figura 6.12: Microscopia de MEV dos Vazios entre a matriz e fibra.....	64
Figura 6.13: Microscopia de MEV das fibras de celulose.....	65

## Lista de Tabelas

Tabela 6.1. Propriedade de tração do PS reciclado em comparação aos compósitos .....	42
Tabela 6.2. Propriedade de flexão do PS reciclado em comparação aos compósitos.....	43
Tabela 6.3. Dureza dos compósitos comparado ao PS reciclado.....	44
Tabela 6.4. Temperatura de deflexão térmica do polímero e dos compósitos.....	45
Tabela 6.5. Perda de massa a diferentes temperaturas do PS reciclado, dos compósitos, celulose e o bagaço de cana-de-açúcar.....	49
Tabela 6.6. Temperatura e entalpia de degradação para os compósitos (fibra/PS), PS reciclado, bagaço de cana e a celulose.....	53
Tabela 6.7. Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) do polímero e dos compósitos.....	57
Tabela 6.8. Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos em relação ao PS reciclado.....	58
Tabela 6.9. Índice de fluidez do polímero e dos compósitos.....	61

## Lista de Equações

Equação 2.1: Tensão nominal em tração .....	17
Equação 2.2: Elongação máxima ao máximo carregamento.....	17
Equação 2.3: Módulo de elasticidade em tração.....	18
Equação 2.4: Tensão nominal em flexão.....	19
Equação 2.5: Módulo de elasticidade em flexão.....	19
Equação 2.6: Equação do cálculo de índice de fluidez (IF).....	26

## Lista de Abreviações, Siglas e Símbolos

AQ: antraquinona

PS: polystyrene (poliestireno)

EPS: Expanded polystyrene (poliestireno expandido)

ASTM: association standards testing materials

ATR: Attenuated Total Reflection (reflexão total atenuada)

DMA: Dynamic mechanical analysis (análise dinâmico-mecânica)

DSC: Differential scanning calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)

DTA: Differential thermal analysis (análise térmica diferencial)

DTG: Thermogravimetric analysis (derivada termogravimétrica)

$\Delta H$ : entalpia

$E'$ : módulo de armazenamento

$E''$ : módulo de perda

$\tan \delta$ : amortecimento

$E_{At}$ : energia de ativação

$\epsilon$ : alongação

$\epsilon_{m\acute{a}x}$ : alongação até máximo carregamento

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy (infravermelho com transformada de Fourier)

MEV: microscopia eletrônica de varredura

$\tan \delta$ : amortecimento mecânico (damping)

$T_g$ : temperatura de transição vítrea

TG: termogravimetria

$T_i$ : temperatura inicial

$T_{\text{onset}}$ : temperatura inicial extrapolada

$T_{\text{pico}}$ : temperatura do pico

$T_{\text{offset}}$ : temperatura final extrapolada

$\sigma$ : resistência à tração

$\sigma_{\text{máx}}$ : resistência à tração máxima

MDF: medium density fiberboard

SMA: anidrido maléico

HDT: heat deflection temperature (temperatura de deflexão térmica)

F: força

L: comprimento

A: área

$m$ : inclinação da tangente da curva carga versus deflexão

AT: análise térmica

$\omega$ : velocidade angular

IF: índice de fluidez

DF: Distrito Federal

NaOH: Hidróxido de sódio

Na<sub>2</sub>O: Óxido de sódio

pH: potencial hidrogeniônico

MPa: Mega Pascal

<b>1. Introdução</b>	<b>01</b>
<hr/>	
<b>2. Revisão da Literatura</b>	<b>03</b>
<hr/>	
2.1. Poliestireno expandido – EPS.....	03
2.2. Compósito de EPS reforçados com fibras naturais.....	05
2.3. Materiais lignocelulósico.....	08
2.4. Bagaço de cana-de-açúcar.....	10
2.5. Organização das fibras e fibrilas.....	11
2.9. Interface entre matriz polimérica e fibra.....	14
2.10. Caracterização mecânica de compósitos.....	15
2.11. Caracterização térmica dos compósitos.....	20
2.12. Caracterização reológica dos compósitos.....	24
<b>3. Objetivos</b>	<b>27</b>
<hr/>	
3.1. Objetivos gerais.....	27
3.2. Objetivos específicos.....	27
<b>4. Materiais e Métodos</b>	<b>28</b>
<hr/>	
4.1. Polpação NaOH/AQ de bagaço de cana-de-açúcar .....	28
4.2. Prensagem do poliestireno expandido.....	29
4.3. Processamento dos compósitos por extrusão.....	29

4.4. Confeção dos corpos-de-prova por injeção.....	32
<b>5. Caracterização dos compósitos</b>	<b>34</b>
<hr/>	
5.1. Ensaio mecânicos.....	34
5.1.1. Ensaio tração e flexão.....	34
5.1.2. Dureza de shore D.....	34
5.2. Análise térmica.....	34
5.2.1. Temperatura de deflexão térmica (HDT).....	34
5.2.2. Análise de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	35
5.2.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	35
5.3. Análise reométrica.....	35
5.3.1. Reometria de placas paralelas.....	35
5.3.2. Índice de fluidez.....	35
5.4. Caracterização estrutural dos compósitos.....	36
5.4.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR).....	36
5.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
<b>6. Resultados e discussão</b>	<b>37</b>
<hr/>	
6.1. Obtenção da fibra de celulose de bagaço de cana-de- açúcar.....	37
6.2. Obtenção dos compósitos.....	39

6.2.1. Desenvolvimento dos compósitos.....	39
6.2.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada Fourier (FTIR/ATR).....	39
6.3. Caracterização mecânica dos materiais.....	41
6.3.1. Propriedade de tração dos compósitos.....	41
6.3.2. Propriedade de flexão dos compósitos.....	43
6.3.3. Teste de dureza (shore D dos compósitos).....	44
6.4. Caracterização térmica dos compósitos.....	45
6.4.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT).....	45
6.4.2. Caracterização dos matérias por análise termogravimétrica (TGA).....	46
6.4.3 Caracterização dos compósitos por calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	51
6.4.4 Ensaio de análise dinâmico mecânica (DMA).....	53
6.5 Caracterização reológica.....	58
6.5.1. Reometria de placas paralelas.....	58
6.5.2. Índice de fluidez (IF).....	60
6.6. Caracterização microestrutural.....	62
6.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
<b>7. Conclusões</b>	<b>66</b>
<hr/>	
<b>8. Referências Bibliográficas</b>	<b>68</b>
<hr/>	

## 1- Introdução

O crescente aumento do uso de fibras naturais como reforço em polímeros termoplásticos é impulsionado por razões ecológicas e especialmente como uma alternativa ao uso de fibras sintéticas, por exemplo, a fibra de vidro (ANTICH *et al*, 2006). As fibras naturais apresentam boas propriedades mecânicas, fácil processamento, baixo custo quando comparado às fibras inorgânicas, são amplamente disponíveis e provenientes de fontes renováveis, possuem baixa densidade e propriedades específicas elevadas, além de serem biodegradáveis, menos abrasivas aos equipamentos utilizados no processamento e ainda estimulam o surgimento de empregos na zona rural (MANIKANDAN *et al*, 2003). Entretanto, as principais desvantagens no uso de fibras naturais são a baixa temperatura de processamento, isto é, não toleram temperaturas maiores que 200°C durante a consolidação no interior da matriz do compósito, acentuada variabilidade nas propriedades mecânicas e baixa estabilidade dimensional, alta sensibilidade a efeitos ambientais, tais como variações da temperatura e umidade. Adicionalmente, ainda sofrem significativas influências referentes ao solo, à época da colheita, e, além disso, apresentam seções transversais de geometria complexa e não uniforme e propriedades mecânicas modestas em relação aos materiais estruturais tradicionais (BLEDZKI *et al*, 1999).

A classe de materiais compósitos é bastante ampla e abrangente, compreendendo desde polímeros reforçados com fibras, concretos estruturais, e outros compósitos que incorporam matriz metálica ou matriz cerâmica. Portanto, a característica básica dos compósitos é combinar em nível macroscópico, pelo menos, duas fases distintas denominadas de matriz e reforço. Os compósitos obtidos a partir de reforços contínuos (fibras longas) apresentam um extraordinário desempenho estrutural, considerando-se a resistência e a rigidez específicas. No caso de compósitos com fibras não contínuas (fibras curtas), esses materiais tendem a ser menos eficientes estruturalmente e possuem menores valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade (NETO *et al*, 2006).

Os materiais poliméricos, após o fim de vida, compõem grande parte dos resíduos sólidos, que são descartados. Assim uma quantidade substancial de poliolefinas potencialmente recicláveis, especialmente aquelas provenientes de

embalagens pode ser diariamente coletada e enviada à reciclagem (SELKE, 2004).

Segundo SPINACE *et al* (2005), a reciclagem consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes aquelas dos produtos originais, que tenha exigência menor ou mesmo superior ao polímero virgem.

O Distrito Federal (DF) gera uma grande quantidade de resíduos de polímero entre eles o poliestireno expandido (EPS). Apesar da baixa densidade, o EPS ocupa grande volume, o que onera o transporte e, portanto, sua reciclagem. A maioria das cooperativas e empresas do setor não aceita nem mesmo doações de pequenos volumes do produto (COUTO, 2001).

Nos aterros, além de ocupar muito espaço, há saturação com mais rapidez nos espaços destinados ao lixo. Alguns aterros inclusive rejeitam este tipo de resíduo. Um outro problema potencial é que caso o isopor seja incinerado, ele libera gás carbônico que polui atmosfera contribuindo para o aquecimento global. E ainda, caso o EPS seja misturado ao restante do lixo e permaneça a céu aberto, este pode demorar um longo período para se decompor, por não ser biodegradável (COUTO, 2001).

O bagaço de cana-de-açúcar, produto biodegradável no qual, neste presente trabalho, será utilizado para a obtenção das fibras de celulose, é proveniente da produção do açúcar e etanol. Possui diversas aplicações, é derivado da moagem e é o maior subproduto da indústria sucro-alcooleira. Estima-se que cerca de 12 milhões de toneladas de bagaço são gerados anualmente, sendo aproximadamente 320 kg por tonelada de cana moída (SILVA *et al*, 2009).

O bagaço apresenta propriedades mecânicas inferiores à fibra de celulose. Deste modo, quando se faz a polpação, extraíndo a celulose do bagaço, aumenta-se o grau de cristalinidade da fibra aumentando assim suas propriedades mecânicas (SILVA *et al*, 2009). Segundo CANEVAROLO Jr (2010), à medida que o grau de cristalinidade de um material aumenta, cresce o módulo de elasticidade, a resistência ao escoamento e a dureza. Considerando-se que a distribuição de esforços ou tensões em uma matriz polimérica é uniforme em todos os seus pontos, a presença de uma segunda fase dispersa nesta matriz também sentirá a solicitação aplicada ao conjunto.

Se o módulo de elasticidade desta segunda fase for maior que a matriz, o resultado final será um aumento nas propriedades mecânicas do compósito, principalmente o módulo de elasticidade e a resistência ao escoamento. Este efeito é conhecido como “reforçamento por adição de fibra” (CANEVAROLO Jr, 2010).

O baixo custo e o alto valor agregado do EPS e do bagaço de cana-de-açúcar faz com que exista um grande interesse sobre esses materiais gerando um produto de interesse tecnológico e ambientalmente correto. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é obter e caracterizar um compósito de poliestireno pós-consumo reforçado com celulose de biomassa vegetal de bagaço de cana-de-açúcar. Além de avaliar o perfil da lignina com agente compatibilizante, verificando a interface entre fibra de celulose e a matriz do poliestireno.

## **2- Revisão da Literatura**

### **2.1- Poliestireno expandido (EPS)**

A espuma de poliestireno expandido possui estrutura obtida por meio da expansão do poliestireno (PS). No Brasil, o EPS é mais conhecido como Isopor®, marca registrada da empresa Knauf Isopor® Ltda. Foi descoberto em 1949 pelos químicos Fritz Stastny e Karl Buchholz, quando trabalhavam nos laboratórios da Basf, na Alemanha (RUBIN, 1990).

O poliestireno é um produto sintético proveniente do petróleo. Por se tratar de um plástico e de ser muito leve, o processo de fabricação consome pouca energia e gera pouquíssimos resíduos sólidos ou líquidos (AMIANTI *et al*, 2008).

O PS é sintetizado por reações de adição radicalar entre grupos vinila, promovida por um iniciador, geralmente um peróxido. Na reação, os peróxidos sofrem clivagem homolítica nas ligações O-O quando submetidos a temperaturas elevadas e fornecem duas moléculas radicalmente ativadas. Na produção do poliestireno, o peróxido comumente utilizado é o de benzoíla conforme Figura 2.1 e 2.2 (CANAVEROLLO Jr, 2007).

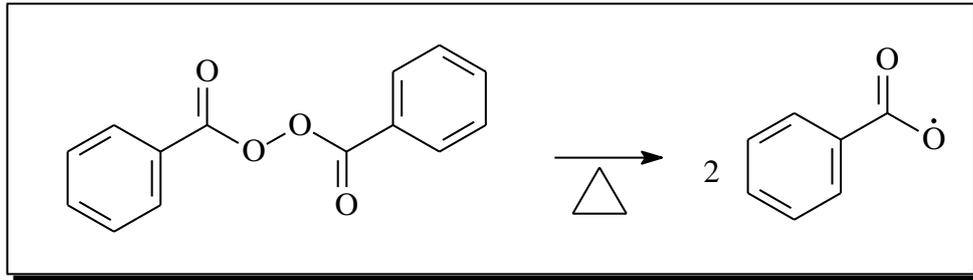


Figura 2.1 - Clivagem homolítica do peróxido de benzóila, formando dois radicais derivados de ácido benzóico.

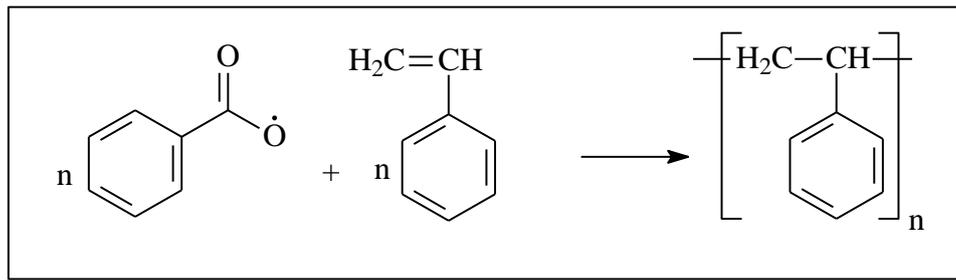


Figura 2.2 - Síntese do poliestireno pela reação entre os radicais de estireno iniciados com a o radical do ácido benzóico.

O EPS é um polímero celular rígido<sup>1</sup> resultante da polimerização do estireno em água (RUBIN, 1990). O produto final é composto por pérolas de até 3 mm de diâmetro, conforme mostrado na Figura 2.3 que depois se destina à expansão. No processo de transformação, essas pérolas são submetidas à expansão a dimensões de até 50 vezes o seu tamanho original, por meio de vapor, se fundindo e depois moldável em diversas formas. Expandidas, as pérolas consistem em até 98% (m/v) de agente de expansão e apenas 2% (m/v) de poliestireno. Desta forma, em 1 m<sup>3</sup> de EPS, por exemplo, existem de 3 a 6 bilhões de células fechadas e cheias de agente de expansão (SELKE *et al*, 2004; BLEDZKI *et al*, 1999).

Como o EPS apresenta até 98% (m/v) de agente de expansão, antes da reciclagem, recomenda-se a compactação do material para elevar o seu valor agregado, pois reduz significativamente o seu volume, facilitando o transporte deste material (AMIANTI *et al*, 2008).

O EPS geralmente é utilizado como isolante térmico em edificações, permitindo a economia energética durante a vida útil do edifício, energia esta que pode ser centenas de vezes superiores à energia consumida durante o

<sup>1</sup> Um material polimérico celular rígido é formado por pequena célula que sofre uma deformação inferior a 100%.

<sup>2</sup> A **fertirrigação** é uma técnica de adubação que utiliza a água de irrigação para

processo de fabricação. Esta economia de energia contribui para a preservação dos recursos energéticos, reduzindo a emissão dos gases poluentes e dos gases que contribuem para o efeito estufa sobre a atmosfera (EPS Packaging Organization, 2008).



Figura 2.3: Forma original do PS.

A maioria dos produtos de consumo como eletrodomésticos e produtos eletrônicos não são projetados para resistir ao choque e vibrações produzidas durante o armazenamento, transporte e manuseio. Um dos materiais mais amplamente utilizados para a embalagem protetora destes bens é a espuma de poliestireno expandido (EPS). Sendo preferencialmente utilizado como embalagem, o EPS tem um ciclo de vida curto, pois como outros plásticos, o EPS não é biodegradável (EPS Packaging Organization, 2008).

## **2.2-Compósitos de EPS reforçados com fibras naturais**

Os materiais compósitos podem ser definidos como misturas (ao nível macroscópico) não solúveis de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades que se combinam e em que um dos materiais garante a ligação (matriz) e o outro a resistência (reforço) (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Os compósitos são constituídos por uma fase contínua chamada de matriz e a fase dispersa chamada de agente de reforço, conforme apresentado na Figura 2.4. A fase dispersa é aquela que contém o material de reforço,

geralmente constituído por fibras ou partículas. A matriz pode ser composta por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos, bem como a fase de reforço (NETO *et al*, 2006).

O principal objetivo de se produzir compósitos é o de combinar diversos materiais com propriedades diferentes em um único material com propriedades superiores às dos componentes isolados. A combinação dos materiais constituintes (reforço e matriz) é decidida a partir da aplicação específica que se pretende dar ao material compósito (FONSECA, 2005).

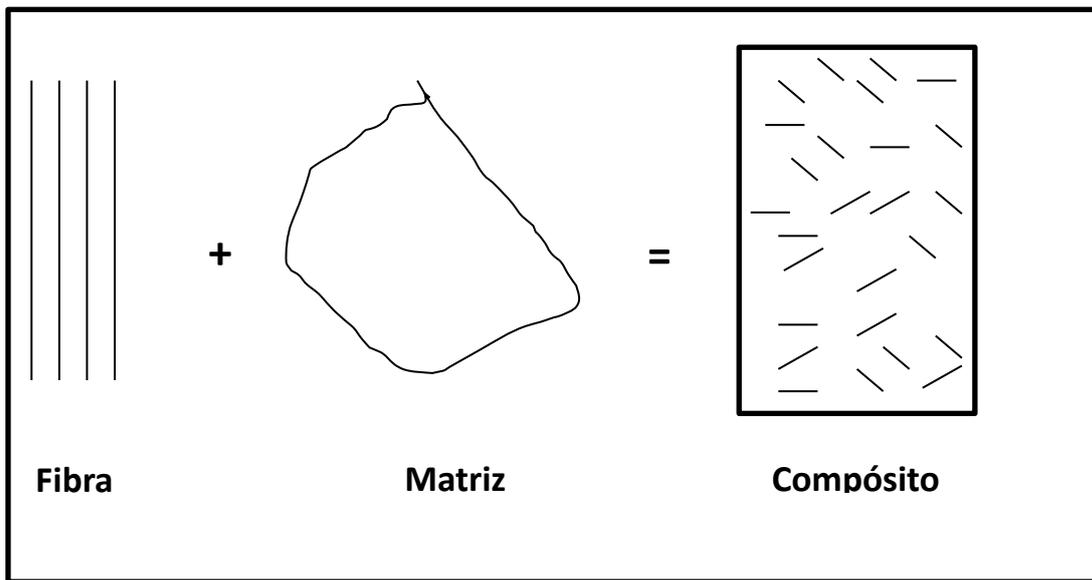


Figura 2.4: Representação geral de um material compósito reforçado com fibras curtas (POLETTO *et al*, 2008).

A matriz de um material compósito deve, para além de manter a coesão das fibras, garantir as funções de proteção das fibras do meio envolvente, resguardar as fibras do dano durante o manuseio, distribuir o carregamento pelas fibras e redistribuir o carregamento pelas fibras resistentes em caso de ruptura. O reforço é o componente descontínuo do compósito, e é, em regra, mais resistente do que a matriz e no caso de assumir a forma de fibras permite que o material tenha capacidade de resistência na direção do carregamento (FONSECA, 2005).

A eficiência dos materiais compósitos e suas inúmeras vantagens como, por exemplo, suas altas razões rigidez/ peso e resistência/ peso, excelente resistência à corrosão, baixa expansão térmica, bom comportamento à fadiga,

facilidade de transporte e baixo consumo de energia no processo de fabricação, têm difundido o seu uso advindo deste fato, a necessidade de analisar de forma eficiente seu complexo comportamento (NETO *et al*, 2006).

A preparação de compósitos de madeira com polímeros é uma prática antiga, particularmente quanto ao uso de resinas termorrígidas como uréia, fenol ou melamina-formaldeído e isocianatos na produção de painéis MDF (medium-density fiberboard). Da mesma forma, a utilização de farinha ou fibra de madeira como carga em termoplásticos também já é conhecida desde a década de 70 pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno com farinha de madeira (VIANA *et al*, 2004). Esses compósitos são extrudados e laminados em chapas para revestimento interno de portas e porta-malas de veículos em uso corrente. Inúmeros aspectos devem ser observados no processamento de termoplásticos com resíduos de madeira. A umidade e a granulometria devem ser rigidamente controladas, uma vez que esta produz descontinuidades de processo e peças com características inaceitáveis devido à presença de bolhas ou manchas superficiais causadas por processos termo-oxidativos. Assim, como principal requisito, o material celulósico deve ser pré-seco e zonas de degasagem devem ser utilizadas para remoção da umidade residual e voláteis durante o processamento (ANTICH e VÁZQUEZ, 2006).

A baixa temperatura de degradação da celulose na faixa entre 200 e 220°C constitui um fator limitante do processamento, exceto quando os tempos de residência são minimizados (VIANA *et al*, 2004). A exposição de partículas de madeira a temperaturas acima dessa faixa libera compostos voláteis, provoca descoloração, aparecimento de odor e fragilização do compósito. As principais resinas comerciais são poliolefinas, plásticos estirênicos e o poli (cloreto de vinila). O principal benefício da utilização de farinha de madeira como reforço em termoplásticos consiste no aumento da rigidez e da temperatura de uso desses materiais embora este ganho seja alcançado a custo de reduções drásticas na tenacidade (ANTICH e VÁZQUEZ, 2006; WAMBUA *et al*, 2003, MANIKANDAN *et al*, 2001).

Em um trabalho recente, POLETTO *et al* (2010), analisaram as propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo reforçado com serragem de *Pinus elliottii*. Neste trabalho, o EPS foi

moldado por compressão em molde aquecido para o aumento da densidade aparente. Os compósitos foram obtidos em extrusora dupla rosca co-rotante e moldados por injeção para a confecção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos. Foram avaliados os efeitos da adição de 20 e 40% em massa de serragem nas propriedades mecânicas. Dentre as propriedades avaliadas, o aumento da quantidade de serragem provocou aumento nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos.

Já BORSOI *et al* (2011), desenvolveram compósitos de EPS reforçados com fibra de algodão. Os compósitos foram preparados em uma extrusora dupla-rosca co-rotante, precedidos de uma pré-mistura em extrusora mono-rosca e moldados por injeção. Os compósitos foram avaliados mediante ensaios mecânicos, térmicos, dinâmico-mecânicos e morfologia associada. As propriedades mecânicas, térmicas, dinâmico-mecânicos e morfológicas e foram aprimoradas pela adição das fibras de algodão sendo mais intensificada nos compósitos com 20% (m/m) de fibra algodão e utilizando agente compatibilizante.

### **2.3-Materiais lignocelulósicos**

As fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados. A utilização das fibras lignocelulósicas como reforço em materiais poliméricos é uma atividade econômica em franco desenvolvimento. Mas, o que vem merecendo mais atenção da comunidade científica é a intensificação da utilização de fibras lignocelulósicas para o desenvolvimento de polímeros e compósitos que aproveitem, em sua totalidade, as características únicas das várias matrizes lignocelulósicas existente (SILVA *et al*, 2009).

No Brasil existem vários grupos de pesquisa que trabalham com fibras lignocelulósicas para a obtenção de compósitos. Segundo SATYANARAYANA *et al*, (2007), no Brasil, 12% dos grupos de pesquisa em engenharia de materiais realizam trabalhos com fibras lignocelulósicas. Mas, no cenário brasileiro existe uma dificuldade para identificar grupos de pesquisa com atuação contínua vinculada às empresas.

Os materiais lignocelulósicos são fonte de riqueza para um país e são, muitas vezes, utilizados como matéria-prima nas indústrias. As três principais indústrias brasileiras que usam materiais lignocelulósicos são a indústria têxtil, que tem como matéria-prima o algodão, a indústria de papel e celulose, que utiliza principalmente o eucalipto e a indústria de açúcar e álcool que utiliza a cana-de-açúcar. As indústrias têxteis e de papel e celulose têm interesse na fibra de celulose, que deve ser longa e resistente para obtenção de produtos de qualidade. A cana-de-açúcar, por sua vez, é rica em sacarose e é aproveitada tanto para a obtenção do açúcar, quanto para a fermentação para a produção do álcool (SATYANARAYANA *et al*, 2007).

É crescente o interesse na utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente de fibras vegetais (sisal, juta, coco, banana, curauá, bagaço-de-cana) (COSTA e BOCCHI, 2012), como reforço em compósitos de matriz termorrígida e/ ou termoplástica. Estes compósitos podem ser aplicados em diversas áreas, desde a indústria automotiva (WEBER, 2007), embalagens e até na construção civil (MIHLAYANLAR *et al*, 2008 e SILVEIRA 2005). O interesse por estes compósitos está relacionado às propriedades e características das fibras vegetais, podendo-se destacar baixo custo, baixa densidade, flexibilidade no processamento e uso de sistemas simples quando o tratamento de superfície é necessário (POLETTO *et al*, 2008). Além disso, as fibras vegetais são fontes renováveis, amplamente distribuídas, disponíveis não-abrasivas, porosas, viscoelásticas, biodegradáveis e combustíveis (POLETTO *et al*, 2008).

A estrutura e natureza da interface fibra-matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, porque é por meio desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra (BLEDZKI *et al*, 1999). Para otimizar a interface, muitos métodos físicos e químicos, com diferentes eficiências, costumam ser utilizados, com o principal objetivo de intensificar a adesão entre a fibra e a matriz. Dentre estes, pode-se destacar a modificação química da fibra por reações químicas, com a utilização de agentes de acoplamento para modificar a natureza química da fibra, que posteriormente irá interagir com a matriz polimérica (POLETTO *et al*, 2008).

## 2.4-Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é considerada como uma das matérias-primas mais importantes da atualidade, principalmente pela diversidade de materiais produzidos a partir dela, como exemplo o etanol, o açúcar, energia, cachaça, caldo-de-cana, rapadura, além de seus subprodutos. A vinhaça, é um importante sub-produto, destinada a adubação e fertirrigação<sup>2</sup> por ter grande concentração de nutrientes capazes de potencializar o crescimento e brotação, além de sua utilização para produção de biogás por conter grandes quantidades de matéria orgânica em sua composição (COSTA e BOCCHI, 2012).

O bagaço proveniente da produção do açúcar e do etanol também possui diversas aplicações, como forragem na utilização de ração animal, especialmente para ruminantes, na produção de compósitos e na cogeração de energia elétrica. Uma das grandes aplicações do bagaço é na produção de etanol celulósico, que é obtido a partir de hidrólise ácida ou enzimática da celulose contida no bagaço (COSTA e BOCCHI, 2012).

Existem alguns trabalhos sobre o fibrocimento, um cimento que utiliza o bagaço em sua composição a fim de reforçá-lo, melhorando sua resistência. Além desta aplicação, a fibra de bagaço também é utilizada no mercado de cosméticos, em composições de sabonetes em barra esfoliantes e loção hidratante (COSTA e BOCCHI, 2012). O bagaço é utilizado como substrato na produção de milho hidropônico, que devido a sua alta concentração de nutrientes, é utilizado para alimentação animal, e ainda, para produção papel e bioplástico (COSTA e BOCCHI, 2012).

Segundo SILVA *et al* (2007), o bagaço de cana tem sido produzido em grandes quantidades devido ao aumento da área plantada e da industrialização da cana-de-açúcar, decorrentes principalmente de investimentos públicos e privados na produção sucro-alcooleira. A melhoria do balanço energético das antigas usinas e a ativação de um número cada vez maior de destilarias autônomas aumentou consideravelmente a porcentagem de sobras de bagaço. O bagaço de cana é o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil. Estima-se que a cada ano sejam produzidos de 5 a 12 milhões de

---

<sup>2</sup> A **fertirrigação** é uma técnica de adubação que utiliza a água de irrigação para levar nutrientes ao solo cultivado.

toneladas desse material, correspondendo a cerca de 30% do total da cana moída (SILVA *et al*, 2007).

O bagaço é totalmente reaproveitado, enriquecendo a economia brasileira, em distintas áreas, desde a indústria de cosméticos até a produção de biocombustíveis (COSTA *et al*, 2012). O bagaço de cana-de-açúcar é um dos subprodutos mais utilizados como fonte de alimento para os ruminantes, pois, além da grande quantidade produzida, sua disponibilidade ocorre exatamente no período de escassez de forragem (VIRMOND, 2001).

No que se refere a estudos científicos, uma das descobertas mais recentes nessa área é o polímero polihidroxibutirato (PHB), que pode ser sintetizado a partir do bagaço da cana-de-açúcar (TELLES *et al*, 2011). Este polímero é obtido por meio da ação de bactérias que se alimentam do bagaço e formam dentro de si o polímero. O PHB pode ser usado na fabricação de vasos, colheres e sacolas plásticas, entre outros objetos (TELLES *et al*, 2011).

As reações de fotossíntese durante a produção de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar convergem para a formação de alguns componentes-chaves, tais como a celulose e a hemicelulose, os quais consistem de vários carboidratos polimerizados (SILVA *et al*, 2009). As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica (SILVA *et al*, 2009). Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade (SILVA *et al*, 2009).

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (ARAÚJO *et al*, 2008 e MOHAN *et al*, 2006).

## **2.5- Organização das fibras e fibrilas**

A disposição mais comum de uma fibra vegetal está representada na Figura 2.5. As fibras naturais tem uma estrutura de camadas complexas,

constituídas por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas, onde a camada intermediária determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas (SILVA *et al*, 2009).

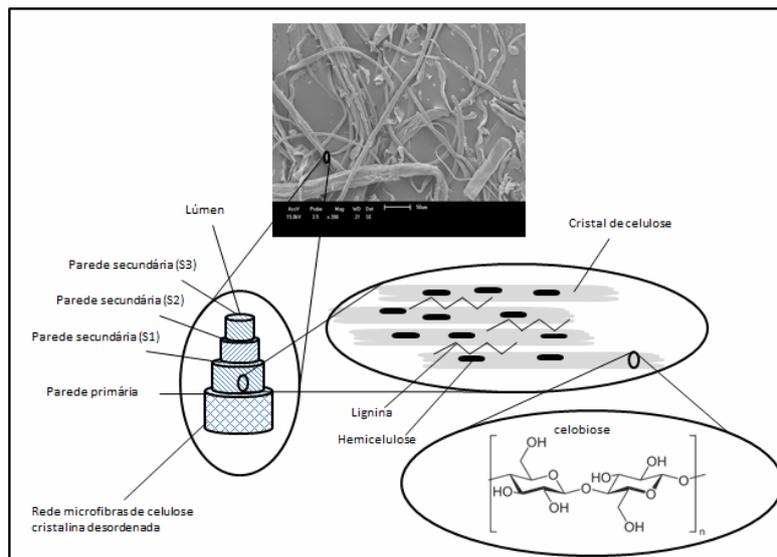


Figura 2.5. Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de celulose sem branqueamento (SILVA *et al*, 2009).

A celulose é o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas (ARAÚJO *et al*, 2008). A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas conforme ilustrado na Figura 2.6. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Devido a estas ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (ARAÚJO *et al*, 2008).

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de

material lenhoso apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40% (SILVA *et al*, 2009).

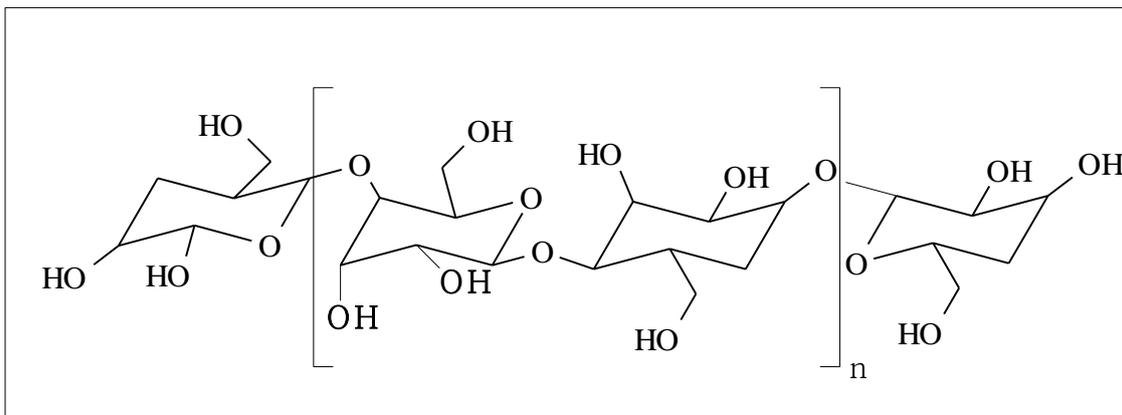


Figura 2.6: Representação da cadeia linear da celulose (SILVA *et al*, 2009).

O termo hemicelulose é usado para os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose nas paredes celulares. A hemicelulose consiste em vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A unidade mais abundante na hemicelulose, em vegetais lenhosos, é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4 (GABRIELII *et al*, 2002). A hemicelulose é bastante hidrofílica e contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e DP (*Degree of Polimerization*) variando entre menos de 100 a no máximo 200 (GABRIELII *et al*, 2002)

A estrutura esquemática da lignina é representada na Figura 2.7 e este componente encontra-se associado com a celulose e a hemicelulose na composição dos materiais lignocelulósicos. A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose

e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (JOHN *et al*, 2008).

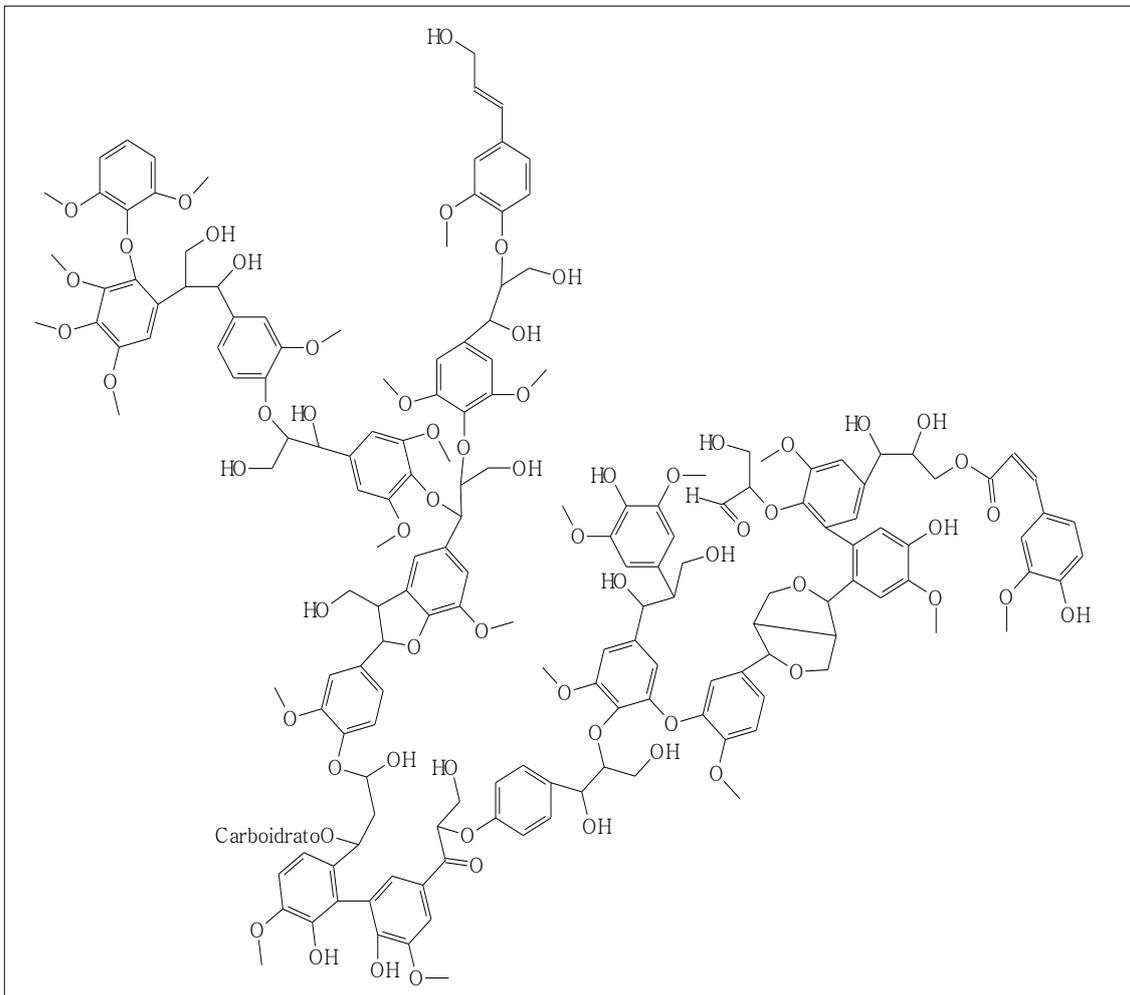


Figura 2.7: Representação da provável cadeia da lignina (SALIBA *et al*, 2001).

## 2.6- Interface entre matriz polimérica e fibra

A adesão fibra/ matriz nos materiais compósitos pode advir por encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, por atração eletrostática, por forças de van der Waals ou formação de ligações químicas mais fortes (BURADOWSKI e REZENDE, 2001). Uma forte ligação na interface fibra/ matriz é importante para uma eficiente transferência da carga aplicada sobre a matriz e as fibras, o que acarreta em um aumento da resistência do material compósito. As fibras, responsáveis por suportarem a maior parte da carga aplicada, são mais resistentes que a matriz (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). Entretanto, para

que exista uma boa interação na interface fibra/ matriz são necessários grupos funcionais atuando na região interfacial, ou seja, sítios ativos de ácido-base de Lewis ou interações intermoleculares. A força de adesão existente em uma interface é dada pelo trabalho termodinâmico de adesão que está relacionado à energia de superfície da fibra e da matriz (DILSIZ, 2000 e WIGHTMAN, 2000).

A compatibilização na maioria dos casos é realizada por meio do uso de copolímeros enxertados. No caso do presente trabalho será utilizada a fibra celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, sem o processo de branqueamento, pois a lignina residual poderá agir como compatibilizante devido as suas características apolar ricas em anéis aromáticos, podendo ser compatível o EPS, que também apresenta anéis aromáticos em sua estrutura (POLETTO *et al*, 2008).

Conforme pode ser observado na representação da Figura 2.8, na interface entre a fibra de celulose e a matriz do poliestireno pode ocorrer à formação de ligações intermoleculares como as forças de Van der Waals entre elementos constituintes do reforço e a lignina, e por outro lado, a formação de entrelaçamento entre as cadeias poliméricas da matriz do poliestireno e a lignina.

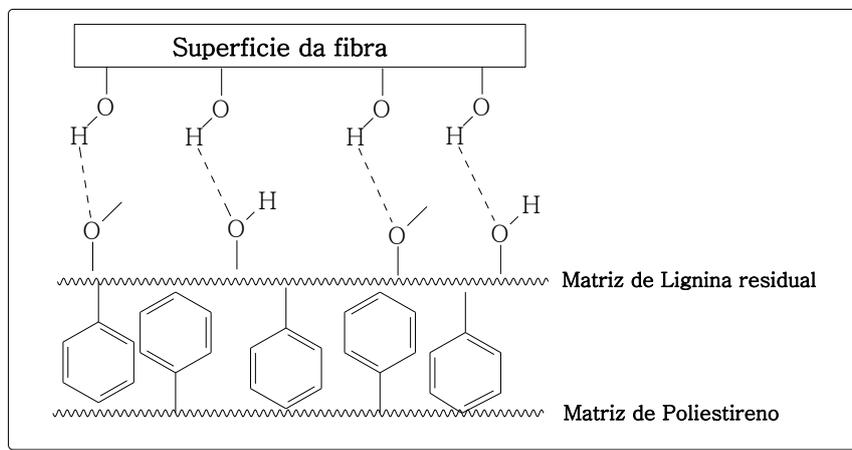


Figura 2.8: Proposta de interação entre a lignina ligada à celulose e o anéis aromáticos do PS.

## 2.7- Caracterização mecânica de compósitos

A aplicação tecnológica de um material submetido a algum esforço mecânico depende de um estudo prévio detalhado de suas propriedades mecânicas para que essa aplicação alcance o êxito desejado. O desempenho

dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades de seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles (MORAIS *et al*, 2006). Uma importante ferramenta para determinação das propriedades mecânicas são os ensaios de tração, flexão e dureza (shore D), obtendo-se valiosas informações sobre as características do material (ASSMANN, 2009).

MANIKANDAN *et al* (1996), estudaram a influência da quantidade de fibra, da orientação das fibras e do tratamento das fibras com cloreto de benzoíla em compósitos de PS reforçados com fibras de sisal. Os compósitos desenvolvidos com fibras tratadas com cloreto de benzoíla apresentaram aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração até atingir um máximo com adição de 20% em massa de fibras.

Em outro trabalho realizado recentemente OLIVEIRA (2011), efetuou a caracterização de nanocompósitos de matriz polimérica reforçada, primeiro por uma carga metálica nanocristalina e posteriormente com adição de nanotubos. A matriz foi poliestireno (PS) e os reforços nanocristalinos de aço inoxidável, cobre ou cobre associado à nanotubos. As aparas destes materiais são consideradas resíduos industriais, normalmente reciclados como matéria-prima convencional, no entanto, a sua possível nanocristalinidade pode transformá-los em materiais com características muito superiores. No sentido de uma nova estratégia de gestão destes “resíduos” como carga para nanocompósitos, foi efetuada uma simulação experimental do seu possível papel nas propriedades do poliestireno, por meio da deposição neste polímero de filmes finos nanocristalinos destes metais. Os nanocompósitos apresentaram ganhos significativos em relação às propriedades mecânicas. Normalmente em ensaios de tração utilizam-se corpos de prova de seção retangular em formato de gravata. A parte de maior interesse do corpo de prova é a região (L), pois esta é a região onde são feitas as medidas das propriedades mecânicas do material. As cabeças são as extremidades, que servem para prender o corpo de prova à máquina, de modo que a força de tração atuante seja axial. As regiões das extremidades devem ter seção maior do que a parte útil para que a ruptura do corpo de prova não ocorra nelas (GARCIA *et al*, 2000) segundo a norma ASTM D638 (2000).

Registra-se durante o ensaio, a carga aplicada (F) e o aumento do comprimento do corpo de prova (L), conforme a equação 2.1 onde,  $\sigma$  é a tensão nominal (Pa ou N/m<sup>2</sup>); F é a força aplicada no corpo de prova (N) e A é a área da secção transversal (m<sup>2</sup>):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{equação 2.1}$$

A deformação específica linear média ( $\epsilon$ ) é determinada pela equação 2.2, em que ( $\Delta L$ ) é o alongamento do comprimento de referência, o  $L_i$  é o comprimento inicial de referência em (m) e L é comprimento final dado em (m):

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_i} = \frac{L - L_i}{L_i} \quad \text{equação 2.2}$$

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, o equipamento de ensaio fornece um gráfico conforme a figura 2.9 que exibe as relações entre a tensão e as deformações ocorridas durante o ensaio. Este gráfico é chamado de diagrama tensão *versus* deformação.

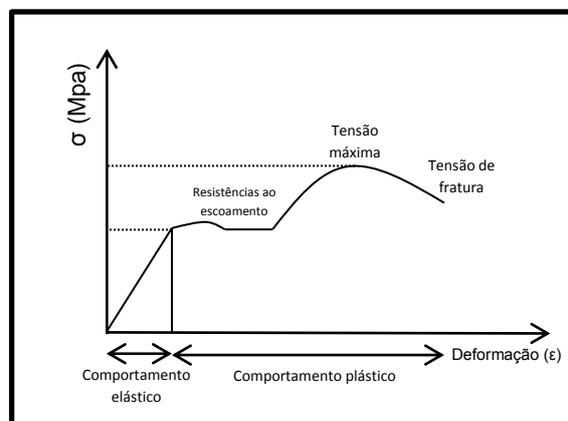


Figura 2.9: Diagrama de tensão e deformação.

Em termos de comportamento mecânico são evidenciadas, primeiramente, a região elástica, considerada a parte linear inicial do gráfico que possui comportamento reversível, ou seja, permite o retorno do corpo de prova a sua forma e dimensões originais, quando da ausência de carga aplicada. Esta região linear corresponde a uma fase de deformação elástica, ocorrendo uma proporcionalidade direta entre tensão e deformação que é

definida pela equação 2.3, onde, E é denominado Módulo de Elasticidade ou Módulo de “Young” (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{equação 2.3}$$

O módulo de elasticidade possui como definição a medida da rigidez do material, e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalina. Portanto, quanto maior o módulo, menor será a deformação elástica e mais rígido será o material (MEYERS e CHAWLA, 1982).

A região plástica é definida a partir do fim da região elástica até a ruptura do material. Esta é considerada irreversível, ou seja, quando a carga é retirada, o material não recupera suas dimensões originais, fazendo com que os átomos/ moléculas se desloquem para novas posições em relação uns aos outros. Esta região prossegue até ser atingida uma tensão máxima denominada de limite de resistência. Essa tensão é anterior ao fenômeno de estrição do material. A região de ruptura é caracterizada pelo fenômeno da estrição, considerada uma diminuição da seção transversal do corpo de prova. É nessa região que ocorre a ruptura do espécime e a deformação torna-se não-uniforme, fazendo com que a força deixe de agir unicamente na direção normal à seção transversal do corpo de prova. Além disso, os materiais são comumente classificados em dois grandes grupos: dúcteis e frágeis (GARCIA *et al*, 2000).

Os materiais dúcteis experimentam grandes deformações antes de sofrerem ruptura ao passo que os frágeis evidenciam deformações muito menores, pouco ou nenhum escoamento. Assim, os materiais frágeis, ao contrário dos dúcteis, tendem a sofrer rupturas bastante bruscas, sem qualquer “aviso”, chegando até mesmo a romperem sob altas tensões (REDIGHIERI e COSTA, 2006). Por fim, a técnica de ensaio de tração demonstra grande importância para análise de matrizes poliméricas com reforço de fibras vegetais, geralmente, para a produção de compósitos e o produto final demonstra uma combinação de boas propriedades mecânicas e vantagens ambientais. A estrutura e natureza da interface fibra-matriz desempenham um

papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, porque é através da interface que ocorre a transferência de carga (energia) da matriz para a fibra (REDIGHIERI e COSTA, 2006).

O ensaio de flexão foi adotado com o objetivo de determinar a resistência à flexão de ruptura e o módulo de elasticidade à flexão (JONES 1999) conforme a norma ASTM D790 (2003).

A técnica de ensaio consiste em apoiar o corpo de prova em dois pontos distanciados de um comprimento (L) e aplicar lentamente uma força de flexão (F) no centro deste conforme Figura 2.9 (Gava *et al*, 2004).

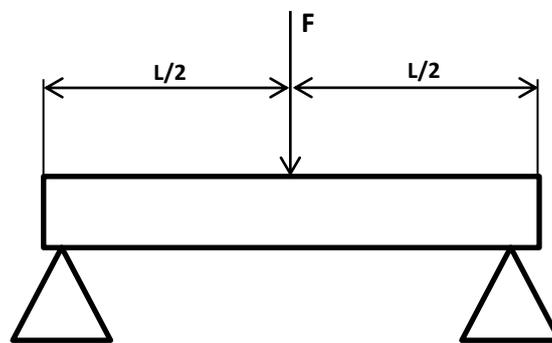


Figura 2.10: Representação esquemática do ensaio de flexão.

Deste ensaio pode ainda retirar-se a tensão de ruptura ( $\sigma$ ) que é calculado pela equação 2.4 (CANEVAROLO Jr 2007), onde,  $\sigma$  é a tensão de flexão expresso em MPa, P é a carga em N, L é a distância entre os apoios, b é a largura e d é a profundidade do corpo de prova em mm (CANEVAROLO Jr 2007).

$$\sigma = \frac{3 PL}{2bd^2} \quad \text{equação 2.4}$$

Outra propriedade presumível de obter no ensaio de flexão é o módulo de elasticidade à flexão (E) que pode ser calculado pela equação 2.5 (JONES, 1999), em que, E é módulo de elasticidade, em MPa, m é a inclinação da tangente da curva carga versus deflexão, em sua porção inicial (CANEVAROLO Jr 2007).

$$E = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad \text{equação 2.5}$$

A grande vantagem do ensaio de flexão é a de permitir utilizar corpos de prova mais fáceis de preparar do que os corpos de prova para o ensaio de tração. No entanto, para materiais muito frágeis, os resultados obtidos apresentam grande dispersão, de modo que nestes casos devem realizar-se sempre vários ensaios para estabelecer um valor médio (GAVA *et al*, 2004).

O ensaio de dureza consiste em medir a resistência à penetração dos materiais, utilizando um instrumento chamado durômetro. A dureza define-se como sendo a resistência que um material oferece a sofrer deformação plástica na sua superfície. É uma medida da capacidade que o material apresenta em absorver a energia cinética de um corpo que se choca com a superfície. A dureza é inversamente proporcional à penetração e depende do módulo de elasticidade, das propriedades viscoelásticas, da composição química, das distâncias entre os planos reticulares, as ligações cruzadas e a cristalinidade (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). Existem dois tipos de durômetro, o shore A que é utilizado em materiais mais flexíveis e o shore D para materiais rígidos (ULLOA 2007). No presente trabalho utilizamos o durômetro do tipo shore D.

Os corpos de provas deve ter acima 3 mm de espessura para determinação da dureza. A superfície do corpo de prova deve ser plana e colocada sobre uma superfície que permita à base de pressão tomar apoio sobre o corpo de prova de acordo com a ASTM D785 (ULLOA 2007).

## **2.8- Caracterização térmica dos compósitos**

A análise térmica (AT) conceitua – se como um conjunto de técnicas que permite avaliar as mudanças de propriedades físico-químicas de materiais em função da temperatura ou do tempo. A análise térmica possui algumas vantagens e desvantagens. Dentre as vantagens podem-se destacar a necessidade de uma pequena quantidade de amostra para análise, variedade de resultados em um único gráfico, não há necessidade de preparo da amostra e aplicação em diversas áreas. Dentre as desvantagens, o custo alto dos equipamentos, a sensibilidade e a precisão das medidas de mudanças físico-químicas são relativamente baixas comparadas com técnicas espectroscópicas e o fato de ser uma técnica destrutiva (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Muitos trabalhos na literatura que envolvem o estudo de compósitos adotam as técnicas de análise térmica para avaliar suas propriedades,

mecânicas e térmicas. Como exemplo pode se citar o trabalho de MANIKANDAN *et al*, (2001) onde analisaram as propriedades térmicas e dinâmico-mecânica de compósitos de PS reforçados com fibras de sisal tratadas com cloreto de benzoíla, hidróxido de sódio ou copolímero de estireno com anidrido maleíco (SMA). Verificou-se que as fibras tratadas com SMA apresentaram menor estabilidade térmica que as fibras com cloreto de benzoíla e hidróxido de sódio. O módulo de armazenamento foi superior para as fibras tratadas com cloreto de benzoíla e SMA o que se deve ao aumento da interação entre a fibra e a matriz proporcionada pelo tratamento da fibra.

Neste trabalho, os compósitos de PS reforçados com celulose de bagaço de cana foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e a temperatura de deflexão térmica (HDT).

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada (geralmente linearmente com o tempo). Um gráfico de massa ou porcentagem de massa em função do tempo é chamado de curva de decomposição térmica, curva termogravimétrica ou curva TGA (SKOOG *et al*, 2009).

Para a análise, a amostra é colocada em pequenos recipientes feitos de platina, alumínio ou alumina. A platina é usada mais frequentemente por ser inerte e fácil de limpar. O recipiente fica em uma balança posicionada na parte interna do forno, podendo trabalhar sob condições de alto vácuo ou diferentes atmosferas. Desta forma, a variação de massa é registrada com precisão de 0,1 µg, e a perda ou ganho de massa devido a fenômenos físicos e químicos como, por exemplo, a decomposição térmica, retenção de gás, entre outros é então mensurada (SALIM, 2005).

A análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada termogravimétrica (DTG) fornecem informações sobre a natureza e a extensão da degradação do material. Em um trabalho recente (LUZ *et al*, 2010), essa técnica foi empregada no estudo da influência da adição de diferentes fibras em compósitos de polipropileno, para conhecer a temperatura de degradação da celulose, hemicelulose, lignina e extrativos e de seus respectivos compósitos.

A temperatura é um fator muito importante nessas análises, porque a exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, modificar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas do material (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Dada a natureza dinâmica da diferença de temperatura da amostra para originar curvas TGA, alguns fatores instrumentais podem influenciar os resultados, tais como razão de aquecimento e atmosfera ( $N_2$ , ar ou outros), composição do cadinho, geometria da porta amostra, tamanho, forma do forno, quantidade e tamanho das partículas da amostra (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Existem também, fatores que podem influenciar nas características da amostra como, quantidade, empacotamento, condutividade térmica, solubilidade dos gases liberados da amostra e calor de reação envolvido. Estes fatores podem afetar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais (SILVA *et al*, 2007).

Esta análise será realizada neste trabalho com objetivo de conhecer a temperatura em que fibras e matriz (PS) isoladas e os compósitos de fibras/ PS começam a degradar. As informações termogravimétricas estabelecem o número de estágios de colapsos térmicos, perda de massa do material em cada estágio, como também temperaturas nas quais esses processos térmicos ocorrem.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica em que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado. Esse método é muito utilizado, principalmente por causa de sua velocidade, simplicidade e disponibilidade. No equipamento de DSC, uma amostra de referência é colocada em suporte no instrumento. Os aquecedores aumentam a temperatura em forma de rampa a uma taxa específica ou mantém o DSC a uma dada temperatura. O instrumento mede a diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência (SKOOG *et al*, 2009). As mudanças de temperatura são ocasionadas pelas reações entálpicas decorrente de variação de fase, mudança de estado físico, inversões da estrutura cristalina, desidratações, oxidações, degradações e outras reações químicas (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007).

Dependendo do fabricante do equipamento, as curvas DSC obtidas mostram picos que caracterizam eventos exotérmicos (liberação de calor), que são indicados por picos abaixo da linha base e endotérmicos (absorção de

calor), que são indicados por picos acima da linha base (SILVA, *et al*, 2007; LUZ *et al*, 2010; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

As análises térmicas de TGA e DSC foram realizadas neste trabalho com o objetivo de conhecer as temperaturas dos eventos térmicos do polímero e dos compósitos. A análise dinâmico-mecânica (DMA) fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas de materiais e tem como características relacionar as propriedades macroscópicas, como as mecânicas, com relaxações moleculares associadas com as mudanças conformacionais e microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A técnica fornece informações a respeito do módulo elástico, do módulo de dissipação viscosa e do amortecimento mecânico de um material, quando sujeito a uma solitação dinâmica (CANEVAROLLO, 2003).

O módulo de armazenamento ou módulo elástico,  $E$ , expressa a energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial. O módulo de perda ou de dissipação viscosa,  $E'$ , é diretamente proporcional a energia dissipada por ciclo. A tangente de perda ou amortecimento,  $\tan \delta$ , também expressa a razão entre a energia dissipada por ciclo e energia potencial máxima armazenada durante o ciclo (CANAVEROLLO, 2003).

A técnica é geralmente caracterizada por quatro regiões, vítrea, de transição vítrea, elástica e escoamento (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Na região vítrea o valor do módulo de armazenamento para materiais amorfos situa-se entre  $10^{9,5}$  a  $10^9$  Pa já que os movimentos das frações de cadeia são bastante restritos. Com o aumento da temperatura, o módulo de armazenamento alcança a região elástica onde a movimentação das frações de cadeia que gerou a transição vítrea ocorre mais rapidamente diminuindo a viscosidade do material. E enfim, na região de escoamento, o polímero flui devido escorregamento em larga escala das frações de cadeia (COWIE, 1992).

A relaxação que acontece na região de transição vítrea ( $T_g$ ) é resultante das oscilações moleculares a longas distâncias que envolvem os segmentos de cadeia principal do polímero. Na região de transição vítrea, o desempenho mecânico dos polímeros amorfos varia do comportamento rígido para material elástico. A faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de uma

gama de fatores, como a composição, a flexibilidade da cadeia, a massa molar dos polímeros, a presença de plastificantes e do grau de reticulação e de cristalinidade. A transição vítrea pode ser fornecida pela análise dinâmico-mecânica, sendo caracterizada pela diminuição do módulo de armazenamento e pelos máximos das curvas de módulo de perda e tangente de perda em função da temperatura (CASSU *et al*, 2005).

As propriedades da técnica de DMA, principalmente a tangente de perda, são sensíveis a todos os tipos de transição, processo de relaxação, heterogeneidade estrutural e a morfologia de sistemas multifásicos, como nos compósitos (CASSU *et al*, 2005).

A temperatura de deflexão térmica (HDT) é a temperatura à qual um polímero ou compósito polimérico deforma-se sob uma determinada carga. O HDT é determinado pelo procedimento da norma descrita na ASTM D648 (2002). O corpo de prova é carregado em três pontos de flexão na direção vertical (ULLOA 2007). A tensão utilizada para o teste é 1,82 MPa, e a temperatura é aumentada progressivamente a 2°C/ min até que ocorra uma deflexão 0,25 mm do material em análise. A temperatura de deflexão térmica desempenha um papel importante, uma vez que permite definir a temperatura de moldagem na qual o material pode ser submetido (ULLOA 2007).

As limitações deste tipo de ensaio estão associadas à amostra que não é termicamente isotrópica e que poderá ocasionar uma variação de temperatura na amostra. O HDT de um material também pode ser muito sensível à tensão experimental que é dependente das dimensões. A deflexão recomendada de 0,25 mm (que é de 0,2% pressão adicional) é escolhida de forma arbitrária e não tem nenhum significado físico (ULLOA 2007).

## **2.9- Caracterização reológica dos compósitos**

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria. Para este estudo, são aplicadas tensões ou deformações do material e suas respostas são analisadas perante a deformação. As relações entre tensões e deformações constituem as chamadas equações reológicas de estado, que representam as propriedades reológicas do material (CANEVAROLLO, 2003).

Dentro de uma abordagem ampla, os materiais analisados podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso, entretanto, também pode ocorrer que um

Um dado material possui, simultaneamente, as características de um sólido e um líquido, sendo esta propriedade conhecida como viscoelasticidade. Como ciência, a reologia tem importância para o entendimento da relação estrutura/propriedade dos materiais, tendo em vista que a variação das propriedades reológicas está intimamente relacionada às mudanças na estrutura, caso sejam mantidas as condições de teste. Grande parte dos estudos reológicos é realizada por meio da aplicação ou medição da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), que é definida como a componente de tensão que atua na direção paralela a uma dada face do elemento de fluido (NASCIMENTO 2008).

Neste trabalho, serão aplicadas as técnicas de caracterização reológica por reometria de placas paralelas e índice de fluidez para os compósitos.

A geometria de placas paralelas é muito utilizada para medir as propriedades reológicas de compósitos poliméricos. As razões principais são: 1) São geometrias simples e conseqüentemente fáceis de limpar, 2) A placa pode se movimentar a uma velocidade angular predeterminada, ou impor uma tensão predeterminada, 3) Como estas velocidades angulares e tensões aplicadas pequenas, a estrutura microscópica do sistema polimérico é pouco modificada, permitindo então ser analisado a partir das respostas a estas velocidades e tensões. Conseqüentemente, este tipo de geometria fornece mais informações sobre a estrutura molecular de sistemas poliméricos que outros tipos de reometria. A Figura 2.10 apresenta o esquema do reômetro do tipo placa-placa (CANAVEROLLO, 2003).

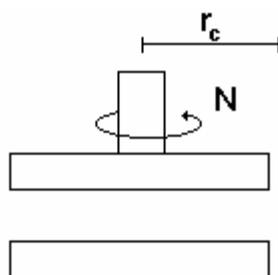


Figura 2.11: Esquema do reômetro do tipo placa-placa.

Na reometria de placas paralelas, a medida das propriedades reológicas é feita a partir de uma imposição do fluxo de arraste. As amostras dos materiais ficam entre as duas placas paralelas. Este tipo de reômetro é utilizado para

medir a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (inferior  $100 \text{ s}^{-1}$ ), diferença de tensões normais, propriedades em regime transiente e oscilatório (FERRETO 2006). Logo este tipo de reômetro permite realizar uma caracterização reológica do polímero e dos compósitos sobre deformação de cisalhamento sendo que podemos correlacionar os resultados com estrutura do poliestireno reciclado e dos compósitos poliméricos (FERRETO 2006). A técnica do índice de Fluidiez (IF) determina o quanto o polímero pode fluir no estado fundido. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos através de uma fieira com um diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré-definida, a uma dada temperatura. A unidade mais usual do IF é g/ 10 min. Trata-se de um método regularizado de acordo com a norma ASTM D1238 (2002) (ULLOA 2007).

O índice de fluidez é verificado em um aparelho chamado plâstometro que consiste de um cilindro de aço, fixado na posição vertical e adequadamente isolada para temperaturas de até  $300^{\circ}\text{C}$  (ULLOA 2007).

O resultado dessa análise serve para o controle de qualidade e como orientação para o processo em que o material polimérico será destinado, sendo que o polímero com baixa fluidez é processado por extrusão, enquanto os de média e alta são direcionados para a moldagem por injeção.

Mas o ensaio não reflete exatamente o que ocorre durante o processamento em uma injetora. Isso acontece por que dentro o canal do plâstometro não possui rosca e sim um pistão e seu canal fica na vertical, ao contrário da injetora que trabalha na horizontal. No caso do polímero reciclado, o índice de fluidez é muito importante para se verificar a uniformidade dos lotes no caso de drástica diferença no IF, significando que houve grandes mudanças na matéria prima utilizada, o que poderá causar grandes alterações em parâmetros dos processos de produção (RODA, 2011). O índice de fluidez será calculado através da equação 2.6 com uma tolerância  $\pm 0,5 \%$  (ULLOA 2007). Onde tempo (T) é dado em s, massa (m) em g e tempo de corte (TC) em s.

$$IF = \frac{T \cdot m}{\text{número de corte} \cdot TC} \quad \text{equação 2.6}$$

### **3- Objetivos**

#### **3.1- Objetivos gerais**

O principal objetivo deste trabalho é obter e caracterizar compósitos de poliestireno (EPS) pós-consumo reforçados com celulose de bagaço de cana-de-açúcar e estudar a compatibilidade entre fibra e matriz.

#### **3.2-Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho envolvem o desenvolvimento de uma alternativa para reciclagem dos resíduos de EPS, utilizando o EPS pós-consumo para a obtenção de compósitos reforçados com fibra de bagaço de cana-de-açúcar, avaliando suas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e interface entre fibra e matriz.

## 4- Materiais e Métodos

### 4.1-Polpação NaOH/AQ de Bagaço de Cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi adicionado em solução fortemente alcalina de NaOH 25% (m/v). O processo de polpação foi realizado em um reator de aço inoxidável que possui uma capacidade de 200 mL, a 80°C por 3,5 h. A solução de hidróxido de sódio, o material lignocelulósico e 0,15% (m/v) de antroquinona (AQ) obedeceram à relação licor de 6:1 (v/m). O material obtido foi lavado com água até o pH neutro e as fibras de celulose foram secas a temperatura ambiente.

### 4.2 - Prensagem do poliestireno expandido

Os resíduos de poliestireno expandido (EPS) passaram por uma seleção inicial onde foram extraídos adesivos e objetos estranhos, manualmente. Os EPS's pós consumo foram comprimidos a temperatura de 130°C, e pressão de 8 ton por 3 min visando o aumento da densidade. Foram utilizadas duas prensas hidráulicas térmicas para a perfeita compressão do EPS. A primeira prensa da marca Wabash Hydraulic Press, modelo 12 – 12 – 2TWC do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do IBAMA, e a segunda prensa térmica marca MF Ltda modelo 15 Toneladas do Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade Caxias do Sul (UCS). Neste trabalho, a partir deste momento, o EPS prensado será denominado PS reciclado. A Figura 4.1 apresenta a aparência do EPS antes da compressão e após a compressão.

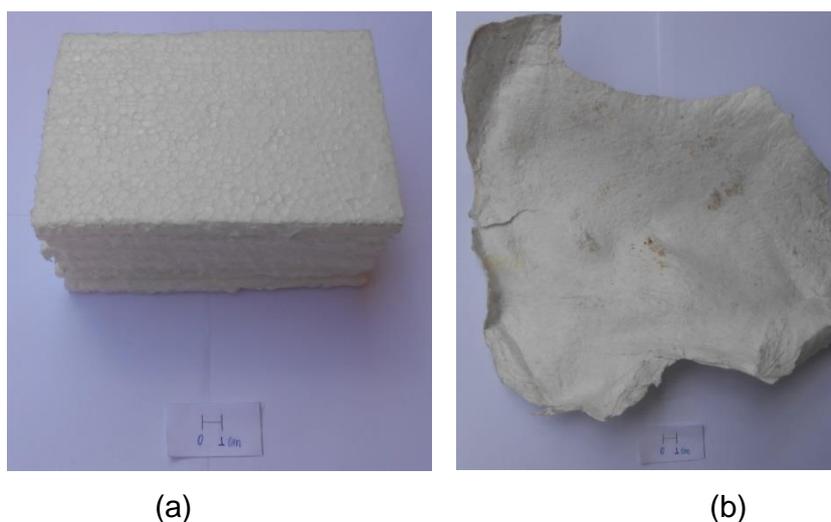


Figura 4.1: (a) Poliestireno antes da compressão; (b) poliestireno após a compressão.

### 4.3- Processamento dos compósitos por extrusão

Antes da extrusão as fibras de celulose foram secas em estufa (Quimis Aparelhos Científicos Ltda modelo B252) por 24 h a 70°C, a fim de extrair toda a umidade ainda presente nas fibras.

O PS reciclado e a fibra de celulose de bagaço de cana-de-açúcar foram submetidos a uma pré-mistura em extrusora mono-roscas (marca SEIBT, modelo ES 35FR, na Universidade de Caxias do Sul - UCS), visando à diminuição do volume das fibras e aumentando a uniformidade de distribuição das fibras no compósito. A proporção em massa de fibras de celulose adicionadas ao PS reciclado foram de 10 e 20% (m/m). O PS reciclado puro foi processado nas mesmas condições para comparação posterior. As temperaturas nas diferentes zonas de aquecimento variaram conforme o seguinte perfil: 140°C, 160°C e 180°C, com velocidade de rotação da rosca de 42,88 rpm.

Os materiais poliméricos (compósitos e PS reciclado) foram triturados em moinho de facas (marca Primotecnica, modelo 1001). O material triturado então foi novamente extrudado em extrusora dupla-roscas (marca MH Equipamentos modelo COR 20-32-LAB). A extrusora operou com oito zonas de aquecimento, que variam conforme o seguinte perfil: 102°C, 164°C, 183°C, 181°C, 176°C, 176°C, 175°C e 177°C, com rotação da rosca de 200 rpm. Na Figura 4.2 observa-se o perfil da rosca utilizada.



Figura 4.2: Perfil da rosca utilizada no processo de extrusão.

Sobre a extrusora mono-roscas, a seção de extrusão (roscas) possui 3 zonas de aquecimento (entrada, centro e bocal). Este equipamento é completo contendo calha de refrigeração e granulador. Depois da saída da extrusora, os grânulos mostraram que a mistura não foi aparentemente muito homogênea, conforme Figura 4.3. Deste modo, para melhorar a homogeneização da celulose na matriz, optou-se por moer o material em moinho de facas e novamente conduzido a uma extrusora dupla rosca.



Figura 4.3: Primeira etapa de mistura entre a celulose de bagaço e o PS: mistura em extrusora mono-roscas.

Na extrusora de rosca dupla, com o conceito de cilindros e roscas segmentadas é possível executar praticamente todas as operações do ciclo produtivo, ou seja, pode se alimentar, dispersar, plastificar, homogeneizar, secar, incorporar outros materiais, e descarregar o produto numa só operação de forma rápida e segura (MONDARDO 2006).

O princípio co-rotante das roscas permite um alto grau de cisalhamento produzindo uma ótima dispersão e homogeneização da fibra na matriz, bem como a sua auto-limpeza dos cilindros, evitando danos ao produto fabricado, e um rápido *set-up* (estabelecimento). Devido à alta rotação das roscas, o processo apresenta uma alta produtividade, muito superior às mono roscas de diâmetro equivalente. De uma forma geral a configuração das roscas deve garantir uma eficiente mistura do polímero com as fibras conforme mostrado na Figura 4.4.

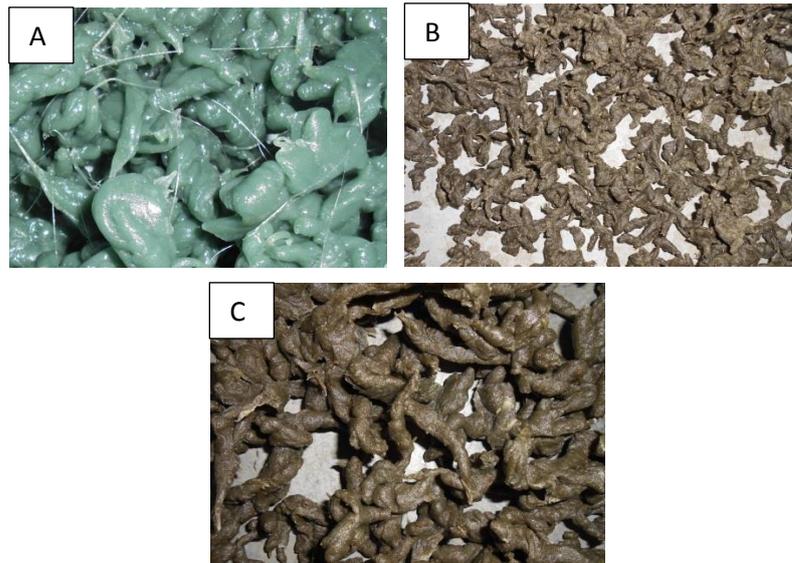


Figura 4.4: Materiais extrudados em extrusora dupla rosca; A) PS reciclado, B) Compósito de celulose 10% (m/m)/ PS, C) Compósito de celulose 20% (m/m)/ PS.

A moldagem por injeção é um processo clássico de manufatura de componentes poliméricos que se caracteriza por etapas cíclicas. O polímero passa por uma etapa de transporte até o molde fechado onde, então, é injetado, e posteriormente solidificado, tomando a forma interna do molde. O sistema clássico de injeção é mostrado na Figura 4.5.

O corpo da injetora é constituído por um componente cilíndrico externo aquecido e de uma rosca interna que tem a função de transportar o material para o preenchimento do molde, cuja cavidade interna tem a geometria do componente. A taxa de fluxo e a temperatura são parâmetros de controle (NETO *et al*, 2006).

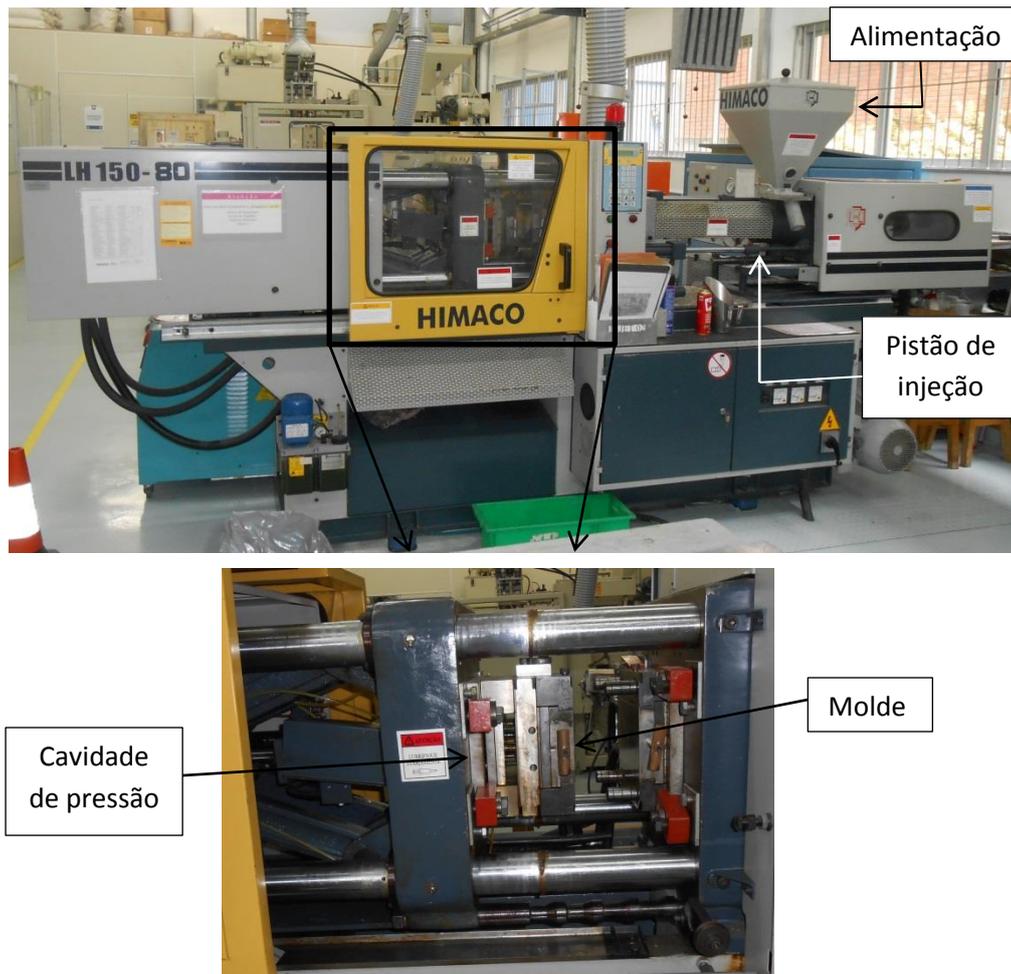


Figura 4.5: Injetora para moldagem de compósitos reforçados com fibras.

#### 4.4 – Confeção dos corpos-de-prova por injeção

Os corpos de prova foram produzidos por sistema de injeção em injetora (marca Himaco, modelo LHS 150-80 da Universidade de Caxias do Sul - UCS). Foi usado três diferentes zonas de aquecimento com o seguinte perfil de temperatura: 140°C, 160°C e 180°C, com velocidade de rotação da rosca de 100 rpm e a temperatura do molde, ambiente. Foram produzidos corpos-de-prova para realização de ensaios mecânicos, reológicos, térmicos e morfológicos. Na Figura 4.6 observam-se as amostras injetadas para a realização dos ensaios mecânicos, térmicos, reológicos e morfológicos.

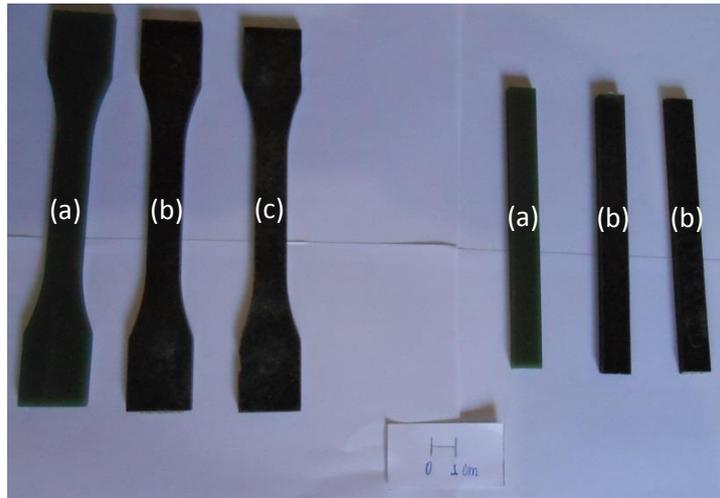


Figura 4.6: Corpos de prova para os ensaios tração e flexão. Amostra (a) PS reciclado, (b) Compósito de celulose 10% (m/m)/ PS e (c) Compósito de celulose 20% (m/m)/ PS.

## **5. Caracterização dos compósitos**

### **5.1- Ensaio mecânicos**

#### **5.1.1- Ensaio tração e flexão**

Em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 da Universidade de Caxias do Sul (UCS) foram realizados os ensaios de flexão e tração. A velocidade utilizada para o ensaio de tração foi de 5 mm/ min e para flexão foi 1,5 mm/ min. O ensaio de flexão foi feito de acordo com a ASTM D790 (ASTM, 2003). O ensaio de tração foi realizado de acordo com a ASTM 638 (ASTM, 2000). Todos os ensaios foram realizados com 5 corpos de prova no qual foi aplicada a média aritmética entre os resultados numéricos dos ensaios realizados nos compósitos e PS reciclado.

#### **5.1.2- Dureza de shore D**

O equipamento utilizado para o ensaio de dureza de shore D foi durômetro Modelo Wulstest SD 300 da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), seguindo a norma ASTM 2240 (ASTM, 2000). Todos os ensaios foram feitos em 5 corpos de prova e também será feita a média aritmética das análises para os compósitos e PS reciclado.

### **5.2. Análise térmica**

#### **5.2.1- Temperatura de deflexão térmica (HDT)**

O teste aferiu o efeito da temperatura à tensão em uma área definida e a temperatura elevada a uma taxa constante sobre os compósitos e o PS reciclado. A carga agiu no material durante um período de 5 min para que houvesse a estabilização do efeito da fluência. A técnica de HDT foi realizada em equipamento CEAST, modelo HDT/ 6 VICAT da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A taxa de aquecimento utilizada foi de 120°C/ h e a carga aplicada de 1,82 MPa. O corpo de prova durante o ensaio suportou uma carga, transferindo a tensão aplicada ao material que foi submerso em um banho térmico em óleo de silicone. No ensaio, o material deve sofrer uma deslocamento vertical igual a 0,25 mm.

### **5.2.2- Análise de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC)**

As análises de TGA e DSC foram realizadas em um analisador simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo SDT Q600. As análises foram feitas em um cadinho de platina com um massa aproximada de 10 mg de amostra em uma faixa de temperatura de 30 a 500°C sob atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>) e razão de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup>.

### **5.2.3- Análise termo dinâmico-mecânica (DMA)**

Antes do ensaio de DMA foi necessária a confecção de corpos de prova de dimensões de 50 x 13 x 3,5 mm. Estes foram obtidos a partir de corpos de prova de flexão. O equipamento usado para o ensaio foi um reômetro oscilatório Anton Paar Physica MCR 101 da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), operando no modo de flexão, partindo de 23°C até 130°C com taxa de aquecimento de 3°C/ min, na frequência de 1Hz.

## **5.3. Análise reométrica**

### **5.3.1- Reometria de placas paralelas**

Anteriormente ao ensaio de reometria de placas paralelas foi necessária a confecção de três corpos-de-prova de dimensões de 3,5 x 3,5 x 1,5 mm. Estes foram preparados por prensagem a 200°C com pressão de 8 Ton durante 5 min em prensa térmica (marca MF, modelo 15 Ton) a partir de corpos de prova de tração dos compósitos e do PS reciclado. O equipamento usado para os ensaios de reometria rotacional foi um reômetro oscilatório Anton Parr Physica MCR 101 (Universidade de Caxias do Sul - UCS) utilizando duas frequências distintas, 0,1 rad/s e 400 rad/ s para se observar a viscosidade complexa com a deformação do material. As deformações utilizadas variaram de 1% a 5%. As condições para a realização do ensaio foram as seguintes 200°C em frequência de 0,015 a 63 Hz.

### **5.3.2- Índice de fluidez**

O índice de fluidez do PS reciclado e dos compósitos foram determinados conforme ASTM D1238 – 04 em Modelo Mett flow – Modular line Ceast – Italy da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

## **5.4- Caracterização estrutural:**

### **5.4.1- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ ATR)**

Os compósitos e os polímeros foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier a partir do equipamento NICOLET IS10 da Thermo Scientific (Laboratório de polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul - UCS). Os espectros foram obtidos pela técnica de refletância total atenuada (ATR). As amostras foram analisadas na região do infravermelho entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

### **5.4.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os materiais utilizados para este ensaio foram os corpos de prova fraturados durante os ensaios de flexão e tração, sendo a superfície da fratura recoberta com ouro utilizando-se um metalizador por um tempo de exposição de 3 min antes das análises. A análise de MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500, com uma tensão de aceleração de 15 kV.

## **6- Resultados e Discussão**

### **6.1-Obtenção da fibra de celulose de bagaço de cana-de-açúcar**

Para a obtenção das fibras de celulose de bagaço de cana-de-açúcar, reforço da matriz de PS reciclado, foi aplicado o processo de polpação com solução de hidróxido de sódio (NaOH) e antraquinona (AQ) a fim de extrair as fibras de celulose do bagaço e separá-la dos demais componentes (hemicelulose e lignina).

Para obter uma grande quantidade de fibras de celulose, foram necessárias várias bateladas de processo de polpação resultando em um produto com alto teor de celulose e baixa quantidade de lignina.

LUZ (2008), determinou a composição química do bagaço de cana de açúcar e da celulose do bagaço. Verificou-se que o componente mais abundante das fibras celulósicas, obtidas a partir do bagaço através do processo de polpação NaOH/AQ, é a celulose com cerca de 83% (m/m) para a celulose de bagaço. O processo de polpação NaOH/AQ degradou preferencialmente a lignina e as hemiceluloses, preservando a celulose. É importante observar que a quantidade de lignina solúvel (5,7 % m/m) em ácido sulfúrico é maior que a lignina insolúvel (2,7 % m/m), demonstrando que o processo de polpação é drástico degradando a macroestrutura da lignina, resultando em compostos de baixa massa molar.

A lignina e uma parcela da celulose tem característica amorfa, o que pode influenciar nas propriedades térmicas, reológicas e mecânicas. Pretendeu-se com esse tratamento obter fibras de alto módulo de elasticidade e que assim contribuísse para melhores propriedades mecânicas dos compósitos. Neste trabalho, no entanto a celulose utilizada não é altamente pura, pois é resultado somente de uma polpação NaOH/ AQ, sem branqueamento ou sucessivos processos de hidrólise com ácidos conforme Figura 6.1. O rendimento das polpações foi de 37% para celulose do bagaço, mostrando que houve uma degradação intensa de todos os componentes devido à alta concentração de álcali e temperatura elevada.



Figura 6.1: A) fibras *in natura* de bagaço; B) fibras celulósicas resultantes após polpação NaOH/AQ.

Muito embora tenha sido observado um baixo rendimento na polpação, ausência de AQ na polpação poderia ter acarretado em um pior rendimento. CARASCHI *et al* (2003), demonstrou que o uso de antraquinona no processo de polpação promoveu acréscimo no rendimento. Com relação às características das polpas celulósicas, a presença de antraquinona promoveu uma maior deslignificação, resultando em uma polpa com menor teor de lignina, o que possibilitou também o aumento no teor de celulose.

Segundo BRASILEIRO *et al* (2001), a produção de celulose, a partir dos diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, entre eles o bagaço de cana-de-açúcar, envolve uma série de etapas que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Esta reação é realizada por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método conhecido como polpação.

De acordo com BAPTISTA *et al* (2008), o processo de isolamento de polpa de celulose mais difundido é o processo químico *Kraft*, que envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas de 160°C. Esta técnica permite a retirada de grande parte da lignina presente no material lignocelulósico, principalmente por meio das reações de clivagens das ligações  $\alpha$ -aril éter e  $\beta$ -aril éter feitas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino. Em geral, as polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura,

sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir níveis maiores de pureza do material celulósico.

## **6.2- Obtenção dos compósitos**

### **6.2.1- Desenvolvimento dos compósitos**

O tipo de processamento pode influenciar as propriedades dos compósitos, alterando a resistência mecânica, propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e reológicas. O processo de incorporação de reforço em matriz polimérica é realizado com as fibras dispersas no polímero, é necessária ajustar os parâmetros de processamento de tal forma que não ocorra redução do comprimento da fibra, degradação do filamento, ou mesmo segregação durante a injeção (NETO *et al*, 2006). Deste modo, a descrição detalhada para a obtenção dos compósitos poderá contribuir para um melhor entendimento das propriedades obtidas.

Em um trabalho semelhante ao aqui estudado, SILVA *et al* (2012), desenvolveram uma metodologia na qual foi feita a reciclagem de isopor por fusão, este então foi reforçado com fibras de sisal, com a finalidade de produzir placas para serem utilizadas na confecção de circuitos eletrônicos. As fibras de sisal foram cortadas e peneiradas para que houvesse maior adesão entre a matriz e o reforço. A aglutinação do EPS foi realizada por meio de aquecimento com a finalidade de reduzir o volume e assim possibilitar a fusão. Esta etapa foi realizada em estufa onde o EPS foi exposto a uma temperatura de 60°C por 24 h. O PS foi fundido e misturado com as fibras de sisal em um homogeneizador de plásticos. Em seguida, o compósito já homogeneizado e cortado em grânulos e submetidos à injeção para que assumissem a forma de corpos de prova de tração e flexão.

### **6.2.2- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)**

Os compósitos e PS reciclado foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho para determinar de forma qualitativa e quantitativa as características das ligações.

As bandas de absorção típicas para o poliestireno e para o material lignocelulósico podem ser observadas na Figura 6.2, sendo: absorções em

3021  $\text{cm}^{-1}$  e 2910  $\text{cm}^{-1}$  estão associada com deformação axial dos grupos C-H presentes na estrutura do anel aromática da matriz e da fibra. Segundo PAIVA *et al* (2010), a frequência da absorção das ligações C-H está em função principalmente do tipo de hibridização atribuído à ligação. A frequência de 2910  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao carbono do tipo  $\text{sp}^2$  e 3021  $\text{cm}^{-1}$  ao anel aromático presente na lignina e no polímero. Absorção em 1600  $\text{cm}^{-1}$  está associada a vibrações de estiramento das ligações C=C do anel aromático no plano. A presença de grupos C-H pode ser determinada pela análise na região de 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Este grupamento está presente tanto na celulose quanto ao estireno. Uma forte absorção a 694  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de anel aromático mono substituído. Banda de cadeia extensa foi identificada na absorção em 704  $\text{cm}^{-1}$ , este tipo de banda é identificado quando existe uma cadeia de extensa de  $\text{CH}_2$ . Um estiramento em 1020  $\text{cm}^{-1}$  que está associado à presença C-O do grupo éter da celulose foi identificado.

As fibras de celulose sem processo de branqueamento contêm alcanos, ésteres, anéis aromáticos, cetonas e outros grupos funcionais contendo oxigênios (ADEL *et al*, 2010). Porém não são observados picos entre 3400 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  característicos da presença de grupos hidroxílicos. Não foram também observadas as bandas em 1738 e 1247  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento dos grupos C=O e acetil da hemicelulose, respectivamente (JUNIOR *et al*, 2010). Essas alterações estão relacionadas ao fato de que a hemicelulose é solúvel a concentrações elevada de hidróxido de sódio, fazendo com que a mesma seja parcialmente removida da fibra (CORRALES *et al*, 2007). Na obtenção das fibras de celulose de bagaço de cana-de-açúcar, reforço da matriz polimérica, foi aplicado o processo de polpação com solução de 25% (m/v) de hidróxido de sódio (NaOH) e antraquinona (AQ) restando na fibra de celulose uma parcela da hemicelulose insolúvel.

Além disso, o espectro apresenta característica típica da presença de lignina, na banda característica em 1700  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionada com a deformação axial do grupo C=O ácido, enquanto que a banda característica próxima de 1600  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com a ligação C=O do aldeído conjugada com a ligação C=C presente na lignina (MERLINI *et al*, 2012). A banda na região de 1450  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação axial da ligação C-C do anel aromático. Na região de 2850  $\text{cm}^{-1}$  foi observada uma redução no pico

de absorção evidenciando perda C-H está redução pode ter sido ocasionada pela remoção de composto presente na fibra de bagaço de cana-de-açúcar devido a processo de polpação conferindo a eficácia do processo (BERNABÉ 2008 e BENIN 2011). Bandas características próximas de  $700\text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação angular dos hidrogênios do anel aromático da lignina presente nas fibras de celulose sem o branqueamento com também na matriz polimérica (SOUZA *et al*, 2009).

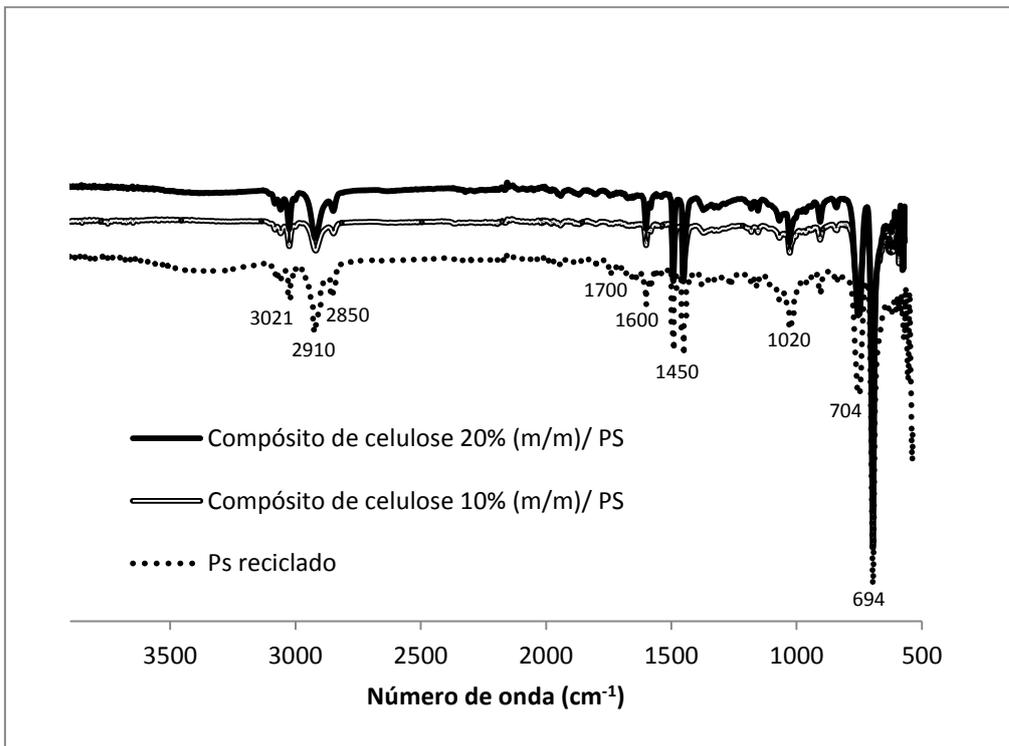


Figura 6.2: Espectro de infravermelho do PS reciclado e dos compósitos.

### 6.3- Caracterização mecânica dos materiais

#### 6.3.1- Propriedades de tração dos compósitos

Na Tabela 6.1 são apresentados os resultados de resistência à tração, módulo de elasticidade e a deformação para o PS reciclado, compósito de celulose 10% (m/m) / PS e compósito de celulose 20% (m/m) / PS.

Tabela 6.1: Propriedades de tração do PS reciclado em comparação aos compósitos.

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de elasticidade em tração (MPa)	Deformação (%)
PS reciclado	29,72 ± 2,01	19,05 ± 0,07	2,82 ± 0,20
Compósito de celulose 10% (m/m)/ PS	30,95 ± 2,34	22,01 ± 0,30	2,82 ± 0,20
Compósito de celulose 20% (m/m)/ PS	33,31 ± 1,62	24,26 ± 0,30	2,52 ± 0,13

Considerando os módulos, houve um acréscimo do módulo de elasticidade em tração dos compósitos reforçados com fibras de celulose em comparação ao polímero reciclado. A rigidez dos compósitos reforçados com 10 e 20% m/m de fibras apresentaram um aumento de 15,54 e 27,35% respectivamente, comparados ao poliestireno reciclado.

Segundo BORSOI (2014), Conforme o teor de fibras aumenta as tensões passam a ser mais uniformemente distribuídas, aumentando a resistência do compósito, aumentando desta forma, a rigidez do material. Com base nos ensaios mecânicos pode-se observar que os compósitos reforçados com 10% em massa de fibras de celulose apresentaram tensão de ruptura 4,13% superior ao PS reciclado. Já a resistência à tração dos compósitos reforçados com 20% em massa de fibra de celulose apresentou 12,07% superior ao PS reciclado. A partir deste ensaio de tração notou-se que o material reforçado com 20% em massa de fibra de celulose apresentou uma maior estabilidade mecânica em relação à resistência à tração, mesmo após o material ter sido reprocessado. Pode-se observar ainda que deformação do compósito diminuiu com a adição de fibra de celulose, corroborando com a maior rigidez do compósito em relação ao PS reciclado.

Segundo VERONESE (2003), a rigidez do poliestireno está relacionada à estrutura química do PS que possui anéis aromáticos em suas cadeias laterais que conferem rigidez a este polímero tornando um polímero vítreo. Deste modo, quando é inserida a fibra, esta incorpora também a rigidez do reforço à matriz, contribuindo assim para o aumento da rigidez do material compósito.

GRASSI *et al* (2001), também observou este fenômeno em seus experimentos, argumentando que a incorporação de uma segunda fase cristalina, como a celulose, em uma matriz vítrea de um polímero aumenta sua tenacidade. O poliestireno à temperatura ambiente é um polímero vítreo e devido à ausência de mobilidade local de segmentos de cadeia, uma vez que a sua  $T_g$  ocorre entre 90 e 100°C, temperatura a partir da qual ocorrerem movimentos de segmentos de cadeia responsáveis pela dissipação de energia.

### 6.3.2- Propriedades de flexão dos compósitos

A seguir são mostradas na Tabela 6.2 os resultados dos ensaios de flexão para o PS reciclado em comparação aos compósitos de celulose/PS.

Tabela 6.2: Propriedades de flexão do PS reciclado em comparação aos compósitos.

Amostras	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de elasticidade em flexão (MPa)
PS reciclado	33,85 ± 4,13	2613,5 ± 21,22
Compósito de celulose 10% (m/m)/ PS	39,14 ± 2,79	3084,87 ± 50,90
Compósito de celulose 20% (m/m)/ PS	44,11 ± 2,84	3394,86 ± 45,55

O módulo de elasticidade dos compósitos reforçados com fibras de celulose aumentou comparado ao polímero reciclado. A rigidez dos compósitos reforçados com 10 e 20% m/m de fibras apresentaram um aumento de 18,03 e 30% respectivamente, comparados ao poliestireno reciclado.

Segundo NETO e PARDINI (2006), o valor do módulo de elasticidade quantifica a rigidez de um material, e é um parâmetro imprescindível quando se necessita calcular as deformações e os modos de vibração de um componente estrutural. Quanto maior é o seu valor, maior será o esforço a ser feito para deformar um material. Com isso, pode-se afirmar que com a quantidade de reforço influenciou diretamente nas propriedades dos compósitos. Analisando a Tabela 6.3, pode-se dizer que a resistência e o módulo de elasticidade em

flexão do poliestireno reciclado foram inferiores comparados aos compósitos. Ao inserir fibras na matriz houve um aumento na resistência atingindo até 15,6% e 30,3% de aumento (compósito reforçado com 10 e 20 % m/m, respectivamente) comparado ao poliestireno reciclado.

De acordo com POLETTO (2007), o aumento tanto da resistência à flexão, como do módulo de elasticidade para os compósitos de PS reforçados com fibras de celulose, podem indicar a melhor transferência de esforço da matriz para o reforço lignocelulósico na interface decorrente da provável ocorrência de ancoramento mecânico na superfície da fibra.

### 6.3.3- Dureza de (shore D) dos compósitos

Na Tabela 6.3 são apresentados os resultados obtidos dos ensaios de dureza shore D das amostras de PS reciclado e dos compósitos de celulose/PS.

Tabela 6.3: Dureza dos compósitos comparados ao PS reciclado.

PS reciclado	Compósito de celulose 10% (m/m)/ OS	Compósito de celulose 20% (m/m)/ PS
77,89 ± 1,05	76,67 ± 2,35	79,00 ± 0,71

Observou-se que em relação ao compósito de celulose 10% (m/m)/ PS houve uma sensível diminuição da dureza em relação ao PS reciclado. Segundo BORSOI, (2010) este efeito ocorre, devido à possível não uniformidade na distribuição das fibras. Um efeito contrário é observado com o aumento de fibras para 20% em massa.

De acordo com PAIVA *et al* (1999), fibras naturais podem diminuir a resistência mecânica à penetração que pode ser consequência da higroscopicidade das fibras. Esta propriedade acarreta um maior teor de umidade, e as moléculas de água teriam um efeito plastificante na superfície por isso a necessidade secar as fibras em estufa por 24 horas anteriormente a produção dos compósitos. Como o teste é realizado na superfície, as fibras podem ocasionar também maior absorção de umidade e menor dureza. A presença de lignina também leva a uma diminuição na dureza, o que pode ter explicação nas interações entre os grupos hidrofílico da lignina e a água. Outro fato que também está relacionado à dureza é comprimento das fibras

celulósicas, quanto maior o comprimento das fibras, maior é a presença destas numa determinada área da superfície e maior a probabilidade de serem atingidas pelo durômetro durante o ensaio destes compósitos. Em um trabalho semelhante ao aqui estudado, TEXEIRA e CÉSAR (2006), produziram compósitos com resina de poliéster e resíduo de madeira e verificaram a homogeneidade e a quantidade de material lignocelulósico pode influenciar na dureza dos materiais.

## 6.4- Caracterização térmica dos compósitos

### 6.4.1- Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Verifica-se por meio da Tabela 6.4, que no ensaio de HDT, o compósito de celulose 10% (m/m) / PS apresentou uma temperatura de deflexão 5,6% menor que o compósito de celulose 20% (m/m) / PS. Pode ser observado que a presença da fibra de celulose de bagaço produz um aumento no valor da temperatura de deflexão para todos os compósitos. Pelo fato da fibra ser flexível ocorre um aumento nas propriedades mecânicas de tração e flexão através do reforço da fibra.

Uma das importantes características para produção de novos compósitos poliméricos é a resistência a altas temperaturas. O parâmetro usado para determinar essa propriedade é a temperatura de deflexão térmica (ARAÚJO *et al*, 2010). A HDT representa a temperatura máxima que um material submetido a um determinado esforço permanece sem sofrer deformação (DE PAOLI, 2009). Segundo dados reportados na literatura, fatores como: quantidade de carga, razão de aspecto das partículas e grau de dispersão da carga na matriz polimérica, podem promover aumentos de HDT (RAY e OKAMOTO, 2003).

Tabela 6.4: Temperatura de deflexão térmica do polímero e dos compósitos.

PS reciclado	Compósito de celulose 10% (m/m) / OS	Compósito de celulose 20% (m/m) / OS
75,47 ± 1,76	79,7 ± 0,14	83,93 ± 0,06

Em estudo recente MAZZINI (2013), verificou que compósito polimérico com fibras naturais tem tendência a diminuir a mobilidade dos segmentos de

cadeia da estrutura polimérica, e isso resulta em aumento da rigidez do material, porém com diminuição da sua ductilidade. Em relação à resistência térmica, a incorporação das fibras naturais na matriz de polimérica resultou em um aumento progressivo no valor da temperatura de deflexão térmica. Isso ocorre devido às fibras aumentarem a resistência à flexão da cadeia polimérica, inclusive em temperaturas elevadas. Uma vez que as fibras restringem a movimentação dos segmentos de cadeias da matriz polimérica esse efeito, somado à resistência mecânica da fibra, facilita o aumento da resistência final do compósito em temperaturas altas.

#### **6.4.2- Caracterização dos materiais por análise termogravimétrica (TGA)**

A degradação térmica e a estabilidade foram determinadas por curvas TGA e DTG. Esta caracterização permitiu não só avaliar o limite de temperatura a que este material pode ser processado, mas também a influência do teor de fibras na matriz polimérica. O comportamento térmico do PS reciclado, do bagaço, da celulose, bem como também os compósitos foram estudados. Esta análise é geralmente utilizada para avaliar o nível de estabilidade térmica das amostras. A Figura 6.3 e 6.4 mostram as curvas de TGA e DTG da celulose, do bagaço, PS reciclado e dos compósitos.

A partir das curvas de TGA foi verificado que os compósitos de PS reciclado reforçado com fibra de celulose, a temperatura máxima de estabilidade térmica foi de 270°C, temperatura intermediária entre fibra e matriz puras. Enquanto que o PS reciclado sem reforço apresentou estabilidade térmica de até 350°C.

As diferenças de comportamentos térmicos entre os materiais compósitos, celulose, o bagaço e o PS reciclado pode ser facilmente visualizados a partir da curva de DTG.

De acordo com Santos *et al.* (2011), em temperaturas abaixo de 230°C prevalece a decomposição de hemicelulose, e entre 230-260°C tanto celulose quanto hemicelulose sofrem degradação térmica, predominando, acima de 290°C, a decomposição de celulose. As temperaturas  $T_{onset}$  são bem semelhantes na celulose e no bagaço, indicando um padrão no início da degradação de cada uma, a não ser o bagaço, que apresenta uma  $T_{onset}$  bem menor, devido à presença de componentes de baixa massa molar na amostra.

O bagaço de cana apresenta dois estágios de perda de massa, o primeiro com  $T_{\text{pico}}$  em 320°C (decomposição da matéria orgânica), e o segundo com  $T_{\text{pico}}$  em 360°C (decomposição da lignina). Para o PS reciclado a degradação tem início em aproximadamente 350°C e término em 450°C. Para o bagaço a primeira perda de massa ocorre antes dos 100°C e pode ser atribuída a perda de umidade presente na fibra. A segunda perda de massa inicia próxima a 210°C e estende-se até aproximadamente 360°C, trata-se da degradação da hemicelulose e celulose e da lenta degradação da lignina. Os compósitos apresentam um comportamento intermediário entre o PS e a fibra de celulose. A adição de fibra de celulose na matriz polimérica do poliestireno acarreta em uma diminuição da estabilidade térmica dos compósitos, fazendo com que o processo de degradação térmica inicie em aproximadamente 270°C. Observa-se que a perda de massa é mais pronunciada conforme a adição de fibra aumenta.

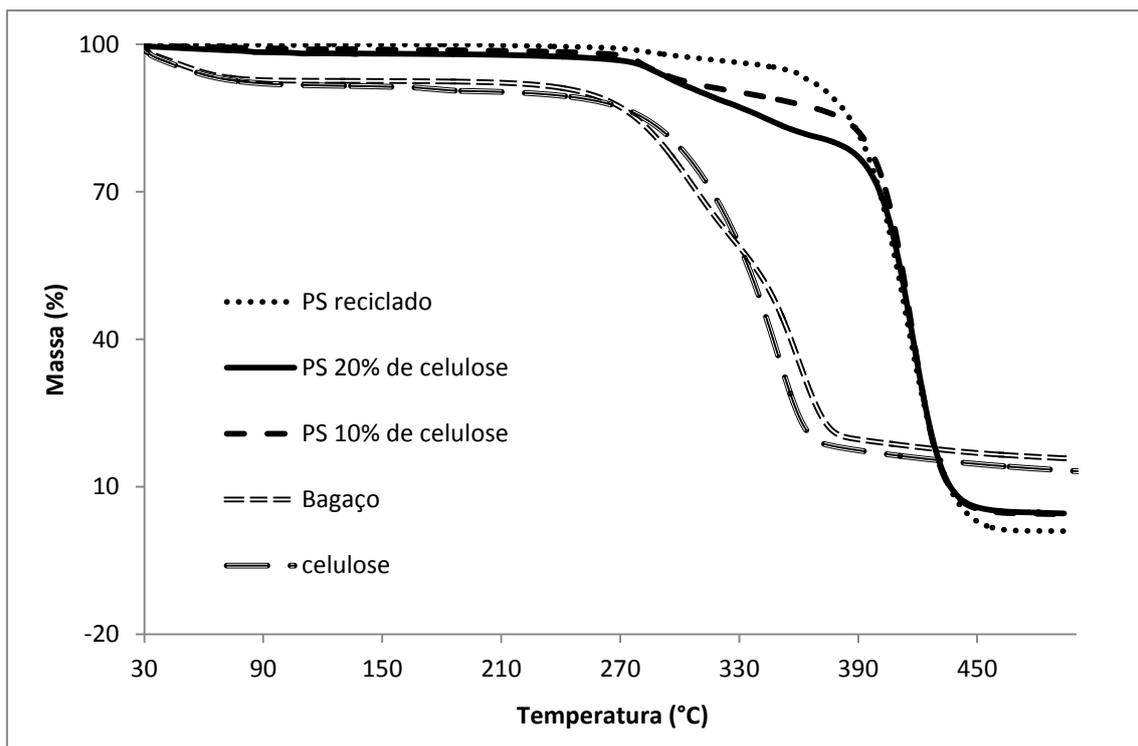


Figura 6.3: Curvas de perda de massa do PS reciclado, da celulose, do bagaço de cana-de-açúcar e dos compósitos.

Os compósitos apresentaram dois estágios de degradação distintos, que podem ser observados nas Figuras 6.3 e 6.4. No primeiro estágio, as curvas TGA e DTG mostraram a decomposição a partir de 270°C, que pode ser

atribuída à celulose. No segundo pico, na faixa entre 400 e 450°C é mostrada a temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima, apresentando pico em torno de 415°C com  $T_{onset}$  em torno de 401°C.

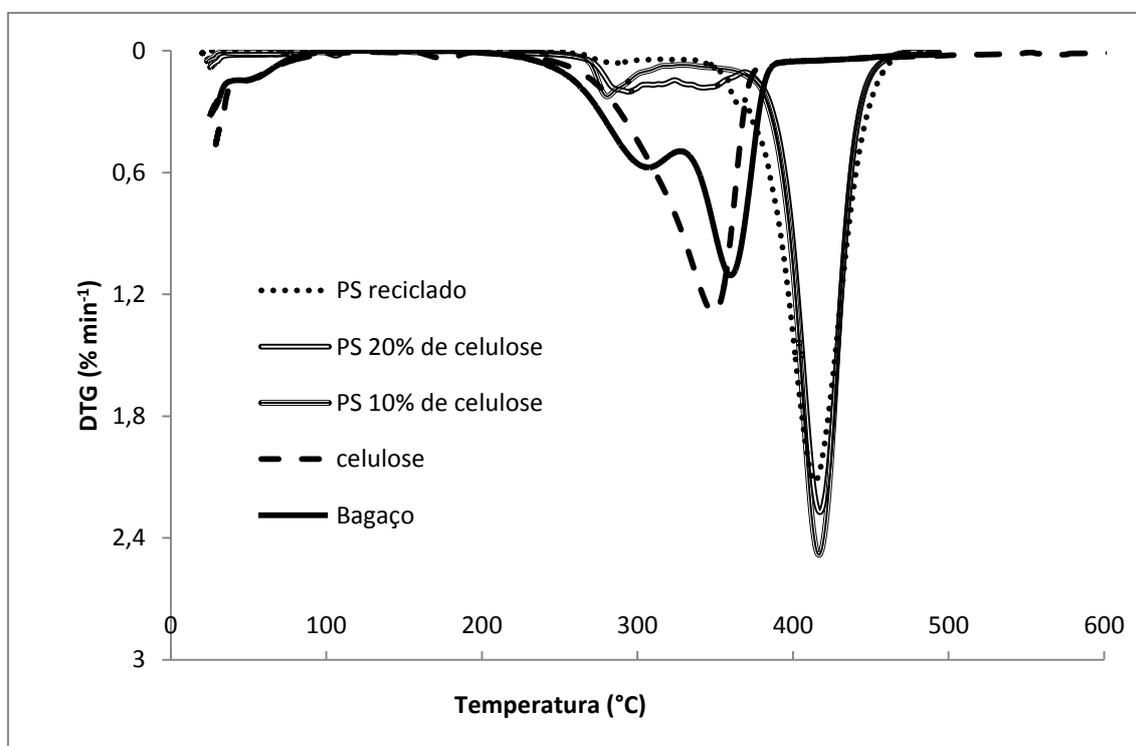


Figura 6.4: DTG do PS reciclado, da celulose, do bagaço de cana-de-açúcar e dos compósitos.

Os resíduos para os compósitos a 460°C ficaram em torno de 4,7% em massa. As fibras de celulose e o bagaço apresentam um nível de resíduo maior ao final da análise do que os compósitos (cerca de 15% em massa). A Tabela 6.5 exhibe as porcentagens de perda de massa nas temperaturas de 100 a 400°C para os compósitos, o PS reciclado e os materiais lignocelulósicos.

Entre os compósitos a perda de massa é mais acentuada em todos os patamares de temperaturas para o compósito reforçado com 20% em massa de celulose. Deste modo, comparando ao PS reciclado, pode-se afirmar que a adição de fibras de celulose aumentou a estabilidade térmica dos compósitos.

A partir de 300°C o bagaço de cana e a celulose começam a degradação dos segmentos de cadeia dos componentes das fibras seguidas da combustão (LUZ *et al*, 2010). Verifica-se ainda que a temperatura de 400°C a perda da massa para os materiais lignocelulósicos chegam a mais de 80% de

massa. Enquanto no PS reciclado e nos compósitos está perda varia de 24 a 29% de massa.

Tabela 6.5: Perda de massa a diferentes temperaturas do PS reciclado, dos compósitos, celulose e o bagaço de cana-de-açúcar.

Amostra	Perda de massa (%)/ temperatura			
	100°C	200°C	300°C	400°C
Bagaço	8,5	7,7	25,08	80,93
Celulose	8,9	9,6	21,28	83,16
PS reciclado	0,2	0,2	2,48	24,52
Compósito de celulose 10%				
(m/m) / PS	0,8	1,3	7,27	25,89
Compósito de celulose 20%				
(m/m) / PS	0,9	1,4	7,32	29,78

O PS reciclado começou a degradar em cerca de 270°C. Esta degradação é atribuída à quebra de ligações em carbono saturados e insaturados no poliestireno (JOSEPH. *et al*, 2003). As curvas TGA das fibras de celulose e do bagaço de cana-de-açúcar exibiram também dois estágios de degradação. No primeiro estágio, a perda de massa ocorreu entre 30 e 100°C como podemos verificar a partir da Tabela 6.6. Nesta temperatura, a perda corresponde à vaporização de água da amostra. As fibras contêm um nível significativo de água, que é liberado quando a temperatura é aumentada (BROWN 1988 e JOSEPH. *et al*, 2003). No segundo estágio de degradação, a perda de massa foi evidenciada em torno de 370°C. Esta perda pode ser atribuída às clivagens de ligações químicas das ligações glucosídicas da celulose (DEVALLENCOURT. *et al*, 1996). As cinzas resultantes no final da degradação da celulose podem ser principalmente de compostos aromáticos policíclicos.

DEVALLENCOURT *et al* (1996), observaram que sob uma atmosfera inerte, os produtos finais de degradação dos materiais lignocelulósicos são resíduos carbonáceos. Como no crescimento da planta, compostos inorgânicos são necessários como nutrientes estes, gerarão cinzas com a queima. As Figuras 6.6 e 6.7 ainda mostram que os compósitos reforçados com fibras de

celulose são menos estáveis do que o PS reciclado. Embora a estabilidade térmica do compósito seja maior que a fibra, ele decompõe-se mais facilmente que o PS reciclado. O compósito une as características térmicas tanto do material de reforço quanto da matriz.

Em estudo da estabilidade térmica de fibras vegetais de algodão, CORRADINI *et al* (2009), verificou que a hemicelulose se degrada entre 240 e 310°C, a celulose no intervalo de temperatura de 310 a 360 °C, enquanto que a lignina entre 200 e 550°C. Afirmam, também, que em muitos processos não é possível os diferentes métodos de degradação dos componentes da fibra lignocelulósica, devido às reações serem complexas e se sobreporem na faixa de 220 a 360°C.

KIM *et al* (2005), em estudo semelhante ao aqui apresentado, pesquisou sobre a adição de componentes lignocelulósicos a materiais poliméricos e atribuiu que a decomposição da celulose ocorre em temperaturas inferiores a 350°C, através da quebra de ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4 de seus monômeros. Apontaram que acima de 400°C ocorre à quebra das ligações C–O da celulose e das ligações de componentes voláteis, tais como o CO e CH<sub>4</sub>. Sobre a lignina, foi indicada a maior estabilidade térmica, relacionado com seu elevado grau de condensação, restando como resíduo, principalmente, componentes fenólicos.

Em estudo sobre degradabilidade de fibras vegetais SEYE *et al* (2009), estudaram a decomposição de quatro tipos de biomassa (bagaço e palha de cana-de-açúcar, resíduos de madeira e capim elefante) e demonstraram sua relação com o tipo de biomassa e com a taxa de aquecimento do processo. Os resultados obtidos evidenciaram três zonas de perda de massa, sendo a primeira, em torno de 100°C, atribuída à eliminação da água, enquanto que a segunda (200-350°C) e a terceira (350-500°C) são devidas aos processos de degradação da matéria orgânica.

#### **6.4.3- Caracterização dos compósitos por calorimetria diferencial exploratória (DSC)**

As análises térmicas por DSC do PS reciclado, do bagaço de cana de açúcar, celulose e dos compósitos estão mostradas na Figura 6.5. Nas curvas DSC do PS reciclado e dos compósitos, os resultados apresentaram um único evento térmico endotérmico entre 400°C e 420°C, característico da temperatura de decomposição destes materiais. O principal componente volátil produzido a partir da degradação térmica do poliestireno sob atmosfera inerte é o monômero de estireno (BRAUMAN, 1976). Outros produtos tais como o tolueno, etilbenzeno, benzeno também foram identificados como produtos da degradação do poliestireno (BRAUMAN, 1976).

Segundo trabalho realizado por BRAUMAN (1976), 18 a 19% da massa total volatilizado a 350°C é devido ao estireno. Além disso, neste trabalho outros produtos de decomposição identificados foram detectados outros componentes aromáticos e vários componentes alifáticos (BRAUMAN, 1976).

Para a celulose e o bagaço foram observados dois picos endotérmicos, o primeiro (antes de 100°C) atribuído ao calor de vaporização da água e o segundo a degradação da celulose (antes de 400°C). Como a fibra de celulose passou por processos de extração, é pouco provável que corresponda à fusão de oligômeros de lignina ou de celulose. Este pico pode corresponder à ruptura de ligações hidrogênio inter e intramoleculares, provavelmente envolvendo a estrutura celulósica ou, ainda, ser consequente de acomodações que envolvem as regiões cristalinas da celulose e que provocam alterações no tipo de rede cristalina. Observa-se ainda uma alteração na curva em torno de 260°C, possivelmente relacionada à degradação da celulose, que pode ocorrer em torno desta temperatura (PAIVA *et al*, 1999).

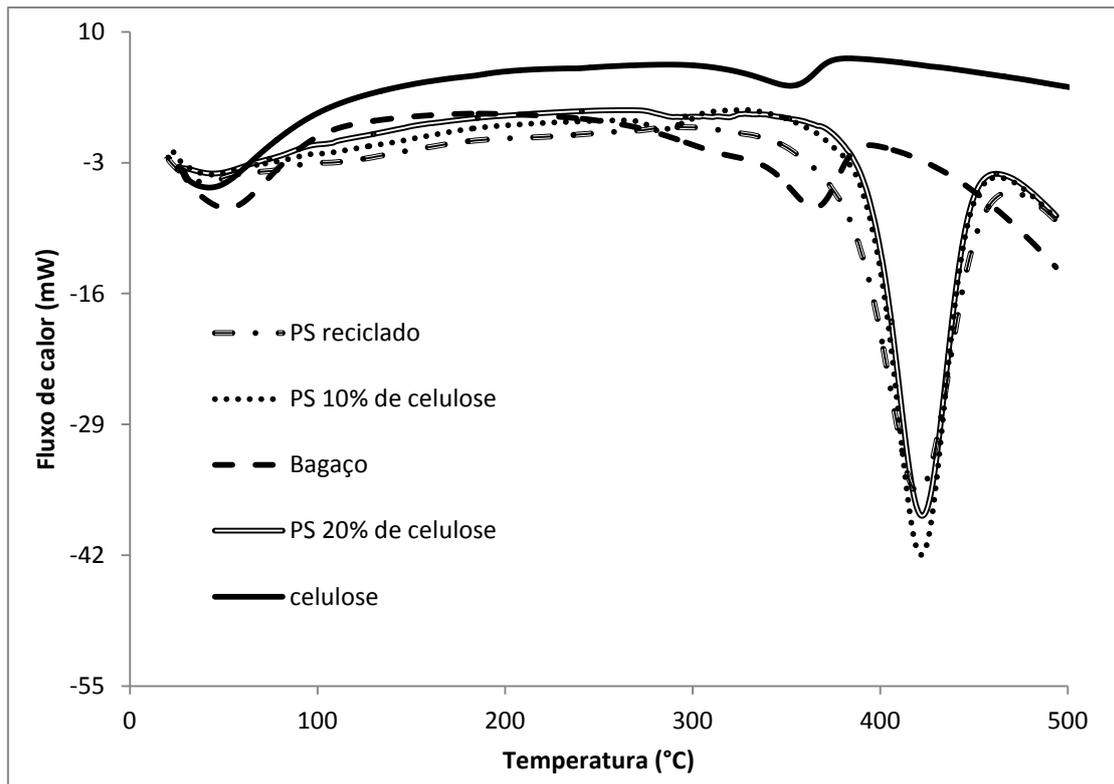


Figura 6.5: Curvas de fluxo de calor dos compósitos em comparação ao PS reciclado, bagaço e a celulose.

A Tabela 6.6 mostra os dados das curvas DSC dos compósitos, PS reciclado, o bagaço e celulose. Os compósitos apresentaram um evento endotérmico em aproximadamente 410°C com  $\Delta H$  em torno de 690 J.g<sup>-1</sup> e o PS reciclado mostrou um evento endotérmico em 420°C com  $\Delta H$  de 760 J.g<sup>-1</sup>. Com relação à entalpia envolvida nos processos, a adição de fibra de celulose no PS acarretou em uma diminuição da estabilidade térmica do material para os compósitos, fazendo com que a energia necessária para a decomposição da material diminuísse. Deste modo, notou-se que a temperatura do pico de degradação foi pouco afetada, entretanto a adição de fibras contribuiu significativamente para o aumento do calor de degradação do compósito. Apesar da estabilidade térmica do compósito ser maior que a fibra, ele decompõe-se com mais facilidade que o PS reciclado. O compósito possui as características térmicas da matriz e do reforço.

Tabela 6.6. Temperatura e entalpia de degradação para os compósitos (fibra/ PS), PS reciclado, bagaço de cana e a celulose.

Amostras	Pico de Temperatura de Degradação (°C)	$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )
PS reciclado	419	765
Compósito de celulose 10% (m/m) / PS	410	690
Compósito de celulose 20% (m/m) / PS	412	687
Celulose	368	88
Bagaço	364	227

#### 6.4.4- Ensaio de análise dinâmico mecânica (DMA)

Foram feitos os ensaios de DMA para o PS reciclado e os compósitos a fim de verificar o comportamento viscoelástico, o módulo de armazenamento e o módulo de perda e a  $\tan \delta$ .

O comportamento dinâmico mecânico de sistemas heterogêneos além das condições de análise dependem de fatores como composição, morfologia das fases, adesão entre as fases e propriedades individuais dos componentes (SANCHEZ, *et al*, 2000).

O comportamento do módulo de armazenamento para o polímero e os compósitos é apresentado na Figura 6.6. Observa-se um aumento no módulo de armazenamento ( $E'$ ) com adição da fibra de celulose. Este comportamento está associado ao aumento da restrição molecular imposta pela adição da fibra de celulose na matriz polimérica. Os compósitos com fibra apresentaram  $E'$  superior ao polímero. Com um pequeno aumento para o compósito com 20% de fibra de celulose devido a pouca adesão entre a fibra de celulose e matriz polimérica e a presença de microvazios na matriz polimérica, fato comprovado no MEV. Comportamento observado nos ensaios mecânicos e reométricos. Este comportamento foi verificado por POLETTI (2009). O autor verificou um aumento no módulo de flexão e no módulo de armazenamento para todos os compósitos de poliestireno pós-consumo com partícula de pó de madeira, utilizando o anidrido maléico como agente compatibilizante.

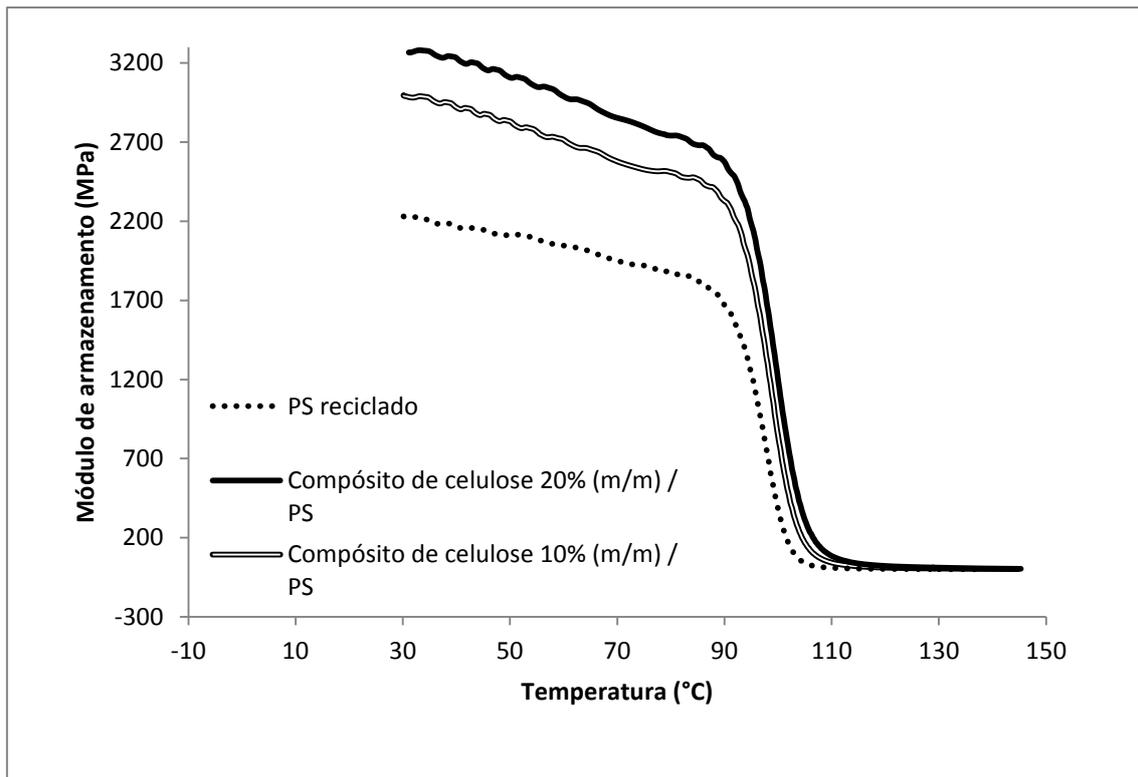


Figura 6.6: Módulo de armazenamento ( $E'$ ) para o polímero e os compósitos.

Na Figura 6.7, é representado o comportamento viscoelástico dos compósitos e do PS reciclado. Na região vítrea não ocorre movimentação das cadeias carbônicas. Com o aumento da temperatura, o módulo de armazenamento atinge a região de platô elastomérico onde a movimentação das cadeias poliméricas que deram origem a transição vítrea ocorre rapidamente, porém com a adição das fibras de celulose a matriz polimérica, essa movimentação é restrita e reduz a viscosidade do material. Fato observado também nos ensaios de reometria e de índice de fluidez. Na região de escoamento, o material flui ao escorregamento em grande escala das cadeias carbônicas.

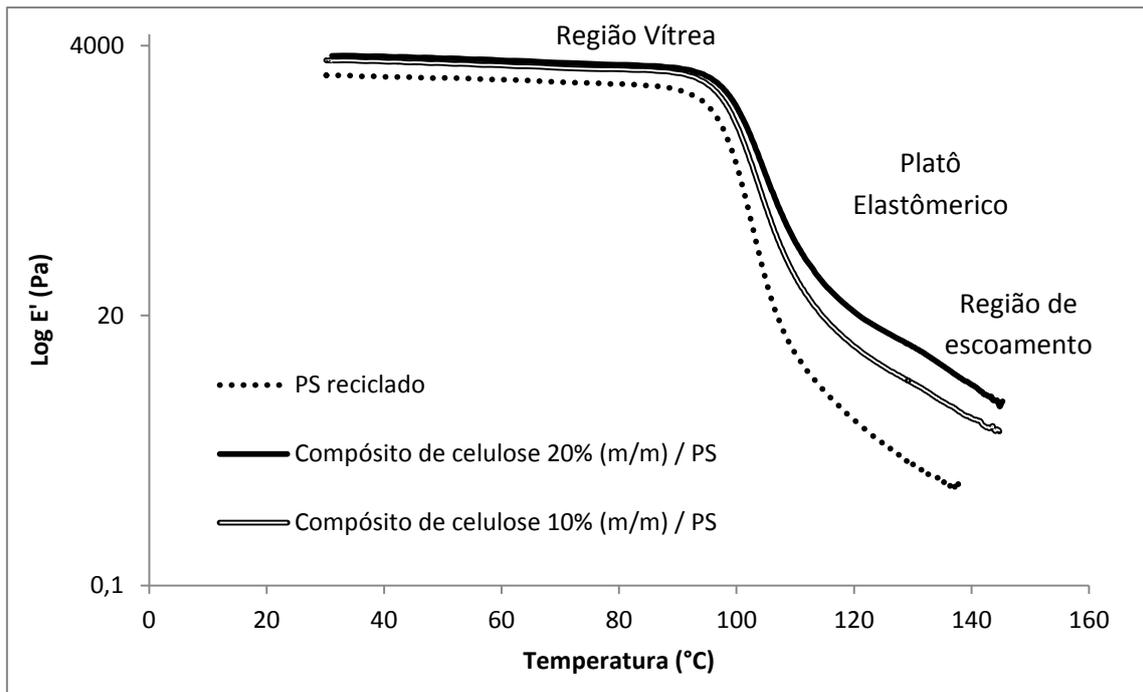


Figura 6.7: Variação do módulo de armazenamento com a temperatura mostrando as várias regiões do comportamento viscoelástico.

A variação de  $\tan \delta$  em função da temperatura para o PS reciclado e os compósitos é observada na Figura 6.8. Verifica-se que com a adição da fibra de celulose ocorre a redução da altura do pico  $\tan \delta$ . As avaliações da energia do compósito estão relacionadas altura do pico de  $\tan \delta$  (POTHAN, *et al* 2003). Quanto mais forte a interação fibra/ matriz menor é dissipação de energia, que resulta em menor altura do pico  $\tan \delta$ , já que a liberação de energia nos compósitos ocorre via interface (POLETTTO, 2007). Uma vez que o valor de  $\tan \delta$  indica o grau de amortecimento mecânico, quanto mais flexível o sistema, maior o grau de amortecimento (CANEVAROLO Jr, 2007). Para os compósitos analisados, foi observada uma redução no grau de amortecimento em relação ao PS reciclado. Com a adição das fibras diminui-se a porcentagem da matriz e conseqüentemente aumenta-se o grau de amortecimento. O  $\tan \delta$  é um indicador de todas as movimentações moleculares em um dado material, essa estimativa quantifica a ligação entre fibra/ matriz. O valor de  $\tan \delta$  indica a capacidade de relaxação de um material, ou seja, da resistência à tração ou capacidade de escoamento como podemos verificar pelo ensaio de índice de fluidez. Essa restrição na movimentação dos segmentos da cadeia da matriz

polimérica fez com que houvesse um aumento significativo do módulo de armazenamento para os compósitos em relação ao PS reciclado.

Segundo CANEVAROLO Jr (2007), a intensidade do amortecimento depende da quantidade relativa de material na amostra que está relaxando e, portanto, o valor no máximo do seu pico de  $T_g$  é proporcional à sua fração volumétrica. Em compósitos deve esperar a dependência com relação à concentração das fases dispersas (matriz e reforço). Assim, o valor de  $T_g$  da fase com menor (maior)  $T_g$  tende a aumentar (diminuir) em função do impedimento imposto pela outra fase constituinte do sistema bifásico.

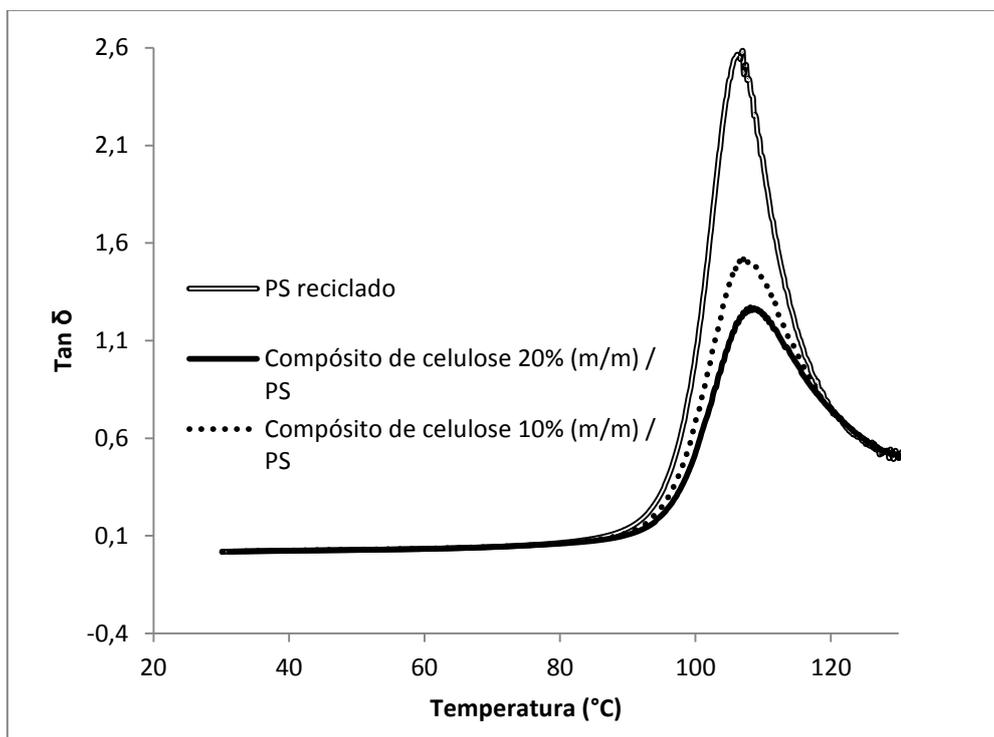


Figura 6.8:  $\tan \delta$  dos compósitos e do polímero.

A variação da temperatura influencia diretamente nas propriedades físicas e mecânicas dos polímeros e dos compósitos poliméricos. Os picos em  $\tan \delta$  definem a temperatura de transição. Para os compósitos com matriz polimérica amorfa a  $T_g$  é de extrema importância, pois nessa região a cadeia do polímero está com movimentos restritos e acima da  $T_g$  o compósito com matriz amorfa adquire mobilidade satisfatória para que grande parte da cadeia atue conjuntamente e ocorra mudança nas conformações carbônica (BORSOI, 2010). A presença de uma fase mais rígida com as fibras de celulose pode deslocar o  $T_g$  da fase borrachosa para valores maiores (CANEVAROLO Jr,

2007). O aumento de rigidez pode ser obtido pelo próprio aumento da rigidez da cadeia polimérica, através da inclusão de fibras com alto grau de cristalinidade como a fibra de celulose. Outro fator que influencia a  $T_g$  é o aumento da massa molar, como foi observado no ensaio de reometria de placas paralelas. Segundo CANEVAROLO (2007), com uma maior interação entre a fibra e a matriz ocorrem restrições ao movimento das cadeias carbônicas encontradas na interface da fibra ocasionando uma diminuição da  $T_g$  e um decréscimo do grau de amortecimento com pode ser observado nos valores da  $T_g$  obtidas da temperatura associado ao pico de  $\tan \delta$  que são dados pela Tabela 6.7. De acordo com a literatura a temperatura de transição vítrea para poliestireno atático é 100 °C mostrando que estes valores estão dentro do esperado. A presença da fibra de celulose tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores gasto energéticos para que a cadeia adquira mobilidade, aumentando o  $T_g$  dos compósitos proporcionalmente ao seu volume (CANEVAROLO Jr, 2007).

Tabela 6.7: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero e dos compósitos.

Amostra	$T_g$ (°C)
PS reciclado	105,6 °C
Compósito de celulose 10% (m/m) / PS	105,5 °C
Compósito de celulose 20% (m/m) / PS	103,5 °C

A Tabela 6.8 mostra uma comparação dos módulos dinâmicos e o  $\tan \delta$  entre o PS reciclado e os compósitos. Os módulos  $E'$  e  $E''$  e  $\tan \delta$  indicam as mudanças de conformação dos segmentos de cadeia do material polimérico. Portanto estão relacionados diretamente a estrutura, massa molecular e composição. Desta maneira, tudo o que restringe a movimentação dos segmentos de cadeia aumenta  $E'$  e diminui  $\tan \delta$  e  $E''$  (IDICULA *et al.*, 2005). No caso dos compósitos reforçados com as fibras de celulose, esses demonstraram maior módulo de elasticidade devido à adição das fibras na matriz. Observar-se que o módulo de armazenamento aumenta 32% e 46% respectivamente para os compósitos com 10% e 20% de celulose em comparação com PS reciclado. Com a adição da fibra na matriz de poliestireno,

o módulo aumentou em mais 30% em seu valor para os compósitos, isso comprova que a fibra auxiliou no aumento da rigidez do material.

Tabela 6.8. Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos em relação ao PS reciclado.

Materiais	E' a 70°C (GPa)	E'' a 95°C (MPa)	Tanδ a 105°C
PS reciclado	1947,35	455,5	2,44
Compósito de celulose 10% (m/m) / PS	2574,90	496,7	1,39
Compósito de celulose 10% (m/m) / PS	2851,09	497,6	1,12

## 6.5- Caracterização reológica:

### 6.5.1- Reometria de Placas paralelas

Segundo ROHN (1995), a viscosimetria de soluções de polímeros é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de macromoléculas, por ser rápido, simples e fornecer informações sobre o tamanho molecular médio, o raio de giração e a distância entre pontas de cadeia (*end-to-end*) de moléculas lineares e ramificadas.

As medidas de viscosidade complexas foram feitas nas mesmas condições para o PS reciclado e os compósitos com a finalidade de se comparara-las e averiguar o efeito da estrutura molecular e massa molar no comportamento viscoso e nas propriedades mecânicas.

A Figura 6.9 mostra as curvas de viscosidade complexa de amostras do PS reciclado e dos compósitos. Todas as amostras apresentaram um *plateau* Newtoniano a baixa frequência ou até 2 Hz. Devido à desorganização das cadeias carbônica da matriz nos compósitos e no PS reciclado, originou-se uma queda das curvas reológicas com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo este significativo a partir de 8 Hz.

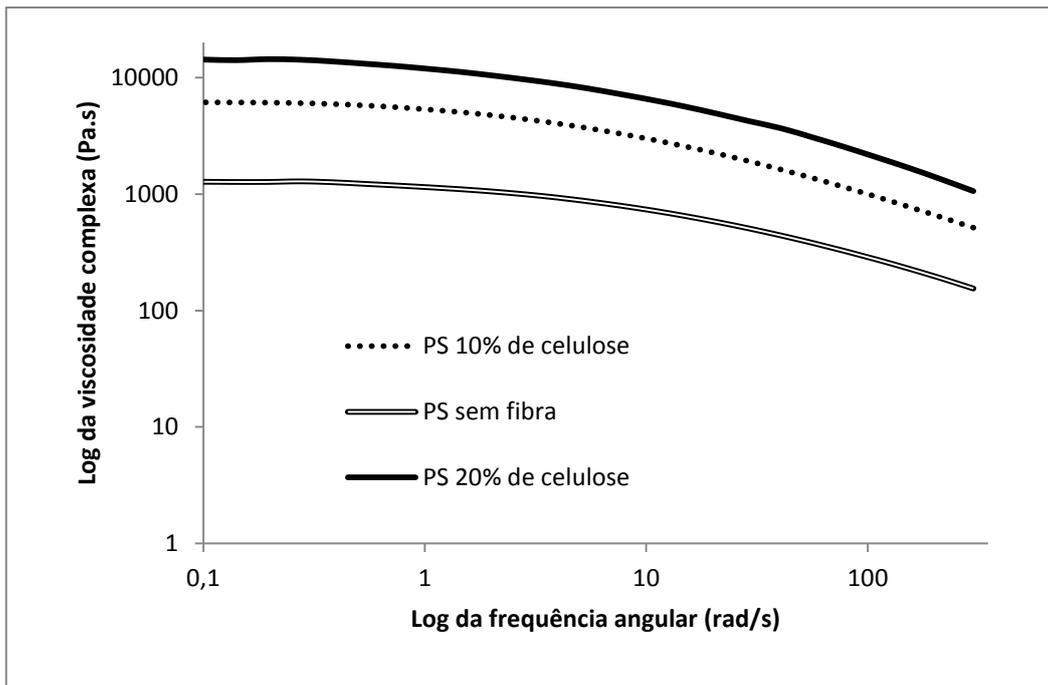


Figura 6.9: Viscosidade complexa x frequência angular do PS reciclado e dos compósitos

O compósito de celulose de bagaço 20%/ PS apresentou valores de viscosidade maior devido à fibra de celulose restringir os movimentos dos segmentos de cadeia da matriz polimérica do poliestireno. Apesar de sua massa molar ser superior ao polímero reciclado e o compósito de celulose de bagaço 10%/ PS como pode ser verificado na Figura 6.10.

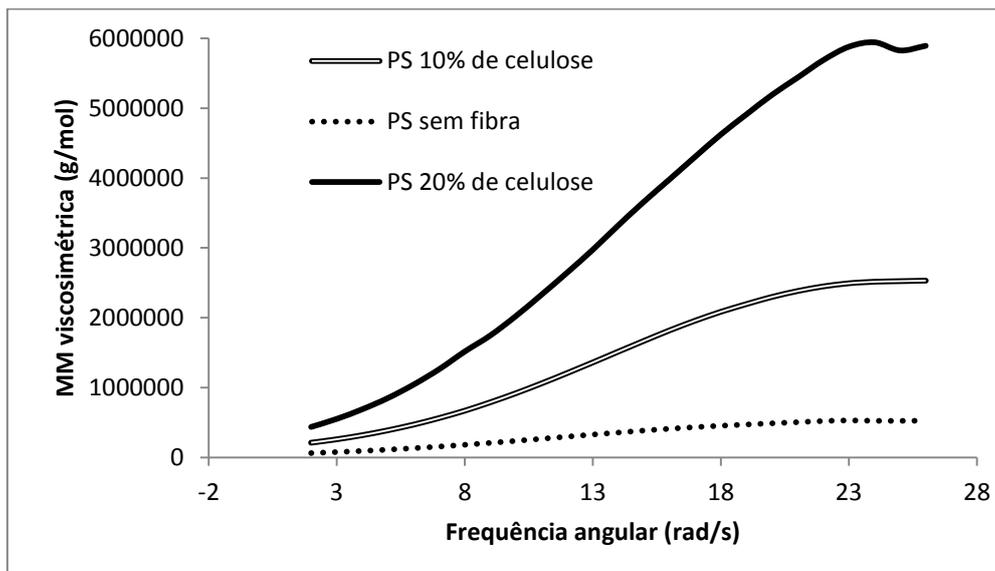


Figura 6.10: Massa molar viscosimétrica x frequência angular do PS reciclado e dos compósitos.

Os valores da viscosidade complexa e das massas molares viscosimétricas permitem avaliar processabilidade das misturas e suas propriedades mecânicas.

Segundo POLETTTO (2010), a adição das fibras naturais em polímeros aumenta a rigidez do material, como pode ser observado pela análise do módulo de armazenamento e pelo módulo de elasticidade de tração e flexão, ocasionando um aumento da viscosidade complexa e massa molar. Efeitos elásticos são mais pronunciados quanto menor for o índice de fluidez do polímero. Materiais altamente elásticos tendem a apresentar maior dependência da vazão com a aplicação da pressão.

A viscosidade complexa é dirigida, principalmente, pela dinâmica molecular do polímero, responsável pelos consecutivos processos de tensão-deformação e/ ou tensão-relaxação (RHON, 1995). Pertinente a isto, estão os parâmetros internos relacionados à estrutura molecular da matriz polimérica, tais como massa molar, raio de giração, volume hidrodinâmico e ramificações de cadeia curta e/ ou longa. Os parâmetros de ordem externa são os de temperatura, tipo e nível da força cisalhante que também afetam a resposta reológica deste tipo de material (GROVES *et al*, 1998). Este comportamento é normalmente mais acentuado para compósitos, o que se poderá justificar não só com o alinhamento das partículas e fibras como também a direção de fluxo do escoamento, mas ainda devido à quebra de estruturas mais complexas, nomeadamente redes poliméricas que conferiam inicialmente uma maior viscosidade ao sistema. Dependendo do tipo de sistema, este efeito pode constatar – se devido essencialmente a uma expansão das partículas que, por causa da deformação, deixam de estar densamente empacotadas; devido a uma reorganização do sistema que provoca uma maior resistência ao escoamento e conseqüentemente uma maior viscosidade; ou ainda devido à quebra das interações intramoleculares e posterior formação de interações intermoleculares as quais promovem a formação de uma rede e conseqüente aumento da viscosidade (BALLARD *et al*, 1988).

### **6.5.2- Índice de fluidez (IF)**

O índice de fluidez foi determinado para o PS reciclado e os compósitos. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6.9 verificou-se que:

Houve uma redução do IF em todas as amostras de compósitos comparadas ao PS reciclado. O compósito de PS reciclado 10% de celulose houve uma redução de 72,97% e o PS reciclado 20% de celulose 87,82%.

Está redução ocorreu, pois a adição de reforço geralmente reduz o índice de fluidez dos compósitos poliméricos. A presença das fibras celulósicas na matriz restringe a mobilidade das macromoléculas, dificultando o fluxo do polímero fundido e conseqüentemente aumentando a viscosidade. Com pode ser observado no ensaio de reometria.

Segundo ROCHA *et al* (1994), o índice de fluidez é um parâmetro definido experimentalmente, inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento especificadas pelas condições operacionais de medida. Sendo assim, é depende das propriedades moleculares tais como peso molecular e ramificações bem como, da distribuição dessas propriedades. Este também é influenciado pelas condições de medida.

Segundo SOUSA (1991), as variações da vazão com o tempo de extrusão são frequentemente analisadas e são decorrentes de efeitos elásticos no início da medida e de efeitos viscosos ou de degradação em tempos maiores.

TZOGANAKIS (1989), evidenciou que à medida que o peso molecular ponderal médio  $M_w$  diminuía, em consequência da degradação, o índice de fluidez aumentava linearmente. Demonstrou também que a temperatura de fusão e de cristalização não variava com o índice de fluidez nas condições estudadas. Este comportamento foi atribuído ao decréscimo dos entrelaçamentos entre as regiões cristalinas.

Tabela 6.9: Índice de fluidez do polímero e dos compósitos.

PS reciclado	Compósito de celulose 10% (m/m) / PS	Compósito de celulose 20% (m/m) / PS
19,76	5,34	2,41

## **6.6. Caracterização microestrutural**

### **6.6.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O efeito do acoplamento das fibras de celulose na matriz poliméricas foi verificado por caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 6.11 estão mostradas as imagens obtidas do PS reciclado e dos compósitos.

De acordo com JOSEPH (1999), os compósitos reforçados com fibras vegetais mostram que o comprimento crítico das fibras depende da fração volumétrica destas nos compósitos. Em geral, quanto maior a razão de aspecto menor é a fração volumétrica crítica. A resistência de compósitos com baixa fração volumétrica de fibra é pouco influenciada pela fibra. Acima de uma fração crítica a resistência dos compósitos aumenta com o aumento do teor de fibras na matriz como podemos verificar com os compósitos com de 10% e 20% de fibra de celulose através do ensaio de tração e flexão.

Observa-se que os compósitos apresentaram microvazios como podemos ver através das Figuras 6.11 e 6.12. É importante ressaltar que normalmente quanto menor a quantidade de microvazios, melhores são as propriedades mecânicas dos compósitos. A presença de microvazios na matriz polimérica, em quantidade acima de 20% do volume do material é provavelmente responsável por diminuir a resistência mecânica. Os microvazios podem agir como concentradores de tensão, reduzindo a capacidade de transporte da carga e a capacidade de absorção de energia do compósito (MARINELLI *et al*, 2008).

Na Figura 6.12 observa-se que os compósitos com fibras de celulose como reforço apresenta certa adesão entre as fibras e a matriz, pois as fibras não estão “soltas”, sugerindo que sofreram rupturas durante o ensaio de tração. Observa-se que este compósito apresenta fibras que sofreram certa deformação (PAIVA *et al*, 1999). Verifica-se também a ocorrência de propagação de fratura ao redor das fibras. Sabe-se que fibras celulósicas possuem arranjos celulares que podem desviar a trajetória da trinca. Portanto em compósitos com essas fibras, a trinca não possui uma trajetória reta porque ela se desloca em volta das células das fibras e finalmente cessam (CHAN *et al*, 1998).

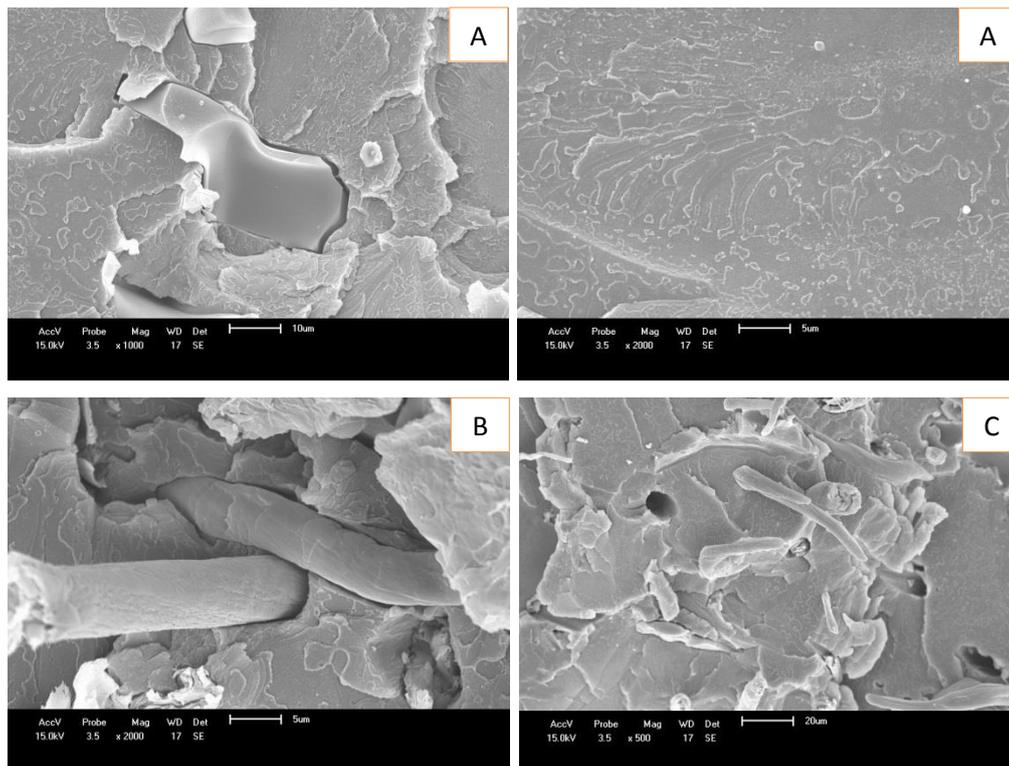


Figura 6.11: Microscopia de MEV do PS reciclado (A), do Compósito de celulose 10% (m/m) / PS (B) e do Compósito de celulose 20% (m/m) / PS (C).

A Figura 6.11 apresenta a fratura do compósito polimérico com fibras de celulose após o ensaio de tração, na qual verifica-se a existência de vários mecanismos de fratura, tais como quebra de fibra (quando há certa adesão), propagação de fratura em volta da fibra e também o mecanismo “*pullout*”, ou seja, fibras são liberadas da matriz quando a adesão é pouco intensa. Observa-se também que as fibras de celulose estão recobertas pela matriz (pequenos cristais de matriz), indicando adesão entre a matriz e a fibra (JU *et al*, 1993).

De acordo com FENGEL, WEGENER (2003), ligninas são constituintes da parede celular, de natureza polimérica e tridimensional, extremamente complexas, formadas pela polimerização desidrogenativa. É constituída de unidades de fenil-propano unidas por ligações C-O-C e C-C e com diferentes teores de grupos alcóolicos metoxílicos. Esperavam-se interações do tipo dipolo transiente (força de London) entre a matriz apolar e a lignina residual da fibra de celulose sem o branqueamento. Fato não comprovado pela microscopia conforme a Figura 6.10, porém teve resultados significativos nas

propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicos e reológicas mostrando que houve uma forte adesão entre a lignina residual e a matriz polimérica.

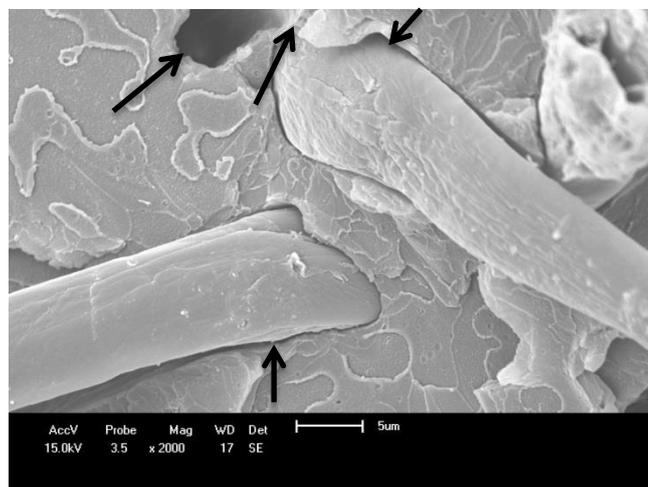


Figura 6.12: Microscopia de MEV dos Vazios entre a matriz e fibra.

Segundo MARINELLI *et al* (2008), a extração da fibra celulósica com solução de hidróxido de sódio melhora as propriedades adesivas da superfície removendo as impurezas, este processo tem sido muito utilizado para tratar fibras vegetais. Através dessa extração a tensão superficial e conseqüentemente a molhabilidade das fibras se tornam maiores, melhorando também a ligação através de uma forma mecânica de entrelaçamento entre a matriz e a superfície das fibras. Também proporciona o desfibrilamento das fibras, ou seja, a desagregação das fibras em microfibras, aumentando assim a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz.

A microscopia das fibras de celulose foi apresentada na Figura 6.13, onde foi observada a conversão de fibras em microfibrilas, neste tratamento ocorre à quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose que auxilia no ancoramento mecânico (LEÃO, 2012). As micrografias corroboram os resultados obtidos nos ensaios mecânicos que mostrou aumento significativo do módulo de elasticidade e tensão de ruptura.

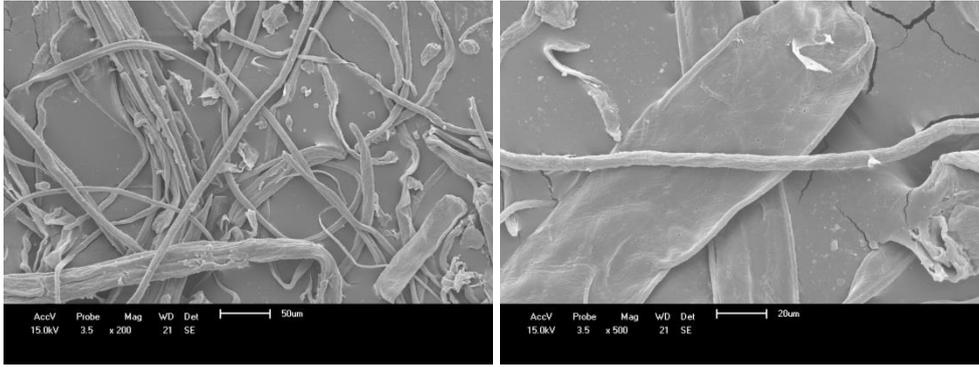


Figura 6.13: Microscopia de MEV das fibras de celulose.

## 7- Conclusões

A polpação NaOH/AQ foi um método eficaz para obtenção de fibra de celulose, resultando em um razoável rendimento além de uma parcela de lignina residual. Em relação à obtenção dos compósitos, a produção por meio de extrusora dupla-rosca permitiu a obtenção de compósitos homogêneos, ressaltando que quanto mais homogêneo o material, melhores são seus resultados em relação aos ensaios mecânicos, térmicos e reológicos.

A utilização de fibra de celulose sem o processo de branqueamento permitiu que a lignina residual atuasse como agente compatibilizante possibilitando um maior efeito compatibilização entre a fibra de celulose e matriz polimérica do poliestireno. Verificou-se que a adição de 20% (m/ m) de fibra de celulose foi suficiente para promover melhor adesão interfacial entre a lignina residual da fibra e a matriz do poliestireno.

Os compósitos de fibra celulose/ PS compatibilizados com a lignina residual presente na fibra apresentaram melhores propriedades mecânicas de flexão, tração e dureza comparadas ao PS reciclado. Este resultado indica melhor transferência de esforço da matriz para as fibras devido à melhora na interface do compósito provocado pela lignina.

Pela análise de DMA percebe-se um aumento do módulo de armazenamento com a incorporação das fibras com a lignina residual. Isto ocorre devido ao aumento da restrição imposta na matriz polimérica pelas fibras de celulose/ lignina, o que acarreta maior transferência de esforço através da interface. Os compósitos apresentaram redução da altura do pico  $\tan \delta$  conforme a adição das fibras. A lignina residual presente na fibra de celulose provoca a redução no pico  $\tan \delta$  devido à redução do atrito entre a fibra e a matriz na região de interface.

Com relação à estabilidade térmica, os compósitos reforçados com as fibras celulósicas com a lignina foram reduzidos. Os compósitos apresentaram maior interação interfacial entre lignina apolar e matriz polimérica também apolar. Essas interações podem acelerar o processo de degradação do material fato comprovado nos ensaios de TGA, DTG e DSC. Os resultados do ensaio de HDT demonstram que a presença da fibra de celulose e a lignina produziram um aumento no valor da temperatura de deflexão para todos os compósitos. Isso procede em decorrência das fibras aumentarem a resistência

à flexão e tração da cadeia polimérica e a lignina melhorarem adesão entre fibra/ matriz, inclusive em temperaturas elevadas como podemos verificar nos ensaios de DMA, índice de fluidez e reometria. Uma vez que as fibras de celulose/ lignina restringem a movimentação das cadeias do PS, esse efeito somado à resistência mecânica da fibra facilita o aumento da resistência final do compósito em temperaturas altas.

A reologia por reometria de placas paralelas e o índice de fluidez indicam um aumento significativo da viscosidade complexa dos compósitos devido ao efeito compatibilizante entre fibra/ matriz. A rigidez dos compósitos comprovado pelos ensaios mecânicos e módulo de armazenamento altera a viscosidade complexa, pois variam massa molecular e restringe a movimentação dos segmentos de cadeia aumentando  $E'$  e diminuindo  $\tan \delta$  e  $E''$ .

Portanto, conclui-se que a utilização de EPS como matriz em compósitos reforçados com fibras naturais é viável, permitindo sugerir ao mercado de reciclagem, uma excelente alternativa para o aproveitamento deste resíduo.

## 8- Referências Bibliográficas:

ADEL. A. M, EL-WAHAB. Z. H, IBRAHIM. A. A, AL-SHEMY. M. T, **Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials**. Part I. Acid catalyzes hydrolysis. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4446-4455

ANTICH. P, VÁZQUEZ A, “**Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers**”, *Composites: Part A.*, 37, 139 (2006)

AMIANI. M, BOTARO. V. R, **Recycling of EPS: A new methodology for production of concrete impregnated with polystyrene (CIP)**, UFSCAR, UEMG, *Cement & Concrete Composites* 30 (2008) 23–28

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D638: **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, EUA, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D790: **Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**, EUA, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM. ASTM 2240: **Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness**, EUA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D648: **Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position**, EUA, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D1238: **Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**, EUA, 2004.

Alliance of Foam Packaging Recyclers (2012, July) 2012 **EPS Recycling Rate Report**. Retrieved July 2012, from [www.epspackaging.org](http://www.epspackaging.org)

ARBELAIZ. A; FERNANDEZ. A; RAMOS. B, MONDRAGON. J.A; **Thermochim Acta** 2006;440:111–21.

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A.; **Polym. Degrad. Stab.** 2008, 93, 1770.

ARAÚJO. S. S, CAVALCANTI. N. F, DUARTE. I. S, SANTOS. T. T, SILVA. S. M. L, CARVALHO. L. R, **Desenvolvimento de compósitos pp/sisal extrudados: estudo do efeito do tratamento alcalino das fibras nas propriedades mecânicas e termomecânicas**, VI Congresso nacional de engenharia mecânica, Conem 2010, Campina Grande Paraíba

BALLARD, M.J.; BUSCALL, R.; WAITE, F.A.; **The theory of shear- thickening polymer solutions**; *Polymer* 1988, 29, 1287- 1293.

BAUMANN, M. H.; **Plástico Industrial 1999**, março, 98.

BAPTISTA, C.; ROBERT, D.; DUARTE, A. P.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 2349.

BRAUMAN, S. K, *Fire Ret. Chem.* 3. 138-63 (1976). *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 3, 507-511, 2011

BROWN. M, **Introduction to thermal analysis techniques and applications**. London: Chapman and Hall; 1988.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 819.

BLEDZKI A.K, GASSAN J, **Composites reinforced with cellulose based fibres**, Progress in Polymer Science, 24, 221 (1999)

BORSOI. C, BERWIG. K, SCIENZAC. L. C, ZOPPASD. C. D. A, BRANDALISEA. R. N, ZATTERA. A, **Behavior in simulated soil of recycled expanded polystyrene/waste cotton composites**, Materials Research. 2014; 17(1): 275-283 DDI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000167>

BORSOI. C; SCIENZA. L. C, ZATTERA A. J, ANGRIZANI. J, CLARISSA C. **Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço**. *Polímeros* [online]. 2011, vol.21, n.4, pp. 271-279. Epub Oct 28, 2011. ISSN 0104-1428. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000055>

BORSOI. C, CAVINATO, C, SCIENZA L. C, ZATTERA. A. J, **Processing of recycled expanded polystyrene and waste newsprint fibers composites** *Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting - PPS-29 - July 15-19, 2013, Nuremberg (Germany)*

BORSOI. C, SCIENZA, L, ZATTERA. A. J, **Characterization of Composites Based on Recycled Expanded Polystyrene Reinforced with Curaua Fibers**, J. APPL. POLYM. SCI. 2013, DOI: 10.1002/APP.38236

BRETA. R. E. S, D'AVILA. M.A, *Reologia de polímeros fundidos*, Editora da UFSCar, 2000. 50 p á 99 p.

BURADOWSKI, L. e REZENDE, M.C. **Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, p. 51-57, 2001.

CANEVAROLO Jr. S. V, **Ciências dos polímeros**, Artliber, 2010, 2ª edição, 191 p á 224 p

CANEVAROLO Jr. S. V, **Técnicas de caracterização de polímeros**, Artliber, 2007, 1ª edição, 385 p á 404 p

CALLISTER Jr. W.D; RETHWISCH. D.G; **Ciência e engenharia de materiais**, 8ª edição, LTC, 2012. 128 p à 161 p.

CARASCHI. J. C, ROSA. R. R, SANTIAGO. L. F. F, VENTORIM. G, **O efeito da antraquinona no processo de polpação soda e kraft de eucalyptus grandis**, Disponível em: [http://www.eucalyptus.com.br/icep03/02\\_Caraschi\\_Rosa\\_Santiago\\_Ventorim.p](http://www.eucalyptus.com.br/icep03/02_Caraschi_Rosa_Santiago_Ventorim.pdf)df acessado no dia: 15-02-2014 às 15:35.

CHAND, N.; VERMA, S.; ROHATGI, P. K. - Tensile, Impact and Moisture Studies of Sisal-Polyester Composites. *Trop. Sci.*, v.27, p.215-221 (1987).

CHRISOSTOMO. W, **Compactação de Resíduos Lignocelulósicos para Utilização Como Combustível Sólido**, 1ª Semana da Engenharia de Energia, UFABC, 2007

CORRALES F, VILASECA F, LOP M, GIRONÉZ J, MÉNDEZ JA, MUTJÈ P, **“Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites”**, *J. Hazardous Materials*, **144**, 730 (2007).

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; PALADIN, P. D.; AGNELLI, J. A.; SILVA, O. R. R. F.; MATTOSO, L. H. C.; *J. Therm. Anal. Cal.* 2009, **97**, 415.

COSTA, W. L. S; BOCCHI, M. L. M; **Marc applications of sugar cane bagasse used in the present**, Fatec, São Paulo, 2012

COUTO. C. H, **Produção, tratamento e destinação de resíduos sólidos no Distrito Federal e os possíveis impactos ambientais causados pelos processos de tratamento**, Brasília: Faculdade de ciências da saúde. Trabalho de conclusão de curso – Centro Universitário de Brasília - UniCEUB.

DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J.P. **Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion.** Colloids and Surfaces A, v. 164, p. 325-336, 2000.

EHRIG, R. J.; CURRY, M. J. Em **Plastics recycling: products and processes**; , ed.; Oxford University Press: New York, 1992.

EPS Packaging Organization (2001) **Recycled Content in Expandable, Polystyrene Foam Protective Packaging.** Retrieved February 2008 from [www.epspackaging.org](http://www.epspackaging.org) Archive. City of Roseville California (2012, November)

**EPS Recycling.** Retrieved July 2012, from [http://www.roseville.ca.us/eu/solid\\_waste\\_utility/recycling](http://www.roseville.ca.us/eu/solid_waste_utility/recycling) Roseville & Rocklin Today (2012, July 12)

FERRETO. H, F. R, Estudo da síntese de copolímeros olefínico a base politetrafluoretileno (PTFE) por meio enxertia induzida por radiação gama, São Paulo: Instituto de pesquisas energética e nucleares. Laboratório de Polímeros. Tese (Doutor em ciências) – Universidade de São Paulo.

FENGEL. D, WEGENER . G, (2003). Wood: Chemistry, Ultrastructures, reactions. Germany: Water de Gruyter, 612p.

FILHO. G. R, ASSUNÇÃO. R. M.N, MARQUES. F. C.A, CORRENTE. N. G, MEIRELES. C. S, **Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno** , UFU, Universidade de Coimbra, Minas Gerais e Portugal, 2007

FONSECA, Susana B. C.; **Materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras usados na engenharia civil. Características e**

**aplicações**; ITMC 35; LNEC, 2005, Lisboa

GAVA, G. P.; PIERI, T. S.; PRUDÊNCIO, J. R., (2004), **Ensaio de flexão de vigas de concreto reforçado com fibras de aço: influência da presença e posicionamento do entalhe e do número de fibras na seção fissurada.** e-Mat - Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil. Vol. 1, n. 2, p. 114-127.

GABRIELI, I.; GATENHOLM, P.; GLASSER, W. G.; JAIN, R. K.; KENNE, L.; **Carbohydr. Polym.** 2002, 43, 367.

GARCIA, A., SANTOS, C. A. E SPIM, J. A. **Ensaaios dos Materiais**, Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000

GRASSI, V. G. et al. - Estrutura vs propriedades em HIPS Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, p. 158-168, 2001

GROTE, Z. V; SILVEIRA, J. L. **Análise energética e exergética de um processo de reciclagem de poliestireno expandido (isopor).** Revista Mackenzie de Engenharia e Computação, 2001.

GROVES, D. J.; MCLEISH, T. C. B.; WARD, N. J.; JOHNSON, A. F. **The blend rheology of some linear and branched polymers**, *Polymer*, v. 39, p. 3877-3881, 1998.

HENDRICKSIN, C.; LAVE, L.; MCMICHAEL, F.; *Chemtech* 1995, 25, 56

IDICULA, M.; MALHOTRA, S.K.; KURUVILLA, J.; SABU, T. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v.65, p. 1077-1087, 2005.

JARDIM, W. F.; FIGUEIREDO, P. J. M.; GRASSI, M. T.; CUNHA, M.; MENNA, D. T. G.; **Estudo Comparativo entre alguns Produtos a base de PVC e outros materiais**, Projeto ABIVINILA/UNICAMP/UNIMEP, 1984

JOHN, M. J.; THOMAS, S.; **Carbohydr. Polym.** 2008, 71, 343.

JONES. R.M; **Mechanics of composites materials**. Virgina: Taylor & Francis, 1999.

JOSEPH. P.V; JOSEPH. K, THOMAS. S, PILLAI. C. K. S., PRASA. V. S, GROENINCKX G., *Appl Sci Manuf* 2003;34:253–66.

JOSEPH, K.; MEDEIROS E. S. & CARVALHO, L. H. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **9**, p.136, 1999.

JU, C. P.; MURDIE, N. - *Microstructure of Pitch Fiber-Phenolic/ CVI Matrix Carbon-Carbon Composite. Materials Chemistry and Physics*, v. 34, p.244-250 (1993).

JUNIOR. F. G. S, PICCIANI. P. H. S, ROCHA. E. V, **Estudo das Propriedades Mecânicas e Elétricas de Fibras de Curauá Modificada com Polianilina**, *Polímeros*, vol. 20, n. especial, p. 377-382, 2010

KIM, H. S.; YANG, H. S.; KIM, H. J.; LEE, B. J.; HWANG, T. S.; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005, 81, 299.

LEÃO. R.M, **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. Brasília: Faculdade de Tecnologia. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Universidade de Brasília.

LUZ, S. M. et al. 2008. **Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties**. *Composites: Part A*, v.39 p.1362–1369.

LUZ. S.M, **Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana**. São Paulo: Escola de Engenharia de Lorena. Tese (Doutorado em Biotecnologia industrial) – Universidade de São Paulo.

LUZ. S.M, GONÇALVES. A. R, DEL'ARCO JR. A. P, **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana**, Revista Matéria, v. 11, n. 2, pp. 101 – 110, 2006 <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10700>

LUZ. S.M, GONÇALVES. A. R, DEL'ARCO JR. A. P, LEÃO. A.L, FERRÃO. P. M. C, ROCHA. G. J, **Thermal Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Different Vegetable Fibers** *Advanced Materials Research*, Vols. 123-125 (2010) pp 1199-1202

MADER, F. W.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1992, 57, 15.

MARINELLI. A. L, MONTEIRO. M. R, AMBRÓSIO. J. D, BRANCIFORTI. M. C, KOBAYASHI. M, NOBRE. A. D, **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008

MANIKANDAN N. K. C, SABU. T, DIWAN. S.M; **Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres**, *Composites Science and Technology*, 61, 2519 (2001)

MANIKANDAN N. K.C, SABU. T, GROENINCKX. G, **Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites**, *Journal of applied polymers science* , Vol 60, p. 1483 a 1497, (1996)

MAZUNDAR, S.K, **Composites manufacturing: material, product and process engineering**, Boca raton: CRC Press (2001)

MAZZINI. F. P, CALVÃO. P. S, obtenção e caracterização do compósito de poli(ácido láctico) (pla) com fibra de bagaço de cana-de-açúcar, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros 12ºCBPol, (2013)

MERLINI. C, AL-QURESHI H. A, SALMÓRIA G. V, BARRA G. M. O, **Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi**, Polímeros, vol. 22, n. 4, p. 339-344, 2012

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, c. 1, p. 1–57, 1982.

MIHLAYANLAR. E, DILMAÇ. S, GÜNER. A, **Analysis of the effect of production process parameters and density of expanded polystyrene insulation boards on mechanical properties and thermal conductivity**, *Materials & Design*, 29, 344 (2008)

MOHAN. D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H.; *Energy Fuels*, 20, 848, 2006

MONDARDO, F. H; **Compósitos de polipropileno e farinha de madeira**; Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal de Rio Grande do Sul/ BR (2006)

MORAIS. D.S., NEVES. O.N.E., DIAS. C.G.B.T., **Análise das propriedades mecânicas de compósitos biodegradáveis à base de pectina/EVA com fibra de coco**, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Foz do Iguaçu/PR, Brasil, 2006

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: ed. Artliber. 324p. 2009

NETO. F. L; PARDINI. L. C; **Compósitos estruturais, ciência e tecnologia**, Edgar Blucher, 2006, 1ª edição, 01 p á 10 p

OLIVEIRA. P. X. V; **Propriedades do poliestireno modificado por nanomateriais**, Tese de mestrado (Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente) Universidade de Coimbra, Portugal, (2001)

PAOLI, M. A., 2009, **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Editora Artliber, São Paulo.

PAIVA. D. L, LAMPMAN. G. M, KRIZ. G. S, VYVYAN. J. R; **Introdução á Espectroscopia**, Cengage Learning, 2012, 4ª edição, 17 p á 99 p

PAIVA. J. M, TRINDADE. W. G, FROLLINI. E, **Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais**, Polímeros: Ciência e Tecnologia - Out/Dez - 99

POLETTTO. M, ZATTERA. A.J, SCHNEIDER V.E, **Gerenciamento de resíduos recicláveis: a problemática associada ao poliestireno expandido pós-consumo**, In: VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, Porto Alegre/BR (2008)

POLETTTO. M; DETTENBORN. J; ZATTERA. A. J; ZENI. M; **Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo e serragem de *Pinus elliotti***, Revista Iberoamericana de Polímeros (2009)

POLETTTO. M, **Obtenção e caracterização de compósitos preparados com poliestireno expandido reciclado e pó de madeira**. Caxias de Sul: Laboratório de polímeros. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia materiais) – Universidade de Caxias do Sul.

POTHAN. L. A, OOMMEN. Z, **Dynamic Mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites**, composites Science and Technology vol 63 p 283 – 293, (2003)

RAY, S. and OKAMOTO, M. 2003, "Polymer/layer silicates: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science", 28; 1539-1641.

REDIGHIERI. K. I. E COSTA, D.A. **Propriedades mecânicas e absorção de água dos compósitos de pebdrec e partículas de madeira de reflorestamento**, Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ, EDUR, v. 25, n. 1, p.28-35, 2006.

REZENDE. J. M, OLIVEIRA. F. L, MULINARI. D. R, (2011), Hybrid composites evaluation to be applied in Engineering, Cadernos UniFOA, n. 15.

ROCHA. M.; COUTINHO. EM.B.; BALKE, S.I - Poly.mer Testing (em impressão).

ROCHA. M.; COUTINHO. F.M.B.; BALKE. S.I. - Polímeros: Ciência e Tecnologia ano IV. nº 2, 1994.

ROGALINSKI, T.; INGRAM, T.; BRUNNER, G.; *J. Supercrit. Fluids* 2008, 47, 54.

ROHN, C. L., "**Analytical polymer rheology. Structure–processing–properties relationships**", New York, Hanser Publishers, 1995

Roseville First in Region to Begin Styrofoam Recycling. Retrieved February 2012 from Roseville & Rocklin Today Archive

SALIM, V. A. **Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO<sub>2</sub> em substrato sólido**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Analítica.), Universidade Federal Fluminense. (2005)

SALIBA, E. O. S, RODRIGUES, N. M, MORAIS, S. A. L, PILÓ-VELOSO, D, Ligninas – método de obtenção e caracterização química, Ciência Rural, Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001

SANTOS. M. L, LIMA. O. J, NASAAR. E. J, CIUFFI. K. J, CALEFI. P. S, (2011). **Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica.** Química nova, Vol. 34, No. 3, 507-511, 2011

SANCHEZ. E. V, RIBELLES. J. L. S, PRADAS. M. M, FIGUEROA. B. R, COLOMER. F. R, Morphology and thermomechanical properties of blends of Styrene – Butadiene – Styrene Triblock Copolymer with Polystyrene and Syndiotactic Polybutadiene Homopolymers, European Polymer Journal, v36, p. 1893 – 1901, 2000.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; *Composites Part A* **2007**, 38, 1694.

SELKE S.E, WICHMAN .I; **Wood fiber/polyolefin composites**, *Composites: Part A*, 35, 321 (2004)

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O; **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**, em *Proceedings of the 3º Encontro de Energia no Meio Rural*, 2000, Campinas, Brasil, 2003, [http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC000000022000000200022&lng=en&nrm=iso](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000200022&lng=en&nrm=iso), acessada em Maio 2013.

SHELDON, R. P; Composite polymeric. London, Applied Science Publishers, 1982.

SILVEIRA C.R.B, **Estudo da reciclagem do EPS (Poliestireno Expandido) numa perspectiva de responsabilidade ambiental e social.** Dissertação de Mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina/BR (2005)

SILVA. K. M. S; SCHMIDT. P. N. S; CIOFFI. M. O. H; **Processamento de compósito á base de poliestireno expandido reciclado reforçado com fibra de sisal**, Unesp, Engenharia de materiais, (2012)

SILVA. R; HARAGUCHI. S. K; MUNIZ. E. C; RUBIRA, A. F; **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009

SILVA, V. L. M. M., GOMES, W. C., ALSINA, O. L. S. **Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, p.27-32, 2007.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. 2007. **Análise térmica aplicada à cosmetologia**. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v.43, n.3.

SILVA. C.G, **Bagaço de cana de açúcar como reforço de matrizes termorrígidas baseadas em macromoléculas de lignina**. São Carlos: Instituto de Química. Tese (Doutorado em Química orgânica) – Universidade de São Paulo.

SOUSA. J.A , **Reometria Capilar de Polímeros**, Universidade Federal de São Carlos. SP, (1991) (Curso de caracterização de polímeros através de técnicas experimentais).

SOUZA Jr., F. G.; OLIVEIRA, G. E.; SOARES, B. G.; NELE M.; RODRIGUES, C. H. M. & PINTO, J. C. - *Macromol. Mater. Eng.*, **294**, p.484 (2009).

SPINACÉ. M. A. S; DE PAOLLI. M; **Tecnologia de reciclagem de polímeros**; *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005

TEXEIRA. M. G, CÉSAR. S. F, **Produção de compósito com resíduo de madeira no contexto da ecologia industrial**, Anais do 10º encontro brasileiro em madeira e em estrutura de madeira – EBRAMEM - 2006

TELLES, M.R.; SARAN, L.M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S.H. **Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar**. *Revista Ciência e Tecnologia: FATEC-JB*, v.2, n.1, p.52-63, 2011.

TEO. M. Y, YEONG. H. Y, LYE. S.W, **Microwave moulding of expandable polystyrene foam with recycled material**, School of Mechanical and Production Engineering, Nanyang Technological University, Republic of Singapore, *Jornal of materials Processing Tecnology* 63 (1997) 514-518

TZOGANAKIS. C.; VLACHOPOULOS, J.; HAMIELEC. A.E. -*Polym. Eng. Sei.*• 29(6). 390-395 (1989).

WAMBUA P, IVENS J, VERPOEST I ,**Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?**, *Composites Science and Technology*, 63, 1259 (2003)

WEBER, C, **Situação ambiental da indústria madeireira: um estudo de caso na região do Correde – Serra/RS**. Monografia de Especialização. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul/BR (2007)

ULLOA. M. E. P, **Estudo de efeito da radiação ionizante em compósito de polipropileno/ pó de madeira usando titanato de bário como agente de acoplagem**, São Paulo: Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares/ Autarquia associada à Universidade de São Paulo. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, (2007).

VERONESE. V. B, **Desenvolvimento e avaliação de mistura de poliestireno (PS) e copolímeros em blocos estireno-butadieno-estireno (SBS)**, Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2003).

VIANNA, W. L. *et al.* - **Compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 5, p. 339-348, 2004

VIRMOND, M. **Avaliação do bagaço de cana tratado com diferentes agentes químicos através de jogos da cinética ruminal e ensaios de degradabilidade**. Pirassununga: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade de São Paulo, p.82, (2001).