Luciano Cordeiro

**Filmes compósitos dúcteis de polietileno e folhas celulósicas
obtidos por termoprensagem – sem aditivos/compatibilizantes/modificações**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química do Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de São
Paulo.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

São Carlos
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

20/12/2021

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Cordeiro, Luciano

Filmes compósitos dúcteis de polietileno e folhas celulósicas obtidos por termoprensagem - sem aditivos/compatibilizantes/modificações / Luciano Cordeiro. — São Carlos, 2021.

127 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

1. Materiais compósitos poliméricos. 2. Polímeros sintéticos. 3. Fibras naturais. 4. Celulose. I. Título.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo suporte financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Prof. Aprigio pela orientação, pela paciência, pela dedicação e pelos ensinamentos durante o desenvolvimento do trabalho.

À minha esposa, Deliane, por todo apoio, pelo auxílio com experimentos e por tirar dúvidas quando migrei para a área de materiais poliméricos.

À banca examinadora por todas as sugestões (Antônio J. F. de Carvalho; Carla C. S. Cavalheiro; Derval S. Rosa; Leonardo B. Canto; Marcelo A. Chinelatto).

Aos companheiros de laboratório (Ana, Matheus Flores, Matheus Santos, Marcelo, Fernanda, Ester, Bárbara, Alessandra e Kelly) pelo auxílio e prestatividade. Em particular ao Matheus Santos pela ajuda com as análises Klason e ao Marcelo por ceder polpas de pinus oriundas de seu trabalho. Em especial à Ana e ao Matheus Flores pela participação ativa nesse trabalho durante o desenvolvimento das suas ICs. Além desses, ao Luiz Ramos pelo suporte e inúmeras análises realizadas.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), ao Prof. Antonio José Félix de Carvalho e ao técnico Ricardo Gomes Pereira pela realização dos ensaios de tração.

Aos funcionários do CAQI/USP (Marcelo Calegaro, Carlos Bento, Márcio de Paula e Aldimar Tadeu) pelas análises realizadas.

À Suzano S.A. pelo fornecimento das polpas de eucalipto.

A todas as pessoas físicas e jurídicas que contribuem para a arrecadação de impostos do Brasil.

RESUMO

A incorporação de celulose (polar) em poliolefinas (apolares) para a obtenção de compósitos geralmente é realizada com prévia modificação dos precursores ou com a adição de compatibilizantes. Nesse sentido, há eficientes métodos que garantem boa adesão fibra-matriz e boa dispersão das fibras. Apesar de grandes avanços, geralmente os compósitos resultantes possuem baixas deformações limitando sua aplicação em alguns segmentos. Aqui, focamos na obtenção de compósitos que combinem elevada rigidez e ductilidade a partir de poliolefinas reforçadas com fibras de celulose não modificadas (materiais de baixo custo). Nesse contexto, a principal estratégia consistiu em utilizar o reforço estruturado na forma de folhas celulósicas de baixa gramatura (5 a 15 g/m²). Dessa forma, filmes compósitos foram obtidos através da intercalação de filmes de PE (ou PP) com folhas de papel de baixa gramatura seguido por termoprensagem (em uma prensa hidráulica). Como melhores resultados, comparado ao polímero puro, filmes de PELBD contendo 12% m/m de fibras celulósicas apresentaram aumento considerável do módulo (90%) e alta deformação (661%). Além disso, compósitos de PEBD contendo 7% m/m de papel higiênico exibiram um aumento do módulo em 78% e com redução da deformação em apenas 5%. Essa combinação de rigidez e ductilidade é resultante de uma arquitetura particular que permite a estabilização dos poros durante a deformação (resultantes do descolamento fibra-matriz). Características dessa arquitetura incluem: (1) uma ou mais folhas celulósicas de baixa gramatura bem distribuída(s) de modo bidimensional pela matriz polimérica que restringem movimentos da matriz e garantem o aumento da rigidez; (2) matriz permeando e preenchendo os espaços entre as fibras de celulose – evitando a coalescência dos poros na direção da tração; (3) camadas relativamente espessas de matriz separando as folhas celulósicas – que impedem o crescimento e propagação dos poros em direção à superfície (perpendicular à tração). Por fim, a utilização de folhas celulósicas de baixa gramatura também possibilitou a obtenção desses compósitos através de um sistema de cilindros aquecidos (em uma plastificadora comercial). Esse método relativamente simples e prático se apresentou promissor para a obtenção desses compósitos em um processo contínuo.

ABSTRACT

The incorporation of cellulose (polar) in polyolefins (non-polar) to obtain composites is generally carried out with prior modification of the precursors or addition of compatibilizers. In this sense, there are efficient methods that guarantee good fiber-matrix adhesion and good fiber dispersion. Despite great advances, composites generally have low deformations, limiting their application in some segments. Here, we focus on obtaining composites that combine high stiffness and ductility from polyolefins reinforced with unmodified cellulose fibers (low-cost materials). In this context, a main strategy was to use the structured reinforcement in the form of low grammage paper (5 to 15 g/m²). Thus, composite films were obtained by intercalating PE (or PP) films with thin paper sheets followed by thermo-pressing (in a hydraulic press). As better results, compared to the pure polymer, LLDPE films containing 12% m/m of toilet paper showed a considerable increase in modulus (90%) and high deformation (661%). Furthermore, LDPE composites containing 7% m/m of cellulosic sheets exhibited a 78% modulus increase and a 5% deformation reduction. This combination of stiffness and ductility is the result of a particular architecture that allows the stabilization of pores during deformation (resulting from fiber-matrix debonding). Features of this architecture include: (1) one or more lightweight cellulosic sheets well distributed two-dimensionally across the polymer matrix that restrict matrix motion and ensure increased stiffness; (2) matrix permeating and filling the spaces between the cellulose fibers – preventing the coalescence of pores in the direction of tensile stress; (3) thick layers of matrix separating the cellulosic sheets – which prevent the growth and propagation of the pores towards the surface (perpendicular to tensile stress). Finally, the use of low grammage cellulosic sheets also made it possible to obtain these composites through a system of heated cylinders (in a commercial plasticizer). In this sense, this relatively simple and practical method showed promise for obtaining these composites in a continuous process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos compósitos baseada no tipo e na distribuição do reforço.	21
Figura 2 – Compósitos estruturais.	22
Figura 3 – Representação de um esferulito e de sua constituição interna.	26
Figura 4 – (a) Unidade de repetição do polietileno. (b) Principais diferenças em termos de ramificações entre os tipos de polietileno.....	27
Figura 5 – (a) Unidade de repetição do polipropileno. (b, c, d) Classificação do PP quanto à taticidade.....	28
Figura 6 – (a) Estrutura molecular da celulose. n é o grau de polimerização. (b) Estrutura hierárquica das fibras de celulose.	31
Figura 7 – Deformação em torno de uma fibra incorporada em uma matriz de baixo módulo. (a) Estado não tensionado; (b) Deslocamento sob tensão uniaxial.	34
Figura 8 – (a) Boa adesão mecânica. (b) Adesão mecânica ruim devido à uma molhabilidade ruim. (c) Preensão mecânica em um compósito devido a um maior encolhimento radial da matriz em relação à fibra a partir do resfriamento.....	36
Figura 9 – Ilustração da forma de atuação de um agente de ligação.	41
Figura 10 – Exemplo de atuação de um surfactante como agente de dispersão em um compósito.	44
Figura 11 – Representação de um compósito de fibras descontínuas aleatórias no plano a partir do laminado $[0/90/+45/-45]_s$	47
Figura 12 – Modelo para a evolução das lamelas durante o estiramento devido à uma força de tração (cuja direção é mostrada pela seta).	50
Figura 13 – Relação entre curva tensão-deformação e a forma do corpo de prova.	51
Figura 14 – Mecanismos de fratura em compósitos.	54
Figura 15 – Deformação e fratura em compósitos poliméricos.....	56
Figura 16 – (a) Linhas de força indicando o fluxo dos esforços em uma placa com uma cavidade esférica sobre tensão uniaxial. (b) Placa com uma cavidade elíptica inclinada sobre tensão uniaxial. As setas indicam a direção da força de tração aplicada.	58

Figura 17 – Principais técnicas utilizadas para obter compósitos a partir de termoplásticos reforçados com celulose com melhores desempenhos.	59
Figura 18 – Compósito idealizado. Reforço constituído por uma rede formada por fibras celulósicas descontínuas aleatoriamente orientadas no plano imersa na matriz termoplástica.	61
Figura 19 - Etapas de obtenção do compósito.	62
Figura 20 - Esquema do procedimento para obtenção folhas de fibras celulósicas com baixa gramatura.	64
Figura 21 - Esquema do procedimento para obtenção dos compósitos: (A) Utilizando a prensa térmica. (B) Utilizando a plastificadora.	65
Figura 22 - Micrografias de folhas celulósicas com gramatura de 15 g/m ² a partir de diferentes fibras (ampliação de 32 e 125 vezes).	73
Figura 23 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para folhas de celulose obtidas de diferentes fibras (ampliação de mil vezes).	73
Figura 24 – Imagens do compósito de PEBD contendo 7% (m/m) de celulose obtidas por (a) Microscopia ótica; (b, c) Microscopia Eletrônica de Varredura da fratura frágil em diferentes ampliações.	74
Figura 25 - Fotos dos filmes. (a, b) Filme do compósito de PELBD contendo 12%(m/m) de fibras de celulose (papel higiênico) antes e após o ensaio de tração. (c) Filme de PELBD.	75
Figura 26 – Difractogramas para os materiais analisados.	78
Figura 27 – Espectros de infravermelho das matrizes poliméricas.	79
Figura 28 – Espectros de infravermelho das fibras celulósicas.	81
Figura 29 – Espectros de infravermelho das fibras celulósicas (ampliado).	81
Figura 30 – (a) TG e (b) DTG dos filmes de polietileno, das folhas celulósicas e dos compósitos.	83
Figura 31 – DSC dos filmes de PE, de PP, das folhas celulósicas e dos compósitos.	85
Figura 32 – Dados da análise de DMA dos filmes de PE, de PP, das folhas celulósicas e dos compósitos.	88
Figura 33 – Imagens de microscopia ótica das folhas celulósicas com diferentes gramaturas (fibras de eucalipto branqueada). Ampliação de 125 vezes. ...	89

Figura 34 - Gráficos de Tensão x Deformação em função da gramatura das folhas celulósicas e espessura dos filmes. Compósitos de mesma quantidade de celulose – 7% (m/m). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20% dos respectivos gráficos à esquerda.	90
Figura 35 - Gráficos de Tensão x Deformação em função da gramatura e da quantidade de lignina nas fibras: a = 2,5; b = 1,5; c = polpa branqueada. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 12%.	91
Figura 36 – Gráficos de Tensão x Deformação para compósitos com diferentes fibras: a) pinus de polpa mecânica; b) pinus de polpação Kraft; c) fibra eucalipto. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 12%.	93
Figura 37 – Gráficos de Tensão x Deformação para compósitos a partir de (a) folhas celulósicas preparadas e (b) folha de papel higiênico. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 12%.	95
Figura 38 - Gráficos de Tensão x Deformação para diferentes matrizes e compósitos com 7%(m/m) de celulose. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.	96
Figura 39 – Gráficos de Tensão x Deformação dos filmes de PEDB e compósitos obtidos com diferentes concentrações de celulose: a=7; b=8; c=10; d=15% (m/m). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 30%.	98
Figura 40 – Gráficos Tensão x Deformação para matrizes e compósitos a partir de diferentes quantidades de PEBD (diferentes espessuras e número de camadas). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.	99
Figura 41 – Gráficos Tensão x Deformação para matrizes e compósitos a partir de diferentes quantidades de PEBD (diferentes espessuras e número de camadas). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.	100
Figura 42 – Gráfico Tensão x Deformação para matrizes e compósitos com diferentes tipos de PEBD. (a) compósito de PEBD-x contendo 10% (m/m) de celulose. (b) compósito de PELBD contendo 12% (m/m) de celulose.	101
Figura 43 – Gráfico Tensão x Deformação: (a) compósito de PELBD contendo 12% (m/m) de celulose. (b) compósito de PEBD-x contendo 10% (m/m) de celulose.	102
Figura 44 – Gráfico Tensão x Deformação dos filmes de PEDB e compósitos com 7% (m/m) contendo diferentes disposições de camadas (disposição indicada dentro do gráfico). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.	103

- Figura 45 – Gráfico Tensão x Deformação dos filmes de PEDB e compósitos com 7% (m/m) contendo diferentes disposição de camadas (disposição indicada dentro do gráfico em que a linha preta representa a posição da folha celulósica). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%. 104
- Figura 46 – Gráfico Tensão x Deformação compósitos obtidos na plastificadora a partir (a) de papel higiênico; (b) e de folha celulósica preparada. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 10%. 105
- Figura 47 – Imagens de MEV dos compósitos dúcteis. (a, b) Compósito contendo 7% m/m de papel higiênico antes e após a tração, respectivamente (c) Compósito contendo 5,5% m/m de folhas preparadas após deformação. (d) Compósito com 12% m/m de papel higiênico – contendo 3 folhas de papel – antes da deformação. 108
- Figura 48 – Imagens obtidas por microscopia ótica do compósito contendo 2 folhas de PEDB-y e 1 folha celulósica com gramatura de 5 g/m² (com 5,5% (m/m) de celulose). Amostras antes e após tração. 110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características e valores típicos de propriedades de alguns termoplásticos.	29
Tabela 2 – Características e valores típicos de propriedades do PEBD, das fibras de celulose e de vidro.	30
Tabela 3 – Dimensões comumente reportadas para NFC, NCC e fibras de celulose.	32
Tabela 4 – Coeficiente térmico de expansão à temperatura ambiente.	37
Tabela 5 – Comparação da variação percentual ($\Delta\%$) das propriedades dos compósitos em relação à matriz e alguns valores da literatura: Módulo de elasticidade (E); Alongamento na ruptura, ϵ (%).	49
Tabela 6 – Composição e espessura dos filmes compósitos obtidos e espessura das matrizes utilizadas como referência (filmes processados sem celulose).	71
Tabela 7 – Teor de lignina presente nas fibras.	76
Tabela 8 - Dados a partir dos difratogramas: Ângulos de difração (2θ); planos cristalinos (hkl); e grau de cristalinidade, $X_c(\%)$	77
Tabela 9 – Bandas no infravermelho referentes aos materiais contendo PE (GULMINE <i>et al.</i> , 2002) e PP (FANG <i>et al.</i> , 2012).	79
Tabela 10 – Bandas referentes aos materiais Cel.G6 e Cel.G6.lig; atribuição de bandas; e os respectivos modos de vibração em acordo com (OH <i>et al.</i> , 2005) e (TRAORÉ; KAAL; CORTIZAS, 2018).	82
Tabela 11 – Dados a partir das análises de DMA, de DSC e de TG-DTG. Temperatura de início de decomposição (Tonset); Temperatura correspondente à taxa máxima de degradação – pico do DTG (Tmax); Temperatura de fusão (Tm); Temperatura de transição vítrea (Tg); Grau de cristalinidade ($X_c\%$).	87
Tabela 12 - Propriedades mecânicas. Compósitos contendo diferentes quantidades de PEBD-x e folhas celulósicas com diferentes gramaturas – com 7% (m/m) de celulose. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). Nível de confiança (NC) de 90%.	90

Tabela 13 - Propriedades mecânicas. Compósitos contendo uma folha celulósica com fibras com quantidade variável de lignina (com 7% (m/m) de celulose). Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.	92
Tabela 14 – Propriedades mecânicas de compósitos a partir de diferentes fibras celulósicas. 1 folha celulósica entre 6 filmes PEBD – com 7% (m/m) de celulose. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.	93
Tabela 15 – Propriedades mecânicas de compósitos a partir folhas produzidas e folhas de papel higiênico – com 7% (m/m) de celulose. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.	95
Tabela 16 - Propriedades mecânicas. Compósitos contendo uma folha celulósica com fibras com quantidade variável de lignina (com 7% (m/m) de celulose). Módulo de elasticidade (E); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.	96
Tabela 17 – Propriedades mecânicas das matrizes de PEBD e compósitos obtidos em função da concentração de celulose: Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); e os respectivos intervalos de confiança com nível de confiança de 90%.	97
Tabela 18 – Propriedades mecânicas de compósitos em diferentes intercalações de matriz e folha fibrosa. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.	100
Tabela 19 – Propriedades mecânicas de compósitos em diferentes intercalações de matriz e folha fibrosa. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.	104
Tabela 20 – Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos na plastificadora a partir de diferentes folhas celulósicas. Módulo de elasticidade (E); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual de cada propriedade em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a-PP	Polipropileno atático
ATR	Refletância total atenuada
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada da curva de TG
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
i-PP	Polipropileno isotático
LOTADER 3210	Terpolímero aleatório de etileno, éster acrílico e anidrido maleico
LRT	Limite de resistência à tração
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NC	Nível de confiança
NCC	Nanocristais de celulose
NFC	Nanofibrilas de celulose
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
TR	Tensão na ruptura
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{215}	Absorbância em 215 nm
A_{280}	Absorbância em 280 nm
A_c	Área dos picos cristalinos no difratograma
A_T	Área total do pico no difratograma
α, β, γ	Processos de relaxação no polietileno
d_f	Diâmetro da fibra
ΔH_m	Entalpia de fusão
$\Delta\%$	Variação percentual (em relação ao polímero puro)
δ	Deformação no ângulo de ligações
E	Módulo de elasticidade
$\varepsilon(\%)$	Alongamento percentual (deformação percentual)
F_d	Fator de diluição
ϕ	Parâmetro de interação
γ	Energia de superfície
γ^p	Componente polar da energia de superfície
γ^d	Componente dispersiva (apolar) da energia de superfície
l_α	Forma triclinica da celulose
l_β	Forma monoclinica da celulose
I/I_0	Transmitância
l_c	Comprimento crítico da fibra
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
λ_{mf}	Coeficiente de espalhamento da matriz sobre a fibra
μ	Coeficiente de fricção
m_p	Massa seca de polpa
n_R	Índice de refração do reforço
n_M	Índice de refração do reforço
r	Raio da fibra de reforço
σ	Tensão de tração
σ_{exp}	Coeficiente de expansão térmica
σ_e	Resistência no escoamento

σ_f	Limite de resistência à tração da fibra
σ_r	Tensão de preensão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_{max}	Temperatura de máxima taxa de decomposição térmica
T_{onset}	Temperatura do início de decomposição
τ_i	Tensão de cisalhamento interfacial
τ_y	Força da ligação entre a fibra e a matriz
$V_{r,\%}$	Fração volumétrica do reforço
V_f	Volume da solução após a filtração
$X_c(\%)$	Grau de cristalinidade
X^P	Polaridade
χ	Caminho óptico
W_a	Trabalho de adesão
w_{PE}	Fração mássica de polietileno
ν	Estiramento de ligações
$\%(m/m)$	Porcentagem em massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Materiais compósitos	19
1.1.1	Matrizes	20
1.1.2	Reforço	20
1.1.3	Classificação dos compósitos	20
1.2	Matrizes poliméricas termoplásticas	23
1.2.1	Aumento do consumo de plásticos	23
1.2.2	Dilema sobre a utilização	23
1.2.3	Estrutura e propriedades	25
1.2.4	Polietileno	26
1.2.5	Polipropileno	28
1.3	Fibras de celulose como reforço	29
1.3.1	Fibras de celulose como substitutas de outras fibras	29
1.3.2	Estrutura das fibras celulósicas	31
1.3.3	O Brasil no cenário de polpa celulósica	32
1.4	Mecanismos de reforço	33
1.4.1	Substituição parcial da matriz por um material mais rígido	33
1.4.2	Transferência de tensão da matriz para o reforço	33
1.4.3	Imobilização segmental das cadeias poliméricas na superfície do reforço 35	
1.5	Adesão interfacial (ou aderência)	35
1.5.1	Adesão mecânica (ancoragem mecânica)	35
1.5.2	Interações secundárias (Ligação física)	37
1.5.3	Ligação química	40
1.5.4	Interdifusão (difusão)	40
1.6	Dispersão em compósitos	42
1.6.1	Consequências de uma dispersão ruim	42
1.6.2	Fatores que dificultam a dispersão	43
1.6.3	Fatores termodinâmicos	43
1.6.4	Fatores cinéticos	44

1.7	Compósitos poliméricos reforçados por fibras de eucalipto e pinus	45
1.7.1	Aplicação	45
1.7.2	Distribuição das fibras e propriedades	46
1.7.3	Processamento	47
1.7.4	Propriedades de alguns compósitos reportados.....	48
1.8	Deformação em polímeros semicristalinos	49
1.8.1	Evolução da microestrutura	50
1.8.2	Deformação macroscópica	51
1.8.3	Deformação elástica	51
1.8.4	Escoamento e empescoamento	52
1.8.5	Propagação do pescoço (estiramento a frio).....	53
1.8.6	Strain hardening	53
1.9	Deformação e fratura em compósitos poliméricos	53
1.9.1	Mecanismos gerais de fratura em compósitos.....	53
1.9.2	Deformação em compósitos poliméricos	55
1.9.3	Fatores que favorecem transição de dúctil para frágil	56
1.10	Trabalho desenvolvido dentro do contexto apresentado	59
2	OBJETIVOS	61
2.1	Objetivos específicos	61
3	METODOLOGIA	62
3.1	Precursores	62
3.2	Polpa Kraft de pinus.....	63
3.3	Obtenção das folhas de celulose	63
3.4	Obtenção dos filmes compósitos.....	64
3.4.1	Prensa térmica	64
3.4.2	Plastificadora	65
3.5	Caracterização dos materiais.....	66
3.5.1	Gramatura	66
3.5.2	Microscopia Óptica	66
3.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
3.5.4	Análise Klason.....	67

3.5.5	Termogravimetria	67
3.5.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
3.5.7	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	68
3.5.8	Espectroscopia no Infravermelho	69
3.5.9	Difratometria de raios X	69
3.5.10	Ensaio Mecânico	69
3.5.11	Composição e espessura dos materiais obtidos	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	Caracterização ótica, química, térmica e estrutural	72
4.1.1	Caracterização ótica	72
4.1.2	Determinação de lignina	76
4.1.3	Difratometria de raios X	76
4.1.4	Espectroscopia no Infravermelho	78
4.1.5	Análises térmicas	82
4.2	Compósitos com folhas celulósicas de diferentes gramaturas	88
4.3	Compósitos com fibras de eucalipto contendo lignina	91
4.4	Compósitos com fibras de pinus	92
4.5	Efeito da organização da trama do papel no compósito	94
4.6	Compósitos de diferentes matrizes: PP, PEBD, PEAD	95
4.7	Efeito da concentração de fibras nos compósitos	97
4.8	Número de camadas de polietileno e deformação nos compósitos	98
4.9	Compósitos de PEBD e de PELBD	101
4.10	Estágios críticos durante a deformação dos compósitos	102
4.11	Efeito da disposição das folhas celulósicas no compósito	103
4.12	Processamento contínuo	105
4.13	Comparação com a literatura	107
4.14	Arquitetura para elevada deformação	107
5	CONCLUSÕES	112
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros e os compósitos poliméricos têm substituído cada vez mais materiais tradicionais em diversos segmentos. Nesse cenário, compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras naturais são amplamente utilizados, pois podem conciliar alto desempenho com baixa densidade e baixo custo (TODOR *et al.*, 2018; MAHIR *et al.*, 2019).

Dentre os polímeros mais utilizados estão aqueles considerados *commodities*, tais como polietileno e polipropileno. Essas poliolefinas possuem uma variedade de aplicações como resultado de uma série de características: baixa absorção de umidade, inércia química, boas propriedades óticas, baixa densidade, flexibilidade, tenacidade, facilidade de processamento e baixo custo (NIAOUNAKIS, 2019).

Em relação aos materiais de reforço, fibras naturais – como as de celulose – são apontadas como potenciais substitutas das fibras de vidro em compósitos destinados às aplicações que não demandam elevada capacidade de suportar carga (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003; DIXIT *et al.*, 2017). As fibras naturais, além de possuírem boas propriedades mecânicas quando comparada às fibras de vidro, apresentam menor custo, menor densidade, menor abrasividade aos equipamentos e maior caráter ecológico (HASAN *et al.*, 2020).

Como exemplo de aplicações de tais compósitos incluem-se usos: na confecção de móveis; no revestimento interno de automóveis; em embalagens; na construção civil (portais, divisórias, cercas), etc. (ROHIT; DIXIT, 2016). No entanto, para algumas aplicações esses compósitos apresentam propriedades abaixo daquelas desejadas. Como exemplo, a redução da deformação é uma desvantagem que limita a utilização desses compósitos em alguns segmentos (BAZHENOV, 2011) como em toldos, lonas e geomembranas.

Desse modo, um dos grandes desafios é melhorar a rigidez sem comprometer a deformação. Outro desafio que tem sido bastante estudado é a superação da baixa compatibilidade físico-química entre fibra e matriz melhorando a adesão e a dispersão do reforço na matriz (LI *et al.*, 2014). E, visando aplicações em larga escala, além da facilidade e de praticidade de processamento, os materiais e todo o processo devem ser viáveis em termos econômico e ecológico.

Aqui nosso objetivo foi obter compósitos de poliolefinas reforçados com fibras de celulose não modificada que combinem elevadas rigidez e ductilidade. Além disso, foi investigada uma forma simples e prática de obtenção desses materiais: através do processamento contínuo em um sistema de cilindros aquecidos. Dessa forma, filmes compósitos foram obtidos através da incorporação de filmes de PE ou PP em folhas de papel de baixa gramatura por termoprensagem. Esses filmes compósitos apresentam uma arquitetura específica constituída por folhas de celulose imersas e com boa distribuição na matriz de poliolefina. Nesses filmes compósitos a arquitetura obtida permite estabilizar os poros/cavidades (resultantes do descolamento da fibra da matriz) durante a deformação.

Dada essa breve contextualização, a seguir, primeiramente serão abordados temas fundamentais relacionados a compósitos e aos materiais aqui utilizados (Seção 1.1 a 1.3). Na sequência serão discutidos temas que fornecem embasamento no sentido de entender e de como melhorar as propriedades mecânicas desses compósitos (Seção 1.4 a 1.6). Posteriormente, serão mostrados tópicos sobre compósitos de poliolefinas reforçadas por fibras descontínuas (Seção 1.7). Então, serão abordados temas que contribuem para o entendimento de como esses materiais se deformam e fraturam (Seção 1.8 e 1.9). Por fim, será apresentada nossa estratégia dentro do contexto apresentado (Seção 1.10).

1.1 Materiais compósitos

Os materiais compósitos são obtidos pela combinação de dois ou mais materiais com uma interface distinta de separação entre os componentes produzindo um efeito sinérgico (DIXIT *et al.*, 2017). Como consequência, a combinação de materiais de forma estratégica pode conduzir a propriedades ótimas, que não são alcançadas pelos materiais individuais (RAJAK *et al.*, 2019; CHANDRAMOHAN; MARIMUTHU, 2011). Assim, compósitos podem resultar em maior resistência mecânica, maior rigidez, menor densidade e também menor custo (RAJAK *et al.*, 2019). Além disso, os materiais compósitos também permitem uma grande flexibilidade de *design* para aplicações específicas (CHAWLA, 2012).

Há muitas razões para o uso dos compósitos poliméricos em vez dos polímeros puros mais simples. Alguns desses motivos incluem (NIELSEN; LANDEL, 1994): (1)

maior rigidez, resistência e estabilidade dimensional; (2) maior tenacidade ou resistência ao impacto; (3) maior temperatura de distorção ao calor sob carga; (4) amortecimento mecânico aumentado; (5) permeabilidade reduzida a gases e líquidos; (6) propriedades elétricas modificadas; (7) menor densidade; e (8) custo reduzido. Aqui, pelo escopo do trabalho, serão abordados compósitos de matrizes termoplásticas reforçadas com fibras objetivando materiais com uma maior resistência mecânica, maior rigidez, baixa densidade, e também menor custo.

1.1.1 Matrizes

Em relação aos constituintes básicos, os componentes de um compósito são geralmente classificados em reforço e matriz. No tocante à matriz, a fase contínua, ela geralmente é constituída de um material mais dúctil e com menor rigidez, resistência e dureza (CHANDRAMOHAN; MARIMUTHU, 2011; MATTHEWS; RAWLINGS, 1999).

Em referência à sua composição, a matriz pode ser cerâmica, metálica ou polimérica (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Dentro de suas funcionalidades principais inclui-se: proteger o reforço do ambiente externo; manter as fibras do reforço unidas e dispersas dentro do sólido; dar propriedades como textura e cor; assim como distribuir a carga aplicada para o reforço (BALASUBRAMANIAN, 2014; KAW, 2006).

1.1.2 Reforço

O reforço é a fase dispersa (embebida em uma matriz contínua) e sendo geralmente o componente mais rígido, resistente e duro (CAMPBELL, 2010; MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Sendo assim, o reforço é responsável por suportar parte da carga e impedir movimentos da matriz resultando em um novo material mais rígido e resistente (BALASUBRAMANIAN, 2014).

1.1.3 Classificação dos compósitos

O comportamento mecânico resultante dos compósitos depende das propriedades físicas dos constituintes envolvidos (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Nesse sentido, os compósitos apresentam propriedades intermediárias que variam entre as da matriz e as do reforço (DILLENBERGER, 2019). Outros fatores importantes para as propriedades dos compósitos incluem a adesão interfacial entre reforço e matriz e a quantidade de reforço (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999).

Além das variáveis mencionadas, as propriedades dos compósitos são dependentes da forma e dimensões, da distribuição e da orientação do reforço (no caso das fibras) (DILLENBERGER, 2019; MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Nesse contexto, a geometria da fase reforço é uma das principais variáveis na determinação de sua eficiência como reforço. Dessa forma, a depender das dimensões, o material de reforço pode ser classificado em particulado ou fibroso – sendo as fibras materiais com elevada razão entre comprimento/espessura (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Além disso, essas fibras podem ser contínuas ou descontínuas. Desse modo, os compósitos podem ser classificados como ilustrado na Figura 1 (CARVALHO *et al.*, 2013).

Figura 1 – Classificação dos compósitos baseada no tipo e na distribuição do reforço.

Fonte: Adaptado de CARVALHO *et al.*, 2013.

Além dessa classificação os compósitos podem ser incluídos em uma classe especial denominada compósitos estruturais. Os compósitos estruturais são aqueles nos quais suas características não dependem apenas das propriedades dos materiais constituintes, mas também do *design* geométrico de vários elementos estruturais (JEEVI; NAYAK; KADER, 2019; MOHAMMAD, 2007). Esses compósitos estruturais normalmente são constituídos tanto por materiais homogêneos como por materiais compósitos (MOHAMMAD, 2007). Os dois dos tipos de compósitos estruturais mais comuns são as estruturas em sanduíche e os laminados (JEEVI; NAYAK; KADER, 2019) (Figura 2).

Figura 2 – Compósitos estruturais.

Fonte: Adaptado de SOBRI; HEINEMANN; WHITEHEAD, 2020 e AL-FATLAWI; JÁRMAI; KOVÁCS, 2021.

Os materiais em sanduíche consistem de um núcleo de baixa densidade com camadas (folhas) externas mais resistentes e mais rígidas. As folhas externas resistem às forças no plano e de flexão, enquanto o núcleo resiste às forças de cisalhamento (JOHNSON; SIMS, 1986). Essas estruturas combinam resistências e rigidez relativamente altas com baixas densidades. Eles exibem considerável redução de peso tendo potencial aplicação onde as cargas principais são de flexão (JOHNSON; SIMS, 1986).

Um compósito laminado é obtido através do empilhamento de camadas que possuem uma direção preferencial das fibras em uma sequência especificada (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999; CLYNE; HULL, 2019). As camadas são empilhadas e subsequentemente unidas umas às outras de forma a obter rigidez e resistência desejadas (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). O resultado geralmente é um material em que a rigidez e a resistência variam em diferentes direções. Assim, esses materiais anisotrópicos possuem características específicas e únicas, não alcançáveis com materiais isotrópicos semelhantes (CHAWLA, 2012). Em termos de classificação, um laminado pode ainda ser constituído de lâminas (camadas) contendo diferentes fibras e sendo então chamado de híbrido (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999).

Como dito, as propriedades dos compósitos advêm das contribuições dos componentes individuais. Dessa forma, para o *design* de compósitos é fundamental saber as características (propriedades, custos, abundância, etc.) desses materiais. Nessa perspectiva, a seguir são abordados alguns tópicos que justificam o uso de alguns polímeros *commodities* reforçados por fibras de celulose.

1.2 Matrizes poliméricas termoplásticas

Dentre os materiais poliméricos, os termoplásticos e os termofixos são incluídos na categoria dos plásticos (ALAUDDIN *et al.*, 1995). No contexto atual a utilização desses materiais tem sido bastante discutida e será abordada a seguir.

1.2.1 Aumento do consumo de plásticos

Os materiais plásticos se tornaram onipresente na vida humana. A produção mundial desses materiais vem crescendo desde o início de sua produção em massa na década de 1940 e totalizando agora 359 milhões de toneladas (STATISTA, 2019; PLASTICS EUROPE, 2019). Em adição a isso, a previsão para o setor (anterior à Covid-19) era de uma taxa de crescimento por ano de 3,2% para os próximos anos – 2020 a 2027 (GRAND VIEW RESEARCH, 2020a).

Projeta-se um aumento no consumo de plástico principalmente nas indústrias de construção, automotiva e elétrica e eletrônica (GRAND VIEW RESEARCH, 2020a). Nesse cenário nas últimas décadas houve uma demanda substancial por plásticos como substitutos de metais e ligas ferrosas nesses produtos. (GRAND VIEW RESEARCH, 2020b). Vantagens dessa substituição se justificam em termos de menor densidade, menores tempo e custo de produção, maior flexibilidade de *design*, evita-se problemas de corrosão, entre outros (GRAND VIEW RESEARCH, 2020b).

Nesse período específico (meados de 2021) a epidemia provocada pela Covid-19 assombra o mundo. É notório o aumento do consumo de plástico como componentes de equipamentos de saúde (máscaras, luvas, protetores faciais, respiradores, etc.). Antes da pandemia a destinação do lixo plástico global era estimada em: aterro sanitário (40%); incineração (25%); espalhado pelo meio ambiente (19%); reciclagem mecânica (16%) (VANAPALLI *et al.*, 2021). Dado o aumento do uso de materiais em aplicações de curto ciclo de vida nesse período, estima-se um grande aumento de plástico sendo incinerado e indo parar de forma inadequada no meio ambiente (VANAPALLI *et al.*, 2021).

1.2.2 Dilema sobre a utilização

Como visto, há previsão do crescimento da produção e consumo desses materiais. Porém, há um elevado índice de poluição provocada por plásticos. Nesse

âmbito abordaremos brevemente uma discussão sobre a inércia química desses materiais: o elevado tempo de degradação dos materiais plásticos é um problema para a humanidade? Em nosso consentimento a resposta dependerá (1) se esses materiais serão reciclados e (2) das aplicações a que esses materiais serão destinados.

No caso das aplicações, em um extremo, alguns tipos de plásticos são utilizados por um curto período de tempo (e.g. algumas embalagens, luvas, espumas, etc.) e levarão décadas para se degradarem no meio ambiente – caso não sejam reciclados adequadamente. Obviamente acredita-se que o uso de plásticos nessas aplicações deve ser desestimulado e combatido.

Por outro lado, tem-se as aplicações de longo prazo. Como exemplo, espera-se que uma peça de plástico (ou de outra composição) que seja um componente estrutural de uma casa permaneça exercendo sua função por algumas gerações. Nesse caso acredita-se que a inércia química é uma propriedade fundamental e que o material está adequado para a aplicação.

Nos dias atuais se tornou uma prática comum e ganha cada vez mais adeptos colocar grande parte da culpa da poluição mundial sobre os materiais plásticos. O plástico é considerado cada vez mais um vilão (CZIGÁNY; RONKAY, 2020). Nesse mesmo período há uma enorme variedade de fontes reportando o aumento de lixo plástico devido à pandemia (SILVA, *et al.* 2021). Porém, divulgações de como esses materiais estão sendo utilizados para salvar vidas todos dias são bem menos comuns (DE SOUZA, 2020).

Cabe ressaltar que, aqui, embora não se concorde com aqueles que acham que o plástico é um mal absoluto a ser eliminado de qualquer forma, também não está sendo defendido os argumentos daqueles que pensam que é impossível mudar o estilo de vida atual (CZIGÁNY; RONKAY, 2020; GORRASI; SORRENTINO; LICHTFOUSE, 2021). Nesse sentido, o “lixo plástico” é considerado um problema muito complexo (que envolve simultaneamente aspectos econômicos, sociais e tecnológicos) para ser resolvido com soluções simplistas (GORRASI; SORRENTINO; LICHTFOUSE, 2021).

Por fim, destaca-se que não está sendo defendido o uso indiscriminado e ignorando o problema da poluição provocada por plásticos. O problema existe e tem sido bastante discutido/estudado. Contudo, nessa data, aqui defende-se o uso e a destinação mais adequado desses materiais. E, assim, nesse trabalho esforços são

destinados visando dar contribuições com o desenvolvimento de materiais para aplicações de longo prazo.

1.2.3 Estrutura e propriedades

Os materiais poliméricos são constituídos de macromoléculas contendo muitas (*poli*) unidades (*meros*) que se repetem ao longo da cadeia (SALDIVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013). As propriedades desses materiais são fortemente dependentes de parâmetros como: estrutura química, cristalinidade, massa molecular, entre outros (NIELSEN; LANDEL, 1994; BALANI *et al.*, 2014).

Uma classificação dos polímeros está relacionada ao seu comportamento perante à variação da temperatura. Dessa forma, são classificados em termofixos ou termoplásticos. Nos termofixos (termorrígidos) as moléculas adjacentes estão unidas umas às outras através de ligações cruzadas resultando em uma rede reticulada (ALAUDDIN *et al.*, 1995). Estas ligações cruzadas impedem o deslizamento de cadeias individuais, evitando assim o fluxo plástico com a adição de calor (ALAUDDIN *et al.*, 1995). Dessa forma, a mudança durante o processamento do estado líquido para o estado sólido é irreversível (SALDIVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013; ALAUDDIN *et al.*, 1995).

Por outro lado, os termoplásticos amolecem quando aquecidos acima de certa temperatura e endurecem quando são resfriados (SALDIVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013). Assim, alternando o aquecimento e o resfriamento, eles podem ser remodelados várias vezes (ALAUDDIN *et al.*, 1995). Nos termoplásticos as cadeias longas unidas por interações secundárias são independentes. Dessa forma, quando submetido ao calor as cadeias podem se movimentar causando fluxo plástico (ALAUDDIN *et al.*, 1995).

Nos termoplásticos essas longas cadeias poliméricas podem estar no polímero de forma desordenada (polímeros amorfos) ou podem se organizar parcialmente (polímeros semicristalinos) (BALANI *et al.*, 2014).

Nos polímeros semicristalinos, de acordo com o modelo de cadeias dobradas, as moléculas poliméricas se organizam na forma lamelas. Nesse modelo as cadeias estão orientadas perpendicular à superfície das lamelas e dobradas de forma regular sobre si mesmas. Essas lamelas estão imersas em partes amorfas e unidas entre si através de moléculas de amarração (BALANI *et al.*, 2014). Além disso, essas lamelas

são os blocos de construção de estruturas ainda maiores. Nos termoplásticos semicristalinos obtidos a partir do resfriamento do material fundido a estrutura supramolecular a partir dessas lamelas geralmente possui a forma esférica (chamados de esferulitos) (EISELE, 1990) (Figura 3).

Figura 3 – Representação de um esferulito e de sua constituição interna.

Fonte: Adaptado de (a) CIARDELLI *et al.*, 2019 e (b) LIN; ARGON, 1994.

1.2.4 Polietileno

Em relação aos termoplásticos, os mais utilizados da categoria são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP) (GRAND VIEW RESEARCH, 2020a). PP e PE são considerados polímeros *commodities* e possuem uma variedade de aplicações como resultado de uma série de características: baixa absorção de umidade, inércia química, boas propriedades óticas, baixa densidade, flexibilidade, tenacidade, facilidade de processamento e baixo custo (NIAOUNAKIS, 2019).

Além das boas propriedades mecânicas e físicas do polietileno, as mesmas podem ser ajustadas variando parâmetros como massa molar, extensão das ramificações e cristalinidade (KHANAM; ALMAADEED, 2015; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Nesse sentido, em termos de ramificações (e densidade) o polietileno pode ser classificado em diferentes categorias: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de alta densidade (PEAD). Em termos de ramificações, as principais diferenças desses tipos de polietileno são ilustradas na Figura 4. Nesse caso, cadeias menos ramificadas, geralmente, resultam em polímeros com lamelas mais ordenadas, mais cristalinos e

com maior densidade (ZHANG *et al.*, 2004; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Essas características resultam na elevação do valor de propriedades como temperatura de fusão e rigidez (ZHANG *et al.*, 2004; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

Há ainda outros tipos – como Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) – mas sendo PEBD e PEAD os mais utilizados.

Figura 4 – (a) Unidade de repetição do polietileno. (b) Principais diferenças em termos de ramificações entre os tipos de polietileno.

Fonte: (a) WIKIPEDIA, 2020; (b) POLYMERDATABASE, 2021.

No cenário de produção desses termoplásticos o Brasil dispõe de uma notável infraestrutura. A empresa brasileira Braskem S.A., com unidades em diversos países, se destaca como a maior das Américas (BRASKEM SA, 2020a). No Brasil a empresa tem capacidade de produção de 3.055 mil toneladas de polietileno por ano (BRASKEM SA, 2018).

Além do mais, a Braskem alcançou uma conquista disruptiva: o desenvolvimento da tecnologia, a produção em escala industrial e a comercialização do polietileno produzido a partir de etanol de cana-de-açúcar (CHEMICALS TECHNOLOGY, 2018; BRASKEM SA, 2020b). Nesse contexto, a empresa tem capacidade de produção de 200 mil toneladas/ano no país de polietileno obtido a partir do etanol (BRASKEM SA, 2018). Condição ainda mais favorável ao se considerar que o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo com uma produção estimada para safra de 2020/21 em 665.100 mil toneladas (CONAB, 2020).

1.2.5 Polipropileno

Outra poliolefina de grande importância é o polipropileno (PP). E, assim como no caso do PE, o PP também possui mais de um tipo de estrutura. Nesse caso, dada a natureza assimétrica do monômero (propileno), há diferentes formas deles se ligarem na cadeia polimérica (KARIAN, 2003). Uma classificação bastante comum ocorre em termos de taticidade (Figura 5).

Figura 5 – (a) Unidade de repetição do polipropileno. (b, c, d) Classificação do PP quanto à taticidade.

Fonte: HAGEN; BOERSMA; KOTEN; 2020.

A taticidade produz grande impacto na cristalinidade e nas propriedades físicas do PP. Como consequência do empacotamento das cadeias ordenadas, o PP isotático (i-PP) possui elevado grau de cristalinidade (entre 40 e 70%) (MOORE; LARSON, 1996). Por isso, comparado aos demais, apresenta elevada temperatura de fusão (~160 °C) sendo um termoplástico com elevada rigidez (WORCH *et al.*, 2019).

Em relação aos outros dois arranjos, o PP sindiotático (s-PP) apresenta certo grau de cristalinidade e não é tão rígido quanto o i-PP. Por fim, devido à falta de regularidade na cadeia, o PP atático (a-PP) é amorfo, macio e borrachoso (WORCH *et al.*, 2019).

Do ponto de vista de aplicações, devido às propriedades, o PP mais utilizado possui alta taticidade (elevado conteúdo de PP isotático) (KARIAN 2003; HAGEN; BOERSMA; KOTEN, 2002). Mais informações e comparações entre as propriedades de iPP e diferentes PE são mostradas na tabela 1.

Em termos de produção de polipropileno o Brasil também é referência. A empresa Braskem S.A. tem capacidade de produção anual de 1.850 mil toneladas de PP no Brasil e um total de 4.045 mil toneladas pelo mundo (BRASKEM SA, 2018a).

Tabela 1 – Características e valores típicos de propriedades de alguns termoplásticos.

Propriedade/característica	PEBD	PELBD	PEAD	PP
Densidade (g/cm ³)	0,917-0,94 ^a	0,915-0,95 ^a	0,94-0,97 ^a	0,90-0,91 ^b
Resistência à tração (MPa)	10-20 ^a	25-45 ^a	30-40 ^a	40-60 ^b
Módulo de elasticidade (GPa)	0,13-0,30 ^a	0,27-0,53 ^a	0,5-1,5 ^a	1,1-1,6 ^b
Alongamento na ruptura (%)	200-600 ^a	300-900 ^a	500-700 ^a	150-600 ^b
Temperatura fusão cristalina (°C)	102-112 ^c	120-130 ^c	> 128 ^c	~165 ^d
Temperatura transição vítrea (°C)	-120 ^d	-120 ^d	-120 ^d	-20 a -5 ^d
Cristalinidade (%)	50-70 ^c		35- 90 ^{c,d}	50-70 ^d
Preço (US\$/ton)	1.610 ^e	1.630 ^e	1.540 ^e	2.140 ^e

^{a,b} (OMNEXUS; 2021);

^c (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003);

^d (MARK, 1999);

^e (THE PLASTIC EXCHANGE; 2021)

1.3 Fibras de celulose como reforço

Apesar das muitas vantagens, os polímeros *commodities* puros não possuem a requerida resistência mecânica e rigidez para muitas aplicações (MAHIR et al., 2019). Em particular, a rigidez e a resistência mecânica desses polímeros são inferiores às dos metais e das cerâmicas (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Nesse cenário, em muitos casos bom desempenho e redução de custos tem sido alcançada através da adição de materiais de reforço a esses polímeros para obtenção de compósitos (SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009).

1.3.1 Fibras de celulose como substitutas de outras fibras

Em termos de materiais de reforço, fibras sintéticas como as de vidro, de aramida e de carbono têm sido extensivamente utilizadas como material de reforço em matrizes poliméricas (SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009). Todavia, enquanto essas fibras apresentam propriedades favoráveis – como alta resistência mecânica e térmica – seu custo de produção é alto, não são biodegradáveis e são

difíceis de se reciclar (SHANKS; HODZIC; WONG, 2004; SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009).

Nesse contexto, as fibras naturais são consideradas potenciais substitutas das fibras de vidro em compósitos destinados às aplicações que não demandam elevada capacidade de suportar carga (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003; DIXIT *et al.*, 2017). Embora a resistência e a rigidez das fibras naturais não sejam tão elevadas quanto às das fibras sintéticas (Tabela 2), são ainda suficientes para muitas aplicações. Dentre algumas aplicações incluem-se aquelas dos setores de construção (telhas, pisos, postes, mourões e cercas), automobilístico (capôs, painéis e capacetes) e moveleiro (bancos, mesas e prateleiras) (ROHIT; DIXIT, 2016; HASAN *et al.*, 2020). Além disso, quando comparada às fibras sintéticas convencionais apresentam uma série de vantagens: abundância, disponibilidade, menor custo, menor densidade, menor abrasividade aos equipamentos e maior caráter ecológico (Tabela 2) (SHANKS; HODZIC; WONG, 2004; SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009; HASAN *et al.*, 2020).

Tabela 2 – Características e valores típicos de propriedades do PEBD, das fibras de celulose e de vidro.

Propriedade/característica	PEBD	Fibras de vidro	Fibras de polpa Kraft de eucalipto
Densidade (g/cm ³)	0,917-0,94 ^a	2,55 ^b	1,2 ^c
Resistência à tração (MPa)	10-20 ^a	2400 ^b	
Módulo de elasticidade (GPa)	0,13-0,30 ^a	73 ^b	34,8 ^c
Alongamento na ruptura (%)	20-600 ^a	3 ^b	
Reciclabilidade	Sim	Não ^b	Sim ^b
Abrasão a equipamentos	Não	Sim ^b	Não ^b
Renovabilidade	quando produzido a partir do etanol	Não ^b	Sim ^b
Componente polar de energia de superfície (mJ/m ²)	0 ^d		17,6 ^e
Componente dispersivo da energia de superfície (mJ/m ²)	33,0 ^d		39,1 ^e
Energia de superfície (mJ/m ²)	33,0 ^d		56,7 ^e
Preço (US\$/Ton)	1.610 ^f		692 ^g

^a (OMNEXUS; 2021);

^b (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003);

^c (NEGAU; GAMSTEDT; BERTHOLD, 2005).

^d (OSS, 1994);

^e (TOUSSAINT; LUNER, 1993);

^f (THE PLASTIC EXCHANGE; 2021);

^g (NOREXECO, 2021).

1.3.2 Estrutura das fibras celulósicas

As propriedades das fibras de celulose que a tornam um bom reforço vêm da sua composição e da sua organização. Nesse sentido, as macromoléculas de celulose se organizam em uma estrutura hierárquica como mostrado na Figura 6.

A celulose se caracteriza como um polímero, sendo sua unidade repetitiva dada na Figura 6a (REBOUILLAT; PLA, 2013). Porém, na natureza a celulose não ocorre como macromoléculas individuais isoladas. As moléculas de celulose são reunidas em diferentes unidades estruturais (Figura 6b). Dessa forma, as fibras de celulose podem ser decompostas em unidades menores como nanofibrilas de celulose (NFC) e nanocristais de celulose (NCC) (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

Figura 6 – (a) Estrutura molecular da celulose. n é o grau de polimerização. (b) Estrutura hierárquica das fibras de celulose.

Fonte: (a) REBOUILLAT; PLA, 2013; (b) TENG LI; JIA, 2015.

Nos dias atuais tem-se explorado bastante a celulose em nano escala como reforço (FARAHBAKHS *et al.*, 2016). Nesse sentido nanofibrilas de celulose (NFC) e nanocristais de celulose (NCC) apresentam grande potencial devido à elevada rigidez – comparado às fibras (SAPKOTA *et al.*, 2016). Comparados às fibras, NFC e NCC apresentam diâmetro e comprimento bem menores (Tabela 3). Contudo, a transformação das fibras nessas unidades nano demandam alto custo e limita o uso desses materiais em larga escala para muitas aplicações.

Tabela 3 – Dimensões comumente reportadas para NFC, NCC e fibras de celulose.

Dimensão	NCC	NFC	Fibras de eucalipto	Fibras de pinus
Diâmetro	5-70 nm (a)	6-50 nm (a)	~20 µm (b)	~40 µm (b)
Comprimento	100-600 nm (c)	> 1 µm (c)	~1 mm (d)	~3,5 mm (d)

^a(KLEMM, *et al.*, 2011)^b(AZZINI *et al.*, 1998)^c(ISLAM *et al.*, 2018)^d(DUTT; TYAGI, 2011).

As macromoléculas de celulose se ligam às outras moléculas através de ligações de hidrogênio inter e intramolecular. A energia dessas ligações de hidrogênio na celulose varia de 8,5 a 15 kJ/mol (BOCHEK, 2003). A rede de ligações de hidrogênio intrafibras formada faz com que as fibras de celulose sejam relativamente estáveis. Além disso, essa rede confere às fibras celulósicas uma elevada rigidez axial tornando-as propícias para uso como material de reforço (EICHHORN *et al.*, 2010).

Em termos de organização cristalina, há duas formas de celulose de ocorrência natural: triclinica (I_{α}) e monoclinica (I_{β}) (KAFLE *et al.*, 2014). Em árvores como o eucalipto e o pinus a forma I_{β} é a mais abundante (POLETO; JÚNIOR; ZATTERA, 2014).

1.3.3 O Brasil no cenário de polpa celulósica

O uso de fibras de celulose como reforço é especialmente interessante para o Brasil. O país possui vasta dimensão territorial, clima e solo favoráveis para cultivo de espécies para a produção de polpa celulósica como eucalipto e pinus. Além disso, o Brasil possui ótima infraestrutura industrial instalada para produção de polpa celulósica contando com empresas como Suzano S/A, Klabin, Cenibra, Eldorado Brasil, entre outras.

Nesse cenário, a produção brasileira de polpa celulósica em 2019 foi 19,7 milhões de toneladas, sendo exportadas 14,7 milhões de toneladas (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2020). Com essa produção o Brasil manteve o posto de segundo maior produtor mundial de celulose (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2020).

1.4 Mecanismos de reforço

Compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras são amplamente utilizados, pois podem conciliar alto desempenho, baixa densidade e baixo custo (TODOR *et al.*, 2018). Desse modo, as fibras são utilizadas com o objetivo de aumentar propriedades como resistência mecânica e módulo elástico (rigidez).

De forma geral, uma matriz polimérica pode atingir melhores propriedades se for adequadamente introduzida uma segunda fase mais rígida e dura (particulada ou fibrosa) (MANSON; SPERLING, 1976). Como mostrado a seguir, o efeito de reforço de matrizes poliméricas tende a ser resultante da contribuição de 3 mecanismos principais: substituição parcial da matriz; transferência de tensão da matriz para o reforço; imobilização segmental na superfície do reforço (JANCAR, 2015; KALFUS; JANCAR, 2008).

1.4.1 *Substituição parcial da matriz por um material mais rígido*

Nesse caso, a introdução das fibras/partículas resultará na substituição da matriz polimérica viscoelástica por um material mais rígido ou duro. O efeito dessa substituição parcial em uma matriz polimérica termoplástica geralmente implica o aumento do módulo elástico, mas a redução do alongamento na ruptura (DONNET; CUSTODERO, 2013).

Nessa situação, o módulo do compósito resultante geralmente será maior mesmo que o reforço não tenha forte interação com a matriz (MANSON; SPERLING, 1976). A mera presença de um reforço (mais rígido que a matriz) é suficiente para um aumento da rigidez. Nesse sentido, o reforço reduz a mobilidade da matriz ao introduzir restrições mecânicas (MANSON; SPERLING, 1976).

1.4.2 *Transferência de tensão da matriz para o reforço*

Nesse mecanismo, quando há uma boa adesão entre fibra e matriz, o esforço aplicado é transferido para as fibras que suportam a maior parte da carga (CHAWLA, 2012). A transferência de tensão entre a matriz e o reforço é mais eficiente para fibras mais longas. Mais precisamente, é necessária uma elevada razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro da fibra) (CHAWLA, 2012).

Nesse cenário, para um dado diâmetro d_f de uma fibra, para que haja um efetivo aumento da resistência e um enrijecimento do material compósito é necessário um comprimento mínimo l_c (crítico) de fibra determinado por (CHAWLA, 2012):

$$l_c = \frac{\sigma_f \times d_f}{2\tau_y} \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo:

- σ_f = o limite de resistência à tração da fibra;
- τ_y = a força da ligação entre a fibra e a matriz ou a tensão limite de escoamento cisalhante da matriz (o que apresentar menor valor).

Dessa forma, quando um compósito de fibras contínuas é submetido à tensão de tração tanto a fibra quanto a matriz são igualmente alongadas. Em um compósito de fibra curta, a matriz adjacente à fibra está em um estado de tensão diferente da matriz no *bulk*, resultando em uma força de cisalhamento ao longo da interface (Figura 7). Essas tensões de cisalhamento interfacial são responsáveis pela transferência de tensão para as fibras do compósito (OBAID; KORTSCHOT; SAIN, 2017).

Nesses compósitos de fibras curtas presume-se que as extremidades da fibra não suportam carga. Assim, não há transferência de carga da matriz nas extremidades das fibras (OBAID; KORTSCHOT; SAIN, 2017) (Figura 7).

Para uma adesão pouco eficiente a interface falha antes de atingir o valor máximo de cisalhamento. Assim, se a resistência ao cisalhamento da interface fibra/matriz for menor que a tensão limite de escoamento da matriz a interface falhará primeiro (CHAWLA, 2012). Nessa situação, ocorrerá o deslizamento da fibra em relação à matriz enquanto a matriz ainda se deforma elasticamente (DILANDRO; DIBENEDETTO; GROEGER, 1988).

Figura 7 – Deformação em torno de uma fibra incorporada em uma matriz de baixo módulo. (a) Estado não tensionado; (b) Deslocamento sob tensão uniaxial.

Fonte: Adaptado de OBAID; KORTSCHOT; SAIN, 2017.

1.4.3 Imobilização segmental das cadeias poliméricas na superfície do reforço

Além dos mecanismos apresentados nos itens anteriores, com o desenvolvimento dos materiais em nano escala um outro mecanismo tem sido utilizado. Nesse mecanismo o aumento da rigidez ocorre quando as moléculas poliméricas da matriz interagem fortemente com o reforço e ficam retidas a superfície do mesmo (JANCAR, 2015). Assim, ocorre o enrijecimento das cadeias poliméricas devido às restrições dinâmicas e de empacotamento na escala segmental (JANCAR, 2015). Nesse sentido, o material de reforço pode resultar em um elevado grau de restrição aos movimentos moleculares da fase matriz na vizinhança do reforço.

Esse mecanismo é especialmente relevante no caso de partículas menores (partículas com elevada razão entre superfície em relação ao volume) (ONDREAS *et al.*, 2019). Nesse cenário, materiais de reforço com dimensões nano são capazes de imobilizar grandes quantidades de emaranhamentos levando ao aumento considerável da rigidez do compósito (JANCAR, 2015).

1.5 Adesão interfacial (ou aderência)

Como visto na seção anterior, a presença de um material mais rígido e duro leva à restrição de movimentos moleculares da matriz e tende a resultar em aumento das propriedades mecânicas. No entanto, o efeito de reforço pode ser muito mais eficiente caso haja uma boa adesão entre matriz e reforço. Essa adesão pode levar à imobilização de muitas cadeias poliméricas e à transferência mais eficiente de esforço da matriz para o reforço.

De uma forma geral, o fenômeno de adesão interfacial é o resultado de uma soma das contribuições de forças química, física e mecânica (GARDNER *et al.*, 2008). Como mostrado a seguir, para os materiais compósitos as principais contribuições para a adesão interfacial podem ser divididas em: mecânica; interação física; ligação química; interdifusão (KAW, 2006; CHAWLA, 2012; CLYNE; HULL, 2019):

1.5.1 Adesão mecânica (ancoragem mecânica)

A adesão mecânica ocorre quando um material líquido penetra nos poros, buracos, fendas e outras irregularidades da superfície e, em seguida, enrijece bloqueando mecanicamente o substrato (SCHULTZ; NARDIN, 2003). Como exemplo,

em um compósito esse fenômeno pode ocorrer quando uma matriz polimérica fundida penetra nas fendas na superfície da fibra, preenche os espaços e depois se solidifica. Nestes casos, como mostra a Figura 8 (a, b), para uma boa adesão mecânica a matriz deve molhar bem a fibra (CHAWLA, 2012).

Figura 8 – (a) Boa adesão mecânica. (b) Adesão mecânica ruim devido à uma molhabilidade ruim. (c) Preensão mecânica em um compósito devido a um maior encolhimento radial da matriz em relação à fibra a partir do resfriamento.

Fonte: CHAWLA, 2012.

Em geral, a adesão mecânica entre duas superfícies é mais fraca que uma ligação química, mas pode levar a um grau considerável de ligação (CHAWLA, 2012). Nesse tipo de adesão pode ocorrer transferência de carga para a fibra (reforço) quando a força aplicada é paralela à interface. Nesse caso, a tensão de cisalhamento interfacial (τ_i), responsável pela transferência de carga, depende da tensão de preensão (σ_r) e do coeficiente de fricção (μ) (Figura 8c) (CHAWLA; CHAWLA, 2006; CHAWLA, 2012):

$$\tau_i = \mu \sigma_r \quad (\text{Eq. 2})$$

Para que haja uma tensão de preensão (σ_r) em compósitos a matriz deve aprisionar e comprimir (apertar) a fibra. (CHAWLA; CHAWLA, 2006; CHAWLA, 2012). Esse fenômeno pode ocorrer se no processo de obtenção do compósito a matriz encolher radialmente mais do que a fibra (KAW, 2006; CHAWLA; CHAWLA, 2006; CHAWLA, 2012). Como exemplo, esse fenômeno pode ocorrer durante o resfriamento. Nesse sentido, para uma tensão de preensão relevante o coeficiente térmico de expansão da matriz deve ser maior que o do reforço ($\sigma_{exp; matriz} > \sigma_{exp; reforço}$) (KAW,

2006; CHAWLA; CHAWLA, 2006). Condição que geralmente se verifica para as matrizes poliméricas convencionais em relação aos materiais constituídos de fibras de celulose (Tabela 4).

Tabela 4 – Coeficiente térmico de expansão à temperatura ambiente.

Material	Coeficiente térmico (10^{-5} K^{-1})	Referência
PP	6,8-10,4	(UGBOLUE, 2017)
PEBD	16,0-19,8	(UGBOLUE, 2017)
PEAD	14,9-30,1	(UGBOLUE, 2017)
PELBD	16-20	(MARK <i>et al.</i> , 2002)
Diferentes papéis	0,2-1,7	(MARK <i>et al.</i> , 2002)

A fricção é a força que resiste ao movimento relativo de superfícies sólidas, camadas fluidas e elementos materiais deslizando um contra o outro (BAHADUR, 2013). Nesse contexto, a fricção depende diretamente do coeficiente de fricção (μ). Acredita-se que o coeficiente de fricção de polímeros seja devido a uma combinação de dois fatores: (BAHADUR, 2013) (a) adesão entre o polímero e a superfície correspondente, que são cortadas durante o deslizamento; (b) deformação que surge do sulco (ranhura) da superfície polimérica macia pelas asperidades (irregularidades) de uma contraface deslizante mais dura.

Além disso, a rugosidade da superfície da contraface tem um papel importante. Desse modo, espera-se que fibras com superfícies mais ásperas ou rugosas contribuam para uma maior transferência de carga da matriz para o reforço através de uma eficiente adesão mecânica (LE MOIGNE *et al.*, 2018).

1.5.2 Interações secundárias (Ligação física)

Esse tipo de adesão interfacial é caracterizado por forças de van der Waals (dipolo-dipolo, London, dipolo induzido-dipolo permanente), ligações de hidrogênio e interações ácido-base entre a interface dos materiais (SCHULTZ; NARDIN, 2003). A energia dessas interações é considerada baixa (8 – 16 kJ/mol) quando comparada à energia das ligações químicas (40 a 400 kJ/mol) (CHAWLA, 2012).

Para uma boa adesão por interações secundárias é necessária uma alta molhabilidade do reforço pela matriz (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011). Assim, um bom molhamento significa que a matriz flui e cobre a superfície do reforço para maximizar a área de contato e as forças atrativas (THE ADHESIVE AND SEALANT COUNCIL, 2021). Dessa forma, tanto a adesão quanto a molhabilidade são fortemente dependentes da energia de superfície das fases envolvidas.

Nesse contexto, considerando que energia de superfície de um material (γ) é dada por componentes polares (γ^p) e dispersivos (γ^d):

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (\text{Eq. 3})$$

sua polaridade (X^P) é dada por (WU, 1973):

$$X^P = \frac{\gamma^p}{\gamma^p + \gamma^d} \quad (\text{Eq. 4})$$

Dessa forma, de acordo com o modelo de defeitos interfaciais, tem-se que para uma boa molhabilidade o coeficiente de espalhamento deve ser máximo (WU, 1971). Como exemplo, o coeficiente de espalhamento de uma matriz fundida sobre uma fibra de reforço (λ_{mf}) é dado por (WU, 1971; WU, 1982):

$$\lambda_{mf} = 2\phi\sqrt{\gamma_m\gamma_f} - 2\gamma_m \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que

ϕ = parâmetro de interação

γ_m = energia superficial da matriz fundida

γ_f = energia superficial da fibra

Além disso, o modelo de energia de fratura indica que para uma elevada adesão é necessário que o trabalho de adesão (W_a) seja maximizado. Sendo que W_a (trabalho realizado para separar duas fases unidas por interações na interface) é dado por (WU, 1982):

$$W_a = 2\phi\sqrt{\gamma_m\gamma_f} \quad (\text{Eq. 6})$$

Dessa forma, tanto o coeficiente de espalhamento (λ_{mf}) quanto o trabalho de adesão (W_a) serão maximizados quando o parâmetro de interação (ϕ) tiver seu máximo valor. Assim, como mostrado matematicamente por WU (1982), verifica-se que a condição para um valor máximo do parâmetro de interação (ϕ) é que a polaridade da matriz e fibra sejam iguais:

$$X_m^P = X_f^P \quad (\text{condição I}) \quad (\text{Eq. 7})$$

Assim, ambos os modelos de defeito interfacial (para λ_{mf}) e o modelo de energia de fratura (para W_a) predizem que a condição ótima para molhabilidade e adesão é a compatibilidade de polaridade das duas fases (WU, 1982). Porém, qual seria a energia superficial ótima? Embora as previsões dos dois modelos sejam antagônicas, entende-se que a condição ótima deve ser um compromisso entre os dois mecanismos. Dessa forma, a condição ótima é considerada quando o trabalho de adesão atinja seu valor máximo assegurando uma molhabilidade espontânea. Essa condição é dada quando (WU, 1982)

$$\gamma_m = \phi^2\gamma_f \quad (\text{condição II}) \quad (\text{Eq. 8})$$

Assim as equações 7 e 8 definem a condição ótima de molhabilidade para adesão.

No entanto, materiais à base de celulose (hidrofílicos) são incompatíveis com matrizes apolares (hidrofóbicas). Assim, a celulose possui um valor da componente polar da energia de superfície muito maior quando comparada às matrizes apolares. Assim, as condições dadas nas equações 7 e 8 não são atendidas.

Como exemplo, a seguir estão valores típicos das componentes de energia de superfície à temperatura ambiente do polietileno (OSS, 1994) e da celulose (TOUSSAINT; LUNER, 1993):

$$\begin{array}{lll} \gamma_{PE}^p = 0; & \gamma_{PE}^d = 33,0 & (\text{mJ/m}^2) \\ \gamma_{celulose}^p = 17,6 & \gamma_{celulose}^d = 39,1 & (\text{mJ/m}^2) \end{array}$$

Para contornar as limitações de compatibilidade, a celulose tem sido submetida a tratamentos físicos (e.g. plasma), modificação química (e.g. acetilação) e uso de agentes compatibilizantes (LI *et al.*, 2014). As modificações na celulose geralmente buscam a redução da componente polar da energia de superfície para melhorar a adesão (FAN *et al.*, 2013). Contudo, a etapa de modificação resulta no aumento do custo do processo e pode levar a um produto não competitivo economicamente (GIRONÈS *et al.*, 2007). Além disso, em alguns casos são utilizados reagentes e solventes nocivos ao homem e meio ambiente.

Uma estratégia para melhorar a adesão fibra-matriz é utilizar fibras celulósicas contendo lignina. Sua atividade compatibilizante se deve a presença de cadeias alifáticas e anéis aromáticos (ROZMAN *et al.*, 2000). Desta forma, a lignina possui componentes de energia de superfície ($\gamma^p=6,9$; $\gamma^d=41$ mJ/m²) mais similares às do polietileno (GUSTAFSSON, 2012). Além da atuação compatibilizante, a lignina torna a fibra mais rígida (PARAREDA *et al.*, 2020). A estrutura de anéis aromáticos fornece uma elevada rigidez à lignina (JAWERTH *et al.*, 2020). Outro aspecto que propicia a utilização de fibras de celulose lignificadas é o fato que a lignina ocorre naturalmente na madeira. Assim, o uso de fibras com lignina residual reduz também o custo da polpa, pois evita etapas de branqueamento.

1.5.3 Ligação química

Essa adesão ocorre quando há uma reação química na interface entre o reforço e a matriz resultando em formação de ligações químicas (covalente, iônicas ou metálica). Essas são ligações fortes com energia da ordem de 40 a 400 kJ/mol (CHAWLA, 2012). Nesse caso, mesmo que não exista uma boa molhabilidade, também é possível obter uma boa adesão através de ligações químicas (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011). No entanto, devido à baixa reatividade de matrizes como PE e PP, esses materiais naturalmente não formam ligações covalentes com as fibras de celulose.

1.5.4 Interdifusão (difusão)

O mecanismo de interdifusão ocorre quando dois materiais poliméricos são colocados em contato e há difusão mútua de macromoléculas na interface, criando assim uma interfase (SCHULTZ; NARDIN, 2003). Para essa adesão é necessário que

as cadeias macromoleculares ou segmentos de cadeia sejam suficientemente móveis e mutuamente solúveis (SCHULTZ; NARDIN, 2003).

Além disso, para que ocorra uma forte adesão interfacial por esse mecanismo é necessário: (1) um elevado grau de interpenetração das cadeias moleculares na interface dos dois materiais (GARDNER *et al.*, 2008); (2) assim como um alto grau de emaranhamento das cadeias poliméricas na interface (LE MOIGNE *et al.*, 2018).

Para obtenção de compósitos formados de fibras naturais e matrizes poliméricas *commodities* com boas propriedades uma das estratégias mais frequentes e eficazes é combinar os mecanismos de interdifusão e de ligação química. Isso é realizado com o uso de agentes de ligação (agentes de acoplamento). Esses agentes contêm um grupo reativo que se liga covalentemente à fibra e a outra extremidade é composta por uma cadeia longa hidrofóbica que se difunde e adere à matriz polimérica (Figura 9) (LE MOIGNE *et al.*, 2018).

Figura 9 – Ilustração da forma de atuação de um agente de ligação.

Fonte: Adaptado de BELGACEM; GANDINI, 2008 e RUDE 2007.

Nesse contexto, para matrizes como PP e PE, os agentes de ligações mais utilizados são formados por uma cadeia longa de hidrocarbonetos e a outra ponta constituída por grupos silanos, isocianatos, anidridos ou ácidos graxos. (ABDELMOULEH *et al.*, 2007; LE MOIGNE *et al.*, 2018).

O uso de agentes de acoplamento (ligação) tem sido umas das abordagens mais eficientes na produção de compósitos de matrizes termoplásticas reforçadas com materiais à base de celulose. Em particular, um material de grande destaque tem sido a chamada 'madeira plástica'. (KLYOSOV, 2007). Nesse sentido, a madeira

plástica tem sido utilizada em várias aplicações: pisos de convés, grades, cercas, madeiras de paisagismo, bancos de parque, molduras e acabamentos, portais, móveis de interior, mourões, postes, tábuas, *decks*, etc. (FABIYI; MCDONALD, 2006).

A ‘madeira plástica’ é obtida em uma grande variedade de composições (KLYOSOV, 2007). No entanto, as composições principais contêm poliolefinas como PP e PE, diversos materiais à base de celulose, polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente de ligação, além de outros aditivos (KLYOSOV, 2007; FABIYI; MCDONALD, 2006).

Além da atuação dos mecanismos citados, para uma boa adesão e melhor desempenho deve-se ainda evitar a formação da chamada camada fraca de ligação. Esse é um fenômeno associado às modificações e às alterações nas vizinhanças da interface dos materiais que reduz a adesão. Nessa categoria incluem-se a presença de óleos, graxas, bolhas de ar, entre outros (SCHULTZ; NARDIN, 2003).

1.6 Dispersão em compósitos

Começando pelo conceito, uma boa dispersão em compósitos caracteriza-se por uma dispersão uniforme com as partículas ou fibras (reforço) completamente separadas umas das outras e rodeadas por matriz (BELGACEM; GANDINI, 2008). De forma oposta, uma dispersão ineficiente/ruim resulta em uma mistura composta de domínios/regiões (1) ricos em matriz e (2) outros ricos em fibras (fibras aglomeradas) (BELGACEM; GANDINI, 2008).

1.6.1 Consequências de uma dispersão ruim

Para obtenção de compósitos de alto desempenho é um consenso que uma boa dispersão do reforço na matriz seja fundamental (DE; WHITE, 1996; BELGACEM; GANDINI, 2008). A importância da dispersão pode ser ressaltada ao analisar o prejuízo de uma dispersão pobre para os materiais compósitos. Dessa forma, em uma dispersão ruim ambos domínios (ricos em diferentes materiais) contribuem para um decréscimo das propriedades dos compósitos, mas o fazem de forma diferente:

(1) Em uma região muito rica em matriz a ausência de fibras tende a levar a uma redução da rigidez e da resistência do compósito. Assim, reduz-se a capacidade

do material de reforço impedir movimentos e imobilizar cadeias da matriz polimérica e de receber o esforço transferido.

(2) Em uma região rica em fibras a formação de aglomerados de reforço pode gerar uma grande descontinuidade na matriz. Desse modo, esses aglomerados atuam como concentradores de tensão e podem levar a uma rápida propagação de trinca resultando em uma falha catastrófica (decréscimo da ductilidade) (ZULKIFLI *et al.*, 2015). Além disso, a formação de aglomerados diminui a quantidade das interações fibra-matriz. Ou seja, para os casos nos quais a adesão seria favorável, os aglomerados reduzem a adesão interfacial e consequentemente reduz o efeito do reforço (LE MOIGNE, 2018).

1.6.2 Fatores que dificultam a dispersão

Nesse contexto, para obtenção de compósitos de matrizes termoplástica apolares reforçados com materiais à base de celulose um dos principais desafios é garantir boa dispersão das fibras. Nesse caso, os principais fatores que dificultam a dispersão das fibras celulósicas nessas matrizes incluem: (i) baixa interação entre fibra e matriz devido a incompatibilidade de energias de superfícies e polaridade (discutida na seção 1.5.2); (ii) forte ligações de hidrogênio entre fibra-fibra que tende a manter as fibras unidas (BELGACEM; GANDINI, 2008; KHOSHKAVA; KAMAL, 2013); (iii) elevado comprimento das fibras que possibilita a formação emaranhados de fibras. (BELGACEM; GANDINI, 2008; KHOSHKAVA; KAMAL, 2013).

1.6.3 Fatores termodinâmicos

A dispersão de materiais de reforço em matrizes poliméricas pode ser descrita termodinamicamente através do balanço entálpico e entrópico (MANIAS *et al.*, 2006). Assim, de acordo com a segunda lei, para a miscibilidade espontânea dos dois componentes é necessário um valor negativo para a energia livre de mistura do sistema (ΔG_{mis}) (VAIA; GIANNELIS, 1997):

$$\Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - T \cdot \Delta S_{mis} \quad (\text{Eq. 9})$$

Sendo: ΔH_{mis} a variação de entalpia; ΔS_{mis} a variação de entropia; e T a temperatura.

Devido às as energias de superfície da celulose e das matrizes apolares, a

variação de entalpia é positiva ($\Delta H_{mis} > 0$). No somatório há maior gasto de energia para romper as interações fibra-fibra e entre as moléculas da matriz do que a energia liberada da formação de interações fibra-matriz.

Nesse contexto, estratégias como modificar a superfície da fibra podem resultar em uma superfície da fibra com estruturas químicas muito parecidas com a matriz. Nesse caso, a variação de entalpia é muito pequena ou um pouco positiva ($\Delta H_{mis} \sim 0$) e uma dispersão uniforme governada por fatores entrópicos pode ser obtida (VOGIATZIS; THEODOROU, 2018).

Ainda em termos de interações, outra estratégia para melhorar a dispersão consiste em utilizar agentes dispersantes. Sua forma de atuação é através da redução da energia interfacial fibra-matriz (γ_{mf}) (LU; WU; MCNABB, 2000). Em geral, ao contrário dos agentes de ligação, os dispersantes não formam ligações fortes com os materiais (KLYOSOV, 2007). Como exemplo, alguns de agentes de dispersão utilizados incluem ácido esteárico, sais como estearato de zinco, óleos minerais e surfactantes (LU; WU; MCNABB, 2000; BELGACEM; GANDINI, 2008; SHAMSURI *et al.*, 2014). Um exemplo da atuação de um surfactante é dado na Figura 10. No entanto, geralmente essas moléculas são menores e com baixo ponto de fusão tendem reduzir as temperaturas de trabalho e propriedades mecânicas da matriz.

Figura 10 – Exemplo de atuação de um surfactante como agente de dispersão em um compósito.

Fonte: SHAMSURI *et al.*, 2014.

1.6.4 Fatores cinéticos

A dispersão em compósitos é muitas vezes difícil de controlar e, além dos fatores termodinâmicos, depende de fatores cinéticos (VOGIATZIS; THEODOROU, 2018). Desse modo, métodos convencionais de processamento como extrusão e

injeção podem favorecer a dispersão. Nesses métodos o cisalhamento mecânico fornece uma força motriz cinética adicional para a dispersão do reforço na matriz polimérica (MANIAS *et al.*, 2006). Dessa maneira, a dispersão pode ser melhorada através de maiores tempo e força cisalhamento no processamento (BELGACEM; GANDINI, 2008).

1.7 Compósitos poliméricos reforçados por fibras de eucalipto e pinus

No Brasil as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são as árvores plantadas de pinus e de eucalipto (correspondem por mais de 98% do volume produzido) (ABAF, 2012). Além disso, o país é o maior produtor mundial de celulose de eucalipto (ABAF, 2012; INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2020). Assim, dada a produção brasileira, o preço e as propriedades das fibras celulósicas, as fibras de eucalipto e de pinus apresentam potencial de aplicação como reforço.

1.7.1 Aplicação

Demandas por elevadas rigidez e resistência podem ser atendidas por fibras contínuas adicionadas às matrizes termorrígidas, normalmente aplicadas como laminados (DILLENBERGER, 2019; JEEVI; NAYAK; KADER, 2019). Contudo, a produção desses compósitos demanda alto tempo de processamento e elevado custo (DILLENBERGER, 2019; JEEVI; NAYAK; KADER, 2019). Além disso, esses materiais geralmente apresentam um comportamento de fratura frágil, o que é problemático em aplicações que requerem capacidade de absorção de energia (DILLENBERGER, 2019).

Em aplicações que são menos exigentes em termos de rigidez e resistência mecânica, os materiais constituídos por matriz termoplástica com reforço de fibras curtas (descontínuas) ganharam importância tecnológica (DILLENBERGER, 2019). Em relação aos compósitos de fibras descontínuas, esses materiais apresentam vantagens como: aplicabilidade de técnicas de processamento de polímeros, como moldagem por injeção, resultando em baixos custos com alto rendimento; qualidade de superfície melhorada; bem como a possibilidade de peças com formas complexas (DILLENBERGER, 2019).

1.7.2 Distribuição das fibras e propriedades

Para as fibras longas, dado o elevado comprimento, as fibras geralmente se encontram com orientações preferenciais (pré-definidas) dentro do compósito (CLYNE; HULL, 2019; MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Além disso, esses materiais podem ser empilhados em camadas para obtenção de laminados (CLYNE; HULL, 2019; MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). A depender da orientação das fibras, esses compósitos podem apresentar maiores rigidez e resistência em direções preferenciais.

Por outro lado, os compósitos contendo fibras descontínuas geralmente consistem de fases discretas, dispersas aleatoriamente e isoladas envolvida por uma matriz homogênea (ZHOU; HU; ZHANG, 1999; CLARKE, 1992). Contudo, também podem ser utilizados reforços na forma de uma rede com as fibras randômicas (CAMPBELL, 2010).

Tanto os polímeros reforçados com partículas como os polímeros reforçados com fibras descontínuas podem ser considerados isotrópicos (independentes da direção) – a menos que haja orientação preferencial durante o processamento (MALLICK, 2000). Além disso, para polímeros reforçados com fibras descontínuas pode existir isotropia planar se a orientação aleatória da fibra for bidimensional (MALLICK, 2000). Isso significa que as propriedades podem variar na direção da espessura (normal ao plano), mas são iguais em todas as direções no plano do compósito (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999).

Como exemplo, nos compósitos laminados a rigidez e a resistência variam em diferentes direções a depender da sequência de empilhamento de lâminas com fibras unidirecionais (CHAWLA, 2012). Nesses materiais cada uma das lâminas pode ser identificada pela sua posição no laminado e pelo ângulo de orientação em relação a um eixo de referência (KAW, 2006). Para esses laminados, caso haja boa adesão, é possível prever propriedades como resistência e módulo de elasticidade a partir das propriedades de suas lâminas (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999).

Os laminados são geralmente obtidos a partir do empilhamento de lâminas contendo fibras contínuas unidirecionais (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Porém, os compósitos de fibras descontínuas randomicamente orientadas no plano também podem ser modelados como um laminado quase isotrópico com uma sequência de empilhamento especificada (MALLICK, 2000; FU; LAUKE; MAI, 2009) (Figura 11).

Figura 11 – Representação de um compósito de fibras descontínuas aleatórias no plano a partir do laminado $[0/90/+45/-45]_s$.

Fonte: MALLICK, 2000.

1.7.3 Processamento

O processamento desses compósitos depende do comprimento das fibras. Em termos de classificação, dado o comprimento das fibras, as fibras de pinus e eucalipto são geralmente utilizadas como reforço na forma descontínua. O comprimento das fibras de eucalipto é em torno de 1,0 mm e as de pinus é aproximadamente de 3,5 mm (AZZINI *et al.*, 1998).

Nesse cenário, de forma geral, fibras descontínuas com um comprimento médio de menos de 6 a 8 mm são utilizadas principalmente para obtenção de compósitos de matriz polimérica termoplástica moldados por injeção (MALLICK, 2000). E as fibras descontínuas com comprimento médio entre 8 e 50 mm são bastante utilizadas para obtenção de compósitos de matriz termorrígidas moldados por compressão (MALLICK, 2000).

Dado o baixo comprimento de fibras curtas, uma rede fibrosa obtida a partir desses materiais (como o papel) possui pouco espaçamento entre as fibras. Nesse contexto, não é simples a permeação da matriz polimérica fundida pelas fibras para compósitos com elevada dispersão. Para obtenção de compósitos a partir de termorrígidos a matriz pode ser formada *in situ* por compressão térmica (ANSARI *et al.*, 2014; ZHAO; MOSER; HENRIKSSON, 2018).

Em princípio, a obtenção de compósitos a partir de termoplásticos apolares reforçados por uma rede de fibras descontínuas de celulose com boa permeação da matriz pode ser viabilizada pelo aumento do espaçamento entre as fibras. Assim, papeis com baixa gramatura podem propiciar uma permeação eficiente da matriz pelas fibras por compressão térmica. Além disso, para materiais como filmes de PE e papel, disponíveis comercialmente na forma de filmes finos flexíveis armazenados em

bobinas, pode-se ainda pensar na obtenção de compósitos de modo contínuo. Nesse sentido, a princípio, esses materiais poderiam ser obtidos através da passagem por rolos aquecidos como no processamento *roll-to-roll* (YALCIN; ÇAKMAK, 2018).

Cabe ainda ressaltar que há limitações de muitos métodos convencionais para obtenção de compósitos de matrizes como PE e PP com reforços de forma contínua. Como exemplo, um reforço em rede (contínuo) seria destruído caso submetido à uma extrusora ou à uma injetora. Além disso, métodos como evaporação de solvente (*solvent casting*) são inapropriados para casos em que não há solventes adequados para a matriz. Como exemplo, devido à baixa solubilidade de PE e PP, para essas matrizes utiliza-se solventes nocivos como tolueno em elevadas temperaturas (NATTERODT et al., 2017).

1.7.4 Propriedades de alguns compósitos reportados

Compósitos com reforços celulósicos e poliolefinas têm sido obtidos em diversas composições e por diferentes vias. Contudo, a incorporação do reforço geralmente leva à uma redução pronunciada da deformação (mesmo em baixas quantidades). Combinações elevada rigidez e ductilidade são mais comuns quando se utiliza reforços celulósicos em dimensões menores (como NFC e NCC) (Tabela 5). Porém, o processo de transformação das fibras de celulose nessas unidades nano demandam alto custo e limita o uso desses materiais em larga escala para muitas aplicações.

Compósitos de matrizes termoplásticas apolares reforçadas por folhas celulósicas (imersas nas poliolefinas) têm sido obtidos por compressão térmica (WU et al., 2018). Nesse caso há formação de uma camada de recobrimento similar à plastificação de documentos. Porém, há pouca ou nenhuma permeação e interpenetração da matriz polimérica entre as fibras de celulose. Nesses compósitos a elevada descontinuidade da matriz resulta em compósitos com baixíssima ductilidade (WU et al., 2018).

Tabela 5 – Comparação da variação percentual ($\Delta\%$) das propriedades dos compósitos em relação à matriz e alguns valores da literatura: Módulo de elasticidade (E); Alongamento na ruptura, ϵ (%).

%m/m cel.	Tipo de celulose	Matriz	%(m/m) compatibilizante	Método de obtenção	$\Delta\%$ E	$\Delta\%$ ϵ (%)	Ref.
10	Pó de fibras Eucalipto hidrolisada	PEBD	--	extrusão	80	-65	a
			2% PP-g-MA		43	-66	
			4% PP-g-MA		58	-48	
			2% Lotader 3210*		51	-51	
			4% Lotader 3210*		67	-75	
10	NFC	PEBD	--	extrusão	80	-35	b
			--	Impregnação-compressão	37	-83	c
			--	Impregnação-compressão	45	-77	c
			--	extrusão	17	-39	b
			--	Pulverização/cisalhamento	69	-10	d
10	NCC	PEBD	--	Mistura mecânica	13	-96	d
			UPy	Solvent casting	109	-80	e
			UPy	Solvent casting	32	+3	e

a. (PAULA *et al.*, 2019);

b. (FARAHBAKHS *et al.*, 2016);

c. SAPKOTA *et al.*, 2016);

d. (IYER *et al.*, 2015);

e. (NATTERODT *et al.*, 2017)

* LOTADER 3210 é um terpolímero aleatório de etileno, éster acrílico e anidrido maleico.

1.8 Deformação em polímeros semicristalinos

A aplicação de materiais está associada às suas propriedades. Nesse cenário, é fundamental conhecer o comportamento dos materiais, sobretudo em condições extremas nas quais eles podem perder sua funcionalidade (falhar). Há uma diversidade de condições extremas (temperatura, umidade, luz, carga, ambientes corrosivos, etc.) ao qual o material poderá ser exposto, mas pelo contexto deste trabalho, aqui serão abordados apenas os casos de tração uniaxial.

Quando um sólido é submetido à uma carga ele pode absorver a energia por dois mecanismos (AGARWAL; BROUTMAN, 1990): (1) deformação mecânica onde ocorre a mudança da forma do objeto; (2) criação de uma nova superfície devido à propagação de trinca(s) e que pode levar o material à fratura (separação do objeto em dois ou mais pedaços).

A depender da aplicação alguns desses materiais plásticos podem se deformar plasticamente sem perder sua funcionalidade. Alguns exemplos dessa classe incluem geomembranas, toldos, sacolas plásticas, capas de piscina, entre outros.

1.8.1 Evolução da microestrutura

Como visto na seção na seção 1.2.3, a lamela é o bloco de construção básico de termoplásticos semicristalinos a partir das quais estruturas maiores são construídas (EISELE, 1990). E sendo os esferulitos a mais importante dessas microestruturas para os polímeros mais convencionais (EISELE, 1990). Contudo, com o estiramento a microestrutura esferulítica isotrópica (com lamelas de cadeias dobradas) se altera para uma microestrutura microfibrilar altamente orientada (FAROUJI *et al.*, 2014; KIDA *et al.*, 2015).

Assim, um mecanismo de deformação para polímeros semicristalinos que mostra a evolução dessa microestrutura foi proposto por PETERLIN (PETERLIN, 1966). Como mostrado na Figura 12 (EHRENSTEIN, 2010), (a) a partir do material não deformado; (b) no primeiro estágio (reversível) ocorre o alongamento de partes amorfas e aumento da espessura do cristalito; (c) em seguida há inclinação das regiões cristalinas de forma irreversível e orientação das moléculas na direção do eixo de carregamento; (d) na sequência ocorre a separação dos segmentos de blocos; (e) então, há o alongamento dos blocos e de cadeias moleculares ao longo do eixo de tensão nos estágios finais de deformação.

Figura 12 – Modelo para a evolução das lamelas durante o estiramento devido à uma força de tração (cuja direção é mostrada pela seta).

Fonte: EHRENSTEIN, 2010.

1.8.2 Deformação macroscópica

Além da evolução microestrutural, como resultado de um esforço os materiais apresentam alterações macroscópicas típicas. Nesse contexto, em tração uniaxial a maioria dos polímeros semicristalinos apresentam um comportamento gradual de deformação macroscópica como mostrado na Figura 13 (NITTA; KURIYAGAWA, 2012).

Figura 13 – Relação entre curva tensão-deformação e a forma do corpo de prova.

Fonte: Adaptado de NITTA; KURIYAGAWA, 2012 e DILLENBERGER, 2019.

1.8.3 Deformação elástica

A deformação elástica em sólidos termoplásticos compreende deformações reversíveis que ocorrem no estágio inicial e aumentam linearmente com a tensão aplicada. Removida a carga as macromoléculas voltam ao seu estado emaranhado inicial entropicamente favorável (DILLENBERGER, 2019).

Em termos da microestrutura, na região de deformação elástica a tensão se concentra principalmente na fase amorfa, que possui menor módulo (KIDA, 2015). Nesse sentido, acima da temperatura de transição vítrea as forças de Van der Waals são superadas e as cadeias da parte amorfa interlamelar sofrem estiramentos e desemaranhamento (MARTIN *et al.*, 2013; KIDA, 2015). Mudanças na fase cristalina ocorrem no interior da lamela através do alongamento das ligações covalentes que resulta em um pequeno aumento reversível na espessura do cristalito lamelar. Em

uma escala maior os esferulitos sofrem um achatamento de forma elástica (de esfera para elipse) (KIDA, 2015).

1.8.4 *Escoamento e empescoçamento*

Depois que uma tensão crítica é alcançada, correspondente ao ponto de escoamento, o processo reversível de deformação é limitado pela extensibilidade finita das cadeias emaranhadas (MARTIN *et al.*, 2013). Nessa etapa os cristais são afetados por mecanismos de deformação dissipativa como fluxo plástico e formação de microvazios nas camadas amorfas e/ou nas fronteiras interesferulíticas (MARTIN *et al.*, 2013). Nesse estágio as cadeias da parte amorfa de camadas interlamelares sofrem deformações por cisalhamento parcialmente reversível. Essas deformações resultam não apenas em alta orientação do componente amorfo, mas também influenciam profundamente a deformação da fase cristalina (BARTCZAK; GALESKI, 2010).

Após o ponto de escoamento uma estricção (pescoço) se inicia no corpo de prova. Próximo ao segundo ponto de escoamento há evolução para um pescoço bem definido (NITTA; KURIYAGAWA, 2012). Durante essas deformações plásticas ocorre uma transformação em larga escala da morfologia semicristalina. Ocorre o colapso das estruturas esferulíticas e o rearranjo dos cristais lamelares e das cadeias poliméricas (KIDA, 2015).

O empescoçamento ocorre como resultado da localização da deformação plástica em um local imprevisível da amostra que contém uma fraqueza mecânica, que gera concentração de tensão. Essa fraqueza da amostra pode ser um defeito estrutural, uma impureza segregada ou uma redução da seção transversal (SÉGUÉLA, 2007).

O empescoçamento é comum em polímeros como PE e PP. Contudo, esse fenômeno pode apresentar variações ou estar ausente a depender das propriedades do PE. Como exemplo, o empescoçamento tende a ocorrer no PEAD e no PEBD, porém sendo mais evidente para o PEAD (MOHAGHEGHIAN; MCSHANE; STRONGE, 2015). Além disso, nas mesmas condições experimentais, o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) tende a não exibir esse fenômeno. Esse comportamento do PEUAPM foi atribuído ao maior emaranhamento físico de cadeias poliméricas na fase amorfa (MOHAGHEGHIAN; MCSHANE; STRONGE, 2015).

1.8.5 Propagação do pescoço (*estiramento a frio*)

Para os termoplásticos dúcteis, depois do escoamento e formação de um pescoço bem definido ocorre a estabilização e propagação do pescoço. Durante essa etapa (escoamento a frio), na região onde o pescoço foi iniciado a deformação plástica pára e o pescoço se propaga por todo o comprimento da amostra sob tensão de engenharia quase constante (NITTA; KURIYAGAWA, 2012; SÉGUÉLA, 2007).

1.8.6 *Strain hardening*

Nesse grau de deformação a tensão e a orientação dos cristais gradualmente aumentam com a deformação (KIDA, 2015). Os resultados mostram principalmente que os mecanismos de deformação envolvendo a fase cristalina e amorfa tornam-se estáveis: a orientação das cadeias cristalina e amorfa é menos ativa, a perda de cristalinidade diminui e a tensão do volume atinge praticamente seu nível máximo. Isso significa que os mecanismos de deformação plástica estão esgotados e a estrutura lamelar isotrópica inicial é transformada em uma estrutura microfibrilar altamente anisotrópica, danificada e orientada na direção da tração (MARTIN *et al.*, 2013).

1.9 Deformação e fratura em compósitos poliméricos

Nos compósitos obtidos a partir de termoplásticos reforçados com fibras celulósicas a matriz é a fase contínua e é a responsável por altas deformações (quando há). Porém, como discutido a seguir, a introdução de uma segunda fase pode impactar significativamente na ductilidade.

1.9.1 *Mecanismos gerais de fratura em compósitos*

De uma forma geral, os mecanismos de fratura em tração em compósitos reforçados por fibras podem ser divididos em (AGARWAL, 1990; GOH, 2016) (Figura 14): ruptura da matriz; descolamento fibra-matriz; arrancamento de fibra; ruptura das fibras; ponte de fibras e delaminação.

Figura 14 – Mecanismos de fratura em compósitos.

Fonte: Adaptado de AGARWAL, 1990.

(a) Ruptura da matriz. Nesse caso a fratura causada por tração se inicia em uma região onde não há presença de fibras. A fratura da matriz polimérica pode ser (i) homogênea quando é resultado de rearranjos moleculares em polímeros espacialmente homogêneos; (ii) ou heterogênea quando se inicia pela presença de concentradores de tensão macroscópicos como trincas, entalhes e inclusões (KAUSH, 1987).

(b) Descolamento fibra-matriz (*debonding*). Ocorre quando a fibra se separa da matriz com as trincas crescendo paralelas às fibras. O descolamento pode ocorrer quando a carga aplicada, transferida por cisalhamento para as fibras, excede a resistência da interface (THOMANSON; FERNÁNDEZ, 2018). Esse descolamento é marcante quando há baixa adesão entre fibra e matriz como ocorre em matrizes apolares reforçadas com fibras de celulose sem modificação e sem adição de agentes de acoplamento (DÁNYÁDI *et al.*, 2007).

(c) Arrancamento de fibra (*pull-out*). Quando ocorre o arrancamento da fibra de dentro da matriz após propagação de uma trinca. Ocorre quando fibras frágeis ou descontínuas estão embebidas em uma matriz tenaz. Esse processo geralmente é acompanhado por uma extensa deformação da matriz. Esse mecanismo também depende da adesão e se torna pouco provável quando utilizado PP-g-MA em compósitos reforçados com fibras celulósicas (DÁNYÁDI *et al.*, 2007);

(d) Ruptura das fibras. Ocorre quando a trinca se propaga em direção normal às fibras levando à fratura das fibras. A fratura das fibras ocorrerá se o nível de tensão

da fibra exceder a resistência local da fibra de reforço (THOMANSON; FERNÁNDEZ, 2018);

(e) Ponte de fibras (*fiber bridging*). Caso em que as superfícies de uma trinca são interligadas por fibras. As fibras que fazem a ponte entre as trincas suportam toda a carga. Esse mecanismo é mais importante em compósitos reforçados com fibras longas;

(f) Delaminação. Consiste em um descolamento entre duas camadas adjacentes causada por uma tensão de tração fora do plano. Normalmente, ocorre entre camadas com diferentes orientações. Este tipo de fratura é mais comum nos compósitos reforçados por fibras contínuas ou por reforço em rede concentrados em uma região do material.

1.9.2 Deformação em compósitos poliméricos

Como visto na seção 1.9.1 e resumido na Figura 13, a maioria dos termoplásticos dúcteis se deformam com a formação e propagação do pescoço. Porém, a introdução de um material de reforço tende reduzir a deformação e também pode modificar a forma na qual o compósito se deforma. Nessas circunstâncias, um compósito tende a apresentar os seguintes tipos de deformação:

(a) Escoamento uniforme

Alguns (poucos) compósitos de polímeros de alta massa molar se deformam por escoamento uniforme sem empescoçamento. Uma característica dessa deformação é a que a tensão aumenta monotonicamente com a deformação. Como exemplos dessa classe tem-se o politetrafluoroetileno (PTFE). Geralmente os compósitos resultantes dessas matrizes permanecem dúcteis mesmo com altas concentrações de reforço (BAZHENOV, 2011).

(b) Empescoçamento e transição dúctil-frágil

A maioria dos compósitos poliméricos termoplásticos (como de nosso interesse: PP, PEAD e PEBD) geralmente apresenta um escoamento não uniforme com formação e propagação de pescoço. Como mostrado na Figura 15, a capacidade de formar e propagar o pescoço estabelecem a definição de frágil, de dúctil e de estágios intermediários (BAZHENOV, 2011; BAZHENOV, 1998). Nos estágios intermediários o pescoço se forma, mas não tem estabilidade para se propagar por toda a amostra. Nesse caso, embora no nível microscópico ocorra o escoamento da

matriz polimérica o compósito no nível macroscópico pode não ser dúctil (BAZHENOV, 2011).

(c) Escoamento em *crazes*

O reforço pode ainda suprimir o empescoamento e iniciar um escoamento em *crazes*. Nesses compósitos os *crazes* podem ser originados pelo estiramento da matriz na vizinhança do reforço e pelo descolamento do reforço da matriz (BAZHENOV, 2011).

Figura 15 – Deformação e fratura em compósitos poliméricos.

Fonte: BAZHENOV, 2011.

1.9.3 Fatores que favorecem transição de dúctil para frágil

Como abordado em seções anteriores, dada a estrutura e o arranjo molecular, os polímeros como PE e PP geralmente apresentam elevadas deformações. No entanto, a adição de um material de preenchimento ou um reforço tende a levar à uma drástica redução da deformação (antes da fratura).

A redução da ductilidade nesses compósitos é umas das principais desvantagens para determinadas aplicações (BAZHENOV, 2011). Nestas aplicações o material pode sofrer deformações plásticas e ainda continuar a cumprir sua função. Como exemplo, tem-se as embalagens plásticas, lonas, toldos, capas de piscina e

geomembranas. Assim, alguns fatores descritos a seguir são determinantes para a perda de ductilidade.

(a) propriedades da matriz e fração volumétrica

As características da deformação desses compósitos possuem forte dependência com as propriedades da fase contínua (matriz), principalmente em baixas concentrações de reforço. Logo, quantidades relativamente baixas de reforço tendem a mudar muito pouco a deformação em relação à matriz (BAZHENOV, 1998). Por outro lado, a incorporação de quantidades mais expressivas de reforço tende a levar a uma transição dúctil-frágil. No compósito as partículas ou fibras reduzem a estabilidade de formação e propagação do pescoço (BAZHENOV, 2011).

(b) adesão

Para uma fraca adesão entre matriz e reforço pode ocorrer a mudança no mecanismo de deformação: da formação e propagação do pescoço para escoamento uniforme em *crazes* (BAZHENOV, 1998). Caso ocorra essa mudança de mecanismo o reforço tende a ter um menor impacto na redução da deformação. Porém, caso não ocorra mudança de mecanismo (o mais usual) a fraca adesão leva ao descolamento e à formação de cavidades que podem evoluir para trincas.

Em um compósito termoplástico sob tração a ruptura do reforço ou o descolamento do reforço da matriz (*debonding*) resulta na formação de poros, cuja forma é determinada pelas dimensões do reforço (BAZHENOV et al. 2003). Esses poros (cavidades) atuam como concentradores de tensão, como mostrado na Figura 16a.

Nesses materiais as partículas menores tendem a formar poros elípticos. Essas cavidades elípticas menores se desenvolvem ao longo da direção do carregamento e, a depender de outras condições, podem permitir alta deformação (BAZHENOV, 2011).

(c) dimensões do reforço

Por outro lado, reforços (e poros após descolamento fibra-matriz) com dimensões maiores são mais propensos à fratura frágil (BAZHENOV, 2011). Como exemplo, em compósitos de PEAD o aumento do tamanho do reforço pode mudar a forma do poro de elíptico para o formato diamante que cresce em três dimensões (BAZHENOV, 2011). Assim, a introdução de uma pequena fração de partículas grandes muitas vezes fragiliza um polímero e a ruptura do polímero ocorre em um pequeno alongamento (BAZHENOV et al., 2003; BAZHENOV, 2011). Nesses casos,

o tamanho crítico das partículas é determinado pela resistência ao trincamento da matriz (BAZHENOV *et al.*, 2003).

Além disso, a forma e a posição de um poro em um material compósito podem ser determinantes para uma fratura frágil. Nesse sentido, para poros elípticos como exemplo, quanto mais alinhados em relação à tração (menor valor de β na Figura 16b) menor a concentração de tensão (KHECHAI *et al.*, 2015). Além do mais, quanto menor for o raio de curvatura na extremidade do poro elíptico (maior valor da razão a/b na Figura 16b) maior a amplificação da tensão (KHECHAI *et al.*, 2015). Dessa forma, reforços com formato mais circular e regular são preferíveis a fim de causar menor impacto sobre o grau de deformação (NOVAK, 2004).

Durante a deformação nos materiais compósitos mais dúcteis e com baixa adesão entre o reforço e a matriz esses poros ao redor do reforço se alongam na direção tração aplicada (BAZHENOV, 2011). Contudo, na região próxima ao reforço há uma probabilidade maior de início e propagação de trincas em uma direção perpendicular à tração. Comportamento que é resultado do efeito de amplificação de tensão (como mostrado pela maior concentração de linhas nas proximidades do reforço na Figura 16a).

Figura 16 – (a) Linhas de força indicando o fluxo dos esforços em uma placa com uma cavidade esférica sobre tensão uniaxial. (b) Placa com uma cavidade elíptica inclinada sobre tensão uniaxial. As setas indicam a direção da força de tração aplicada.

Fonte: (a) FRACTURE MECHANICS.ORG, 2021. (b) KHECHAI *et al.*, 2015.

(d) dispersão

Além da importante atuação sobre o módulo elástico e a resistência, a dispersão também tem papel fundamental sobre a deformação dos compósitos. (ZULKIFLI et al., 2015). Nesse contexto, a aglomeração de fibras pode ocasionar regiões de concentração de tensão onde menos energia é necessária para iniciar uma trinca (THOMASON; FERNÁNDEZ, 2018). Essa descontinuidade provocada por esses aglomerados pode levar à uma rápida propagação da trinca e resultar em uma fratura catastrófica (ZULKIFLI et al., 2015).

1.10 Trabalho desenvolvido dentro do contexto apresentado

Em síntese, as principais estratégias utilizadas (discorridas nas seções anteriores) para obter compósitos de alto desempenho entre fibras de celulose e matrizes termoplásticas apolares são dadas na Figura 17. Além disso, nessa figura está sintetizado os principais objetivos de cada estratégia. E também é mostrado se o processo contribui para adesão interfacial em termos de qualidade (força) ou de quantidade (número).

Figura 17 – Principais técnicas utilizadas para obter compósitos a partir de termoplásticos reforçados com celulose com melhores desempenhos.

Fonte: Adaptado de LE MOIGNE et al., 2018.

No entanto, embora muitos desses procedimentos para melhorar a adesão resulte no aumento da rigidez e da resistência dos compósitos, geralmente também levam à redução da deformação plástica (PANAITESCU *et al.*, 2011; BAZHENOV, 2011). Desse modo, a peça (compósito) perde a interessante característica típica dos materiais plásticos. Assim, compósitos de matrizes poliméricas apolares e celulose ainda apresentam ou desempenho ou custo não atraentes para determinadas aplicações. Nesse cenário, acredita-se que as propriedades e os métodos de obtenção desses compósitos ainda possam ser aprimorados.

Como em muitos trabalhos, em termos de propriedades mecânicas aqui o objetivo foi obter compósitos com maior módulo elástico (maior rigidez). Contudo, foi dado enfoque no sentido de não comprometer a deformação. Além disso, foram utilizados materiais disponíveis comercialmente de baixo custo (sem modificações e sem aditivos). Também foi avaliada a obtenção desses compósitos através de processo contínuo de termoprensagem por um método relativamente simples e prático.

Para alcançar o almejado a principal estratégia foi utilizar o reforço estruturado na forma de papel de baixa gramatura. Como será detalhado posteriormente, esta forma de reforço mostrou-se vantajosa porque permitiu: (a) obtenção de uma arquitetura para os compósitos que possibilitou alta deformação; (b) boa distribuição de fibras na matriz; (c) uso de condições brandas de processamento e (d) capacidade de processamento contínuo por um sistema de rolos aquecidos.

2 OBJETIVOS

- Obter filmes compósitos de poliolefinas reforçadas com fibras celulose não modificadas (materiais de baixo custo) que combinem elevadas rigidez e deformação.
- Avaliar a obtenção desses compósitos através de um processo contínuo de prensagem térmica em um sistema de cilindros aquecidos (método relativamente simples e prático).

2.1 Objetivos específicos

Para atingir os objetivos propostos a principal estratégia consistiu em utilizar o reforço estruturado na forma de folhas celulósicas de baixa gramatura imersas na matriz de poliolefina (Figura 18). Características dessa arquitetura almejada incluem:

- (1) uma rede de fibras celulósicas descontínuas ordenadas de forma aleatória bidimensionalmente;
- (2) matriz polimérica envolvendo as fibras da folha celulósica;
- (3) uma camada com quantidade significativa de matriz de ambos lados das folhas celulósicas.

Figura 18 – Compósito idealizado. Reforço constituído por uma rede formada por fibras celulósicas descontínuas aleatoriamente orientadas no plano imersa na matriz termoplástica.

3 METODOLOGIA

O trabalho experimental consistiu nas seguintes etapas:

- Preparo do material de reforço estruturado: obtenção das folhas celulósicas (papel com baixa gramatura);
- Incorporação da matriz ao reforço (folhas celulósicas) para obtenção dos compósitos (Figura 19).
- Caracterização das folhas celulósicas, das matrizes e dos compósitos.

Figura 19 - Etapas de obtenção do compósito.

3.1 Precursores

- Polpa Kraft de eucalipto branqueada e não branqueada (fornecidas pela Suzano S.A.)
- Fibras de pinus presente em papel jornal comercial (polpa mecânica).
- Fibras de pinus obtidas por polpação Kraft em trabalhos anteriores do grupo.
- Papel higiênico dupla folha comercial marca Personal®.

Embalagens comerciais (filmes) de PEBD, PELBD, PEAD e PP. Para a obtenção de compósitos com diferentes proporções de PE e celulose foram utilizados filmes de PEBD com diferentes espessuras. Dado o uso de PEBD de duas diferentes fontes comerciais eles foram denominados PEBD-x e PEBD-y.

- PEBD-x – Polietileno de baixa densidade marca Vabene. Espessura de mm 0,038 mm.
- PEDB-y – Polietileno de baixa densidade marca Talge. Espessura de 0,042 mm.
- PELBD – Polietileno de baixa densidade marca Multipack. Espessura de 0,029 mm.
- PEAD – Polietileno de alta densidade marca Rioplastic. Espessura de 0,012 mm.
- PP – Polipropileno marca Plaspel. Espessura de 0,041 mm.

3.2 Polpa Kraft de pinus

Fibras de pinus foram obtidas por polpação Kraft em trabalhos anteriores do grupo. Para obtenção das fibras foi utilizado um reator Regmed AU/20 com 20 L de capacidade e sistema de agitação por tombamento. Ao reator foram adicionados 1,535 Kg de massa seca de serragem de pinus e 12 L de solução de licor branco de forma a obter uma razão sólido-líquido de 1:8. A solução aquosa alcalina (licor) continha 360 gramas de NaOH e 87,8 gramas de Na₂S (20% de sulfidez). Posteriormente, o cozimento foi realizado a 170 °C por 3 horas. Após resfriamento a polpa foi lavada com água corrente e drenada em centrifuga.

3.3 Obtenção das folhas de celulose

Inicialmente foram obtidas folhas celulósicas de baixa gramatura (Figura 20). As folhas celulósicas pretendidas devem apresentar considerável resistência mecânica para serem manuseadas e também resistir ao processamento. Por outro lado, é necessário que haja espaço entre as fibras da folha para permitir boa permeação da matriz pelas fibras em um curto tempo de processamento.

As folhas foram obtidas utilizando polpas celulósicas de fibras de eucalipto ou de pinus. As polpas contendo ~ 60% de umidade foram dispersas em 500 mL de água utilizando um misturador Turrax (por 5 minutos). Aproximadamente 100, 200, 300 e 400 mg de polpa foram utilizadas para obter folhas com gramaturas de 5, 10, 15 e 20 g/m², respectivamente. Na sequência, a dispersão foi vertida sobre um sistema adaptado que permite a obtenção de folhas homogêneas e fácil remoção da folha do aparato: um tubo PCV (com diâmetro de 100 mm) com uma peneira de nylon fixada foi posicionado em cima de uma peneira metálica.

Na sequência o conjunto foi colocado dentro d'água antes do vertimento. Em seguida, o sistema de peneiras foi erguido eliminando grande parte da água. Posteriormente, o sistema de peneiras contendo a folha celulósica foi levado a estufa a 40 °C. Após 24h a folha foi então retirada do aparato.

Figura 20 - Esquema do procedimento para obtenção folhas de fibras celulósicas com baixa gramatura.

3.4 Obtenção dos filmes compósitos

Foram obtidos compósitos com a arquitetura proposta através de termoprensagem (Figura 21). Inicialmente cada folha celulósica foi colocada entre duas chapas metálicas e prensada em uma prensa hidráulica Carver sob compressão de 1,25 Kgf/cm² por 3 minutos (sem aquecimento). Esses parâmetros foram escolhidos por permitir a obtenção de compósitos com melhores propriedades. Foram utilizadas folhas de papel higiênico ou folhas obtidas conforme procedimento descrito no item 3.2.

3.4.1 Prensa térmica

Posteriormente, essa folha foi colocada entre filmes termoplásticos comerciais com dimensões de 50 x 70 mm. Na sequência, esses filmes foram postos entre duas placas metálicas. Por fim, as amostras foram submetidas à compressão de $7,5 \times 10^{-4}$ Kgf/cm² por 3 min em temperaturas a depender da matriz (PEBD e PELBD a 170 °C;

PEAD a 190 °C; e PP a 220 °C) (Figura 21A). Após análises iniciais esses parâmetros foram escolhidos por resultar em compósitos com melhores propriedades.

Foram utilizados 2 filmes de *teflon* (manta térmica comercial para *silk*) separando as amostras da placa metálica da prensa a fim de obter superfícies mais lisas; evitar adesão da matriz polimérica à prensa; e eliminar bolhas de ar mais facilmente.

Figura 21 - Esquema do procedimento para obtenção dos compósitos: (A) Utilizando a prensa térmica. (B) Utilizando a plastificadora.

3.4.2 Plastificadora

Em outro procedimento os compósitos foram obtidos em uma plastificadora. Foi utilizado uma plastificadora comercial (Lassane modelo A3-330C) contendo 3 rolos. Para obter compósitos homogêneos e sem irregularidades, os materiais precursores (filmes PE e folhas celulósicas intercaladas) foram colocados entre duas folhas de PET e posteriormente entre duas folhas de alumínio. Na sequência os materiais foram processados a 180 °C por 50 ciclos. Ou seja, os filmes termoplásticos e a(s) folha(s) celulósica(s) intercalados foram passados 50 vezes pelo sistema de rolos para obtenção do compósito (Figura 21B).

Como será visto, o número de folhas celulósicas e de filmes plástico foi variável para obter compósitos com melhores propriedades.

3.5 Caracterização dos materiais

3.5.1 Gramatura

O teste de gramatura foi utilizado para determinar a massa de fibras de celulose por área de papel. Os resultados dos ensaios foram utilizados para avaliar a permeação da matriz pela matriz e para obter relação com as propriedades mecânicas. As amostras foram cortadas em dimensões de 50 x 50 mm e, na sequência, pesadas em balança analítica (procedimento realizado em quadruplicata).

3.5.2 Microscopia Óptica

A Microscopia Óptica foi utilizada para avaliar a presença do reforço na forma de uma rede contínua de fibras nos compósitos. E também para avaliar a compactação, a distribuição e a orientação das fibras nos filmes. Foram obtidas imagens frontais dos filmes com ampliação de 32 e 125 vezes utilizando um microscópio óptico marca *Carls Zeiss/ Jena* modelo *Jeneval* com uma câmera digital acoplada.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para avaliar: a morfologia e a espessura das fibras; a interação entre fibra e matriz a permeação da matriz pelas fibras; e a evolução dos poros/cavidades com a deformação. Assim, foram obtidas imagens da superfície das folhas celulósicas e imagens transversais dos filmes após fratura frágil realizada em N₂ líquido. Para a fratura frágil inicialmente os filmes finos (amostras) foram cortados com dimensões de 5 x 50 mm. Em seguida, através do enrolamento, cada extremidade da amostra foi fixada em uma pinça metálica (2 pinças metálicas por filme). Na sequência as amostras foram deixadas por 2 minutos dentro do N₂ líquido e estiradas manualmente ainda dentro do líquido. Posteriormente, as amostras foram fixadas em um suporte metálico com o auxílio de uma fita dupla face de carbono. Em seguida, foram recobertas com uma fina camada condutora de ouro. As imagens foram obtidas utilizando um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20 kV.

3.5.4 Análise Klason

A determinação do teor de lignina foi realizada em duplicata seguindo um procedimento adaptado (NOVO, 2012) a partir do método *Klason* – TAPPI,11b. O método consiste em duas etapas: (1) hidrólise de ligações éter e glicosídicas e (2) a finalização da hidrólise e remoção de grupos sulfatos (NOVO, 2012).

Seguindo o procedimento referenciado, em um tubo de 500 mL autoclavável foram adicionados 0,8 g de polpa e 12 mL de ácido sulfúrico 72%. Após agitação por 2 horas foram adicionados 450 mL de água. O tubo foi então levado à autoclave. O sistema foi aquecido até aproximadamente 120°C e uma pressão de 2 bar por 1 hora. Na sequência os tubos foram retirados da autoclave e resfriados em banho de gelo até temperatura ambiente (25°C). A mistura final foi filtrada utilizando-se um funil com placa sinterizada, calcinado e de massa conhecida. O sólido obtido foi lavado com água. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL que teve o volume aferido.

O teor de lignina total foi obtido pela soma dos teores de lignina solúvel e insolúvel. O sólido obtido (lignina insolúvel) foi colocado em estufa a 40°C para eliminação de água. A massa de lignina insolúvel foi obtida por gravimetria.

A lignina solúvel, presente no sobrenadante após a filtração, foi determinada por espectroscopia UV-Vis utilizando a equação 9 (GOLDSCHMID, 1971). Foram coletados espectros na região de 190 a 320 nm em um espectrofotômetro de UV-Vis Hach DR-5000. Foi utilizada uma cela de quartzo de 10 mm de caminho ótico.

$$Lignina_{solúvel}(\%) = \frac{[(4,53 \cdot A_{215}) - A_{280}] \cdot V_f \cdot F_d}{3 \times m_p} \quad \text{Eq. (10)}$$

Em que A_{215} e A_{280} são as absorbâncias observada em 215 e 280 nm, respectivamente. V_f o volume da solução após a filtração, F_d o fator de diluição da solução utilizada para a obtenção do espectro e m_p a massa seca de polpa.

3.5.5 Termogravimetria

A Termogravimetria (TG) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais – temperatura de início extrapolado de decomposição (T_{onset}) e a temperatura onde ocorre a máxima taxa de decomposição térmica (T_{max}). A temperatura de início de decomposição foi determinada pelo encontro da reta

tangente à linha de base com a reta tangente ao pico do evento térmico (de degradação nesse caso). As análises de TG foram realizadas em um equipamento TGA-50 Shimadzu em fluxo de N₂ de 50 mL/min. Nos ensaios aproximadamente 8 mg de amostra em um cadinho de platina foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada para determinar as temperaturas de fusão (T_m). As medidas foram obtidas em um equipamento DSC-50 Shimadzu em atmosfera de N₂ de 50 mL/min. Foi utilizado 5 mg de amostra em cadinho de alumínio com aquecimento desde a temperatura ambiente até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os dados de DSC foram utilizados para obter o grau de cristalinidade, $X_c(\%)$, das amostras segundo a equação:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{w_{matriz} \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

Em que ΔH_m é a entalpia de fusão do polietileno (dada pela área do pico no gráfico de fluxo de calor por grama em função da temperatura); ΔH_m^0 corresponde à entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino e foi utilizado o valor 291,5 e 207 J/g para o PE e PP, respectivamente (CEBE *et al.*, 2017; XU *et al.*, 1998); e w_{matriz} é a fração mássica de polietileno ou de polipropileno na amostra.

3.5.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi utilizada para determinar as temperaturas de transição vítrea dos materiais e avaliar a capacidade do material absorver energia após adição do reforço. Os ensaios foram realizados em um equipamento DMA da TA Instruments modelo 2980. Os corpos de prova foram cortados com 63 mm de comprimento e 12,7 mm de largura. A espessura de cada compósito é dada na Tabela 6 (seção 3.5.11). Foi utilizado o modo flexão, com amplitude de oscilação de 20 µm, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 2 °C/min, na faixa de temperatura de -150 a 120 °C.

3.5.8 Espectroscopia no Infravermelho

Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas a fim de investigar a composição dos materiais utilizados. As amostras na forma de filmes foram analisadas em um espectrofotômetro infravermelho modelo IRAffinity-1S (*Shimadzu*) usando um acessório de reflectância total atenuada (ATR) equipado com cristal de seleneto de zinco. Os espectros foram coletados na faixa de 450 a 4000 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} com 16 varreduras cada espectro.

3.5.9 Difratometria de raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas para averiguar as fases presentes e determinar o grau de cristalinidade dos materiais. Foi utilizado um difratômetro da marca *Bruker* modelo D8 *Advance*. As amostras na forma de filmes foram submetidas à radiação Cu-K α de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, operando com uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente (1600 W de potência). As medidas foram efetuadas com um passo de 0,025 graus com um tempo de irradiação de 0,5s. O grau de cristalinidade ($X_c(\%)$) foi obtido pela área dos picos cristalinos (A_c) em relação à área total do pico no difratograma (A_T):

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_T} \times 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

3.5.10 Ensaio Mecânico

Os ensaios de tração foram realizados para obtenção de informações sobre o limite de resistência no escoamento, o módulo de elasticidade e a deformação na ruptura. Os testes foram baseados na norma ASTM D 882-95a para ensaios de tração em filmes poliméricos finos. Os corpos de prova na forma de filmes foram cortados com dimensões de 20 x 75 mm e analisados com comprimento útil de 50 mm. A espessura de cada compósito é dada na Tabela 6 (seção 3.5.11). Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento *Instron 5969 Universal Material Testing Machine*, equipado com uma célula de carga de 5kN, a uma velocidade de deformação de 40 mm/min. Para cada material foram ensaiados 4 corpos de prova (em quadruplicata).

Os módulos de elasticidade (inclinação da porção elástica da curva tensão-deformação, $\sigma \times \varepsilon$) foram determinados pela razão da segundo a Equação 13 na faixa de deformação de 0,05% a 0,25 %.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (\text{Eq. 13})$$

Posteriormente, para cada propriedade foi calculada a média aritmética ($\bar{X}$) e o intervalo de confiança (IC) ao nível de 90% utilizando a distribuição t de Student:

$$IC = \left[\bar{X} - t \times \frac{s}{n}; \bar{X} + t \times \frac{s}{n}; \right] \quad (\text{Eq. 14})$$

Sendo s o desvio padrão da amostra; n o número de elementos da amostra; t o valor retirado da tabela t de Student para os casos em questão.

3.5.11 Composição e espessura dos materiais obtidos

Para a obtenção dos compósitos foram utilizados filmes plásticos de diferentes espessuras e folhas celulósicas com diferentes gramaturas. Dessa forma, foram obtidos compósitos em diferentes composições através da variação do número de filmes plásticos e do número de folhas de celulose. A composição e a espessura de cada compósito são dadas na Tabela 6.

As composições foram determinadas através das seguintes etapas: (1) Pesagem da massa da folha celulósica com dimensões de 50 x 70 mm antes do processamento; (2) Após obtido o compósito foi realizado o corte do mesmo seguindo as dimensões da folha celulósica. As dimensões da folha de celulose no compósito podem ser identificadas como resultado de um leve tom esbranquiçado; (3) Pesagem do compósito; (4) Cálculo da massa de celulose em relação à massa do compósito.

Tabela 6 – Composição e espessura dos filmes compósitos obtidos e espessura das matrizes utilizadas como referência (filmes processados sem celulose).

Matriz	Nº de filmes plásticos: Nº de folhas celulósicas	Tipo de folha celulósica	Gramatura da folha celulósica (g/m²)	Quant. de celulose % (m/m)	Espessura (mm)
PP	6:0	--	--	--	0,24
PP	6:1	Papel higiênico (eucalipto)	15	7%	0,26
PEAD	24:0	--	--	--	0,21
PEAD	24:1	Papel higiênico (eucalipto)	15	7%	0,23
PELBD	4:0	--	--	--	0,13
PELBD	4:1	Papel higiênico (eucalipto)	15	12%	0,14
PELBD	12:0	--	--	--	0,33
PELBD	12:3	Papel higiênico (eucalipto)	15	12%	0,35
PEBD-x	4:0	--	--	--	0,15
PEBD-x	4:1	Papel higiênico (eucalipto)	15	10%	0,16
PEBD-x	4:1	Obtida - eucalipto branca	10	7%	0,17
PEBD-x	6:0	--	--	--	0,22
PEBD-x	6:1	Papel higiênico (eucalipto)	15	7%	0,23
PEBD-x	6:1	Obtida - eucalipto branca	15	7%	0,24
PEBD-x	6:1	Obtida - eucalipto 2,5% lig.	15	7%	0,24
PEBD-x	6:1	Obtida - Pinus – jornal	15	7%	0,25
PEBD-x	6:1	Obtida - Pinus – Kraft	15	7%	0,26
PEBD-x	8:0	--	--	--	0,29
PEBD-x	8:1	Obtida - eucalipto branca	20	7%	0,32
PEBD-x	12:0	--	--	--	0,40
PEBD-x	12:3	Papel higiênico (eucalipto)	15	10%	0,45
PEBD-y	2:0	--	--	--	0,09
PEBD-y	2:1	Papel higiênico (eucalipto)	15	15%	0,10
PEBD-y	4:0	--	--	--	0,17
PEBD-y	4:1	Papel higiênico (eucalipto)	15	8%	0,19
PEBD-y	6:0	--	--	--	0,26
PEBD-y	6:1	Papel higiênico (eucalipto)	15	5,5%	0,28
PEBD-y	6:1	Obtida - eucalipto branca	15	5,5%	0,27

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na apresentação dos resultados a seguir, a seção 4.1 contém caracterizações diversas dos materiais e as seções restantes (4.2 a 4.14) são focadas em propriedades mecânicas.

4.1 Caracterização ótica, química, térmica e estrutural

4.1.1 Caracterização ótica

4.1.1.1 Distribuição de fibras nas folhas celulósicas

No método utilizado o material de reforço foi estruturado inicialmente na forma de uma rede contínua de fibras celulósicas (papel com baixa gramatura). Dessa forma, aproveita-se a estrutura e a conectividade das fibras nas folhas (papel) obtidas. No papel as fibras estão conectadas entre si por ligações de hidrogênio (interfibras) e pelo emaranhamento das fibras.

As imagens por microscopia ótica mostram que as folhas de papel higiênico apresentam uma distribuição de fibras não uniforme. Há regiões com menor concentração de fibras, como indicado pelas partes mais claras da Figura 22a. Contudo, essas regiões com menos fibras estão com aproximadamente o mesmo espaçamento. Essa distribuição, juntamente com às características da fibra e a gramatura da folha, conferem as propriedades mecânicas a esse papel. Além disso, embora os espaçamentos entre fibras não sejam homogêneos, aparentemente não há grandes aglomerados de fibras.

Por outro lado, as folhas celulósicas obtidas apresentam boa distribuição de fibras e sem orientação preferencial (Figura 22b, c, d). Além do mais, assim como o papel higiênico, as folhas apresentam espaços entre as fibras que podem permitir a permeação da matriz polimérica.

Imagens obtidas por MEV mostram que as fibras de eucalipto estão mais compactadas no papel higiênico do que nas folhas obtidas. Além disso, as fibras do papel higiênico apresentam maior grau de fibrilação (Figura 23a, b). Assim, a menor compactação tende a facilitar a permeação da matriz. Contudo, também leva à menor resistência da folha que se torna mais propensa a ser rompida no processamento.

As imagens MEV também revelam o quanto as fibras de pinus são bem mais espessas que as fibras de eucalipto (Figura 23). Em geral, as fibras de pinus possuem largura de aproximadamente 40 μm (DUTT; TYAGI, 2011) e as de eucalipto em torno de 20 μm (DUTT; TYAGI, 2011). Assim, dada a maior espessura, as fibras de pinus podem ter um grande impacto negativo na ductilidade (BAZHENOV, 2011).

Figura 22 - Micrografias de folhas celulósicas com gramatura de 15 g/m² a partir de diferentes fibras (ampliação de 32 e 125 vezes).

Figura 23 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para folhas de celulose obtidas de diferentes fibras (ampliação de mil vezes).

4.1.1.2 Distribuição de fibras nos compósitos

Apesar da baixa compatibilidade entre fibra e matriz, não foi realizada modificação química e não houve adição de agentes de acoplamento ou

compatibilizantes. Aqui a tentativa de obter compósitos com melhores propriedades mecânicas teve foco em obter boa distribuição das fibras e a adesão foi explorada apenas do ponto de vista mecânico.

Para obtenção dos compósitos, a matriz polimérica fundida foi incorporada ao reforço estruturado através de termoprensagem. Nesses materiais a rede de celulose é mantida no compósito (não é destruída durante o processo de termoprensagem). Essa conectividade da rede de fibras permitiu obter compósitos com boa distribuição de fibras (Figura 24a). Cabe ressaltar que essa distribuição ocorre no plano do filme compósito (as fibras não estão distribuídas por todo o volume).

Além disso, nesses compósitos as fibras celulósicas estão envoltas pela matriz polimérica (embebidas na matriz) (Figura 24b, c). Não são observados grandes espaços vazios entre as fibras (exceto por arrancamento de fibras). Desse modo, essas imagens indicam uma boa permeação da matriz pelas fibras.

Figura 24 – Imagens do compósito de PEBD contendo 7% (m/m) de celulose obtidas por (a) Microscopia ótica; (b, c) Microscopia Eletrônica de Varredura da fratura frágil em diferentes ampliações.

4.1.1.3 Transparência óptica e homogeneidade nos compósitos

Por suas características intrínsecas, fibras de celulose são opacas e os filmes de PE e PP são transparentes. No entanto, a mistura desses filmes termoplásticos transparentes com folhas de papel opaco (esbranquiçado) resultou em compósitos transparentes e homogêneos.

Em termos de transparência óptica, em compósitos poliméricos a transmitância (I/I_0) e o coeficiente de reflexão (Γ) são dados por (LIU *et al.*, 2013; TANG; LIU, 2008):

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left[-\frac{V_{r,\%} \cdot r^3 \cdot \chi}{4\lambda^4} \left(\frac{n_R}{n_M} - 1 \right) \right] \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\Gamma = \left(\frac{n_M - n_R}{n_M + n_R} \right)^2 \quad (\text{Eq. 16})$$

No qual: χ = caminho óptico; $V_{r,\%}$ = fração volumétrica do reforço; r = raio da fibra de reforço; λ = comprimento de onda da luz incidente; n_R e n_M os índices de refração do reforço e da matriz, respectivamente.

Assim, nos compósitos a luz primeiramente penetra e percorre a matriz transparente. Em seguida atinge a interface PE-celulose formada. Nesse caso, o material tende a ter baixa reflexão e alta transmitância, pois os índices de refração dos materiais na interface são similares ($n_R = 1,54$ e $n_M = 1,51$) (DAHMAN; OKTEM, 2012; SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC., 2013).

Porém, os filmes compósitos se tornam esbranquiçados após a aplicação de um esforço de tração (Figura 25). Esse embranquecimento devido à tração nesses compósitos está associado ao espalhamento da luz pela presença de uma nova interface (ar-celulose). Nesses compósitos ocorre descolamento da fibra em relação à matriz com a aplicação de um esforço de tração (BAZHENOV *et al.*, 2003; BAZHENOV, 2011). Assim, a formação da interface ar-celulose com a tração pode gerar considerável espalhamento de luz (GUNEL; BASARAN, 2010).

Alguns dos compósitos obtidos apresentaram elevada deformação – como será visto de forma mais detalha a frente. Contudo, uma percepção de forma visual dessa ductilidade pode ser vista pela comparação do compósito com 12% de celulose antes e após a tração (Figura 25a e b).

Figura 25 - Fotos dos filmes. (a, b) Filme do compósito de PELBD contendo 12%(m/m) de fibras de celulose (papel higiênico) antes e após o ensaio de tração. (c) Filme de PELBD.

*Filmes contendo 3 folhas de papel higiênico intercaladas entre 12 filmes de PELBD.

**Fotos dos filmes sobre um fundo escuro contendo as letras USP para demonstrar a transparência e embranquecimento por tração.

4.1.2 Determinação de lignina

Os dados para composição percentual em massa de lignina nas fibras celulósicas são mostrados na Tabela 7. Polpas comerciais de eucalipto utilizadas apresentam baixo teor de lignina ($\leq 2,5\%$). Para as fibras de pinus, aquelas oriundas de polpação mecânica mostram elevada quantidade de lignina (28%). Nesse sentido, dado esse elevado percentual de lignina, é esperado um aumento mais pronunciado do módulo nos compósitos preparados a partir dessas fibras de pinus.

Tabela 7 – Teor de lignina presente nas fibras.

Tipo de polpa celulósica	*(%m/m) lignina a partir do número Kappa	(%m/m) lignina determinada pelo método Klason
Eucalipto comercial branqueada	0,1	--
Eucalipto semi-branqueada	1,5	--
Eucalipto não branqueada (marrom)	2,5	2,4
Papel higiênico (eucalipto branqueado)	--	--
Pinus obtido por polpação Kraft	--	4,8
Pinus obtido por polpação mecânica	--	28

*Foi utilizado o fator 0,15 para conversão do número Kappa para porcentagem em massa.

*Dados fornecidos pelo fornecedor da polpa comercial (Suzano SA).

4.1.3 Difratometria de raios X

A cristalinidade de uma matriz polimérica tem uma influência considerável nas propriedades mecânicas do compósito. Além disso, a cristalinidade desses polímeros termoplásticos pode ser alterada durante o processamento. Assim, análises de difração de raios X foram realizadas para determinar o grau de cristalinidade dos materiais.

No difratograma o halo em baixo ângulo ($2\theta < 20^\circ$) para os termoplásticos é devido ao espalhamento pela região amorfa do polímero (Tabela 8; Figura 26) (KAKUDO; ULLMAN, 1960). Para PEBD e PELBD e seus compósitos os picos localizados em $2\theta = 21,3^\circ$ e $23,6^\circ$ se referem, respectivamente, aos planos (110) e (200) da forma ortorrômbica do polietileno (LIN *et al.*, 1994; CLARK, 1996) (Tabela 8; Figura 26).

Para PEAD, além dos planos (110) e (200), foi observado um pico em $2\theta = 30,8^\circ$ referente ao plano (210) (CHOUT *et al.*, 2004). Além disso, um pico adicional aparece em $2\theta = 29,3^\circ$ possivelmente associado a algum aditivo.

Para os materiais contendo PP são observados picos da forma isotática (i-PP). Além disso, esses picos coincidem com aqueles da fase mais comum no i-PP: a fase α (monoclínica) (CLARK, 1996; JONES; AIZLEWOOD; BECKETT, 1964).

Picos referentes ao reforço não são observados no difratograma dos compósitos. Essa ausência é justificada pela concentração relativamente baixa de reforço (comparada ao PE) e pela baixa cristalinidade das fibras de celulose.

Tabela 8 - Dados a partir dos difratogramas: Ângulos de difração (2θ); planos cristalinos (hkl); e grau de cristalinidade, X_c (%).

Material	2θ	Plano	Material	X_c (%)
PP	14,0	(110)	PP	54
	16,8	(040)	PP – 7% papel higiênico	59
	18,4	(130)	PEAD	69
	21,1	(301)	PEAD – 7% papel higiênico	64
	21,8	(110)	PELBD	62
PEAD	21,4	(110)	PELBD – 7% papel higiênico	59
	23,7	(200)	PELBD – 12% papel higiênico	60
	30,8	(210)	PEBDy	60
PELBD;	21,3	(110)	PEBD-x	56
PEDB-x;	23,6	(200)	PEBD-x – 7% papel higiênico	59
PEBD-y.			PEBD-x – 7% eucalipto branqueada	57
Celulose	~14,8	(1 $\bar{1}$ 0)	PEBD-x – 7% eucalipto não branqueada	54
	~16,5	(110)	PEBD-x – 7% pinus mecânica	53
	22,4	(200)		

Para as fibras celulósicas, picos no difratograma se assemelham aos picos característicos da celulose I (Figura 26). Os picos localizados em torno de $2\theta = 14,8^\circ$, $16,5^\circ$ e $22,4^\circ$ coincidem com os planos com índice de Miller (1 $\bar{1}$ 0), (110) e (200) da celulose I (KAFLE *et al.*, 2014; CARRILLO *et al.*, 2018; GONG *et al.*, 2017). Contudo, a baixa resolução dos difratogramas dificultou a obtenção do grau de cristalinidade da celulose nas diferentes folhas.

Além das atribuições, na Tabela 8 também estão os graus de cristalinidade dos materiais obtidos através dos dados de difração de raios X. Os valores indicam que a incorporação de fibras celulósicas não alterou o grau de cristalinidade da matriz polimérica. Para as fibras celulósicas, dada a baixa gramatura das folhas, não foram obtidos resultados confiáveis para a análise de grau de cristalinidade.

Figura 26 – Difratogramas para os materiais analisados.

4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho

Materiais comerciais podem conter aditivos para melhorar as propriedades e também resíduos provenientes do processamento do fabricante. Dessa forma, foi utilizada a espectroscopia no infravermelho para confirmação da composição dos materiais.

Figura 27 – Espectros de infravermelho das matrizes poliméricas.

Tabela 9 – Bandas no infravermelho referentes aos materiais contendo PE (GULMINE *et al.*, 2002) e PP (FANG *et al.*, 2012).

Bandas PE (cm ⁻¹)	Atribuição	Bandas PP (cm ⁻¹)	Atribuição
2917	estiramento assimétrico CH ₂	2950	estiramento assimétrico CH ₃
2849	estiramento simétrico CH ₂	2917	estiramento assimétrico CH ₂
1472	deformação assimétrica CH ₂	2870	estiramento CH ₃
1463	<i>scissoring</i> CH ₂	1457	deformação simétrica CH ₃
1377	deformação simétrica CH ₃	1376	deformação simétrica CH ₃
1369	<i>Wagging</i>	1166	<i>wagging C-H</i>
1353	<i>Wagging</i>		<i>rocking CH₃</i>
1301	<i>Twist</i>	998	<i>rocking CH₃</i>
1177	<i>wagging</i> CH ₂		estiramento C-C
719	<i>rocking</i> CH ₂	973	<i>rocking</i> CH ₃
730	<i>rocking</i> CH ₂		estiramento C-C
		841	<i>rocking C-H</i>
		808	estiramento C-C

Como resultado, os espectros no infravermelho para PE e PP são apresentados na Figura 27 e a atribuição é dada na Tabela 9. Além das bandas características, para PELD e PELBD foram encontradas bandas de baixa intensidade possivelmente associadas a aditivos.

Nessa perspectiva, as bandas em 3396, 3188 e 1645 podem estar associadas às amins oriundas de estabilizadores UV (GULMINE *et al.*, 2002). Dessa forma, as bandas em 3396 e 3188 cm^{-1} seriam atribuídas aos modos de estiramento assimétrico e simétrico (respectivamente) de N—H em amins primárias; a banda em 1645 cm^{-1} à deformação angular simétrica no plano de N—H e a banda em 1018 cm^{-1} ao estiramento de C—N (SILVERSTEIN; BASSLER, 2000). Além disso, para o PEAD há uma banda de média intensidade em 876 cm^{-1} possivelmente referente a algum aditivo.

Em relação ao espectro das fibras celulósicas (Figura 28) foram identificadas as bandas características da celulose, cuja atribuição é dada na Tabela 10. Além disso, o padrão das bandas de estiramento de grupos -OH na região de 3600 a 3200 cm^{-1} confirmam a presença da celulose do tipo I (Figura 29a) (KAFLE *et al.*, 2014).

Também foram identificadas bandas referentes à lignina. Essas bandas estão associadas a anéis aromáticos (1510 cm^{-1}) e a grupos guaiacila (1264 cm^{-1}).

Com os espectros de infravermelho também foi possível inferir sobre a cristalinidade das fibras celulósicas. Nesse contexto, a intensidade da banda em 898 cm^{-1} depende das regiões amorfas da celulose e da banda em 1429 cm^{-1} está relacionada à quantidade de estruturas cristalinas da celulose (POLLETO *et al.*, 2012). Dessa forma, os resultados indicam uma maior cristalinidade das fibras de pinus (Figura 29b e c).

Figura 28 – Espectros de infravermelho das fibras celulósicas.

Figura 29 – Espectros de infravermelho das fibras celulósicas (ampliado).

Tabela 10 – Bandas referentes aos materiais Cel.G6 e Cel.G6.lig; atribuição de bandas; e os respectivos modos de vibração em acordo com (OH *et al.*, 2005) e (TRAORÉ; KAAL; CORTIZAS, 2018).

ν = estiramento; δ = deformação angular.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3650-3000	νOH (hidrogênio ligado)
2896	νCH
1646	δOH
1429	νCH_2 simétrico no C_6
1510	νCC anel aromático (lignina)
1367	δCH
1334	δOH no plano
1313	δCH_2 (wagging) no C_6
1264	νCH_2 em grupos guaiacila (lignina)
1203	δCOH no plano no C_6
1161	νCOC na ligação β glicosídica
1053	νCO
1030	νCO no C_6
986	νCO no C_6
895	νCOC na ligação β glicosídica. νCOC , νCCO e νCCH no C_5 e C_6

4.1.5 Análises térmicas

4.1.5.1 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica dos materiais é importante para determinar as condições de processamento, assim como para definir aplicações mais adequadas para os mesmos. Aqui, as curvas TG e DTG foram utilizadas para avaliar a estabilidade térmica dos materiais perante à degradação térmica.

As curvas TG e DTG dos materiais são mostradas na Figura 30. A atribuição dos principais eventos é dada na Tabela 11 – juntamente com dados de DSC e DMA (seção 4.1.5.3). A decomposição das matrizes termoplásticas apresenta-se como um evento bem definido (Figura 30a, 30a').

Além disso, para o PEAD a presença de aproximadamente 13% em massa na região de 600 °C no TGA sugere a presença de alguma carga inorgânica (Figura 30a). Esses dados corroboram os resultados observados nos espectros no infravermelho.

Figura 30 – (a) TG e (b) DTG dos filmes de polietileno, das folhas celulósicas e dos compósitos.

A decomposição do PP ocorre em temperatura menor que os demais. Nesses polímeros a degradação geralmente é descrita pelo mecanismo de cisão aleatória (PETERSON; VYAZOVKIN; WIGHT, 2001). Desse modo, a estabilidade dos radicais livres assim obtidos é:

benzílico, alílico > terciário > secundário > primário

Como consequência, é esperado que a dissociação da ligação C–C do PP ocorra em menor temperatura que a do PE devido ao grupo lateral -CH₃ no PP (TUFFI *et al.*, 2018).

Para as fibras de celulose (Figura 30b, 30b'), em baixas temperaturas ocorre a remoção da água absorvida pela celulose. Em temperaturas próximo a 370 °C há uma grande perda de massa devido à degradação da celulose. Nessa etapa a ocorre clivagem das ligações glicosídicas levando à formação de compostos orgânicos como alcenos e outros derivados de hidrocarbonetos (POLLETO *et al.*, 2012). Em temperaturas superiores a 400 °C o processo de decomposição residual tende a levar à formação de CO, CO₂, H₂O e coque (POLLETO *et al.*, 2012).

As fibras de pinus apresentam temperaturas de decomposição maiores que as fibras de eucalipto (Figura 30b'). Considerando os dados de espectroscopia no infravermelho, essa estabilidade térmica pode ser resultado de um empacotamento mais ordenado da celulose nas fibras de pinus (POLLETO *et al.*, 2012). Além disso, dada a maior quantidade de lignina, a decomposição das fibras de pinus ocorre em uma faixa mais ampla de temperatura (Figura 30b').

Para os compósitos, como não houve reação entre a fibra e matriz, não houve nenhuma alteração significativa das temperaturas de decomposição.

4.1.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram utilizadas para determinar as temperaturas de fusão. Desse modo, pode-se inferir sobre os diferentes tipos de polietileno.

Geralmente o PEBD apresenta um pico de temperatura de fusão entre 106-114°C (BHARDWAJ; KUMAR; PALANVELU, 1988). Aqui o PEBD utilizado apresentou mais de um pico de fusão (Figura 31). Desse modo, picos em maiores temperaturas podem estar associados às lamelas mais espessas e menos ramificadas (PRASAD, 1998) ou à presença de PELBD (HUSSEIN; WILLIAMS, 2001). A combinação desses dois tipos de polietileno se justifica, pois aproveita-se das propriedades mecânicas favoráveis do PELBD e da boa processabilidade do PEBD (HUSSEIN; WILLIAMS, 2001).

Figura 31 – DSC dos filmes de PE, PP, das folhas celulósicas e dos compósitos.

Como o nível de ramificações (e assim um maior grau de defeito na estrutura cristalina) reduz a temperatura de fusão, tem-se que as temperaturas de fusão seguem a ordem: PEBD < PELBD < PEAD. Assim, o PELBD e PEAD apresentaram

fusão característica em torno de 125°C (BHARDWAJ; KUMAR; PALANIVELU, 1988) e 129 °C, respectivamente.

No PP o grupo lateral CH₃ restringe a rotação molecular e aumenta a temperatura de fusão comparado ao PE. Assim, o PP apresenta fusão em torno de 166°C.

Outro evento endotérmico para as matrizes termoplásticas é a decomposição em temperaturas em torno de 480°C (Figura 31a).

Para os materiais contendo celulose, os picos endotérmicos próximos a 75 °C são referentes ao calor gasto para eliminar água e os picos entre 300 e 400 °C à energia gasta para a decomposição da celulose (Figura 31c; Tabela 11).

Comparando os materiais isolados e compósitos, nota-se que não ocorreram alterações significativas nas temperaturas de fusão e decomposição dos materiais (Tabela 11). Isso por causa da baixa interação entre celulose e PE. Além disso, o grau de cristalinidade do PE nos compósitos também não sofreu variação (Tabela 11 – dada na próxima seção).

Para essa combinação de materiais observa-se uma ampla faixa (janela) de processamento por termoprensagem. Para esses materiais o limite inferior de temperatura para processamento é dado pela temperatura de fusão dos diferentes tipos de PE ($T_m < 130$ °C). E o limite superior é dado pela temperatura de início de decomposição das fibras celulósicas ($T_{onset} > 300$ °C).

4.1.5.3 *Análise Dinâmico mecânica (DMA)*

O PE apresenta 3 processos de relaxação antes da fusão (Figura 32a e 32b). Essas transições (γ , β , α) são descritas a seguir e atribuídas na Tabela 11 (SHA; ZHANG; HARRISON, 1991; SEWDA; MAITI, 2013):

γ - associada ao movimento dos grupos curtos ligados à cadeia principal na região amorfa (movimento de três ou quatro unidades -CH₂- das cadeias de polímero nas regiões amorfas). Para o PE essa é considerada a temperatura de transição vítrea (T_g) (MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2005);

β - está principalmente associada aos movimentos segmentares das cadeias laterais na região não cristalina. Refere-se ao movimento que ocorre dentro da região interfacial – que é uma camada de transição entre as regiões cristalina e amorfa contendo ramificações curtas (grupos laterais);

α - associada à região cristalina e ao movimento das dobras da cadeia na superfície das lamelas e longa amplitude de movimento dos segmentos da cadeia (SHA; ZHANG; HARRISON, 1991; SEWDA; MAITI, 2013).

A transição β não foi nítida para o PEAD no gráfico de Tan δ . Comportamento que é explicado pelo baixo grau de ramificações do PEAD (MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2005).

Para o PEBD e PELBD não houve alteração das temperaturas de transição da fase amorfa (γ e β) com a inserção das fibras celulósicas (Tabela 11, Figura 32). Devido à baixa interação, nesse caso não há imobilização segmental de cadeias da matriz pela superfície da fibra (MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2005).

A introdução das fibras aumentou o módulo de armazenamento (E'), aumento da capacidade do material suportar carga, principalmente em baixas temperaturas (Figura 32c). Essa elevação é resultado do efeito de reforço provocado pelas fibras, que são mais rígidas que a matriz. As fibras celulósicas impõem restrições mecânicas, que reduz a flexibilidade e aumenta a rigidez (SEWDA; MAITI, 2013).

Além disso, devido à presença das fibras os compósitos exibiram menor dissipação de energia, principalmente em altas temperaturas (Figura 32d).

Tabela 11 – Dados a partir das análises de DMA, de DSC e de TG-DTG. Temperatura de início de decomposição (T_{onset}); Temperatura correspondente à taxa máxima de degradação – pico do DTG (T_{max}); Temperatura de fusão (T_m); Temperatura de transição vítrea (T_g); Grau de cristalinidade (X_c (%)).

Amostra	γ	β	α	T_m	T_{onset}	T_{max}	X_c (%)
PEBD-x	-119	(-20)	63	106, 114, 121	463	491	51
PEBD-y	-120	(-20)	55	107, 113, 121	463	492	54
PELBD	-116	(-22)	80	125	465	495	57
PEAD	-112	(-16)	99	129	470	498	83
PP	16 (7)			166	437	471	69
papel higiênico					329	372	
eucalipto branca					327	367	
eucalipto 2,5% de lignina					336	370	
pinus 5% de lignina					347	382	
pinus 28% de lignina					324	391	
PEBD-x	-119	(-20)	63	107, 113, 121		491	51
PEBD-x +7% pinus 28% lignina	-119	(-20)	57	106, 112, 121		495	50
PELBD	-116	(-22)	79	125		495	57
PELBD + 12% papel higiênico	-116	(-23)	60	126		499	58

Para γ , β e α foi considerado o máximo dos picos na curva de Tan δ e Módulo de perda em função temperatura. Valores do gráfico módulo de perda em função temperatura estão entre parênteses.

Figura 32 – Dados da análise de DMA dos filmes de PE, PP, das folhas celulósicas e dos compósitos.

4.2 Compósitos com folhas celulósicas de diferentes gramaturas

As folhas celulósicas almeçadas devem apresentar considerável resistência mecânica para serem manuseadas e suportar a movimentação da matriz fundida durante o processamento (e assim não se romper). Por outro lado, deve haver espaço entre as fibras da folha para permitir boa permeação da matriz em um curto tempo de processamento.

Dessa forma, foram obtidas folhas celulósicas com gramaturas de 5, 10, 15 e 20 g/m^2 (Figura 33). Contudo, folhas com gramaturas muito baixas – como 5 g/m^2 – apresentam baixa resistência ao rasgo (que torna difícil o manuseio) e não foram utilizadas.

A título de comparação, o papel higiênico utilizado para obtenção dos compósitos apresenta gramatura de 15 g/m^2 (papel dupla folha). Como outros

exemplos, a gramatura mais usual do papel sulfite varia entre 75 e 85 g/m² e para o papel usado na fabricação de jornal varia entre 45 g/m² e 50 g/m² (MUNDODAMETROLOGIA, 2020).

A variação da proporção de fibras em relação à matriz nesses compósitos pode ser atingida através da alteração de algumas variáveis: espessura, número de filmes e tipo de PE; gramatura e número de folhas de papel.

A partir dessas folhas foram obtidos compósitos com 7% (m/m) de celulose. Nesse caso, o número de camadas de PE foi variado para manter a composição fixa. Porém, embora haja aumento do módulo (~ 64%) e da resistência no escoamento (~ 23%) os materiais apresentam baixa deformação (Figura 34, Tabela 12). Além disso, compósitos contendo folhas com maior gramatura e espessura exibiram maiores deformações.

Esse resultado indica que folhas com gramaturas de 15 a 20 g/m² são mais adequadas para serem utilizadas: resistem melhor ao manuseio e à termoprensagem, assim como permitem considerável permeação da matriz polimérica. Desse modo, alguns papeis higiênicos comerciais possuem gramatura próxima a 15 g/m² e podem ser uma fonte barata de reforço estruturado.

Figura 33 – Imagens de microscopia ótica das folhas celulósicas com diferentes gramaturas (fibras de eucalipto branqueada). Ampliação de 125 vezes.

Tabela 12 - Propriedades mecânicas. Compósitos contendo diferentes quantidades de PEBD-x e folhas celulósicas com diferentes gramaturas – com 7% (m/m) de celulose. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). Nível de confiança (NC) de 90%.

Proporção		Gramatura							
filmes PE:	folha	Espessura	E (MPa)	$\Delta\%E$	σ_e (MPa)	$\Delta\% \sigma_e$	ϵ (%)	$\Delta\%$	
celulose	(g/m ²)	(mm)						ϵ (%)	
4:0	--	0,16	155 ± 11	--	6,6 ± 0,3	--	571 ± 60	--	
4:1	10	0,17	245 ± 7	58%	7,9 ± 0,2	20%	101 ± 38	-82%	
6:0	--	0,22	157 ± 6	--	6,7 ± 0,2	--	617 ± 140	--	
6:1	15	0,24	267 ± 8	70%	8,5 ± 0,1	27%	210 ± 100	-66%	
8:0	--	0,29	170 ± 7	--	7,2 ± 0,2	--	764 ± 129	--	
8:1	20	0,32	278 ± 7	64%	8,7 ± 0,2	21%	319 ± 230	-58%	

Figura 34 - Gráficos de Tensão x Deformação em função da gramatura das folhas celulósicas e espessura dos filmes. Compósitos de mesma quantidade de celulose – 7% (m/m). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20% dos respectivos gráficos à esquerda.

4.3 Compósitos com fibras de eucalipto contendo lignina

Como esperado, as fibras contendo lignina residual resultaram em compósitos com maior do módulo quando comparadas às fibras branqueadas (Figura 35 e Tabela 13). A lignina atua como um compatibilizante (em relação às matrizes apolares) por causa da presença de hidrocarbonetos apolares e anéis aromáticos (ROZMAN *et al.*, 2000). Além disso, a lignina torna a fibra mais rígida como consequência de anéis aromáticos em sua estrutura (PARAREDA *et al.*, 2020; JAWERTH *et al.*, 2020).

Além do aumento do módulo, compósitos com fibras contendo lignina exibiram maiores deformações do que aqueles com fibras branqueadas (Figura 35). Como exemplo, compósitos contendo 7% (m/m) de celulose com 1,5% de lignina exibiram fratura predominante após a região de estiramento a frio.

Figura 35 - Gráficos de Tensão x Deformação em função da gramatura e da quantidade de lignina nas fibras: a = 2,5; b = 1,5; c = polpa branqueada. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 12%.

Tabela 13 - Propriedades mecânicas. Compósitos contendo uma folha celulósica com fibras com quantidade variável de lignina (com 7% (m/m) de celulose). Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.

Quant. de filmes PE (n°)	Quant. de celulose % (m/m)	Quant. de lignina % (m/m)	E (MPa)	$\Delta\%E$	σ_e (MPa)	$\Delta\% \sigma_e$	ϵ (%)	$\Delta\% \epsilon$ (%)
6	--	--	157 ± 6	--	6,7 ± 0,2	--	617 ± 140	--
6	7 %	-	267 ± 8	70%	8,5 ± 0,1	27%	210 ± 100	-66%
6	7 %	1,5%	297 ± 13	89%	8,9 ± 0,1	32%	344 ± 210	-44%
6	7 %	2,5%	319 ± 27	103%	8,9 ± 0,3	32%	273 ± 195	-56%

4.4 Compósitos com fibras de pinus

Compósitos contendo fibras de pinus exibiram módulo superior ao observado para as fibras de eucalipto branqueada (Figura 36; Tabela 14). Contudo, obviamente, a presença de lignina nas fibras de pinus contribui para essa elevação, principalmente no caso da polpa mecânica que possui alto teor de lignina (28%).

Uma diferença marcante das fibras de pinus foi em relação à deformação: compósitos com fibras de pinus exibem ductilidade muito inferior. A redução da deformação percentual nesses compósitos de fibras de pinus é aproximadamente de 95% (em relação aos polímeros puros).

Nesses materiais não há estabilidade para a formação do pescoço e a fratura ocorre em baixíssimas deformações. Para os compósitos com fibras de eucalipto, embora a propagação do pescoço seja instável, o empescoamento ocorre de forma estável.

A menor ductilidade para compósitos com fibras de pinus provavelmente advém da maior espessura das fibras (e dos poros resultantes). Reforços com maior espessura são mais propensos a formar poros que crescem perpendicular à espessura do corpo de prova e levam à fratura de maneira catastrófica (BAZHENOV et al., 2003; BAZHENOV, 2011).

Figura 36 – Gráficos de Tensão x Deformação para compósitos com diferentes fibras: a) pinus de polpa mecânica; b) pinus de polpação Kraft; c) fibra eucalipto. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 12%.

Tabela 14 – Propriedades mecânicas de compósitos a partir de diferentes fibras celulósicas. 1 folha celulósica entre 6 filmes PEBD – com 7% (m/m) de celulose. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.

Tipo de fibra	Tipo de polpação	%(m/m) lignina	E (MPa)	$\Delta\%E$	σ_e (MPa)	$\Delta\% \sigma_e$	ϵ (%)	$\Delta\% \epsilon$
--	--	--	157 ± 6	--	$6,7 \pm 0,2$	--	617 ± 140	--
eucalipto	Kraft	--	267 ± 8	70%	$8,5 \pm 0,1$	27%	210 ± 100	-66%
Pinus	Kraft	5%	289 ± 10	84%	$8,2 \pm 0,2$	22%	45 ± 5	-93%
Pinus	Mecânico	28%	356 ± 19	126%	$8,5 \pm 0,2$	26%	17 ± 4	-97%

4.5 Efeito da organização da trama do papel no compósito

Os compósitos contendo papel higiênico exibiram aumento do módulo similar aos compósitos contendo as folhas preparadas neste trabalho. Contudo, os compósitos com papel higiênico exibiram ductilidade muito maior (Figura 37, Tabela 15). Esses compósitos possuem propagação estável do pescoço com fratura somente após a região de estiramento a frio (na região de *strain hardening*).

Uma das possíveis causas para a menor deformação dos compósitos a partir das folhas preparadas é a ruptura da rede dentro do compósito. Essa ruptura introduz descontinuidades no material e atua como concentrador de tensão.

Compósitos com falhas visíveis na rede do reforço se mostraram frágeis e foram descartados (anterior às análises). Sendo essas descontinuidades frequente nos compósitos com as folhas de fibras de eucalipto obtidas, é provável que descontinuidades menores da rede passem imperceptíveis.

Compósitos contendo folhas de pinus não apresentaram essas descontinuidades. Comportamento resultante da maior resistência das folhas como consequência das fibras maiores, mais espessas e mais lignificadas.

Como visto, comparada às folhas preparadas o papel higiênico apresenta uma distribuição de fibras não uniforme, porém padronizada. Além disso, as fibras estão mais compactadas no papel higiênico (seção 4.1.1.1). Essas características do papel higiênico proporcionaram uma maior estabilidade durante o processamento e resultou em compósitos com deformações mais estáveis. Dessa forma, o papel higiênico foi selecionado para os testes posteriores.

Como visto nas seções anteriores, os compósitos obtidos a partir de folhas celulósicas preparadas não atingiu seu máximo em termos de propriedades. Porém, com eles foi possível chegar a algumas conclusões: (1) as folhas com gramaturas próximas a 15 e 20 g/m² se mostraram adequadas para esses compósitos; (2) a lignina aumenta o módulo sem comprometer a deformação; (3) as fibras de pinus resultam em compósitos com baixa deformação.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas de compósitos a partir folhas produzidas e folhas de papel higiênico – com 7% (m/m) de celulose. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.

%(m/m) celulose	Tipo de folha	E (MPa)	$\Delta\%$ E	σ_e (MPa)	$\Delta\%$ σ_e	ϵ (%)	$\Delta\%$ ϵ (%)
--	--	157 ± 6	--	$6,7 \pm 0,2$	--	617 ± 140	--
7%	Folha produzida	267 ± 8	70%	$8,5 \pm 0,1$	27%	210 ± 100	-66%
7%	Papel higiênico	279 ± 6	78%	$8,6 \pm 0,2$	28%	589 ± 52	-5%

Figura 37 – Gráficos de Tensão x Deformação para compósitos a partir de (a) folhas celulósicas preparadas e (b) folha de papel higiênico. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 12%.

4.6 Compósitos de diferentes matrizes: PP, PEBD, PEAD

Foram produzidos compósitos de PEAD, PEBD e PP contendo 7% (m/m) de papel higiênico. Contudo, o aumento do módulo só foi significativo para o PEBD (Figura 38a e Tabela 16).

Esse aumento mais pronunciado para o PEBD em relação às outras matrizes está relacionado à sua menor rigidez. Nesse sentido, a incorporação de 7% (m/m) de celulose resultou em um aumento de 78% do módulo quando comparado ao PEBD puro.

Além disso, apenas no PEBD a incorporação dessa quantidade de celulose não acarretou grandes reduções do alongamento na ruptura. Desse modo, o compósito com 7% de celulose tem uma deformação 5% a menos que o PEBD puro (Tabela 16). Dada essas propriedades, para o restante do trabalho não foram mais utilizadas as matrizes de PEAD e PP.

Figura 38 - Gráficos de Tensão x Deformação para diferentes matrizes e compósitos com 7%(m/m) de celulose. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.

Tabela 16 - Propriedades mecânicas. Compósitos contendo uma folha celulósica com fibras com quantidade variável de lignina (com 7% (m/m) de celulose). Módulo de elasticidade (E); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.

Matriz	Quant. de filmes matriz (n°)	Quant. de celulose %(m/m)	E (MPa)	$\Delta\%E$	ϵ (%)	$\Delta\% \epsilon$
PEDB-x	6	--	157 ± 6	--	617 ± 140	--
PEDB-x	6	7%	279 ± 6	78%	589 ± 52	-5%
PEAD	24	--	640 ± 48	--	687 ± 107	--
PEAD	24	7%	769 ± 86	20%	9 ± 4	-99%
PP	6	--	829 ± 25	--	143 ± 116	--
PP	6	7%	936 ± 64	13%	21 ± 13	-86%

4.7 Efeito da concentração de fibras nos compósitos

Os compósitos analisados nessa seção foram obtidos a partir de 1 folha de papel higiênico. Nesses materiais, a alteração da proporção de reforço foi alcançada pela variação do número de camadas e do tipo de PEBD.

Em geral, o aumento da proporção de reforço leva ao aumento do módulo e à redução da deformação. Para os compósitos de PEBD e papel higiênico o aumento médio do módulo em relação à matriz é de aproximadamente 9,3 vezes a carga em massa de celulose. Como exemplo, 10% (m/m) de celulose eleva o módulo em aproximadamente 100% (Tabela 17).

O efeito da concentração sobre o grau de deformação é bem evidente e gradual (Tabela 17). Dessa forma, esses compósitos apresentam estágios distintos de deformação com o aumento da concentração de celulose (Figura 39): (1) os compósitos com até 7% (m/m) de reforço são dúcteis e apresentam todas as etapas de deformação plástica da matriz: empescoçamento, propagação do pescoço por completo; fratura somente após elevado grau de alinhamento de cadeia na região de *strain hardening*; (2) para compósitos contendo 10% (m/m) de celulose o pescoço se forma, no entanto, a sua propagação é instável; (3) a incorporação de 15% (m/m) de celulose resulta em compósitos que se fraturam durante a formação do pescoço.

Tabela 17 – Propriedades mecânicas das matrizes de PEBD e compósitos obtidos em função da concentração de celulose: Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); e os respectivos intervalos de confiança com nível de confiança de 90%.

Matriz	%(m/m) celulose	Espessura (mm)	E (MPa)	$\Delta\%E$	σ_e (MPa)	$\Delta\% \sigma_e$	ϵ (%)	$\Delta\% \epsilon$ (%)
PEDB-x	--	0,22	157 $\pm$ 6	--	6,7 $\pm$ 0,2	--	617 $\pm$ 140	--
PEDB-x	7%	0,23	279 $\pm$ 6	78%	8,6 $\pm$ 0,2	28%	589 $\pm$ 52	-5%
PEDB-y	--	0,17	186 $\pm$ 7	--	7,6 $\pm$ 0,4	--	798 $\pm$ 40	--
PEDB-y	8%	0,19	315 $\pm$ 24	69%	9,6 $\pm$ 0,6	26%	452 $\pm$ 304	-43%
PEDB-x	--	0,15	155 $\pm$ 11	--	6,6 $\pm$ 0,3	--	571 $\pm$ 60	--
PEDB-x	10%	0,16	310 $\pm$ 25	100%	8,6 $\pm$ 0,4	31%	156 $\pm$ 118	-72%
PEDB-y	--	0,09	161 $\pm$ 8	--	6,3 $\pm$ 0,3	--	600 $\pm$ 126	--
PEDB-y	15%	0,10	365 $\pm$ 7	126%	9,1 $\pm$ 0,2	44%	26 $\pm$ 10	-96%

Figura 39 – Gráficos de Tensão x Deformação dos filmes de PEDB e compósitos obtidos com diferentes concentrações de celulose: a=7; b=8; c=10; d=15% (m/m). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 30%.

4.8 Número de camadas de polietileno e deformação nos compósitos

Outra variável que se mostrou importante para compósitos obtidos foi o número de camadas de polietileno. Embora ele não gere alterações significativas no módulo,

ele tem grande impacto na ductilidade. Em uma mesma composição, quanto maior o número de camadas, maior é a deformação do compósito (Figura 40 e 41; e Tabela 18).

Essa maior estabilidade de amostras com número maior de camadas pode estar associada a dois fatores: (1) a maior espessura da amostra como um todo, que seria menos susceptível a pequenos concentradores de tensão; (2) a maior espessura de cada camada de PE entre as folhas de celulose. Nesse caso, essas camadas mais espessas sem descontinuidades permitem condições para o escoamento da matriz.

Figura 40 – Gráficos Tensão x Deformação para matrizes e compósitos a partir de diferentes quantidades de PEBD (diferentes espessuras e número de camadas). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.

Figura 41 – Gráficos Tensão x Deformação para matrizes e compósitos a partir de diferentes quantidades de PEBD (diferentes espessuras e número de camadas). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.

Tabela 18 – Propriedades mecânicas de compósitos em diferentes intercalações de matriz e folha fibrosa. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.

Proporção de filmes PE:celulose	Tipo PEBD	Quant. celulose % (m/m)	Espes-sura (mm)	E (MPa)	$\Delta\%E$	σ_e (MPa)	$\Delta\% \sigma_e$	ϵ (%)	$\Delta\% \epsilon$
4:0	PEBD-x	--	0,15	155 $\pm$ 11	--	6,6 $\pm$ 0,3	--	571 $\pm$ 60	--
4:1	PEBD-x	10%	0,16	310 $\pm$ 25	100%	8,6 $\pm$ 0,4	31%	156 $\pm$ 118	-72%
12:0	PEBD-x	--	0,40	160 $\pm$ 8	--	7,2 $\pm$ 0,3	--	834 $\pm$ 54	--
12:3	PEBD-x	10%	0,45	338 $\pm$ 13	111%	9,6 $\pm$ 0,3	33%	387 $\pm$ 161	-54%
4:0	PELBD	--	0,13	228 $\pm$ 26	--	8,1 $\pm$ 0,5	--	712 $\pm$ 96	--
4:1	PELBD	12%	0,14	426 $\pm$ 33	87%	10,7 $\pm$ 0,5	32%	182 $\pm$ 198	-74%
12:0	PELBD	--	0,33	283 $\pm$ 2,5	--	10,4 $\pm$ 0,2	--	933 $\pm$ 40	--
12:3	PELBD	12%	0,35	538 $\pm$ 22	90%	14,0 $\pm$ 0,2	35%	661 $\pm$ 130	-29%

4.9 Compósitos de PEBD e de PELBD

Os compósitos de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) se mostraram mais dúcteis que aqueles obtidos de polietileno de baixa densidade (PEBD) (Figura 42a, 42b). Mesmo com maior quantidade de celulose (12% m/m) os compósitos de PELBD exibiram propagação estável do pescoço. A fratura ocorreu na região de *strain hardening* (Figura 42b).

Quanto à rigidez, o aumento do módulo foi maior para o compósito de PEBD – mesmo com menor porcentagem de celulose – comparado ao PELBD (Tabela 18). Essa maior variação de módulo no PEBD é consequência da menor rigidez dessa matriz.

Em termos de potencial aplicação, o compósito de PELBD contendo 12% (m/m) de celulose mostrou propriedades interessantes: aumento considerável do módulo de elasticidade (~ 90%) com alta ductilidade (deformação percentual de ~661%). Ressaltando ainda que esses compósitos foram obtidos por processamento com poucas etapas, utilizando materiais comerciais de baixo valor agregado e sem o uso de aditivos ou agentes compatibilizantes.

Figura 42 – Gráfico Tensão x Deformação para matrizes e compósitos com diferentes tipos de PEBD. (a) compósito de PEBD-x contendo 10% (m/m) de celulose. (b) compósito de PELBD contendo 12% (m/m) de celulose.

4.10 Estágios críticos durante a deformação dos compósitos

De forma geral, durante a deformação dos compósitos obtidos são observadas algumas etapas com maior probabilidade de fratura (estágios críticos). Esses estágios podem ser observados pelo perfil do gráfico tensão *versus* deformação, assim como por alterações macroscópicas da amostra.

Para amostras menos estáveis uma etapa crítica é a formação do pescoço. Nesse caso a fratura tem maior probabilidade de ocorrer antes do início da região de estiramento a frio (Figura 43a). A formação do pescoço e início da propagação são etapas críticas.

Para amostras mais estáveis o empescoçamento não é um ponto crítico. Nesses compósitos o pescoço se forma no centro do comprimento útil da amostra. Na sequência o pescoço se propaga em um único sentido em direção à uma das garras (que prende a amostra na máquina de tração). Quando o pescoço atinge a garra duas situações são mais prováveis de ocorrer: (1) ou a amostra se fratura com uma deformação de ~ 270%; (2) ou o pescoço se propaga no outro sentido até atingir a garra oposta com uma deformação de ~ 500% (Figura 43b).

Desse modo, para compósitos mais espessos e estáveis há uma probabilidade maior que a fratura ocorra (1) na região da inversão de propagação do pescoço (2) ou no fim do estiramento a frio (Figura 43b).

Figura 43 – Gráfico Tensão x Deformação: (a) compósito de PELBD contendo 12% (m/m) de celulose. (b) compósito de PEBD-x contendo 10% (m/m) de celulose.

4.11 Efeito da disposição das folhas celulósicas no compósito

Como visto na Seção 4.8, a presença de camadas espessas é uma condição necessária para elevada deformação, porém, não é uma condição suficiente. Também é necessário que estas camadas estejam adequadamente dispostas/intercaladas.

Como exemplo do efeito da disposição, para compósitos contendo uma única folha celulósica quanto mais distante da posição central a folha de reforço estiver, menor tende a ser a deformação (Tabela 19; Figura 44 e 45).

Nesse cenário, é fundamental que haja uma camada considerável de matriz nos dois lados de cada camada de poros/cavidades. Como será melhor detalhado na Seção 4.14, essas camadas com uma espessura mínima e sem grandes descontinuidades permitem suportar a camada de poros concentradora de tensão.

Figura 44 – Gráfico Tensão x Deformação dos filmes de PEDB e compósitos com 7% (m/m) contendo diferentes disposições de camadas (disposição indicada dentro do gráfico). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.

Figura 45 – Gráfico Tensão x Deformação dos filmes de PEDB e compósitos com 7% (m/m) contendo diferentes disposição de camadas (disposição indicada dentro do gráfico em que a linha preta representa a posição da folha celulósica). (') Análise da deformação na faixa de 0 a 20%.

Tabela 19 – Propriedades mecânicas de compósitos em diferentes intercalações de matriz e folha fibrosa. Módulo de elasticidade (E); Resistência no escoamento (σ_e); Alongamento na ruptura ($\epsilon(\%)$); Variação percentual em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.

Proporção dos filmes PE:celulose	Disposição dos filmes (PE-cel-PE)	%(m/m) celulose	E (MPa)	$\Delta\%$ E	σ_e (MPa)	$\Delta\%$ σ_e	ϵ (%)	$\Delta\%$ ϵ (%)
4:0	--	--	186 ± 7	--	$7,6 \pm 0,4$	--	798 ± 40	--
4:1	2-1-2	8%	315 ± 24	69%	$9,6 \pm 0,6$	26%	452 ± 304	-43%
4:1	3-1-1	8%	319 ± 9	71%	$9,5 \pm 0,4$	25%	276 ± 267	-65%
6:0	--	--	157 ± 6	--	$6,7 \pm 0,2$	--	617 ± 140	--
6:1	3-1-3	7%	279 ± 6	78%	$8,6 \pm 0,2$	28%	589 ± 52	-5%
6:1	4-1-2	7%	238 ± 12	51%	$7,8 \pm 0,4$	16%	379 ± 136	-39%
6:1	5-1-1	7%	280 ± 12	78%	$9,2 \pm 0,7$	37%	266 ± 55	-57%

4.12 Processamento contínuo

Partir de um reforço estruturado e incorporar a matriz por compressão se mostrou um método eficiente para obter filmes compósitos dúcteis e mais rígidos. Porém, para a aplicação desses materiais em larga escala é fundamental que esse processamento seja realizado de modo contínuo. Nesse sentido, também foram obtidos compósitos em uma plastificadora comercial.

Como visto, a obtenção de compósitos na prensa foi mais efetiva para o reforço de papel higiênico quando comparada às folhas preparadas. Para aqueles obtidos na plastificadora se verificou o inverso: Os compósitos com 5,5 %(m/m) de celulose obtidos a partir do papel higiênico apresentaram um aumento do módulo muito baixo (9%) baixa deformação (73%) (Figura 46; Tabela 20).

Por outro lado, os compósitos de mesma composição a partir das folhas preparadas apresentaram um aumento do módulo em 45% e deformação média de 605% (Figura 46; Tabela 20).

Figura 46 – Gráfico Tensão x Deformação compósitos obtidos na plastificadora a partir (a) de papel higiênico; (b) e de folha celulósica preparada. (') Análise da deformação na faixa de 0 a 10%.

Tabela 20 – Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos na plastificadora a partir de diferentes folhas celulósicas. Módulo de elasticidade (E); Alongamento na ruptura (ϵ (%)); Variação percentual de cada propriedade em relação à matriz ($\Delta\%$). NC = 90%.

Tipo de folha celulósica	Quantidade celulose % (m/m)	Espessura (mm)	E (MPa)	$\Delta\%E$	ϵ (%)	$\Delta\% \epsilon$ (%)
--		0,26	271 $\pm$ 4	--	948 $\pm$ 203	--
Folha obtida	5,5%	0,27	392 $\pm$ 23	45%	605 $\pm$ 53	-36%
Papel higiênico	5,5%	0,28	296 $\pm$ 24	9%	73 $\pm$ 24	-92%

Nesse caso, o desempenho ruim em termos de propriedades mecânicas dos compósitos com papel higiênico é atribuído à má permeação da matriz. E isso devido à estrutura da folha de papel higiênico que possui aglomerados. Fato visualmente observado pela tonalidade branca de tais compósitos. Onde há espalhamento de luz devido à presença da interface ar/celulose (GUNEL; BASARAN, 2010).

No processamento na plastificadora a temperatura utilizada foi de 170 °C. Porém, a passagem do PEBD pelos rolos é rápida e não há tempo suficiente para garantir uma boa permeação da matriz pelas fibras (principalmente para as folhas de papel higiênico). Assim há necessidade um elevado número de ciclos (50 ciclos).

Na prensa, inicialmente para obtenção dos compósitos de PEBD foi utilizada a mesma temperatura de processamento (170°C) por até 3 minutos. Nesse caso sendo necessário um elevado tempo de processamento – condição que não é interessante para aplicação em larga escala.

Contudo, em ambos os casos o tempo de processamento pode ser reduzido com aumento da temperatura. Dessa forma, como exemplo, na prensa amostras transparentes e dúcteis podem ser obtidas a 230°C em 25 segundos.

Além disso, para um sistema de rolos a eliminação de bolhas tende a ser mais eficiente e o tempo de processamento, a princípio, poderia ser reduzido. Nesse sentido, em projetos futuros algumas alternativas seriam adquirir/adaptar equipamentos de forma a (1) atingir maior temperatura; (2) possuir rolos mais espessos que permitam maior tempo de contato dos materiais com os rolos.

4.13 Comparação com a literatura

Em termos de aumento de módulo sem o comprometimento da deformação, dentre os materiais obtidos destacam-se os compósitos: (1) de PEBD contendo 7% (m/m) de papel higiênico com aumento do módulo em 78% e com redução da deformação em apenas 5%; (2) e o compósito de PELBD contendo 12% (m/m) de papel higiênico com aumento do módulo em 90% e com redução da deformação em apenas 29%.

As propriedades dos compósitos obtidos neste trabalho são equivalentes às daquelas dos compósitos contendo NFC e NCC (nanofibrilas e nanocristais de celulose, respectivamente). Como exemplo da literatura a incorporação de 10% (m/m) de NFC resultou em aumento do módulo em 80% e uma redução na deformação de 35% (FARAHBAKHS *et al.*, 2016). Em um outro exemplo, compósitos contendo 10% (m/m) de NCC apresentaram um aumento do módulo em 69% e uma redução na deformação de 10% (IYER *et al.*, 2015).

4.14 Arquitetura para elevada deformação

Como discutido, os compósitos aqui obtidos apresentam elevação apreciáveis do módulo sem alterações significativas no alongamento na ruptura. E essa combinação de propriedades ocorreu mesmo com baixa adesão química e física. E, como mostrado a seguir, acredita-se que a arquitetura obtida foi essencial para a ductilidade desses compósitos.

Devido à baixa adesão, quando esses compósitos são tracionados ocorre o descolamento da fibra da matriz deixando um poro (vazio ao redor da fibra). Assim, com a tração a camada de fibras (reforço na forma de folha) resulta em uma camada de poros dentro dos compósitos (Figura 47).

Figura 47 – Imagens de MEV dos compósitos dúcteis. (a, b) Compósito contendo 7% m/m de papel higiênico antes e após a tração, respectivamente (c) Compósito contendo 5,5% m/m de folhas preparadas após deformação. (d) Compósito com 12% m/m de papel higiênico – contendo 3 folhas de papel – antes da deformação.

Em baixas deformações a forma de um poro depende da forma e da posição inicial da fibra da qual ele foi originado (Figura 47a). Em elevadas deformações a maioria dos poros (e fibras) estão alinhados na direção da tração (Figura 48b, 48d); e parte das fibras apresenta certo grau de inclinação em relação à tração (Figura 48d).

Desse modo, um fator que favorece a alta deformação nesses compósitos é o formato inicial e a posição dos poros. Uma vez que as fibras são achatadas e foram

comprimidas os poros são aproximadamente elípticos (Figura 47a). Essas cavidades estão alinhadas em relação ao eixo que será aplicada a tração (maior dimensão no sentido longitudinal). Assim, resultando em uma menor redução da seção transversal e menor concentração de tensão (KHECHAI *et al.*, 2015). Além disso, a parte com maior raio de curvatura (as extremidades dos poros elípticos) não estão na direção da superfície (Figura 47a).

Esses poros podem crescer em diferentes formatos a depender da sua orientação. Quanto mais paralela a fibra (e poro resultante) em relação à direção da tração, menor será o diâmetro do poro (Figura 47d, 48d). Quando as fibras estão mais paralelas à tração os poros se orientam na mesma direção da tração. Esses poros têm aumento de seu comprimento. Porém, não há alterações expressivas no diâmetro do poro. Logo, assim como o comprimento da fibra, esses poros não contribuem significativamente para fratura em tração uniaxial.

No outro extremo, as fibras e poros estão perpendiculares à tração. Nessa situação há pouca alteração no comprimento do poro, mas um aumento expressivo da sua largura. Maior será o crescimento do poro quanto mais próximo de 90° estiver da direção da fibra e da direção da tração (Figura 48d). O crescimento e a coalescência desses poros podem levar à propagação na direção da superfície. Desse modo, esse tipo poro geralmente é responsável pela fratura do compósito antes do desejado (com baixa deformação). Fato que explica a fratura com baixa deformação de compósitos contendo fibra mais espessas, como as fibras de pinus.

As fibras celulósicas dentro dos compósitos estão em contato ou muito próximas de outras fibras. Nos compósitos estirados, como indicado pelos triângulos vermelhos na Figura 48d, nessas regiões de proximidade há aumento do diâmetro dos poros. Porém, como mostrado nessa mesma figura, esses poros são estabilizados nos compósitos obtidos. Esses poros/cavidades não crescem indefinidamente e não se propagam em direção à superfície (o que levaria à fratura precoce do corpo de prova).

Figura 48 – Imagens obtidas por microscopia ótica do compósito contendo 2 folhas de PEBD-y e 1 folha celulósica com gramatura de 5 g/m² (com 5,5% (m/m) de celulose). Amostras antes e após tração.

Linhas e setas pretas mostram a variação da espessura dos poros na matriz em função da posição da fibra em relação à direção de tração. Triângulos vermelhos indicam locais em que há crescimento dos poros devido à presença de outra fibra.

Como visto, os resultados indicam que são necessárias duas condições essenciais para que haja uma elevada ductilidade nesses compósitos: (1) uma boa permeação da matriz pelas fibras (Seção 4.12); (2) camadas espessas de matriz separando as folhas celulósicas (Seção 4.8 e 4.11). Tendo isso em vista, na sequência são mostradas formas de como essa arquitetura pode estabilizar a parte dos poros que leva à fratura precoce (parte do poro perpendicular à tração).

Nos compósitos dúcteis observa-se uma boa permeação da matriz entre as fibras das folhas. Por consequência, as fibras estão envoltas pela matriz (Figura 47a). Essa porção de matriz polimérica presente entre as fibras parece ser fundamental para evitar a coalescência dos poros na direção da tração (paralelo à tração) como evidenciado na Figura 47d. Mesmo que relativamente fina essa camada de termoplástico é capaz de se deformar e estabilizar os poros. Logo, ela evita a

formação de poros maiores que podem resultar na fratura frágil, assim como evita que ocorra a delaminação.

A necessidade de camadas espessas (externas e de separação das folhas celulósicas) implica ser necessária uma quantidade relativamente alta de material termoplástico. Essas camadas espessas possivelmente impedem que os poros cresçam e se propaguem perpendicular à direção da tração (em direção à superfície).

A necessidade de camadas espessas (externas e de separação das folhas celulósicas) implica ser necessária uma quantidade relativamente alta de material termoplástico. Essas camadas espessas possivelmente impedem que os poros cresçam e se propaguem perpendicular à direção da tração (em direção à superfície).

Como visto na Seção 1.9.3 (c), dado o efeito de concentração de tensão, nas proximidades dos poros pode ocorrer a formação e propagação de trincas perpendiculares à tração. Dessa forma, dada a disposição paralela das camadas de PE em relação às fibras (e aos poros resultantes após a deformação), essas camadas podem gerar estabilidade para essa arquitetura dos compósitos obtidos. Nesse sentido, próximo as regiões de alta concentração de tensão há uma barreira física a ser superada. Assim, uma quantidade maior de energia seria necessária para superar um maior número de emaranhamentos moleculares e de forças de van der Waals nessas camadas. Além disso, assim como no PE puro, é esperada uma alta ductilidade nessas regiões sem poros (sem grandes descontinuidades).

Em muitos compósitos convencionais de polietileno e celulose há formação do pescoço, mas não há estabilidade para a sua propagação. Assim, a amostra macroscopicamente não se comporta de forma dúctil, embora haja escoamento da matriz a nível microscópico (BAZHENOV, 2011). Contudo, aqui, essas camadas sem descontinuidades com uma espessura mínima permitem condições para o escoamento da matriz e deformação de todo o corpo de prova. E com isso essas regiões termoplásticas podem suportar a camada de poros concentradora de tensão.

5 CONCLUSÕES

- Foram obtidos filmes compósitos dúcteis por termoprensagem de folhas celulósicas e filmes termoplásticos apolares (sem aditivos, compatibilizantes ou modificações).
- Características da arquitetura dos compósitos dúcteis obtidos incluem:
 - (I) Reforço na forma de uma folha celulósica de baixa gramatura;
 - (II) Fibras distribuídas homogeneamente ao longo da matriz;
 - (III) A matriz polimérica permeia e preencha os espaços entre as fibras (e entre os poros resultantes do descolamento fibra-matriz). Assim, evita a coalescência dos poros na direção da tração;
 - (IV) Camadas espessas de matriz separando as folhas celulósicas. Essas camadas impedem que os poros cresçam e se propaguem em direção à superfície.
- Em termos de desempenho, os filmes compósitos de PELBD contendo 12% m/m de fibras celulósicas exibiram aumento considerável do módulo (90%) e alta ductilidade (661%). Compósitos de PEBD com 7% m/m de papel higiênico exibiram aumento do módulo em 78% e redução da deformação em apenas 5%.
- O uso de folhas celulósicas de baixa gramatura permitiu a obtenção de compósitos na prensa em condições relativamente brandas (processados a 230 °C em até 25 segundos).
- A obtenção de filmes compósitos pelo processamento contínuo em um sistema de cilindros aquecidos (plastificadora) se mostrou promissora.

Para trabalhos futuros envolvendo processamento contínuo é sugerida a realização de adaptações nos equipamentos com intuito de (1) atingir temperaturas mais elevadas (2) e permitir maior tempo de contato dos materiais com os rolos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAF. **Produtos:** celulose. Pituba: Associação Baiana das Empresas de Base Florestal, 2012. Disponível em: <https://www.abaf.org.br/produtos/celulose/>. Acesso em: 31 ago. 2021.

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 67, n. 7-8, p. 1627-1639, 2007.

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J. **Analysis and performance of fiber composites**. 2. ed. New York: Wiley, 1990. 449 p.

ALAUDDIN, M.; CHOUDHURY, I. A.; EL BARADIE, M. A.; HASHMI, M. S. J. Plastics and their machining: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v. 54, n. 1, p. 40-46, 1995.

AL-FATLAWI, A.; JÁRMAI, K. KOVÁCS, G. Optimal design of a fiber-reinforced plastic composite sandwich structure for the base plate of aircraft pallets in order to reduce weight. **Polymers**, Basel, v. 13, n. 5, p. 834, 2021.

ANSARI, F.; SKRIFVARS, M.; BERGLUND, L. Nanostructured biocomposites based on unsaturated polyester resin and a cellulose nanofiber network. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 117, p. 298-306, 2015.

AZZINI, A.; CIARAMELLO, D.; SALGADO, A. L. B.; TOMAZALLO FILHO, M. Densidade básica do colmo e fibras celulósicas em progênies de *Bambusa tuldoidea* Munro. **Bragantia**, Campinas, v. 47, n. 2, p. 239-246, 1988.

BARTCZAK, Z.; GALESKI, A. Plasticity of semicrystalline polymers. **Macromolecular Symposia**, Weinheim, v. 294, n. 1, p. 67-90, 2010.

BAHADUR, S. Friction of polymers. In: WANG, Q. J.; CHUNG Y. W. (ed.). **Encyclopedia of tribology**. Boston: Springer, 2013. p. 1365-1372.

BHARDWAJ, I. S.; KUMAR, V.; PALANIVELU, K. Thermal characterisation of LDPE and LLDPE blends. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 131, p. 241-246, 1998.

BALANI, K.; VERMA, V.; AGARWAL, A.; NARAYAN, R. **Physical, thermal, and mechanical properties of polymers**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014, 392 p.

BALASUBRAMANIAN, M. **Composite materials and processing**. Boca Raton: CRC Press, 2014. 648 p.

BAZHENOV, S. L.; SERENKO, O. A.; DUBNIKOVA, I. L.; BERLIN, A. A. Criterion of the appearance of diamond-shaped pores in dispersely filled polymers. **Doklady Physics**, Moscow, v. 48, n. 11, p. 640-643, 2003.

BAZHENOV, S. L. Mechanical behavior of filled thermoplastic polymers. *In*: CUPPOLETTI, J. (ed.). **Metal, ceramic and polymeric composites for various uses**. London: InTech, 2011. v. 1, p. 171-195.

BAZHENOV, S. L. Fillers: their effect on the failure modes of plastics. *In*: PRITCHARD, G. (ed.). **Plastics additives: an A-Z reference**. Worcester: Springer, 1998. v. 1, p. 252-259.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier Science, 2008. 560 p.

BRASKEM. **Relatório anual 2017**. São Paulo: Braskem, 2018.

BRASKEM. **Relatório anual 2019**. São Paulo: Braskem, 2020.

BRASKEM. **I'm green Polyethylene**. São Paulo: Braskem, 2020. Disponível em: <http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/Im-greenTM-Polyethylene>. Acesso em: 05 jul. 2020.

CAMPBELL, F.C. **Structural composite materials**. Saint Louis: ASM International, 2010. 612 p.

CARRILLO, I.; MENDONÇA, R. T.; AGO, M.; ROJAS, O. Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species. **Cellulose**, Dordrecht, v. 25, n. 2, p. 1011-1029, 2018.

CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; FARIAS NETO, S. R.; DE LIMA, A. G. B.; SILVA, C. J. Moisture transport process in vegetable fiber composites: theory and analysis for technological applications. **Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials**, Heidelberg, v. 1, n. 1, p. 37-62, 2013.

CIARDELLI, F.; BERTOLDO, M.; BRONCO, S.; PASSAGLIA, E. Molecular Structure Requirements. *In*: CIARDELLI, F.; BERTOLDO, M.; BRONCO, S.; PASSAGLIA, E. **Polymers from fossil and renewable resources**. Cham: Springer, 2019. p. 37-72.

CHANDRAMOHAN, D.; MARIMUTHU, K. Drilling of natural fiber particle reinforced polymer composite material. **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, Bhilai, v. 1, n. 1, p. 134-145, 2011.

CHAWLA, K. K. **Composite materials: science e engineering**. 3 ed. New York: Springer, 2012. 542 p.

CHAWLA, N.; CHAWLA, K. K. **Metal matrix composites**. New York: Springer-Verlag, 2006. 401 p.

CHEMICALS TECHNOLOGY. **Braskem ethanol-to-ethylene plant**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://www.chemicals-technology.com/projects/braskem-ethanol/>. Acesso em: 06 jul. 2020.

CHOUT, F.; GUELLATI, O.; BOUKHEZAR, S.; HARAT, A. GUERIOUNE, M.; BADI, N. Synthesis and characterization of HDPE/N-MWNT nanocomposite film. **Nanoscale Research Letters**, Heidelberg, v. 9, n. 288, p. 288-294, 2014.

CLYNE, T. W.; HULL, D. **An introduction to composite materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2019. 360 p.

CLARKE, D.R. Interpenetrating phase composites. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 75, n.4, p. 739-759, 1992.

CLARK, E. S. Unit cell information on some important polymers. *In*: MARK J. E. (ed). **Physical properties of polymers handbook**. Woodbury: AIP Press, 1996. p. 409-415.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar safra 2020/21**. Relatório técnico. Brasília: CONAB, 2020.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

CZIGÁNY, T.; RONKAY, F. The coronavirus and plastics. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 14, n. 6, p. 510-511, 2020.

DAHMAN, Y.; OKTEM, T. Optically transparent nanocomposites reinforced with modified biocellulose nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 126, n. S1, p. E188-E196, 2012.

DÁNYÁDI, L.; RENNER, K.; MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Wood flour filled polypropylene composites: interfacial adhesion and micromechanical deformations. **Polymer Engineering and Science**, Hoboken, v. 47, n. 8, p. 1245-1255, 2007.

DE, S. K.; WHITE, J. R. **Short fibre-polymer composites**. Cambridge: Woodhead Publishing, 1996. 272 p.

DE SOUSA, F. D. B. Pros and cons of plastic during the COVID-19 pandemic. **Recycling**, Basel, v. 5, n. 4, p. 27, 2020.

DILANDRO, L.; DIBENEDETTO, A. T.; GROEGER, J. The effect of fiber-matrix stress transfer on the strength of fiber-reinforced composite materials. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 9, n. 3, p. 209-221, 1988.

DILLENBERGER, J. **On the anisotropic plastic behaviour of short fibre reinforced thermoplastics and its description by phenomenological material modelling**. Wiesbaden: Springer Vieweg. 2020. 227 p.

DIXIT, S.; GOEL, R.; DUBEY, A.; SHIVHARE, P. R.; BHALAVI, T. Natural fibre reinforced polymer composites materials - a review. **Polymers from Renewable Resources**, v. 8, n. 2, p. 71-78, 2017.

DONNET, J. B.; CUSTODERO, E. Reinforcement of elastomers by particulate fillers. *In*: MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and technology of rubber**. Amsterdam: Academic Press, 2005. p. 367-400.

DOORN, J. V. D.; LAGESCHAAR, L.; SPRAKEL, J.; GUCHT, J. V. D. Criticality and mechanical enhancement in composite fiber networks. **Physical Review E**, College Park, v. 95, n. 4, p. 042503 1-7, 2017.

DUTT, D.; TYAGI, C. H. Comparison of various eucalyptus species for their morphological, chemical, pulp and paper making characteristics. **Indian Journal of Chemical Technology**, New Delhi, v. 18, p. 145-151, 2011.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 45, p. 1-33, 2010.

EISELE, U. Rubber elasticity of covalently crosslinked elastomers [98–129]. *In*: EISELE, U. **Introduction to polymer physics**. Heidelberg: Springer, 1990. p. 107-137.

EHRENSTEIN, G. W. **Polymer werkstoffe**: struktur, eigenschaften, anwendung. 3 ed. München: Hanser. 2010. 368 p.

FABIYI, J. S.; MCDONALD, A. G. Degradation of polypropylene in naturally and artificially weathered plastic matrix composites. **Maderas: ciencia y tecnología**, Concepcion, v. 16, n. 3, p. 275-290, 2014.

FAN, Y.; MEI, C.; LIU, Y.; MEI, C. Effect of surface free energy of wood-flour and its polar component on the mechanical and physical properties of wood-thermoplastic composites. **Reviews on Advanced Materials Science**, Berlin, v. 33, n. 3, p. 211-218, 2013.

FANG, J.; ZHANG, L.; SUTTON, D.; WANG, X.; LIN, T. Needleless melt - electrospinning of polypropylene nanofibres. **Journal of Nanomaterials**, London, v. 12, n.6, p. 1-9, 2012.

FARAHBAKHSH, N.; ROODPOSHTI, P. S.; SADEGHIFAR, H.; VENDITTI, R. A.; JUR, S. Effect of isolation method on reinforcing capability of recycled cotton nanomaterials in thermoplastic polymers. **Journal of Materials Science**, New York, v. 52, n. 9, p. 4997-5013, 2017.

FAROUJI, S. J.; ROTTLE, J.; LAME, O.; MAKKE, A.; PEREZ, M.; BARRAT, J. L. Plastic deformation mechanisms of semicrystalline and amorphous polymers. **ACS Macro Letters**, Washington, v. 4, n. 2, p. 147-150, 2015.

FRACTURE MECHANICS. **Stress concentrations at holes**. [S. l.: s.n.], 2021. Disponível em: <https://www.fracturemechanics.org/hole.html>. Acesso em: 04 mar. 2021.

FU, S. Y.; LAUKE, B.; MAI, Y.M. **Science and engineering of short fibre reinforced polymer composites**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. 219 p.

GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S.; MILLS, R.; SAMIR, M. A. S. A. I. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Abingdon, v. 22, n. 5-6, p. 545-567, 2008.

GIRONÈS, J.; PIMENTA, M. T. B.; VILASECA, F.; DE CARVALHO, A. J. F.; MUTJÉ, P.; CURVELO, A. A. S. Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 68, n. 3, p. 537-543, 2007.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. *In*: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. (ed). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Wiley Interscience, 1971. p. 241-266.

GOH, K. L. Composite fracture. *In*: GOH, K. L. **Discontinuous-fibre reinforced composites. engineering materials and processes**. London: Springer. 2016. p.123-148.

GONG, J.; LI, J.; XU, J.; XIANG, Z.; MOA, L. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, n. 53, p. 33486-33493, 2017.

GORRASI, G.; SORRENTINO, A.; LICHTFOUSE, E. Back to plastic pollution in COVID times. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 1-4, 2021.

GRAND VIEW RESEARCH. **Plastic market growth & trends**. San Francisco, 2020. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-plastics-market-analysis>. Acesso em: 02 jul. 2020.

GRAND VIEW RESEARCH. **Plastic market size, share & trends analysis report**. San Francisco, 2020. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/global-plastics-market>. Acesso em: 02 jul. 2020.

GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, London, v. 21, n. 5, p. 557-563, 2002.

GUNEL, E. M.; BASARAN, C. Stress whitening quantification of thermoformed mineral filled acrylics. **Journal of Engineering Materials and Technology**, New York, v. 132, n. 3, 2010.

GUSTAFSSON, E. **Tailoring adhesion and wetting properties of cellulose fibers and model surfaces**. 2012. Thesis for the degree of Licentiate of Technology in Fibre and Polymer Science. Department of Fibre and Polymer Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2012.

- HAGEN, H.; BOERSMA, J.; KOTEN, G. V. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler–Natta polymerization of α -olefins. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 31, n. 6, p. 357-364, 2002.
- HASAN, K. M. F.; HORVÁTH, P. G.; ALPÁR, T. Potential natural fiber polymeric nanobiocomposites: a review. **Polymers**, Basel, v. 12, n. 5, p. 1072, 2020.
- HEDRICK, S. A.; CHUANG, S. S. C. Temperature programmed decomposition of polypropylene: in situ FTIR coupled with mass spectroscopy study. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 315, n. 2, p. 159-168, 1998.
- HUSSEIN, I. A.; WILLIAMS, M. C. Rheological study of the miscibility of LLDPE/LDPE blends and the influence of T(mix). **Polymer Engineering and Science**, Hoboken, v. 41, n. 4, p. 696-701, 2001.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório anual 2020**. Brasília: Ibá, 2020.
- ISLAM, M. S.; CHEN, L.; SISLER, J.; TAM, K. C. Cellulose nanocrystal (CNC)–inorganic hybrid systems: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 6, p. 864–883, 2018.
- JANCAR, J. Mechanical behavior of filled thermoplastic polymers. *In*: FRIEDRICH, J.; BREUER, U. (ed.). **Multifunctionality of polymer composites**. Amsterdam: William Andrew, 2015. p. 903-944.
- JAWERTH, M.; BRETT, C. J.; TERRIER, C.; LARSSON, P. T.; LAWOKO, M.; ROTH, S. V.; JOHANSSON, M. Mechanical and morphological properties of lignin-based thermosets. **ACS Applied Polymer Materials**, Washington, v. 2, n. 2, p. 668-676, 2020.
- JEEVI, G.; NAYAK, S. K.; ABDUL KADER, M. Review on adhesive joints and their application in hybrid composite structures. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Abingdon, v. 33, n. 14, p. 1497-1520, 2019.
- JOHNSON, A. F.; SIMS, G. D. Mechanical properties and design of sandwich materials. **Composites**, London, v. 17, n. 4, p. 321-328, 1986.
- JONES, A. T.; AIZLEWOOD, J. M.; BECKETT, D. R. Crystalline forms of isotactic polypropylene. **Die Makromolekulare Chemie**, Weinheim, v. 75, n. 1, p. 134-158, 1964.
- KAFLE, K.; GREESON, K.; LEE, C.; KIM, S. H. Cellulose polymorphs and physical properties of cotton fabrics processed with commercial textile mills for mercerization and liquid ammonia treatments. **Textile Research Journal**, London, v. 84, n. 16, p. 1692-1699, 2014.
- KAKUDO, M.; ULLMAN, R. Polyethylene crystallinity from x-ray studies. **Journal of Polymer Science**, Hoboken, v. 45, n. 145, p. 91-104, 1960.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - a review. **Polymer Engineering and Science**, Hoboken, v. 49, n. 7, p. 1253-1272, 2009.

KALFUS, J.; JANCAR, J. Reinforcing mechanisms in amorphous polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 68, n. 15-16, p. 3444-3447, 2008.

KARIAN, H. G. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded**. Michigan: CRC Press, 2003. 740 p.

KAUSCH, H. H.; GENSLER, R.; GREIN, C.; PLUMMER, C. J. G.; SCARAMUZZINO. Crazing in semicrystalline thermoplastics. **Journal of Macromolecular Science – Physics**, London, v. 38, n. 5-6, p. 803-815, 1999.

KAUSCH, H. H. **Polymer fracture**. Heidelberg: Springer, 1987. 456 p.

KAW, A. K. **Mechanics of composite materials**. 2. ed. Boca Raton: LCC, 2006. 457 p.

KHECHAI, A.; TATI, A.; BELARBI, M. O.; GUETTALA, A. Finite element analysis of stress concentrations in isotropic and composite plates with elliptical holes. *In*: CHOUCANE, M.; FAKHFAKH, T.; DALY, H.; AIFAOU, N.; CHAARI F. (ed.). **Design and modeling of mechanical systems**. Cham: Springer, 2015. p. 427-436.

KIDA, T.; OKU, T.; HIEJIMA, Y.; NITTA, K. Deformation mechanism of high-density polyethylene probed by in situ Raman spectroscopy. **Polymers**, Basel, v. 58, p. 88-95, 2015.

KHANAM, P. N.; ALMAADEED, M. A. A. Processing and characterization of polyethylene-based composites. **Advanced Manufacturing: polymer & composites science**, Abingdon, v. 1, n. 2, p. 63-79, 2015.

KHOSHKAVA, V.; KAMAL, M. R. Effect of surface energy on dispersion and mechanical properties of polymer/nanocrystalline cellulose nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, v. 14, n. 9, p. 3155-3161, 2013.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

KLYOSOV, A. A. **Wood plastic composites**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. 702 p.

LE MOIGNE, N.; OTAZAGHINE, B.; CORN, S.; COUSSY, H. A.; BERGERET, A. **Surfaces and interfaces in natural fibre reinforced composites: fundamentals, modifications and characterization**. Cham: Springer Nature, 2018. 136 p.

LI, J.; SONG, Z.; LI, D.; SHANG, S.; GUO, Y. Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 59, p. 318-328, 2014.

LIN, L.; ARGON, A. S. Review - Structure and plastic deformation of polyethylene. **Journal of Materials Science**, New York, v. 29, n. 2, p. 294-323, 1994.

LIU, S.; TAO, D.; YU, T.; SHU, H.; LIU, R.; LIU, X. Highly flexible, transparent cellulose composite films used in UV imprint lithography. **Cellulose**, Dordrecht, v. 20, n. 2, p. 907-918, 2013.

LU, J. Z.; WU, Q.; MCNABB, H. S. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Society of Wood Science and Technology**, Heidelberg, v. 32, n. 1, p. 88-104, 2000.

MAHIR, F. I.; KEYA, K. N.; SARKER, B.; NAHIUN, K. M.; KHAN, R. A. A brief review on natural fiber used as a replacement of synthetic fiber in polymer composites. **Materials Science and Engineering: Reports**, Amsterdam, v. 1, n. 2, p. 86-97, 2019.

MALLICK, P. K. Particulate and short fiber reinforced polymer composites. *In*: KELLY, A.; ZWEBEN, C. (ed). **Comprehensive composite materials**. Amsterdam: Elsevier, 2000. p. 291-331.

MANIAS, S.; POLIZOS, G.; NAKAJIMA, H.; HEIDECKER, M. J. Fundamentals of polymer nanocomposite technology. *In*: MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. **Flame retardant polymer nanocomposites**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006. p. 31-66.

MANSON, J. A.; SPERLING, L. H. **Polymer blends and composites**. New York: Plenum Press, 1976. 513 p.

MARK, J. E. **Polymer data handbook**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1999. 1018 p.

MARK, R. E.; HABEGER, C.; BORCH, J.; LYNE, M. B. **Handbook of physical testing of paper**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. 1040 p.

MARTIN, J.; PONÇOT, M.; HIVER, J. M.; BOURSON, P.; DAHOUN, A. Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene: a global overview of microstructural deformation mechanisms. **Journal of Raman Spectroscopy**, Oxford, v. 44, n. 5, p. 776-784. 2013.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials**: engineering and science. Cambridge: Elsevier, 1999. 470 p.

MOHAGHEGHIAN, I.; MCSHANE, G. J.; STRONGE, W. J. Impact perforation of monolithic polyethylene plates: projectile nose shape dependence. **International Journal of Impact Engineering**, v. 80, p. 162-176, 2015.

MOHAMMAD, F. **Specialty polymers: materials and applications**. New Delhi: IK International Pvt Ltd, 2007. 588 p.

MOHANTY, S.; VERMA, S.; NAYAK, S. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 66, n. 3-4, p. 538–547, 2005.

MOORE, J. E. P.; LARSON, G. A. **Introduction to PP business, polypropylene handbook**. Munich: Hanser Publishers, 1996. 439 p.

MORENO, D. D. P.; SARON, C. Low-density polyethylene waste/recycled wood composites. **Composite Structures**, London, v. 176, p. 1152–1157, 2017.

MUNDO da Metrologia. **Entenda os padrões de tamanhos e gramaturas de papel**. [S. l.: s. n.]: 2020. Disponível em: <http://www.mundodametrologia.com.br/2020/08/entenda-os-padroes-de-tamanhos-e.html>. Acesso em: 05 maio 2021.

NATTERODT, J. C.; SAPKOTA, J.; FOSTER, E. J.; WEDER, C. Polymer nanocomposites with cellulose nanocrystals featuring adaptive surface groups. **Biomacromolecules**, Washington, v.18, n. 2, p. 517–525, 2017.

NEGAU, R. C.; GAMSTEDT, E. K.; BERTHOLD, F. Stiffness contribution of various wood fibers to composite materials. **Journal of Composite Materials**, London, v. 40, n. 8, p. 663–699, 2005.

NITTA, K-H.; KURIYAGAWA, M. Application of catastrophe theory to neck initiation of metallocene-catalyzed high-density polyethylene. **Polymer Journal**, London, v. 44, n. 3, p. 245-251, 2012.

NIAOUNAKIS, M. **Recycling of flexible plastic packaging**. Oxford: Elsevier Science, 2019. 466 p.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1994. 542 p.

NOREXECO. **Market data**. Graphs & data: bleached hardwood kraft pulp. [S. l.]: 2021. Disponível em: <https://norexeco.com/market-data-graphs/#1603616979849-cd59fc82-76bc>. Acesso em: 09 fev. 2021.

NOVAK, J. **Effective elastic properties of two-dimensional solids with inhomogeneities of irregular shapes**. 2004. Doctoral Dissertations (Doctor of Philosophy in Engineering: Mechanical) - University of New Hampshire, Durham, 2004.

NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

OBAID, N.; KORTSCHOT, M. T.; SAIN, M. Understanding the stress relaxation behavior of polymers reinforced with short elastic fibers. **Materials**, Basel, v. 10, n. 5, p. 472, 2017.

OH, S.; YOO, D. I.; SHIN, Y.; KIM, H. C.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-Ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, Oxford, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, 2005.

OMNEXUS. **Polyethylene (PE): LDPE, LLDPE and HDPE properties comparison**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic/hdpe-ldpe-lldpe-comparison>. Acesso em: 08 fev. 2021.

OMNEXUS. **The definitive guide to polypropylene (PP)**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic>. Acesso em: 08 fev. 2021.

ONDREAS, F.; LEPCIO, P.; ZBONCAK, M.; ZARYBNICKA, K.; GOVAERT, L. E.; JANCAR, J. Effect of nanoparticle organization on molecular mobility and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Macromolecules**, Washington, v. 52, n. 16, p. 6250-6259, 2019.

OSS, C. J. V. **Interfacial forces in aqueous media**. New York: Marcel Dekker, 1994. 440 p.

PARAREDA, S. F.; TARRÉS, Q.; ESPINACH, F. X.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P.; DELGADO-AGUILAR, M. Influence of lignin content on the intrinsic modulus of natural fibers and on the stiffness of composite materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 155, p. 81-90, 2020.

PAULA, C. T. B.; REBELO, R. C.; COELHO, J.; SERRA, A. C. The impact of the introduction of hydrolyzed cellulose on the thermal and mechanical properties of LDPE composites. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 77, n. 6, p. 1095-1106, 2019.

PETERLIN, A. Plastic deformation of polyethylene. Mechanism and properties. **Journal of Polymer Science Part C: polymer symposia**, Hoboken v. 15, n. 1, p. 427-443, 1966.

PETERSON, J. D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). **Macromolecular Chemistry and Physics**, Weinheim, v. 202, n. 6, p. 775-784. 2001

PLASTICS EUROPE. **Plastics – the facts 2019**. Brussels, 2019.

POLLETO, M.; PISTOR, V.; SANTANA, R. M. C; ZATTERA, A. J. Materials produced from plant biomass: part II: evaluation of crystallinity and degradation kinetics of cellulose. **Materials Research**, São Carlos, v.15, n.3, p. 421-427, 2012.

POLETO, M.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. **Materials**, Basel, v. 7, n. 9, p. 6105-6119, 2014.

POLYETHYLENE. *In*: WIKIPEDIA: the free encyclopedia. [San Francisco: Wikimedia Foundation, 2015]. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>. Acesso em: 09 jul. 2020.

POLYMER PROPERTIES DATABASE. **Branched polymers**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Branched%20Polymers.html>. Acesso em: 08 fev. 2021.

PRASAD, A. A quantitative analysis of low density polyethylene and linear low density polyethylene blends by Differential Scanning Calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods. **Polymer Engineering & Science**, Hoboken, v. 38, n. 10, p. 1716-1728, 1998.

RAJAK, D. K.; PAGAR, D. D.; MENEZES, P. L.; LINUL, E. Fiber-reinforced polymer composites: manufacturing, properties, and applications. **Polymers**, Basel, v. 11, n. 10, p. 1667, 2019.

REBOUILLAT, S.; PLA, F. State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, Irvine, v. 4, p. 165-188, 2013.

ROHIT, K.; DIXIT, S. A review - future aspect of natural fiber reinforced composite. **Polymers from Renewable Resources**, London, v. 7, n. 2, p. 43-60, 2016.

ROZMAN, H. D.; TAN, K. W.; KUMAR, R. N.; ABUBAZAR, A.; MOHD, Z. A.; ISHAK, H. I. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 36, n. 7, p. 1483-1494, 2000.

RUDE, E. F. **Evaluation of coupling mechanisms in wood plastic composites**. 2007. Thesis (Masters of Science in Materials Science and Engineering) - Department of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, 2007.

SALDIVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. **Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013. 621 p.

SAPKOTA, J.; NATTERODT, J. C.; SHIROLE, A.; FOSTER, E. J.; WEDER, C. Fabrication and properties of polyethylene/cellulose nanocrystal composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 302, n. 1, p. 1600300, 2017.

SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS. **Refractive index of polymers**. Ontario, 2013. Disponível em: <https://scipoly.com/technical-library/refractive-index-of-polymers-by-index/>. Acesso em: 02 fev. 2020.

SCHULTZ, J.; NARDIN, M. Theories and mechanisms of adhesion. *In*: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 61-75.

SCHULTZ, J. M. **Polymer materials science**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1974. 524 p.

SÉGUÉLA, R. On the natural draw ratio of semi-crystalline polymers: review of the mechanical, physical and molecular aspects. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 292, n. 3, p. 235–244, 2007.

SEWDA, K.; MAITI, S. N. Dynamic mechanical properties of high density polyethylene and teak wood flour composites. **Polymer Bulletin**, Heidelberg, v. 70, n. 10, p. 2657-2674, 2013.

SILVA, A. L. P.; PRATA, J. C.; WALKER, T. R.; DUARTE, A. C.; OUYANG, W.; BARCELÒ, D.; ROCHA-SANTOS, T. Increased plastic pollution due to COVID-19 pandemic: challenges and recommendations. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p. 126683, 2021.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. Espectrometria no infravermelho. *In*: SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 67-135.

SHA, H.; ZHANG, X.; HARRISON, I. R. A dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) study of polyethylenes. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 192, p. 233–242, 1991.

SHAMSURI, A. A.; AZID, M. K. A.; ARIFF, A. H. M.; SUDARI, A. K. Influence of surface treatment on tensile properties of low-density polyethylene/cellulose woven biocomposites: a preliminary study. **Polymers**, Basel, v. 6, n. 9, p. 2345-2356, 2014.

SHANKS, R. A.; HODZIC, A.; WONG, S. Thermoplastic biopolyester natural fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 91, n. 4, p. 2114-2121, 2004.

SOBRI, S. A.; HEINEMANN, R.; WHITEHEAD, D. Carbon fibre reinforced polymer (cfrp) composites: machining aspects and opportunities for manufacturing industries. *In*: SIDDIQUEE, S.; HONG, M. G. J.; RAHMAN, M. M. (ed). **Composite materials: applications in engineering, biomedicine and food science**. Cham: Springer Nature, 2020. p. 35-65.

SIDDIQUEE, S.; HONG, M. G. J.; RAHMAN, M. (ed.). **Composite materials: applications in engineering, biomedicine and food science**. Cham: Springer Nature, 2020.

SPOLJARIC, S.; GENOVESE, A.; SHANKS, R. A. Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Oxford, v. 40, n. 6-7, p. 791-799, 2009.

STATISTA. Chemicals & Resources. **Global plastic production from 1950 to 2018**. New York, 2019. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>. Acesso em: 04 abr. 2020.

TANG, C.; LIU, H. Cellulose nanofiber reinforced poly(vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Oxford, v. 39, n. 10, p. 1638-1643, 2008.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; KESSLER, M. R. Composites using agricultural wastes. In: THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; KESSLER, M. R. **Handbook of composites from renewable materials**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. 207 p.

LI, T.; ZHU, S.; JIA, Z. Hierarchical structure of wood biomass and molecular structure of cellulose. **iMechanica**, [S. l.], 2015. Disponível em: <http://imechanica.org/node/19074>. Acesso em: 16 fev. 2021.

THE ADHESIVE AND SEALANT COUNCIL. Adhesives.org and sealants.org. **Surface energy and wetting**. Alexandria, [200-]. Disponível em: <https://www.adhesives.org/adhesives-sealants/adhesives-sealants-overview/structural-design/surface-energy-and-wetting>. Acesso em: 25 fev. 2021.

THE PLASTIC EXCHANGE. **Resin market**. Scottsdale, 2021. Disponível em: <http://www.theplasticsexchange.com/>. Acesso em 03 fev. 2021.

THOMANSON, J. L.; FERNÁNDEZ, R. J. L. A review of the impact performance of natural fiber thermoplastic composites. **Frontiers in Materials**, Lausanne, v.5, p. 60, 2018.

TODOR, M. P.; BULEI, C.; HEPUT, T.; KISS, I. Researches on the development of new composite materials complete/partially biodegradable using natural textile fibers of new vegetable origin and those recovered from textile waste. **IOP Conference Series: materials science and engineering**, Bristol, v. 294, n. 1, p. 012021, 2018.

TOUSSAINT, A.F.; LUNER, P. The wetting properties of grafted cellulose films. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Abingdon, v. 7, n. 6, p. 635-648, 1993.

TRAORÉ, M.; KAAL, J.; CORTIZAS, A. M. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR. **Wood Science and Technology**, Heidelberg, v. 54, n. 2, p. 487-504, 2018.

TUFFI, R.; ABRAMO, S. D.; CAFIERO, L. M.; TRINCA, E.; CIPRIOTI, S. V. Thermal behavior and pyrolytic degradation kinetics of polymeric mixtures from waste packaging plastics. **Express Polymer Letters**, Budapest, v.12, n.1, p. 82–99, 2018.

UGBOLUE, S. C. O. **Polyolefin fibres: structure, properties and industrial applications**. 2. ed. Cambridge: Woodhead, 2017. 590 p.

- VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, Washington, v. 30, n. 25, p. 7990-7999, 1997.
- VANAPALLI, K. R.; SHARMA, H. B.; RANJAN, V. P.; SAMAL, B.; BHATTACHARYA, J.; DUBEY, B. K.; GOEL, S. Challenges and strategies for effective plastic waste management during and post COVID-19 pandemic. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 750, n. 1., p. 141514, 2021.
- VOGIATZIS, G. G.; N. THEODOROU, D. N. Multiscale molecular simulations of polymer-matrix. **Archives of Computational Methods in Engineering**, Dordrecht, v. 25, n. 3, p. 591-645, 2018.
- WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibers can they replace glass in fiber reinforced plastics compos. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 63, n. 9, p. 1259-1264, 2003.
- WANG, R. M.; ZHENG, S. R.; ZHENG, Y. P. **Polymer matrix composites and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. 568 p.
- WORCH, J. C.; PRYDDERCH, H.; JIMAJA, S.; BEXIS, P.; BECKER, M. L.; DOVE, A. P. Stereochemical enhancement of polymer properties. **Nature Reviews. Chemistry**, London, v. 3, n. 9, p. 514-535, 2019.
- WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C: polymer symposia**, Hoboken, v. 34, n.1, p. 19-30, 1971.
- WU, S. Polar and nonpolar interactions in adhesion. **The Journal of Adhesion**, New York, v. 5, n. 1, p. 39-55, 1973.
- WU, S. **Polar interface and adhesion**. Boca Raton: CRC Press, 1982. 630 p.
- WU, Y.; XIA, C.; CAI, L.; SHIA, S. Q.; CHENG, J. Water-resistant hemp fiber-reinforced composites: In-situ surface protection by polyethylene film. **Industrial Crops & Products**, Amsterdam, v. 112, p. 210-216, 2018.
- XU, J.; SRINIVAS, S.; MARAND, H.; AGARWAL, P. Equilibrium melting temperature and undercooling dependence of the spherulitic growth rate of isotactic polypropylene. **Macromolecules**, Washington, v. 31, n. 23, p. 8230-8242, 1998.
- YALCIN, B.; CAKMAK, M. Polymer film substrates for roll-to-roll manufacturing. *In*: GREENER, J.; PEARSON, G.; CAKMAL, M. **Roll-to-Roll manufacturing**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2018. p. 171-224.
- YER, K. A.; SCHUENEMAN, G. T.; TORKELOSON, J. M. Cellulose nanocrystal/polyolefin biocomposites prepared by solid-state shear pulverization: superior dispersion leading to synergistic property enhancements. **Polymer**, London, v. 56, p. 464-475, 2015.

ZHANG, X. M.; ELKOUN, S.; AJJI, A.; HUNEAULT, M. A. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE. **Polymer**, London, v. 45, n. 1, p. 217-229, 2004.

ZHOU, W.; HU, W.; ZHANG, D. Tri-dimensionally continuous network reinforced metal-matrix composite and its manufacturing method. **Chinese Science Bulletin**, Beijing, v. 44, n. 20, p. 1862-1867, 1999.

ZULKIFLI, N. I. ; SAMAT, N.; ANUAR, H.; ZAINUDDIN, N. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites. **Materials & Design**, London, v. 69, p.114-123, 2015.