Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Influência da mercerização e irradiação por feixe de elétrons na aderência da fibra do ouriço da castanha do Brasil em matriz de polietileno de alta densidade

Rejane Daniela de Campos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências no Programa de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:

Profa. Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo

São Paulo

2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Influência da mercerização e irradiação por feixe de elétrons na aderência da fibra do ouriço da castanha do Brasil em matriz de polietileno de alta densidade

Rejane Daniela de Campos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências no Programa de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:

Profa. Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo

São Paulo

2015

A Deus,
Aos meus pais pela educação, apoio e carinho,
Aos meus irmãos pelo incentivo.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me garantir a serenidade e entendimento para vencer mais este desafio.

À Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo, pela confiança, apoio, conselhos, paciência e conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e incentivo.

À Dra. Esperidiana A. B. Moura, pela disponibilização da fibra natural utilizada na execução deste trabalho, apoio e conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Kerry Kirwan pela confiança, apoio e atenção no período em que estive na University of Warwick desenvolvendo a parte experimental do presente trabalho, disponibilizando materiais e equipamentos além da oportunidade de vivenciar novas experiências acadêmicas e pessoais.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), especialmente aos membros do CCTM e do CTR, pela oportunidade de execução deste trabalho.

À Braskem pelo polímero disponibilizado para a execução deste trabalho.

Aos engenheiros Elizabeth S. R. Somessari e Carlos G. Da Silveira pelo auxílio no processamento por irradiação das amostras.

Aos colegas que muito me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho: Amanda Koike, Dayane Piffer Luco, Luana Andrade, Maria Sotenko, Patricia Takinami, Pollyana Castro, Narayanna Mendes, Fernando Kondo, Guilherme Cordeiro e Vanessa Ogihara Silva.

Aos demais profissionais e bolsistas do CCTM, pelo convívio harmonioso e enriquecedor.

Ao órgão de fomento CAPES pela bolsa concedida.

INFLUÊNCIA DA MERCERIZAÇÃO E IRRADIAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS NA ADERÊNCIA DA FIBRA DO OURIÇO DA CASTANHA DO BRASIL EM MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Rejane Daniela de Campos

RESUMO

O interesse na utilização de fibras naturais com matrizes poliméricas para a preparação de compósitos espalhou-se rapidamente ao longo dos últimos anos. No entanto, a adesão interfacial entre a fibra e a matriz tem ainda de ser aperfeiçoada. Para melhorar a adesão entre os constituintes e, consequentemente as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais, duas abordagens foram investigadas: a irradiação por feixe de elétrons e a mercerização. Este trabalho descreve a fabricação e caracterização de biocompósitos de polietileno de alta densidade e fibra do ouriço da castanha do Brasil que foram preparadas por duas metodologias diferentes: a primeira foi irradiar o compósito com 150 kGy e a segunda foi irradiar a matriz com 15 kGy e então produzir o compósito. Para ambas as metodologias foram utilizadas fibras naturais mercerizadas e não mercerizadas. O efeito dos tratamentos estudados para melhorar a adesão entre a fibra e a matriz polimérica foi avaliado através de caracterizações mecânica, química, térmica e morfológica. Com base neste estudo, observou-se que a fibra do ouriço da castanha do Brasil é um material tecnicamente viável para uso como reforço em compósitos poliméricos. Observou-se que o processo de irradiação da matriz seguida da produção dos compósitos é um método eficaz para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos biopoliméricos e que, quando comparado com o processo de mercerização, esse método pode ser considerado mais ambientalmente correto (sem produtos químicos e sem geração de resíduo), mais barato e mais simples.

Palavra-chave: fibra natural, compósito de matriz polimérica, interação fibra/matriz, adesão interfacial, mercerização, irradiação por feixe de elétrons

INFLUENCY OF MERCERIZATION AND ELECTRON BEAM IRRADIATION ON THE ADHESION BETWEEN FIBRE FROM BRAZIL NUT POD AND A HIGH DENSITY POLYETHILENE MATRIX

Rejane Daniela de Campos

ABSTRACT

The interest in the use of natural fibres with polymeric matrix for the preparation of composite spread rapidly over the last years. However, the interfacial adhesion between the fiber and the matrix has to be improved. To improve the adhesion between the constituents and consequently the mechanical and thermal properties of materials, two approaches were investigated: electron beam irradiation and mercerization. This paper describes the fabrication and characterization of biocomposites compounds with high density polyethylene and fibre from Brazil nut pod that were prepared by two different methods: the first irradiating the composite with 150 kGy and the second was radiating matrix with 15 kGy and then produce the composite. For both methodologies, natural fibers, mercerized and non-mercerized were used. The effect of the treatments to improve adhesion between the fiber and the polymer matrix was evaluated through mechanical, chemical, thermal and morphology charcterization. Based on this study, it was observed that fibre from Brazil nut pod is a technically viable material for use as reinforcement in polymer composites. It was observed that the process of matrix irradiation followed by the composite fabrication is an effective method for improving the thermal and mechanical properties of the composites, when compared with mercerization process, this method can be considered more environmentally friendly (no chemicals, and without generating waste), cheaper and simpler.

Keyword: natural fibre, polymer matrix composite, binding fiber/matrix, interfacial adhesion, mercerization, electron beam irradiation

SUMÁRIO

Página

1 INTRODUÇÃO 13

2 OBJETIVO 18

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

3.1 Materiais Poliméricos 19

3.1.1 Polietileno de Alta Densidade 21

3.2 Compósitos 23

3.2.1 Biocompósitos 24

3.3 Condições de Processamento 25

3.4 Fibras como reforço para compósitos 26

3.4.1 Fibra Lignocelulósica 26

3.4.2 Fibra Natural x Matriz 30

3.4.2.1 Mercerização 31

3.4.2.2 Irradiação Ionizante – Feixe de Elétrons 32

3.5 Técnicas de Caracterização 34

3.5.1 Picnometria por Gás Hélio - Densidade 34

3.5.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) 34

3.5.3 Distribuição do Tamanho de Partículas 35

3.5.4 Difração por Raios X (XRD) 35

3.5.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 36

3.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 38

3.5.7 Análise Termogravimétrica (TG) 39

3.5.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) 40

3.5.9 Ensaios Mecânicos 40

3.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 41

4 MATERIAIS E MÉTODOS 42

4.1 Polietileno de Alta Densidade – HDPE.....44

4.2 Ouriço da Castanha do Brasil.....44

4.3 Procedimento Experimental 44

4.3.1 Preparação da Fibra 44

4.3.2 Processo de Mercerização.....45

4.3.3 Preparação dos Materiais Compósitos 46

4.3.3.1 Processo de extrusão 46

4.3.3.2 Moldagem por Injeção 47

4.3.4 Processo de Irradiação 47

4.4 Técnicas de Caracterização 48

4.4.1 Picnometria por Gás Hélio - Densidade 49

4.4.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) 49

4.4.3 Distribuição do Tamanho de Partículas 49

4.4.4 Difração por Raios X (XRD) 49

4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....50

4.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....50

4.4.7 Análise Termogravimétrica (TG) 50

4.4.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) 50

4.4.9 Ensaios Mecânicos 51

4.4.9.1 Ensaio de Tração.....51

4.4.9.2 Ensaio de Flexão 51

4.4.9.3 Ensaio de Resistência ao Impacto.....51

4.4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 51

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 52

5.1 Caracterização das Fibras Mercerizadas e Não Mercerizadas 52

5.1.1 Picnometria por Gás Hélio 52

5.1.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) 52

5.1.3 Distribuição do tamanho de partículas 53

5.1.4 Difração de raios X (XRD) 54

5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 55

5.1.6 Análise Termogravimétrica (TG) 57

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 58

5.2 Caracterização dos Compósitos 59

5.2.1 Difração de raios X (XRD) 59

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 61

5.2.3 Análise Termogravimétrica (TG) 65

5.2.4 Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMTA) 67

5.2.5 Ensaios Mecânicos 72

5.2.5.1 Ensaio de Tração 72

5.2.5.2 Ensaio de Flexão 75

5.2.5.3 Ensaio de Resistência ao Impacto Charpy 76

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 77

6 CONCLUSÕES 81

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 83

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 84

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1 – Classificação dos polímeros 20

TABELA 2 – Composição de fibras oriundas de cultivo principal e de subprodutos da agricultura 28

TABELA 3 – Vantagens e desvantagens do uso de resíduo lignocelulósicos 29

TABELA 4 – Principais grupos funcionais da hemicelulose, celulose e lignina.....37

TABELA 5 – Principais características do polietileno verde de alta densidade.....44

TABELA 6 – Lista de amostras preparadas 48

TABELA 7 – Resultado de EDX para fibra do ouriço da castanha do Brasil (FOCB) 52

TABELA 8 – resultado do ensaio de DSC: HDPE e compósitos.....63

TABELA 9 – Resultado do ensaio de TG: HDPE e compósitos 66

TABELA 10 – resultado do ensaio de DMTA: HDPE e compósitos 68

TABELA 11 – Resultado do ensaio de tração: HDPE e compósitos.....74

TABELA 12 – resultado do ensaio de flexão: HDPE e compósitos.....75

TABELA 13 – Resultado do ensaio de resistência ao impacto: HDPE e compósitos 77

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1 – Abordagem das empresas para a questão ambiental 14

FIGURA 2 – Ciclo do polietileno.....22

FIGURA 3 – Esquema de classificação para vários tipos de compósitos.....23

FIGURA 4 – Classificação de biocompósitos.....24

FIGURA 5 – Estrutura de uma fibra vegetal.....27

FIGURA 6 – (a) árvore da castanha do Brasil, (b) castanhas dentro do ouriço, (c) castanhas processadas, (d) ouriço da castanha do Brasil 29

FIGURA 7 – Representação esquemática do tratamento por feixe de elétrons....33

FIGURA 8 – Fluxograma das rotas utilizadas para a preparação dos compósitos 42

FIGURA 9 – Trituração e moagem do ouriço da castanha do Brasil.....45

FIGURA 10 – Processo de mercerização 46

FIGURA 11 – Processo de extrusão 46

FIGURA 12 – Moldagem por injeção 47

FIGURA 13 – Irradiação.....47

FIGURA 14 – Distribuição do tamanho de partícula 53

FIGURA 15 – XRD: fibra do ouriço da castanha do Brasil 54

FIGURA 16 – FTIR: fibra do ouriço da castanha do Brasil.....55

FIGURA 17 – FTIR: fibra do ouriço da castanha do Brasil alteração no comprimento de onda 56

FIGURA 18 – TG e DTG da fibra do ouriço da castanha do Brasil: (a) não mercerizado e (b) mercerizado 57

FIGURA 19 – SEM da fibra a 900 x: (a) não mercerizada e (b) mercerizada 58

FIGURA 20 – XRD do HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado 60
FIGURA 21 – DSC do HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado 62
FIGURA 22 – DTG do HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado 65
FIGURA 23 – módulo de armazenamento HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado 69
FIGURA 24 – módulo de perda HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado 70
FIGURA 25 – tan delta HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado 71
FIGURA 26 – Diagrama tensão x deformação HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado 72
FIGURA 27 – módulo de tensão HDPE e compósitos 73
FIGURA 28 – Módulo de flexão HDPE e compósitos 76
FIGURA 29 – SEM Compósito 200 x: Não Irradiado: (a) fibra mercerizada e (b) fibra não mercerizada; Irradiado: (c) fibra mercerizada e (d) fibra não mercerizada Matriz Pré-Irradiada; (e) fibra mercerizada e (f) fibra não mercerizada..... 78
FIGURA 30 – SEM Compósito 800 x: Não Irradiado: (a) fibra mercerizada e (b) fibra não mercerizada; Irradiado: (c) fibra mercerizada e (d) fibra não mercerizada Matriz Pré-Irradiada; (e) fibra mercerizada e (f) fibra não mercerizada..... 79

1 INTRODUÇÃO

O termo desenvolvimento sustentável surgiu em 1980 e foi consagrado em 1987 pela Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, conhecida como Comissão Brundtland, que produziu um relatório considerado básico para a definição desta noção e dos princípios que lhe dão fundamento. De acordo como Relatório Brundtland - publicado em 1988 em Português com o título Nosso futuro comum, o termo pode ser definido como:

> Desenvolvimento sustentável é um processo de transformação no qual a exploração dos recursos, a direção dos investimentos, a orientação do desenvolvimento tecnológico e a mudança institucional se harmonizam e reforçam o potencial presente e futuro, a fim de atender às necessidades e aspirações futuras... é aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem às suas próprias necessidades [1].

O referido termo, muito utilizado hoje como sustentabilidade, enfatiza que esta requer que os recursos sejam preservados, o ambiente protegido e a saúde ambiental mantida [2].

O advento do conceito de desenvolvimento sustentável, o ambiente de negócios cada vez mais global e competitivo e o rigoroso controle imposto por órgãos governamentais e não governamentais, além do aumento da consciência ambiental da população, tem obrigado as empresas a buscar meios de integrar sistemas que as ajudem a controlar/minimizar os problemas relacionados à Saúde do Trabalho e Meio Ambiente. Por este motivo, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas para o processo produtivo.

A implementação de melhorias continuadas e de otimização do processo produtivo avançou também para o uso de métodos que reduzam o desperdício, melhorem o uso de insumos, o reaproveitamento de resíduos, a reciclagem, a conservação e o aumento da eficiência energética [3].

Os benefícios podem ser mais abrangentes para as companhias que ampliarem o foco da gestão ambiental, voltando-o para toda a cadeia produtiva e para a prevenção à poluição. A Figura 1 ilustra o grau de envolvimento das empresas com relação a questões ambientais [4].

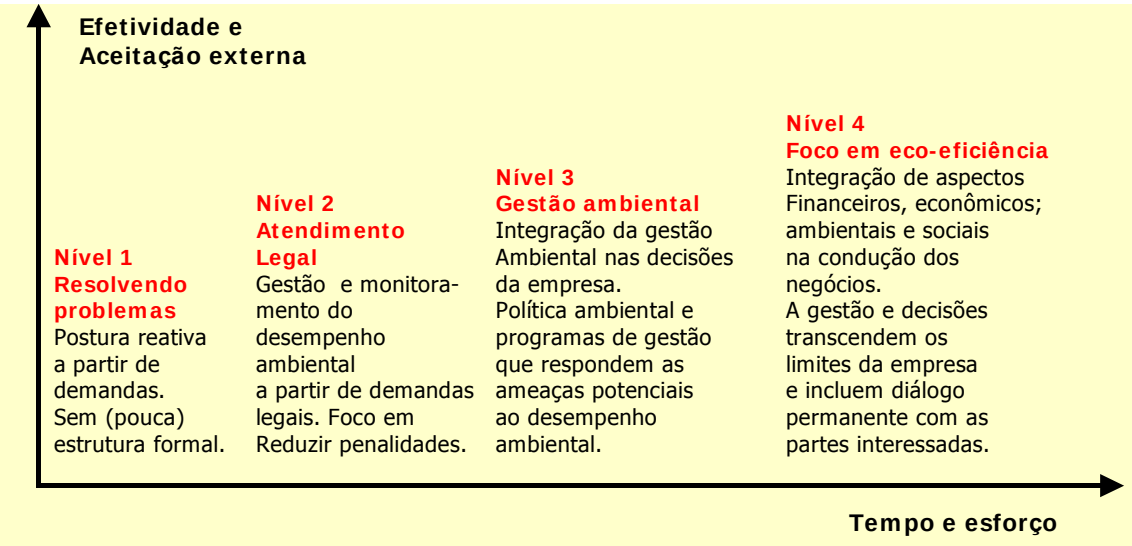

FIGURA 1 – Abordagem das empresas para a questão ambiental

A relação entre sustentabilidade e economia é estreita e as sete dimensões da eco-eficiência aplicáveis para toda empresa que forneça produtos e serviços são as seguintes [4]:

1) Reduzir a intensidade do consumo de materiais em produtos e serviços;
2) Reduzir a intensidade do consumo de energia em produtos e serviços;
3) Reduzir a dispersão de compostos tóxicos;
4) Promover a reciclagem;
5) Maximizar o uso de recursos renováveis;
6) Estender a durabilidade dos produtos;
7) Aumentar a intensidade do uso de produtos e serviços (por exemplo, como no programa europeu de locação e compartilhamento de carros, que permitiu o uso mais racional do transporte, aumentou o uso do transporte público e reduziu o consumo de combustíveis).

A reciclagem contribui de forma significativa com a sustentabilidade isto porque é possível melhorar não só o desempenho ambiental como também o econômico e o social, considerando que a reciclagem contribui no aspecto social por meio da geração de empregos, no aspecto econômico por meio da reutilização do material reciclado e, no aspecto ambiental, reduzindo o descarte e a poluição ambiental.

Tendendo a mudanças, as atividades agroindustriais brasileiras geram resíduos que, na maioria das vezes, não agregam nenhum valor comercial ao produto final e não possuem destino apropriado para seu descarte, a

possibilidade de tornar estes resíduos em matéria-prima para confecção de elementos direcionados a diversas áreas é cada vez mais necessário [5]. Um fator que favorece as pesquisas relacionadas com a utilização de resíduos agroindustriais é que, o Brasil é um dos maiores produtores de fibras naturais, aumentando assim a expectativa de inclusão destas como reforço de materiais [6].

Uma grande quantidade de resíduos lignocelulóticos, gerados por diferentes fontes, causam problemas ambientais e os estudos de caracterização destes resíduos demonstram a versatilidade de seu uso em diversos componentes, ainda que em alguns casos o pré-tratamento químico faz-se necessário [7].

Devido à crescente preocupação com a escassez dos recursos naturais, os atores sociais, governo, indústria e área acadêmica se veem obrigados a encontrar soluções cada vez mais competentes para tornar melhor a relação entre o setor produtivo e o meio ambiente. Para uma avaliação consistente, é necessário introduzir esta preocupação em todos os elos da cadeia produtiva, estendendo-a para os estágios de uso e pós-uso dos produtos. Entender esta nova realidade passa a ser um fator de competitividade para as empresas e países, além de abrir inúmeras oportunidades de negócios [8].

Atitudes concretas para minimizar os problemas relativos aos impactos ambientais também estão na escolha correta e consciente de materiais – que causam menor impacto na produção, utilização e disposição final [9].

Neste contexto, a busca por materiais alternativos com alto desempenho técnico, social, ambiental e econômico é cada vez mais necessário e a pesquisa com fibras naturais torna-se frequente. As fibras naturais apresentam como vantagens baixa densidade, não toxidade, não é abrasiva aos equipamentos de processamento e, em alguns casos, boas propriedades mecânicas [10].

Na última década houve um rápido desenvolvimento na área de compósitos reforçados por fibras naturais. Conforme apresentado anteriormente, as fibras celulósicas por possuírem baixo custo, baixa densidade, não serem abrasivas, não serem tóxicas, por serem facilmente modificadas por agentes químicos, além de abundantes e provenientes de fontes renováveis tornam seu uso vantajoso como reforço em compósitos [11].

No Brasil a utilização de fibras naturais na indústria automobilística e de construção civil está impulsionada, embora as técnicas de fabricação desses compósitos ainda sejam incipientes, demoradas e pouco produtivas [12].

O potencial econômico dos compósitos poliméricos com fibras naturais deve-se também à possibilidade do comércio de créditos de carbono pela cadeia produtiva e por se apresentarem como uma alternativa potencialmente rentável para a fixação de carbono na natureza, reduzindo também a emissão de CO_2 na atmosfera durante o seu ciclo de produção, processamento e utilização [13].

Ainda que atualmente os fatores financeiros não sejam favoráveis devido ao alto custo de produção, há uma urgência no desenvolvimento de compósitos cuja matriz e reforço sejam ecologicamente corretos, principalmente os que combinam as biofibras com matrizes poliméricas baseadas em fontes renováveis. Esses materiais além de atender critérios ambientais, contribuem para a redução na dependência das reservas de petróleo [14].

Questões como eficiência e melhoria de desempenho tornam-se cada vez mais necessárias e parcerias entre a comunidade cientifica, a engenharia de processos, engenharia de materiais e do meio ambiente pode oferecer melhorias para o futuro [15].

O desempenho do compósito é definido por propriedades físico-químicas do reforço (fibra natural) e da matriz (polímero), e pode ser prejudicado devido à fraca interação fraca entre eles porque, em geral, as fibras são hidrófilas e polares (grupo hidroxilo polar predominantemente devido à celulose e lignina) e os polímeros são hidrofóbicos e não-polares [16][17][18].

A transferência de tensão da matriz para a carga ocorre na interface, a região de contato entre os componentes do compósito. Possível acúmulo de tensão ou umidade excessiva nesta região podem influenciar as propriedades mecânicas do compósito. Em geral, a interface de interação é determinada por fatores físicos e químicos, tais como a área da superfície, grau de pureza de reforço, a molhabilidade da matriz e as diferenças de propriedades térmicas e mecânicas dos materiais constituintes [19]. A fim de alcançar uma boa adesão entre a matriz e a fibra natural, alguns requisitos devem ser cumpridos: área de contato, fluxo da matriz entre as fibras (molhabilidade) e compatibilidade molecular [20].

A melhoria na tecnologia de processamento (woodtruder^{TM}), o desenvolvimento de agentes químicos de acoplamento (acrilatos, anidridos e isocianatos) e os fatores econômicos (desenvolvimento para os agricultores e zonas rurais) estimularam a utilização de fibras naturais como reforço em matrizes termoplásticas. Além das técnicas de composição, métodos químicos e físicos para o tratamento do polímero e/ou da fibra, podem também ser aplicados a fim de minimizar os efeitos negativos da pobre adesão entre a fibra natural e matriz polimérica [16]. Por exemplo, dois processos podem ser utilizados: mercerização da fibra e/ou irradiação por feixe de elétrons.

O presente estudo examina, por meio da avaliação de propriedades mecânicas, químicas e térmicas de compósitos feitos com polietileno de alta densidade (HDPE) e fibra do ouriço da castanha do Brasil (FOCB), as técnicas de mercerização e de irradiação como uma forma de melhorar a adesão entre os constituintes do compósito.

A relevância da pesquisa dá-se pela oportunidade de gerar, com a exploração de um subproduto, mais uma fonte de renda e posto de trabalho para as pessoas que sobrevivem do beneficiamento da castanha do Brasil além de contribuir com novas possibilidades de uso da matriz polimérica estudada, aumentando a sua aplicabilidade. A originalidade do trabalho reside no estudo da comparação e combinação das duas técnicas - irradiação por feixe de elétrons (tratamento físico) e mercerização da fibra (tratamento químico) - na preparação do compósito polimérico preparado com fibra natural, para melhorar a interação entre a fibra natural e a matriz polimérica e consequentemente as propriedades mecânicas e térmicas do material. A pesquisa dá ênfase para estudar um novo compósito com potencial significativo para aplicações de engenharia, já que os resultados apresentam uma técnica promissora na fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibra natural.

2 OBJETIVO

O objetivo deste estudo é investigar a fibra do ouriço da castanha do Brasil como uma alternativa tecnicamente viável de reforço em polietileno de alta densidade, como também comparar as técnicas de irradiação por feixe de elétrons e mercerização para avaliar a adesão entre a matriz polimérica e a fibra natural.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso das fibras naturais como reforço em compósitos de matrizes poliméricas, alia propriedades que levam em consideração aspectos que vão de encontro a nova ordem mundial: apelo ecológico, baixo custo, baixa densidade, fonte renovável, atóxidade e não abrasão, além de possuírem boas propriedades térmicas e alto módulo específico o que as tornam fortes candidatas em potencial para diversas aplicações [21].

Nas últimas duas décadas a diminuição na geração de resíduos e a preservação ambiental tem sido tópico dos desafios colocados à sociedade, com foco em reciclagem [22].

Um material deixa de ser resíduo e passa a ser um subproduto quando há a sua valorização como matéria-prima, para a produção de novos produtos. Em países tropicais os resíduos gerados pela agroindústria, como a fibra natural, podem constituir importante fonte de matéria-prima para a produção de componentes, dependendo das quantidades disponíveis e da dispersão geográfica, haja vista os custos de coleta e transporte [23].

Há uma tendência mundial em buscar recursos naturais alternativos, que sejam ecologicamente corretos, gerando emprego e renda, além de promover o desenvolvimento de novas tecnologias [24].

3.1 Materiais Poliméricos

Os polímeros são compostos de alto peso molecular formados por unidades químicas menores que se repetem, os meros, sendo que o monômero é a molécula capaz de gerar o polímero. O termo plástico é utilizado para o produto acabado (sólido) constituído de material polimérico de alta massa molecular. Os polímeros, têm seu comportamento mecânico influenciado por sua estrutura molecular que apresenta ligações covalentes entre os átomos da cadeia principal e ligações fracas, por exemplo forças de van der Walls e ligações de hidrogênio, entre as cadeias poliméricas [25].

A Tabela 1 apresenta uma classificação para os polímeros.

TABELA 1 – Classificação dos polímeros [26]

Critério	Classe de Polímero
origem do polímero	Natural Sintético
número de monômeros	Homopolímero Copolímero
método de preparação do polímero	polímero de adição polímero de condensação modificação de outro polímero
estrutura química da cadeia polimérica	poli-hidrocarboneto Poliamida Poliéster etc.
encadeamento da cadeia polimérica	sequência cabeça-cauda sequência cabeça-cabeça, cauda-cauda
configuração dos átomos da cadeia polimérica	sequência *cis* sequência *trans*
taticidade da cadeia polimérica	Isotático Sindiotático Atático
fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	Termoplástico Termorrígido
comportamento mecânico do polímero	borracha ou elastômero Plástico Fibra

Os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo de temperatura, enquanto que os termorrígidos não se tornam fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação) [26].

A facilidade de processamento e baixo custo de matérias-primas como plástico PP, HDPE, HIPS e PS apesar do baixo módulo, os tornam um material atrativo para usar como matriz em compósitos. Devido à temperatura

relativamente baixa de processamento e boa processabilidade do polietileno e do polipropileno estes são os polímeros mais comuns na preparação de compósitos poliméricos com fibra natural [16].

As fibras naturais têm se tornado um aditivo atrativo para uso com polímeros termoplásticos, formando então compósitos com propriedades mecânicas e físico-químicas melhoradas [14][27][28].

A utilização de biopolímeros como matriz para biocompósitos está ganhando mais aprovação a cada dia, tanto do ponto de vista tecnológico como produtivo. É esperado um aumento mundial de 0,36 milhões de toneladas (2007) para 3,45 milhões de toneladas em 2020 de biopolímeros [29].

3.1.1 Polietileno de Alta Densidade

O Polietileno de Alta Densidade (HDPE) é um homopolímero de cadeia longa e quase totalmente linear (ramificações curtas) resultante da polimerização do monômero eteno, composto cuja fórmula estrutural é ($CH_2=CH_2$) e em geral é produzido utilizando catalizador organometálico Ziegler-Natta, num processo de polimerização a baixa temperatura e pressão próxima à atmosférica. A cristalinidade deste tipo de polietileno é resultante da sua linearidade, fator este que propicia a maior densidade, melhor empacotamento e forças intermoleculares mais intensas (forças de van der Waals) [30].

No ciclo do polietileno produzido através da rota renovável, a cana-de-açúcar metaboliza o gás carbônico (CO_2) para produzir sacarose, na usina, o melaço é fermentado e destilado para produzir o etanol (CH_3-CH_2OH) que, por desidratação, é transformado em eteno ($CH_2=CH_2$) e, então, polimerizado [31].

As principais características do HDPE, além da dureza, rigidez e de isolamento elétrico, é atuar como barreira à umidade e resistente aos produtos químicos. A principal utilização deste polímero é para acondicionamento de alimentos, embora não seja uma barreira para o oxigênio ou CO_2. A boa combinação de propriedades permite o uso do HDPE como revestimento de fio elétrico e material de embalagem para detergentes, água sanitária e ácidos. Além disso, é um material versátil porque pode ser usado como forma de filme, moldado por sopro ou por injeção [16] [33].

O polímero produzido pela rota renovável é definido pelo fornecedor como polietileno verde e um biopolímero por ser proveniente de fonte renovável, o etanol de cana-de-açúcar; no entanto este polietileno não é biodegradável ou compostável e sim reciclável (FIG. 8). O conteúdo renovável do material é avaliado e validado por meio da análise de datação do isótopo de carbono C14 [31].

FIGURA 2 – Ciclo do polietileno [31]

3.2 Compósitos

O que caracteriza um compósito é o fato de ele ser um material resultante da mistura de dois materiais distintos, tendo propriedades iguais ou melhores do que as dos materiais que lhe deram origem [16][32] .

O termo compósito significa um material formado de uma fase dispersa e uma fase dispersante onde a fase dispersante, chamada matriz, pode ser um material polimérico, cerâmico ou metálico [33].

Os materiais compósitos podem ser classificados em três grupos principais: os compósitos particulados, fibrosos e os estruturais. Há pelo menos duas subdivisões para cada grupo, como mostrado na Figura 3 [34].

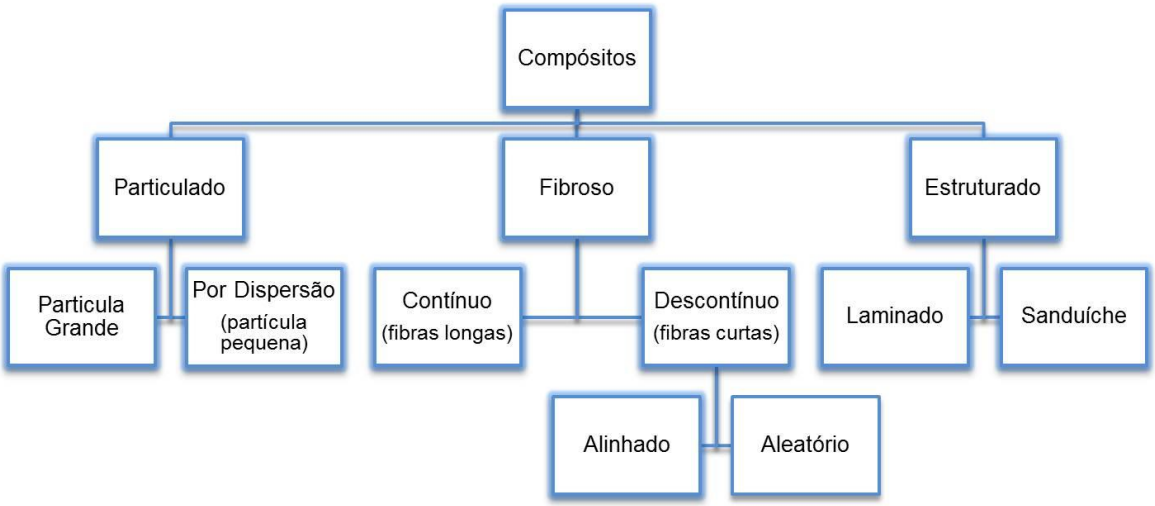

FIGURA 3 – Esquema de classificação para vários tipos de compósitos [34]

O tipo de polímero (termoplástico ou termofixo); temperatura de amolecimento, no caso dos polímeros termoplásticos, estabilidade atmosférica do material a ser conformado e características do produto acabado são importantes para determinar o método de processamento do polímero [34].

A obtenção de compósitos reforçados com fibras naturais tem como objetivo o aproveitamento de recursos renováveis na obtenção de novos materiais [33].

Nas fibras naturais, a celulose é um dos componentes principais e que determina as suas propriedades mecânicas. A celulose é um polissacarídeo, composto de carbono, oxigênio e hidrogênio e sua fórmula química é $(C_6H_{10}O_5)n$. A unidade repetitiva é composta de duas unidades de anidrido de glicose, denominado de unidade celubiose. Durante a síntese da celulose, as ligações poliméricas formam longas cadeias de maneira que as moléculas ficam muito próximas através de longos segmentos, dando origem a fortes ligações químicas secundárias intermoleculares que são responsáveis pela grande resistência dos materiais celulósicos [35].

3.2.1 Biocompósitos

Biocompósitos são os compósitos que possuem a matriz e/ou reforço de origem natural [27]. A Figura 4 apresenta a classificação de biocompósitos.

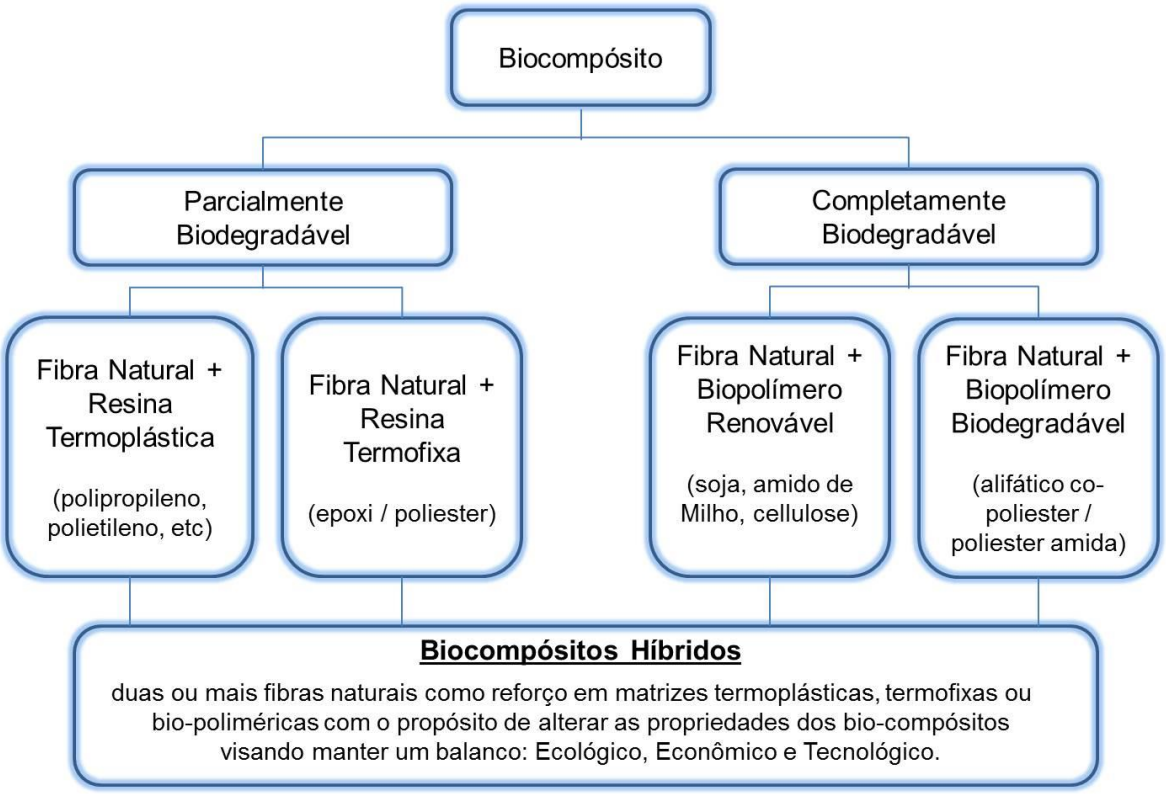

FIGURA 4 – Classificação de biocompósitos [27]

3.3 Condições de Processamento

Uma percentagem significativa do resultado no desempenho mecânico do compósito polimérico é de responsabilidade da composição e condições de processamento, um eficaz resultado de mistura e uma boa dispersão das fibras por meio da matriz. O processo de fabricação para produzir um compósito, a partir da matriz termoplástica, envolve tipicamente calor e pressão, e pode ser feito por moldagem, por injeção ou extrusão. As principais variáveis operacionais que afetam o desempenho são velocidade da rosca, modelo da rosca e temperatura durante o processamento [16].

A máquina de extrusão é o equipamento principal para compor um compósito, o objetivo principal da extrusora é fundir o polímero e misturar este com a fibra. Existem quatro tipos de sistemas de extrusão: um único parafuso, rosca dupla co-rotante, de rosca dupla contra-rotante e woodtruder™ [16]. Esta discussão será restrita à rosca dupla co-rotante uma vez que este foi o equipamento utilizado para extrusão na preparação do material estudado.

O mecanismo de extrusão por dupla rosca co-rotante inclui tanque de calor (fusão), rosca de mistura e sistema de alimentação. Aberturas atmosféricas e de vácuo são usados para a remoção de umidade[16]. O encurtamento do tempo no ciclo de produção e otimização de parâmetros do processo, além de ser um processo mais economicamente viável para processamento de termoplásticos, faz com que a moldagem por injeção seja uma das técnicas mais utilizadas.

Neste estudo o compósito foi preparado pelo processo de extrusão e injeção onde o polímero é submetido ao tratamento térmico, alta pressão e forte cisalhamento isto porque ocorre sucessivamente compactação, amolecimento e conformação. A solidificação do material extrusado é acelerada por sopradores de ar, borrifo de água ou banho [33][34].

Na técnica de moldagem por compressão e por transferência, o polímero é colocado entre os elementos do molde e submetido à pressão e calor, o aquecimento e pressão tornam o polímero viscoso fazendo com que este se ajuste à forma do molde. A técnica de moldagem por injeção possui uma câmara de aquecimento e o equipamento utilizado nesta técnica é alimentado com o polímero por meio de uma moega e embolo/pistão, ao se tornar um líquido viscoso, o polímero é injetado na cavidade fechada do molde, a pressão é mantida até a solidificação do material. Na moldagem por sopro, um tubo de

polímero é extrusado e, ainda em estado semifundido, é colocado em molde bipartido, um ar ou vapor, sob pressão é soprado forçando as paredes do tubo a se conformarem com o molde [36].

3.4 Fibras como reforço para compósitos

As fibras podem ser classificadas conforme sua origem: fibras naturais e sintéticas, sendo que as fibras naturais são derivadas de animais, vegetais e minerais.

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos, com uma ou mais fases contínuas, é a interface entre o reforço e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito, sendo que a transferência dos esforços aplicados à matriz é feita por meio desta região. Possíveis acúmulos de tensões, dificuldade de adesão ou umidade excessiva também podem influenciar as propriedades mecânicas. A qualidade da interface é determinada por fatores químicos e físicos que, por sua vez, estão relacionados com a área da superfície, pureza do reforço, molhabilidade da matriz e diferenças nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais constituintes [37].

3.4.1 Fibra Lignocelulósica

As fibras lignocelulósica têm sido estudadas pela característica de conferir reforço aos componentes, baixo custo e, geralmente ser provenientes de reaproveitamento [38].

O Brasil possui recursos naturais em abundância devido à suas condições climáticas favoráveis e solo fértil e, portanto uma grande variedade de fibras naturais é produzida no país, tais como as provenientes da produção de banana, algodão, coco, sisal, piaçava, buriti, abacaxi, curauá, entre outras [33].

Diversos tipos de fibras lignocelulósicas estão em estudo para utilização na indústria, algumas já em uso inclusive. O uso deste material reduz os impactos ambientais, mas há diversas restrições relativas ao desempenho técnico como: compatibilidade e resistência [7].

O comportamento mecânico das fibras lignocelulósicas é afetado por diversos fatores como a proporção de seus componentes (celulose, hemicelulose e lignina), diâmetro da fibra, orientação molecular (ângulo espiral entre fibrilas), proporção de regiões cristalinas e não-cristalinas, morfologia (porosidade e imperfeições), além das condições de plantio [39].

A estrutura mais comum de uma fibra vegetal está representada na Figura 5. Cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas; constituída por uma parede fina, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizada no sentido da fibra [40].

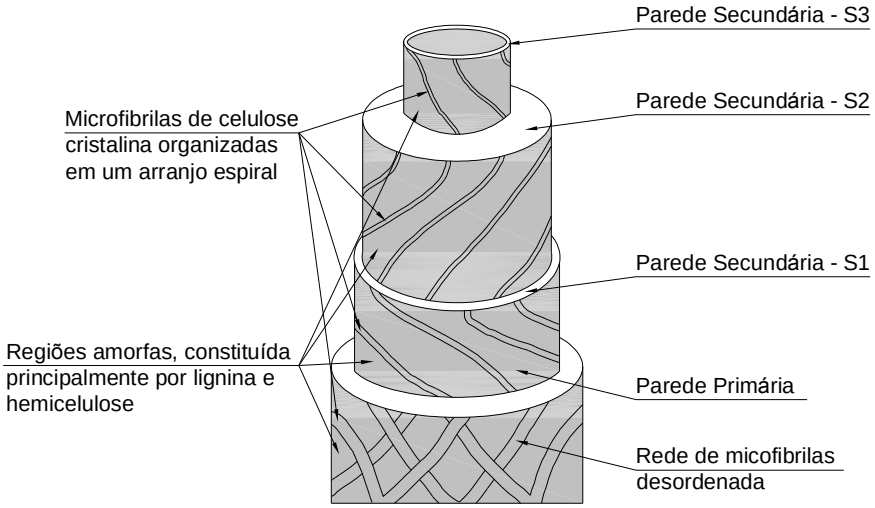

FIGURA 5 – Estrutura de uma fibra vegetal [40]

O percentual em massa dos três principais componentes das fibras lignocelulósicas são: Celulose 40-50 %; Hemicelulose 20-40 %; Lignina 10-25 % [41].

A celulose determina a propriedade mecânica da fibra natural, um polisacarídeo semicristalino que confere o caráter hidrofílico das fibras vegetais devido ao grupo hidroxila presente na sua estrutura, acarretando na baixa compatibilidade da fibra com a matriz polimérica hidrofóbica, além da tendência a formar agregados durante o processamento e uma baixa resistência à umidade reduzindo as propriedades mecânicas em geral, o grupo hidroxila é responsável pelo empacotamento cristalino e as propriedades físicas de celulose [35][42][43][44].

A hemicelulose, atua como proteção para a fibra entre as microfibrilas de celulose formando uma rede de celulose-hemicelulose, por ligações de hidrogênio, e é totalmente amorfa além de ter massa molar muito menor do que a da celulose. Diferentemente de celulose a hemicelulose não tem uma natureza cristalina, é muito hidrofilica, solúvel em álcalis e em ácidos hidrolisados [16][42][43] .

A lignina é um polímero complexo de estrutura amorfa, com constituintes aromáticos e alifáticos, que une as fibras celulósicas, formando a parede celular. Sua concentração nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fibras com altas porcentagens de lignina têm um comportamento adicional de fortalecimento dos compósitos, especialmente aqueles submetidos a processos de aquecimento [16][23][24].

A Tabela 2 mostra o compilado da composição de algumas fibras celulósicas [23].

TABELA 2 – Composição de fibras oriundas de cultivo principal e de subprodutos da agricultura [23]

Fonte de Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Cinza (%)	Água (%)
Casca de Coco	36 - 43	0,15 - 0,25	20 - 45	3,0	2,7 - 10,2	10 - 12
Algodão	82,7	5,7	***	5,7	NA	10
Juta	64,4	12,0	11,8	0,2	NA	10
Linho	64,1	16,7	2,0	1,8	NA	10
Rami	68,6	13,1	0,6	1,9	NA	10
Sisal	65,8	12,0	9,9	0,8	NA	10
Folhagem de Milho	38 - 40	28	7 - 12	NA	3,6 - 7,0	9
Folha de Abacaxi	70 - 82	18	5 - 12	NA	0,7 - 0,9	10 - 13
Bagaço de Cana	32 - 48	19 - 24	23 - 32	NA	1,5 - 5,0	8,8
Folha de Bananeira	60 - 65	6 - 8	5 - 10	NA	4,7	10 - 15
Palha de Trigo	33 - 38	26 - 32	17 - 19	NA	6 – 8	10
Palha de Arroz	28 - 36	23 - 28	12 - 14	NA	14 – 20	6,5
Talo de Sorgo	27	25	11	NA	***	8 - 12
Palha de Cevada	31 - 45	27 - 38	14 - 19	NA	2 – 7	8 - 12

NA: Não avaliado

A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens no uso deste material [7]:

TABELA 3 – Vantagens e desvantagens do uso de resíduo lignocelulósicos [7]

Vantagem	Desvantagem
Redução na emissão de CO_2 pela encapsulação do material lignocelulósico, que contém aproximadamente 50% de carbono.	Qualidade inconsistente dos resíduos pode levar a variação de qualidade do composto.
Disposição eficiente e segura de resíduo.	Elevado tempo de processamento.
A redução em uso de terra para aterros.	Espaço grande e tempo longo para armazenamento dos resíduos.

As fibras naturais possuem baixo custo, são biodegradáveis e de fonte renovável. O uso das fibras naturais, tais como a fibra do ouriço da castanha do Brasil, é uma excelente alternativa por, em geral, contribuírem com boas propriedades mecânicas e térmicas, além de contribuir para diminuição de desperdícios [24].

A castanha do Brasil (Bertholletia excelsa) é nativa da floresta amazônica, cuja semente comestível é protegida por uma casca que está em uma proteção esférica (ouriço). Cada esfera contém entre 14 e 24 sementes e cada esfera pesa mais de 1 kg, sendo que uma árvore pode produzir mais de 150 kg de nozes por ano (FIG. 6). Enquanto o mercado de castanha do Brasil cresce de forma contínua, as cascas e o ouriço não têm qualquer outra aplicação até o momento [45][46].

(a) (b) (c) (d)

FIGURA 6 – (a) árvore da castanha do Brasil, (b) castanhas dentro do ouriço, (c) castanhas processadas, (d) ouriço da castanha do Brasil

3.4.2 Fibra Natural x Matriz

A compatibilidade do material lignocelulósico com a matriz possui um papel importante na determinação das propriedades do compósito. Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares devido predominantemente à celulose e à lignina [47].

Para conseguir uma boa aderência entre o reforço e matriz algumas exigências devem ser satisfeitas: grande área de contato, a fluidez da matriz entre a fibra (fissuras) e compatibilidade molecular [48].

Várias teorias de adesão podem explicar as interações entre o adesivo e o substrato e cada teoria é válida de acordo com a aplicação. Entre as teorias existentes do entrelaçamento, as teorias de adsorção e difusão, camada limite podem ser aplicadas para a situação estudada [16].

A superfície irregular da maior parte das fibras naturais, proporciona o ancoramento mecânico. Quanto mais fluida for a matriz, mais fácil será preencher as micro-cavidades da fibra e, quando a matriz solidifica os contituintes são mantidos juntos por ancoragem mecânica. Em compósitos poliméricos, a superfície do polímero é gravada aumentando a rugosidade da superfície e, por conseguinte, a área de contato para a penetração do adesivo e de ancoramento mecânico do substrato [16].

A adesão de polímero-fibra também pode ocorrer em duas etapas: o contato íntimo seguido de atração molecular, também conhecido como adsorção e teoria da difusão. Após o envolvimento da fibra pela matriz, a adesão permanente é desenvolvida através de uma das atrações moleculares: covalente, eletrostática, metálica e van der Waals. A interdifusão de moléculas entre a matriz polimérica reforço é influenciada pelo grau de compatibilidade química dos dois materiais e penetrabilidade do substrato [16].

A teoria da Camada Limite afirma que o tratamento leva à formação de uma camada que adere à superfície do material e a sua camada limite pode ser forte ou fraca. Na camada limite forte, através de um agente de acoplamento, desenvolve-se uma zona de superfície flexível e altamente reticulada enquanto que na camada limite fraca do agente de acoplamento simplesmente molha a superfície do material de reforço. Devido à complexidade do mecanismo de ligação por agentes de acoplamento para além da teoria de ligação química, os

conceitos de morfologia, reações de ácido-base, a energia de superfície e fenômeno de molhagem deve ser considerada [16].

O modo de dispersão das fibras na matriz é um dos fatores que determina as propriedades dos compósitos, aglomerados de fibras comprometem as propriedades do material [39].

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados por fibras curtas dependem de muitos fatores como adesão fibra-matriz, fração volumétrica de fibras, razão de aspecto das fibras e orientação [23]. Testes realizados com carregamento de 15 % e 30 % indica que a dispersão das fibras é dificultada com o aumento da carga acarretando em pontos de aglomeração [49]. Entende-se por fibras curtas aquelas cujo cumprimento é de até 15 mm [50].

Estudos apontam melhorias significativas na adesão interfacial fibra/matriz quando as fibras são tratadas, seja química ou fisicamente. Isto porque a estrutura e natureza da interface fibra-matriz desempenha um papel significativo nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos haja vista que é através desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. Como método de tratamento químico destaca-se a mercerização enquanto que como tratamento físico os métodos mais conhecidos são: plasma e descarga elétrica [51].

3.4.2.1 Mercerização

O tratamento da fibra vegetal com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) antes de utilizá-las na moldagem dos compósitos. Esse tratamento é denominado mercerização, sendo muito utilizado por melhorar as características adesivas das fibras devido à remoção de impurezas superficiais indesejáveis da fibra tais como: a maioria da lignina, cera e óleos, expondo mais da superfície da fibra e melhorando sua interação com a matriz polimérica. Com esse tratamento, a tensão superficial e consequentemente a molhabilidade (“wettability”) das fibras mercerizadas se tornam mais altas, melhorando também a ligação através de uma forma mecânica de entrelaçamento entre a matriz e a superfície rugosa das fibras: a mercerização também proporciona a desagregação das fibras (desfibrilamento), ou seja, o desdobramento do feixe de fibras em fibras menores, aumentando assim a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz líquida.

Muitos compósitos nos quais foram utilizadas fibras mercerizadas, as propriedades mecânicas foram superiores àqueles nos quais foram utilizadas fibras não-tratadas [36][52][53][54]. Resultados obtidos demonstram que o adequado tratamento das fibras promove melhorias nas propriedades mecânicas de compósitos preparados com reforço e matriz naturais [36]. É importante lembrar que a mercerização é um método que gera resíduos que precisam ser neutralizados posteriormente em tanques de efluentes, aumentando assim os custos do processo produtivo [55].

A reação do hidróxido de sódio com a celulose é apresentada como [16]:

$$\text{Celulose - OH} \; + \; \text{NaOH} \; \rightarrow \; \text{Celulose - O Na}^{+} \; + \; H_2O \; + \; \text{impurezas}$$

A finalidade do tratamento químico da fibra vegetal é ativar o grupo hidroxil da celulose ou introduzir novos grupos funcionais que podem ligar a fibra com a matriz [16][20][56]. Portanto, ainda que no processo de mercerização a adesão mecânica prevaleça, é importante considerar que a formação do grupo hidroxila neste processo também favorece a adesão química entre a fibra e matriz.

A mudança na morfologia da fibra causada pela mercerização pode criar mais espaços e facilitar a absorção de água, alterando o formato do compósito e/ou tornando-o mais frágil. Este fato reforça a necessidade de atenção no preparo e aplicação do compósito reforçado com fibra natural tratada quimicamente [57].

3.4.2.2 Irradiação Ionizante – Feixe de Elétrons

Energia do elétron e corrente do feixe são as propriedades fundamentais quando discutimos sobre os aceleradores de feixes de elétrons, isso porque como os elétrons têm massa e carga elétrica, a penetração dos elétrons no material está relacionada com a sua energia e densidade do material. O tratamento por irradiação não resulta em resíduo perigoso. A intensidade de elétrons absorvido é chamado QuiloGray (kGy) e uma unidade de QuiloGray significa 1 J/g de energia absorvida por massa. Um esquema típico do equipamento de acelerador de elétrons é mostrado na Figura 7.

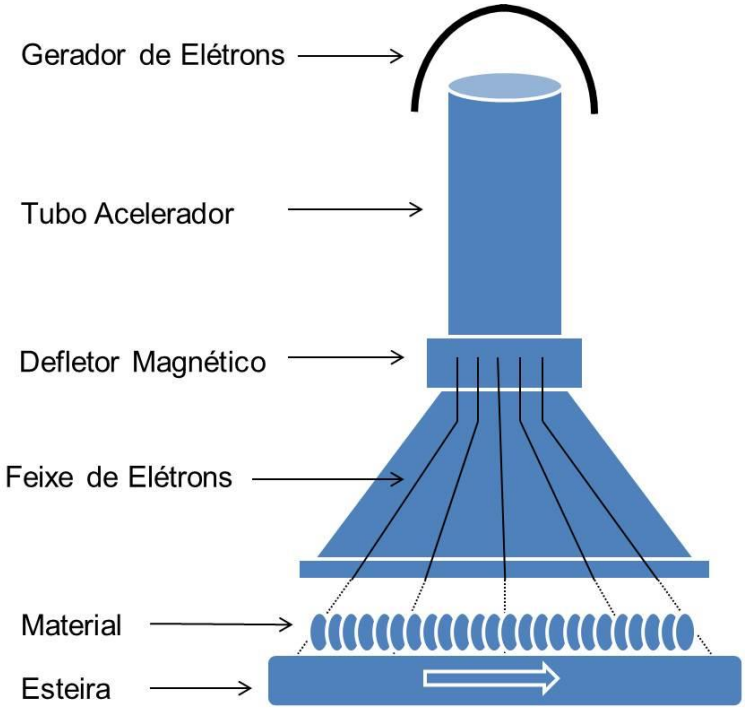

FIGURA 7 – Representação esquemática do tratamento por feixe de elétrons

O processo de irradiação por feixe de elétrons modifica as propriedades estruturais e de superfície do material, formando centros reativos por remoção de prótons, cisão de ligações duplas ou clivagem homolítica/hetrolitica de ligações mais fracas, que afetam a condensação de grupos orgânicos e, consequentemente, atua sobre a ligação mecânica entre o material de reforço e a matriz polimérica. O resultado destas reações é a oxidação, o enxerto, degradação ou reticulação, que em conjunto representam um processo "limpo" para a mudança controlada das propriedades dos polímeros e compósitos poliméricos. A transformação depende das condições do processo, como por exemplo, o ambiente de irradiação, a homogeneidade da taxa de dose absorvida, total de dose absorvida e do próprio polímero. Para o polietileno de alta densidade, usualmente, é aplicada no processo de irradiação uma taxa de dose entre 15-50 kGy para enxerto e entre 50-150 kGy para reticulação [16][58][59][60].

A irradiação do polímero faz com que, por meio de doação de oxigênio por grupos como carboxila e hidroxila, um termoplástico hidrofóbico apresente característica hidrofílica [16]. Na irradação da matriz, seguida da preparação do compósito, se espera melhorar o processo de enxerto devido à formação de sítios reativos e baseia-se na remoção de prótons a partir dos carbonos com o mínimo de conteúdo em hidrogênio e na formação de estruturas insaturadas, os radicais livres então reagem quando a temperatura é elevada [58][59].

O processo de irradiação, que promove a enxertia (liga monômeros à polímeros) e reações de reticulação (formação de redes), representa um processo "limpo" para alterar as propriedades de polímeros e é baseado na cisão de ligações intramoleculares fracas e aparecimento de radicais livres e está relacionada com a energia e a taxa de dose, uma vez que ele é baseado na quantidade de energia que é depositado sobre macromoléculas por raios incididos [58][59].

As vantagens que a irradiação oferece, além de promover a reticulação e a degradação em polímeros, incluem a não introdução de reagentes químicos e a possibilidade de ser realizado tanto na matéria-prima como no produto acabado [58][61][62].

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Picnometria por Gás Hélio - Densidade

A densidade é um fator importante a ser considerado ao se optar por utilizar uma fibra vegetal como reforço em um polímero. Neste sentido, as fibras vegetais apresentam a vantagem de possuir baixa densidade proporcionando produtos acabados leves e, portanto de especial interesse em diversas aplicações [33]. A densidade das fibras foi obtida através da variação da pressão de gás em uma câmera de volume conhecido. Esta técnica permite a determinação real do volume de um sólido, mesmo que poroso.

3.5.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A técnica de fluorescência por raios X permite determinar o percentual de mineral contido na amostra de fibra vegetal. Nesta técnica, após calcinação do material, um espectro de fluorescência de raios X excita o material de forma a

viabilizar a identificação de átomos presentes em moléculas de catalisadores, cargas minerais e outros. Esta determinação pode ser qualitativa e/ou quantitativa [25].

3.5.3 Distribuição do Tamanho de Partículas

Outro parâmetro a ser considerado na preparação dos compósitos são as dimensões da fibra, fibras curtas e finas tendem a apresentar melhor desempenho [21].

3.5.4 Difração por Raios X (XRD)

Nesta técnica é possível determinar as fases cristalinas presentes no material.

O grupo hidroxila, presente na celulose, é responsável pelo arranjo cristalino do material. Quatro formas cristalinas diferentes foram identificadas para a celulose: celulose I, II, III e IV. A celulose I é a mais abundante na natureza enquanto que celulose II pode ser preparada de duas formas distintas (mercerização e regeneração com subsequente recristalização), a celulose III é formada pela celulose I e II sob tratamento com amônia líquida, a celulose IV pode ser obtida pelo aquecimento da celulose III [63].

O processo de mercerização produz uma relaxação estrutural das cadeias de elevado peso molecular de celulose, que estão colapsadas, o que facilita uma nova orientação para a estrutura menos cristalina, a celulose II [64][65].

Na técnica de difração por raios X, para a fibra natural, uma reflexão a 2θ entre 20 º e 25 º é característica para celulose [35][43].

A variação da cristalinidade do material pode ser avaliada usando o método que compara a altura do pico; este método não é aplicável para determinar o índice de cristalinidade no entanto, é útil para comparar amostras. O método consiste em comparar a variação de intensidades de frações cristalina para amorfa e é calculada usando-se as equações (1) e (2). A equação (1) é usada para celulose cristalina I e a equação (2) é utilizado quando celulose cristalina I é transformada em celulose cristalina II [66][67][68].

$$CrI = [100 \times (I_{200} - I_{am})] / I_{200} \quad (1)$$

Onde:

$I_{am\ cI}$ - intensidade minima a 2θ = próximo de 18 º

I_{200} - intensidade máxima a 2θ = próximo de 22.5 º

$$CrI = [100 \times (I\ 1\bar{1}0 - I_{am})] / I1\bar{1}0 \quad (2)$$

Onde:

$I_{am\ cII}$ - intensidade minima a 2θ = próximo de 16 º

$I1\bar{1}0$ - intensidade máxima a 2θ = próximo de 19.8 º

3.5.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica de caracterização permite a identificação dos grupos funcionais e elucidação estrutural do material analisado pois está relacionada com a frequência fundamental das vibrações moleculares. Podemos dizer que a espectroscopia de infravermelho é o estudo da interação entre a irradiação eletromagnética e a matéria. As bandas vibracionais presentes nos espectros dependem da estrutura molecular e da simetria à qual esta pertence e as frequências vibracionais dependem de como as moléculas se movimentam, massa dos átomos, geometria molecular, natureza das ligações químicas e ambiente químico/físico [25].

A Tabela 4 apresenta os principais grupos funcionais que fazem parte dos três componentes de uma fibra vegetal.

TABELA 4 – Principais grupos funcionais da hemicelulose, celulose e lignina [69]

Comprimento de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Composto
3600-3000 (s)	OH alongamento	ácido, metanol
2860-2970 (m)	$C\text{-}H_n$ alongamento	alquila, alifático, aromático
1700-1730 (m), 1510-1560 (m)	C=O alongamento	cetona e carbonila
1632 (m)	C=C	anel benzênico
1470-1430 (s)	$O\text{-}CH_3$	metoxila-$O\text{-}CH_3$
1440-1400 (s)	OH flexão	ácido
1402 (m)	CH flexão	
1232 (s)	C-O-C alongamento	ligação aril-alquil-éter
1215 (s)	C-O alongamento	fenol
1170 (s), 1082 (s)	C-O-C alongamento vibração	piranose anel esquelético
1108 (m)	OH associação	C-OH
1060 (w)	C-O alongamento e C-O deformação	C-OH (etanol)
700-900 (m)	C-H	hidrogênio aromático
700-400 (w)	C-C alongamento	

(s) forte; (m) intermediário; (w) fraco

O grupo hidroxila confere características negativas e positivas, isso porque estes grupos formam pontes de hidrogênio com a molécula de água e consequente inchamento o que acarreta em problemas mecânicos nos compósitos. Por outro lado, o grupo hidroxila permite que outros grupos químicos se conectem facilmente a esta superfície [21].

Esta técnica de caracterização foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas fibras vegetais, matriz e compósitos para avaliar se os tratamentos químicos utilizados resultaram em alguma alteração química.

Como o processo de mercerização também muda a celulose I para celulose II, esta metodologia fornece informações sobre esse fenômeno [70].

Os índices carbonílico e vinílico dos compósitos foram calculados usando as equações (3) e (4) [71]. O pico a 2912 cm^{-1} (alcano CH, vibrações de

alongamento do grupo metileno) foi escolhido para normalizar as equações porque o grupo metileno é o último a mudar durante o processo de oxidação [71].

$$\text{Índice Carbonílico} = I_{1715} / I_{2912} \quad (3)$$

$$\text{Índice Vinílico} = I_{908} / I_{2912} \quad (4)$$

Onde:

I_{1715} - intensidade do pico em 1715 cm^{-1} (grupo carbonil)

I_{908} - intensidade do pico em 908 cm^{-1} (grupo vinil)

I_{2912} - intensidade do pico em 2912 cm^{-1} (grupo metileno)

O índice cristalino total de fibras naturais, utilizando os resultados de FTIR, foi calculado pela razão entre as absorbâncias a 1375 cm^{-1} (C-H) e em 2902 cm^{-1} (CH e CH_2) [64][72]. Para calcular a cristalinidade dos compósitos, utilizando os resultados de FTIR, a equação (5) foi utilizada [71][73][74].

$$X = \frac{1-(\frac{I_a}{I_b})/1.233}{1+(\frac{I_a}{I_b})}.100 \quad (5)$$

Onde:

X - percentual de conteúdo amorfo

Ia - intensidade do pico em 730 cm^{-1} (conteúdo cristalino)

Ib - intensidade do pico em 720 cm^{-1} (conteúdo amorfo)

1.233 - intensidade para o HDPE totalmente cristalino

3.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O primeiro estágio de aquecimento nesta técnica tem a finalidade de apagar os históricos de processamento e térmico das amostras. Durante o segundo estágio de aquecimento, uma fase amorfa isotrópica e regiões cristalinas forão restauradas e, apenas as mudanças induzidas na estrutura cristalina desenvolvidas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento DSC são medidos. O grau de cristalinidade ou índice de cristalinidade (Xc) para o material foi calculado usando as equações (6) e (7) [75][76][77]:

O grau de cristalinidade ou índice de cristalinidade (Xc) do material é calculado usando as equações [75][77]:

$$Xc\ (HDPE) = \Delta H_m^*\ (HDPE)\ /\ \Delta H_m^0\ (HDPE) \quad (6)$$

$$Xc\ (Compósito) = \Delta H_m^*\ (Compósito)\ /\ (1 - w)\ \Delta H_m^0\ (HDPE) \quad (7)$$

Onde:

ΔH_m^* - calor de fusão experimental (J/g)

ΔH_m^0 - calor de fusão do HDPE 100 % cristalino (J/g), considerado como 292.6 J/g [77]

w - fração de fibra no compósito

A entropia de cristalização (ΔS_c^*) é dada pela seguinte equação [77]:

$$\Delta S_c^* = \Delta H_c^*\ /\ Tc \quad (8)$$

Onde:

ΔH_c^* - entalpia de cristalização

Tc - temperatura de cristalização

3.5.7 Análise Termogravimétrica (TG)

A relação entre a mudança da massa em função da temperatura é o princípio da análise termogravimétrica [59].

A necessidade de processar os polímeros em elevada temperatura pode degradar a celulose da fibra natural e, por conseguinte, provocar resultados indesejáveis em algumas propriedades do compósito [78]. A análise termogravimétrica permite determinar a estabilidade térmica do material, ou seja, a temperatura possível de processamento do compósito sem provocar danos à estrutura da fibra, fornecendo dados sobre a perda de massa do material como uma função da temperatura [78].

Os resultados desta análise podem ser apresentados como massa em função da curva da temperatura e é conhecido como a curva termogravimétrica (TG), ou como a taxa de perda de massa em função da curva da temperatura, conhecida como a curva termogravimétrica diferencial (DTG).

No caso da fibra vegetal a interação que ocorre entre os principais constituintes da fibra muitas vezes, no ensaio de termogravimétrico, não permite uma visualização segregada da decomposição dos mesmos [43]. Ensaios realizados descrevemm que a hemicelulose é a primeira a se decompor, em temperaturas entre 220 e 315 ºC, enquanto que a celulose na faixa de temperatura entre 315 e 400 ºC. Os mesmos autores descrevem que a liginina é o componente mais difícil de se decompor, isto devido suas estruturas químicas [69].

Todos os compósitos poliméricos preparados com fibra natural tem duas etapas de decomposição, a primeira etapa é a decomposição da fibra e a segunda é a decomposição da matriz.

3.5.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise de DMTA foi realizada utilizando um Triton Tritec Dynamic Mechanical Thermal Analyser em único cantilever modo de deformação, para monitorar a dependência da temperatura entre -135 °C e 135 °C a 1 Hz e velocidade de aquecimento 2 °C.min^{-1}, utilizando corpo de prova com comprimento, largura e espessura de 17,5 x 6 mm x 3 mm respectivamente.

3.5.9 Ensaios Mecânicos

As utilizações de fibras naturais, como elemento de reforço de matrizes poliméricas termoplásticas, como reforço é responsável por alguns efeitos sobre as propriedades mecânicas do material - resistência e ductilidade, isto porque a tensão interfacial entre o polímero e o reforço influencia o comportamento de material. Enquanto a matriz é responsável pela ductilidade, a fibra natural altera o comportamento frágil, reduzindo a resistência do material compósito. As propriedades mecânicas de um material fornecem informações relacionadas à falha (frágil ou dúctil) e, consequentemente, sobre a eventual aplicação do material. Isto está relacionado com o comportamento do material sob estresse [59].

O ensaio de flexão consiste em apoiar o corpo de prova em dois suportes cilíndricos fixos e aplicar a carga em um ponto equidistante dos pontos fixos. O corpo de prova é curvado para baixo até a ruptura ou até uma deformação máxima de 5,0 %.

O ensaio de resistência ao impacto representa condições potencialmente mais severas em que ocorre a fratura do material. A resistência ao impacto fornece informações sobre o comportamento do material, dúctil e quebradiço ou seja, quanto menor é a energia absorvida durante o teste, menos tenaz, ou mais rígido é o material [79][80]. Este teste é caracterizado por se submeter a amostra a uma força repentina e brusca que deve quebrá-lo. A energia absorvida pela amostra para deformar e quebrar é o resultado da altura atingida pelo martelo antes e depois do impacto multiplicado pelo peso do martelo [79].

A resistência ao impacto fornece informações sobre o comportamento do material, dúctil e quebradiço ou seja, quanto menor é a energia absorvida durante o teste, menos tenaz, ou mais rígido é o material [80].

3.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) permite a avaliação da textura e morfologia da superfície. Este tipo de análise utiliza feixe de elétrons para a formação da imagem e esta é formada, mas comumente por elétrons secundários, pelo sinal emitido quando o feixe é posicionado sobre a amostra [25].

No caso das fibras, foi possível estimar como se dará a interação entre a fibra e a matriz. Quando é observado uma rugosidade e desfibrilamento pode se prever uma maior adesão entre a fibra e a matriz polimérica na produção do compósito [43]. Para os compósitos esta técnica permitirar avaliar o mecanismo de fratura apresentado nas amostras tais como a estrutura de lamelas, as marcações de vieira ou características celulares.

O exame das superfícies de fratura dos compósitos por SEM fornece informações sobre a forma como o processamento e tratamento - mercerização e irradiação - afetam a morfologia do compósito, ou seja, se a fibra foi incorporada na matriz polimérica e qualidade da interação entre a fibra e a matriz.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada no desenvolvimento deste estudo foi dividida em três etapas:

a) Procedimento experimental constituído das fases de preparação e caracterização da fibra do ouriço da castanha do Brasil;
b) Procedimento experimental constituído de preparação e caracterização dos compósitos;
c) Tratamento dos dados coletados.

O estudo iniciou com a pesquisa exploratória por meio da consulta à base de dados nacional e internacional, buscando o conhecimento dos materiais e técnicas empregadas na pesquisa.

Os compósitos foram preparados utilizando fibra mercerizada e não mercerizada por três etapas experimentais diferentes: a primeira foi irradiar a matriz com 15 kGy e então produzir o compósito, a segunda foi irradiar o compósito com 150 kGy e a terceira foi preparar o compósito sem irradiação. Para ambas as metodologias foram utilizadas fibras naturais mercerizadas e não mercerizadas (FIG. 8).

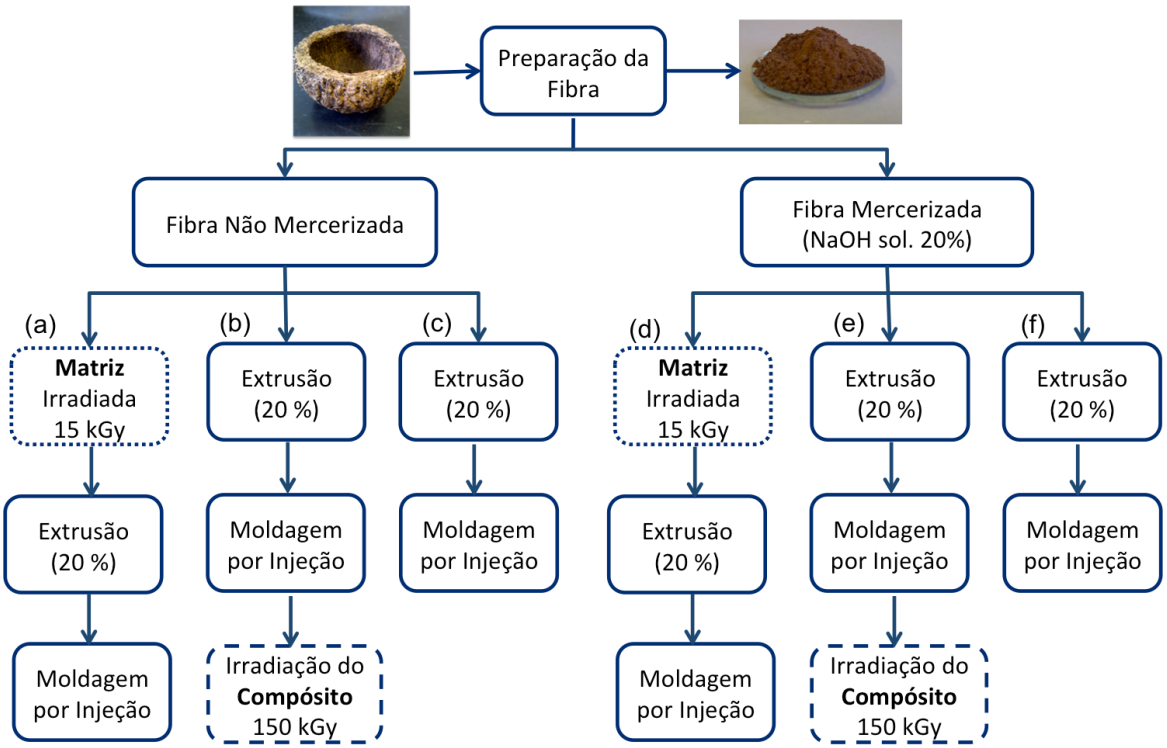

FIGURA 8 – Fluxograma das rotas utilizadas para a preparação dos compósitos

A Figura 8 apresenta as 6 rotas utilizadas à partir das 3 metodologias avaliadas sendo que:

- rota (a): a fibra **não mercerizada** foi agregada, em 20 % por extrusão, à matriz previamente irradiada com 15 kGy e em seguida foram moldados, por injeção, os corpos de prova.

- rota (b): a fibra **não mercerizada** foi agregada, em 20 % por extrusão, à matriz não irradiada, os corpos de prova moldados por injeção e, então, foram irradiados a 150 kGy.

- rota (c): a fibra **não mercerizada** foi agregada, em 20 % por extrusão, à matriz não irradiada e os corpos de prova moldados por injeção.

- rota (d): a fibra **mercerizada** em solução de 20 % de NaOH foi agregada, em 20 % por extrusão, à matriz previamente irradiada com 15 kGy e em seguida foram moldados, por injeção, os corpos de prova.

- rota (e): a fibra **mercerizada** em solução de 20 % de NaOH foi agregada, em 20 % por extrusão, à matriz não irradiada, os corpos de prova moldados por injeção e, então, foram irradiados a 150 kGy.

- rota (f): a fibra **mercerizada** em solução de 20 % de NaOH foi agregada, em 20 % por extrusão, à matriz não irradiada e os corpos de prova moldados por injeção.

A estratégia aplicada para avaliação do compósito constituiu na caracterização química, mecânica, térmica e morfológica do material, utilizando técnicas de abrangência geral (Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração por Raios X (XRD), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)) e ensaios mecânicos (tensão, flexão e impacto).

É importante ressaltar que os resultados apresentados na caracterização dos compósitos tiveram como objetivo avaliar a interação entre a fibra a matriz e, seus efeitos nos parâmetros avaliados. A escolha do melhor material, que não é o objeto deste estudo, dependerá da avaliação com base na aplicação final do produto.

4.1 Polietileno de Alta Densidade – HDPE

Neste estudo a matriz utilizada é o polietileno de alta densidade produzido pela rota renovável. As principais características do polímero utilizado estão apresentadas na Tabela 5 [81]:

TABELA 5 – Principais características do polietileno verde de alta densidade [81]

Propriedades de Controle	Método ASTM	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (190°C/ 2,16kg)	D 1238	g/10 min	0,34
Índice de Fluidez (190°C/ 21,6kg)	D 1238	g/10min	28
Densidade	D 792	g/cm^3	0,956
Propriedades Mecânicas Típicas [a]	**Método ASTM**	**Unidade**	**Valor**
Tensão no Escoamento	D 638	MPa	30
Tensão na Ruptura	D 638	MPa	30
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	150

Sendo que a recomendação de temperatura de processamento é 180 °C na alimentação, 180 °C, 185 °C e 190 °C na rosca enquanto que no cabeçote a temperatura recomendada é de 185 °C [81].

4.2 Ouriço da Castanha do Brasil

O ouriço da castanha do Brasil, disponibilizado pela indústria brasileira de beneficiamento da castanha do Brasil.

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Preparação da Fibra

O ouriço da castanha do Brasil foi desagregado em pedaços irregulares com o auxílio de uma morsa, na sequência triturado em moinho de martelos marca Tigre e posteriormente moído em moinho de bolas marca Renard (FIG. 9).

FIGURA 9 – Trituração e moagem do ouriço da castanha do Brasil

Na sequência, as fibras foram classificadas granulometricamente com o auxílio de peneiras e as partículas que passaram através da malha 60 (≤ 250 μm) e que de foram retidas pela malha 270 (≤ 0,053 μm) foram secas numa estufa (Quimis, modelo Q -317B) à temperatura de 70 ± 2 ºC durante 12 horas.

A secagem das fibras antes da preparação dos compósitos é fator preponderante uma vez que a água presente na mesma dificulta a interação entre fibra e matriz além de, como o processamento da matriz ocorre a temperatura elevada (acima de 100 ºC), provocar espaçamentos no compósito, devido à evaporação da água, atuando negativamente nas propriedades mecânicas do material preparado.

4.3.2 Processo de Mercerização

As fibras foram tratadas com uma solução aquosa de NaOH (20 % w/v), que é o suficiente para a transição de celulose I em celulose II, sob agitação durante uma hora, lavada com água desionizada até a neutralização e, em seguida, secas a 60 ± 2 ºC durante 48 h [53][82] (FIG. 10).

FIGURA 10 – Processo de mercerização

4.3.3 Preparação dos Materiais Compósitos

4.3.3.1 Processo de extrusão

Com base em ensaios preliminares e no equipamento disponível, a matriz polimérica foi reforçada com 20 % em massa de partículas do ouriço da castanha do Brasil usando um processo de extrusão dupla rosca co-rotante interpenetrante, com L/D = 40. O perfil de temperatura utilizado foi de 125 ºC a 140 ºC. A alimentação do HDPE, previamente misturado com 20 % em massa de fibra do ouriço da castanha do Brasil foi feita no funil de alimentação principal da extrusora. Um modelo de extrusora dupla rosca "AX 16LD40" do AX Plásticos Máquinas Técnicas Ltda. foi usado (FIG. 11). Os compósitos extrudados foram resfriados num banho de água, peletizados e secos em estufa convencional.

FIGURA 11 – Processo de extrusão

4.3.3.2 Moldagem por Injeção

Depois da extrusão, os compósitos foram injetados numa máquina de moldagem por injeção (thermoplastic DEMAG ergo tech pró 35-115) com temperatura de processamento entre 150 ºC e 180 ºC (FIG. 12).

FIGURA 12 – Moldagem por injeção

4.3.4 Processo de Irradiação

Para a irradiação foi utilizado um acelerador de elétrons com 1,5 MeV (Dynamitron II, Radiation Dynamics Inc., 1,249 MeV de energia, 5,05 mA de corrente e potência de 37,5 kW), à temperatura ambiente, na presença de ar, a taxa de dose de 22,41 kGy/s. Doses de irradiação ionizante foram medidos usando triacetato de celulose dosímetros filme " CTA-FTR-125 " da Fuji Photo Film Co. Ltd. (FIG. 13)

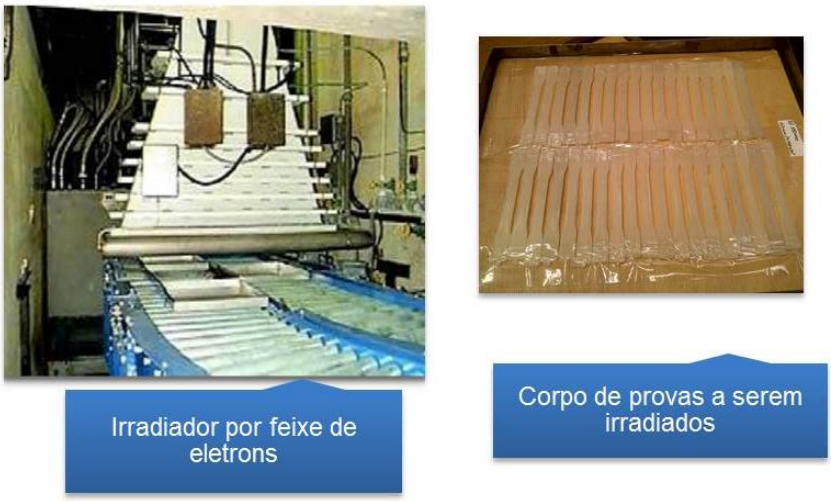

FIGURA 13 – Irradiação

As amostras foram codificadas como descrito na Tabela 6.

TABELA 6 – Lista de amostras preparadas

Amostra	IRRADIAÇÃO		
	Não Irradiado	Matriz Irradiada 15 kGy	Irradiado 150 kGy
HDPE_NI	X	-	-
HDPE_MI	-	X	-
HDPE_I	-	-	X
C_NM_NI	X	-	-
C_NM_MI	-	X	-
C_NM_I	-	-	X
C_M_NI	X	-	-
C_M_MI	-	X	-
C_M_I	-	-	X

HDPE = polietileno de alta densidade; C = compósito; NI = não irradiado; MI = matriz pré-irradiada com 15 kGy; I = moldado e posteriormente irradiado com 150 kGy; M = fibra mercerizada; NM = fibra não mercerizada.

4.4 Técnicas de Caracterização

Neste estudo, entende-se por caracterização a avaliação de composição, estrutura, propriedades térmica e mecânica dos materiais. Para garantir a confiabilidade dos testes realizados, todos os corpos de prova foram preparados sob as mesmas condições, garantindo assim o máximo grau de uniformidade nos detalhes de preparação, tratamento e manipulação.

Propriedades diferentes tais como grupos funcionais, cristalinidade, aspectos morfológicos, estabilidade térmica e comportamento mecânico foram avaliadas para as fibras naturais e para os compósitos utilizando as técnicas de XRD, FTIR, DSC, TG, SEM, DMTA e ensaios mecânicos (tensão, flexão e impacto). As técnicas de caracterização e parâmetros utilizados estão descritos a seguir.

4.4.1 Picnometria por Gás Hélio - Densidade

O ensaio foi realizado usando o equipamento Micromeritics – AccuPyc 1330. O gás Hélio foi utilizado pois, além de inerte, penetra facilmente nos poros da amostra.

4.4.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Após calcinação do material, a composição das fibras foi obtida com a utilização de um espectrômetro EDX 720/800 (Shimadzu).

4.4.3 Distribuição do Tamanho de Partículas

A medição do tamanho de partícula foi realizada utilizando um Malvern Mastersizer 2000. Este equipamento utiliza uma técnica de difração a laser para medir o tamanho das partículas.

Na técnica de difração de laser, o material particulado seco é soprado através do feixe por meio de pressão e sugado para dentro de um aspirador para evitar que a particulado se espalhe no ambiente. As partículas em suspensão são medidas através da recirculação da amostra em frente do feixe de laser. A medição das partículas é feita pela avaliação da intensidade de luz dispersa quando o feixe de laser passa através da amostra particulada. O ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula, e a intensidade do feixe difratado em qualquer ângulo é o número de partículas com uma específica área de seção transversal no caminho do feixe. Estes dados são então analisados para calcular o tamanho das partículas que criaram o padrão de espalhamento [83][84].

4.4.4 Difração por Raios X (XRD)

O teste de XRD nos compósitos foi realizado utilizando um difratômetro de raios X (PANalytical Empyrean) com raios X de tubo de cobalto de λ = 1,789010 Å e as amostras foram avaliadas contínuamente em 2θ de 5 º a 90 º. O teste de XRD nas fibras foi realizado usando um difratômetro de raios-X (Rigaku - DMAX 2200) com raios-X de tubo de cobre de λ = 1,54056 Å, e as amostras foram avaliadas em 2θ do 2 º a 60 º.

4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Análise FTIR foi realizada usando um espectrofotômetro Bruker Tensor 27, e os espectros de absorção foram obtidos a partir de vinte e cinco verificações consecutivas com uma resolução de 2 cm^{-1}. A análise foi realizada na região média, que ocorre entre 400 e 4000 cm^{-1}, que é onde estão presentes as frequências vibracionais fundamentais [25][52]. Para efeito comparativo, todas as amostras utilizadas na análise apresentavam as mesmas dimensões.

4.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Um equipamento DSC 1 Star System, Mettler Toledo, foi utilizado para análise de DSC. Todas as amostras de compósitos foram avaliadas em um ambiente de nitrogênio em recipiente de alumínio padrão e selado.

Os experimentos foram estruturados da seguinte forma: no primeiro estágio de aquecimento as amostras foram aquecidas a 10 $^{o}C.min^{-1}$ de 25 a 200 ^{o}C, mantidas a 200 ^{o}C por 10 minutos e resfriadas a 25 ^{o}C na mesma taxa. No segundo estágio de aquecimento as amostras foram aquecidas a 10 $^{o}C.min^{-1}$ de 25 a 300 ^{o}C, mantidas a 300 ^{o}C por 10 minutos e resfriadas a 25 ^{o}C na mesma taxa.

4.4.7 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica das fibras foi realizada sob condições de temperatura variando de 30 a 800 °C, numa atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 10 $^{o}C.min^{-1}$, em um analisador térmico TA-60 WS (Shimadzu). Para HDPE e os compósitos, a análise foi realizada utilizando um TGA 1 Star System (Mettler Toledo), numa atmosfera de argônio, sob condições de temperatura variando de 25 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 $°C.min^{-1}$.

4.4.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise de DMTA foi realizada utilizando um Triton Tritec Dynamic Mechanical Thermal Analyser em único cantilever modo de deformação, para monitorar a dependência da temperatura entre -135 °C e 135 °C a 1 Hz e velocidade de aquecimento 2 °C.min-1, utilizando corpo de prova com comprimento, largura e espessura de 17,5 x 6 mm x 3 mm respectivamente.

4.4.9 Ensaios Mecânicos

4.4.9.1 Ensaio de Tração

Os ensasios foram realizados conforme preconizado pela norma ASTM D638 numa sala com temperatura e umidade controlada, utilizando uma máquina de ensaios universal (Instron 30 kN) [85]. A velocidade de teste foi de 2 mm/min.

4.4.9.2 Ensaio de Flexão

O ensaio foi realizado numa sala com temperatura e umidade controlada, utilizando uma máquina de ensaio universal (Instron 5800 100 kN) tendo como referência o procedimento descrito em A na norma ASTM (D790) [86]. A espessura e largura das amostras foram respectivamente, 6 x 13 mm e relação comprimento-para-profundidade de 16:1 e a velocidade do ensaio foi de 2 mm/min.

4.4.9.3 Ensaio de Resistência ao Impacto

O ensaio de impacto foi realizado usando o equipamento Ray Ran em amostras sem entalhe e golpe impacto em direção *flatwise*, de acordo com o procedimento descrito na Força de Impacto Charpy padrão ISO (179). A espessura e largura dos corpos de prova foram respectivamente 3 e 14 mm.

4.4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens dos compósitos foram feitas avaliando a superficie após ensaios mecânico de impacto, o qual fornece informações sobre a forma como o processamento e tratamentos afetam a textura e morfologia do compósito, além dos seus efeitos na interação entre a fibra e matriz.

O aspecto morfológico das fibras e compósitos foi estudado utilizando um Carl Zeiss Gemini SEM operando com o modo de alto vácuo a uma tensão de aceleração de 5 kV. As amostras foram montadas em suportes de amostras SEM utilizando fita de carbono. Uma pintura de prata foi aplicada para reduzir o carregamento eletrostático das amostras que, em seguida, foram duas vezes revestidas com ouro usando um aplicador auto pulverização catódica (Agar Scientific, Stanstead, UK).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das Fibras Mercerizadas e Não Mercerizadas

5.1.1 Picnometria por Gás Hélio

A densidade é uma questão importante a ser considerada quando uma fibra natural é escolhida como reforço polimérico. Isto porque, em muitas aplicações, um material com excelentes propriedades mecânicas combinadas à baixa densidade é desejada. Estudos publicados indicam a densidade da fibra celulósica pode variar entre 0,8 e 1,6 g/cm^3 [28][29]. A densidade da fibra mercerizada apresentou densidade igual a 1,50 g/cm^3, enquanto a fibra não-mercerizada apresentou densidade igual a 1,47 g/cm^3. Os resultados indicam que o processo de mercerização aplicado, não influenciou na densidade das fibras e, conforme os dados apesentados em estudos publicados, as fibras preparadas no presente trabalho apresentaram densidade dentro da faixa usualmente obtida.

5.1.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As fibras naturais consistem em celulose, hemicelulose, lignina, outros compostos orgânicos e elementos metálicos. Os elementos químicos presentes na fibra do ouriço da castanha do Brasil, identificados pela análise de EDX, estão apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 – Resultado de EDX para fibra do ouriço da castanha do Brasil (FOCB)

	Fibra Mercerizada (%)		Fibra Não mercerizada (%)	
K	--		44,3	± 0,3
Ca	38,8	± 0,7	31,8	± 0,4
Fe	18,6	± 0,8	10,9	± 0,4
S	16,0	± 0,4	5,0	± 0,2
Cu	14,5	± 0,6	4,5	± 0,2
Br	12,1	± 0,5	3,8	± 0,1

Os resultados indicam a que o o processo de mercerização aplicado resultou em alteração na composição da FOCB com a remoção do elemento potássio da composição da fibra, atuando, portanto, como um agente de limpeza para redução de impurezas com a reação do potássio com o hidróxido de sódio [16].

Os elementos constituintes das fibras apresentados na análise de EDX podem variar com base nas características do solo em que o material é cultivado. Neste estudo o principal objetivo desta análise foi avaliar a alteração realizada em função do tratamento com a solução de hidróxido de sódio.

5.1.3 Distribuição do tamanho de partículas

As amostras foram avaliadas por duas vezes consecutivas, conforme teste 1 e teste 2 apresentados na Figura 14 e evidenciou-se que o conjunto de dados são muito semelhantes.

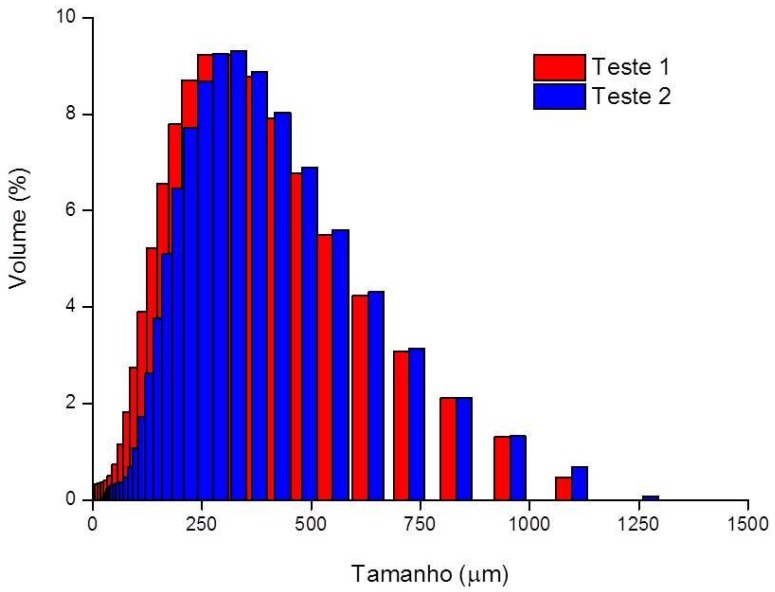

FIGURA 14 – Distribuição do tamanho de partícula

Segundo o ensaio realizado, do volume da amostra avaliado, cerca de 41 % das partículas apresentaram tamanho entre 0,053 µm e 250 µm. Este intervalo representa as peneiras utilizadas para separação das fibras, conforme descrito no item 4.3.1 do capítulo 4. O tamanho máximo foi 1258,92 µm (0,06 %) e o tamanho mínimo foi 19,95 µm (0,04 %). Cerca de 80 % das partículas apresentaram tamanho entre 158,50 µm e 549,54 µm.

O resultado demonstra que o compósito foi preparado com fibras curtas de tamanho característico utilizado em compósito preparado com fibra natural [50].

É importante notar que este resultado representa a distribuição de tamanho de partículas antes da preparação do compósito (extrusão e injeção) ou seja, devido o processo de cisalhamento, o tamanho da fibra no compósito deve ter sido diminuído.

5.1.4 Difração de raios X (XRD)

As fibras naturais consistem principalmente de celulose (que tem regiões amorfas e cristalinas) e hemicelulose/lignina (amorfas). O pico largo mas distinto observado no 2θ = 21,95 no difratograma de XRD da FOCB (FIG. 15) está dentro da faixa característica de celulose [35][43]. Na Figura 15 pode ser visto que o difratograma de XRD para fibra mercerizada e não-mercerizada são semelhantes. A redução no tamanho do pico sugere que uma pequena mudança no grau de cristalinidade da fibra tratada com solução aquosa de NaOH (20 % w/v) tenha ocorrido.

A mudança no grau de cristalinidade da FOCB após o processo de mercerização foi identificado pela intensidade do pico. A fibra não-mercerizada e mercerizada apresentaram cerca de 55 % e 51 % de grau de cristalinidade, respectivamente, sendo que apenas cerca de 2 % de celulose I foi transformada em celulose II através do processo de mercerização. A forma menos cristalina da celulose II justifica a alteração no difratograma.

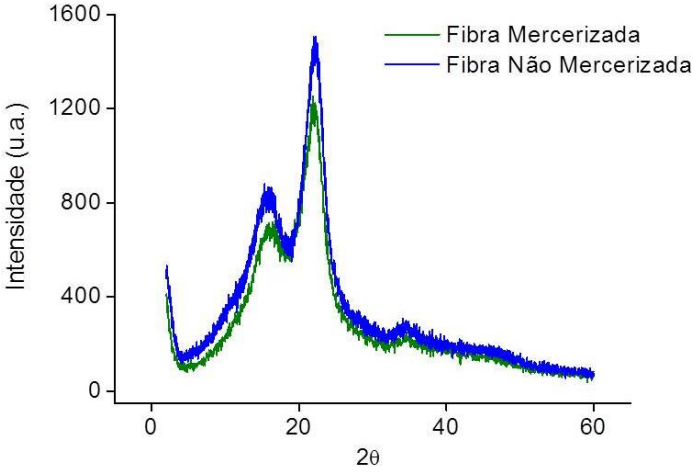

FIGURA 15 – XRD: fibra do ouriço da castanha do Brasil

5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O resultado de FTIR para FOCB (FIG. 16) mostrou características dos grupos funcionais de uma fibra natural: celulose (-OH / CH), hemicelulose (C=O) e lignina (metoxil-O-CH_3 / C-O-C / C=C) [69].

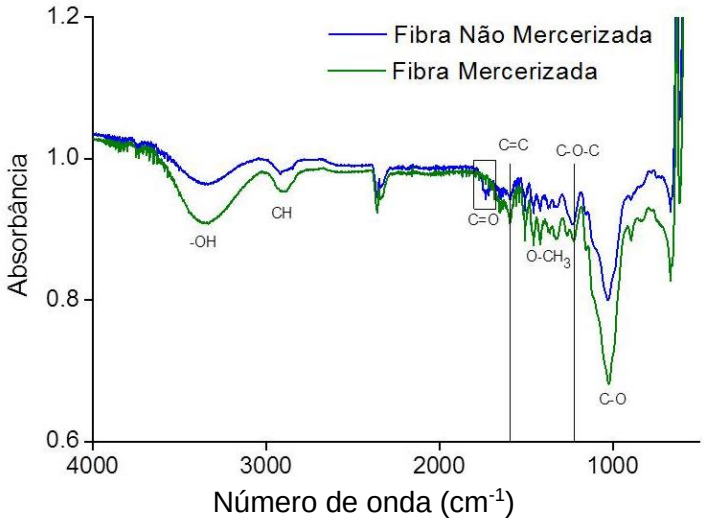

FIGURA 16 – FTIR: fibra do ouriço da castanha do Brasil

O pico de absorção, característico da celulose, observado entre 3000-3600 cm^{-1} e em torno de 2900 cm^{-1}, respectivamente grupo hidroxil -OH e -CH, estão presentes em ambas as fibras e a intensidade mais elevada é observada na fibra mercerizada. A presença de hemicelulose é confirmada na fibra não-mercerizada pelo pico entre 1700-1770 cm^{-1} (C=O), a intensidade deste pico diminuiu na fibra mercerizada confirmando a solubilidade deste constituinte da fibra natural em solução de hidróxido de sódio. A presença de lignina em ambas as fibras é confirmada pelos picos à 1230 cm^{-1} (éter aril-alquilo (COC)), 1470-1430 cm^{-1} (metoxil (O-CH3)) e a 1600 cm^{-1} (benzeno (C=C)) [69]. Isto mostra que a mercerização além de trabalhar como um processo de limpeza, alterou efetivamente o grupo funcional C=O para C-OH favorecendo a adesão química da fibra com a matriz polimérica que será utilizada, o aumentando o teor de oxigênio, expondo celulose e reduzindo a hemicelulose.

É interessante notar que, ao contrário de outras fibras (como descrito por alguns pesquisadores sobre o processo de mercerização [36]), não foi observada

claramente uma redução de lignina na FOCB mercerizada. Foi evidenciada apenas uma redução da intensidade do pico em 1230 cm^{-1}.

Depois da mercerização, foi possível evidenciar a ativação do grupo hidroxil por um aumento significativo de intensidade da banda na região de 3000-3600 cm^{-1} (FIG. 16). O processo de mercerização produziu um relaxamento estrutural das cadeias de alto peso molecular da celulose com uma consequente nova reorientação para a menos cristalina celulose II [64][73].

Um aumento nos espectros de OH (FIG. 16) indica a transformação de celulose cristalina I para celulose cristalina II e o aumento da banda à 895 e 1155 cm-1 (FIG. 17) indica que a celulose foi mais exposta na fibra mercerizada [64].

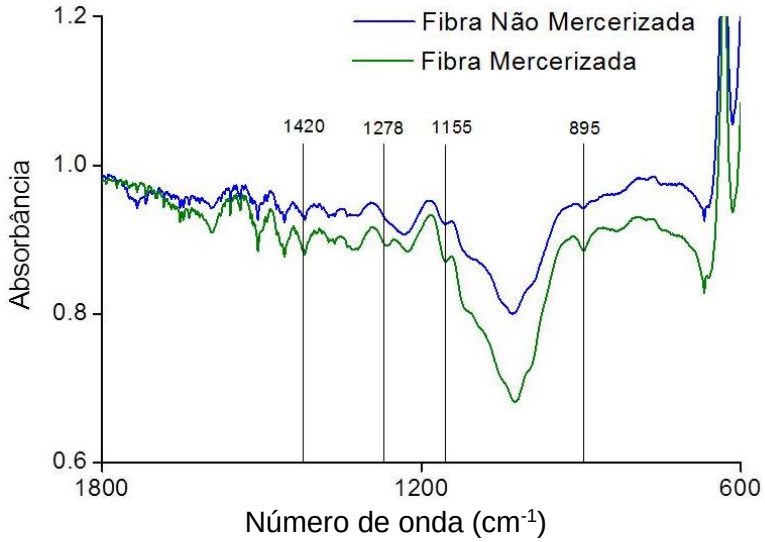

FIGURA 17 – FTIR: fibra do ouriço da castanha do Brasil alteração no comprimento de onda

Comparando-se o resultado para a fibra não-mercerizada com o da fibra mercerizada, o aparecimento da banda à 1278 cm^{-1}, juntamente com o aumento da banda de 1420 cm^{-1} (FIG. 17) indicam a presença de celulose II na fibra mercerizada. A taxa de cristialinidade calculada pela análise de infravermelho indica que a fibra não-mercerizada apresentou um grau de cristalinidade ligeiramente superior (0,948), cerca de 0,5 %, quando comparado com a fibra mercerizada (0,943), o que confirma o resultado apresentado anteriormente na análise por DRX (seção 5.4).

5.1.6 Análise Termogravimétrica (TG)

No caso das fibras naturais, a interação que ocorre entre os seus três principais componentes frequentemente não permite uma visão segregada do processo de decomposição durante o teste termogravimétrico. Tem sido relatado que a hemicelulose é o primeiro a decompor-se a temperaturas entre 220 e 315 °C, enquanto que a celulose decompõe-se a temperaturas entre 315 e 400 °C. O componente lignina tem uma grande faixa de temperatura de decomposição, entre 280 e 500 °C por causa de suas estruturas químicas [35][69]. A Figura 18 mostra o resultado de TG e DTG para as fibras. Embora as amostras tenham sido secas e mantidas em dessecadores até ao momento da análise, devido à sua natureza hidrofílica, a perda de massa que ocorre até 100 °C é atribuída à eliminação de água.

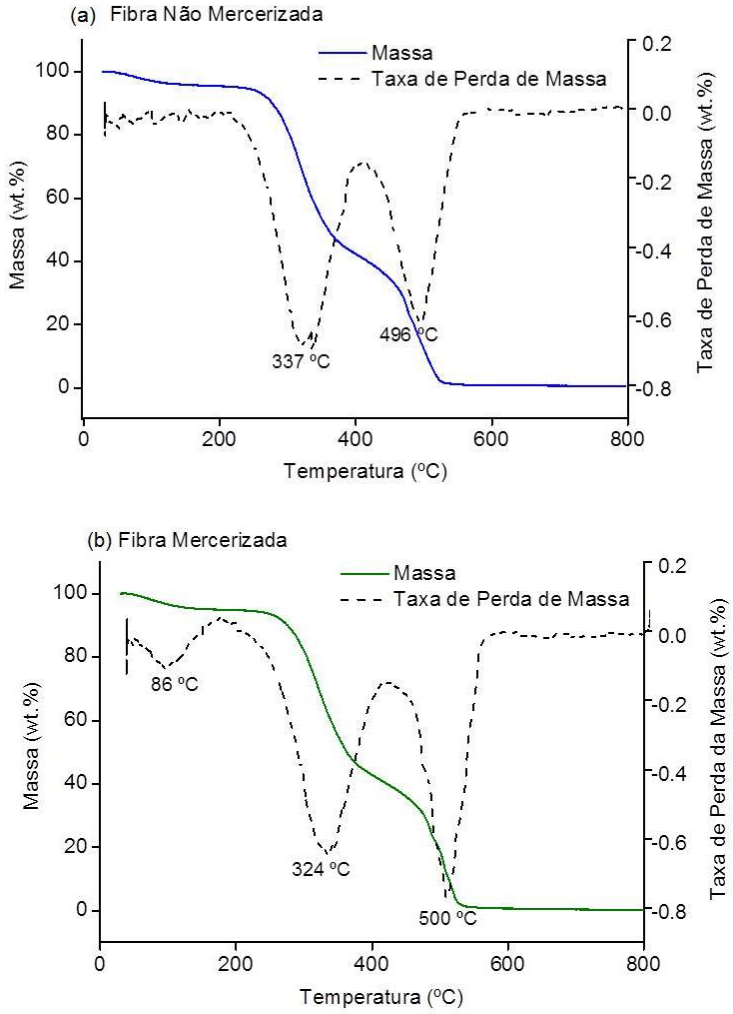

FIGURA 18 – TG e DTG da fibra do ouriço da castanha do Brasil: (a) não mercerizado e (b) mercerizado

A perda de massa que ocorreu entre 200 e 355 °C, com decomposição máxima a 337 °C para não-mercerizada FOCB e 324 °C para mercerizada FOCB, pode ser atribuída à decomposição da celulose e hemicelulose. A degradação da lignina é mostrada pela perda de massa entre 343 e 519 °C com decomposição máxima ocorrendo a 496 °C para não-mercerizada FOCB e 500 °C para mercerizada FOCB. O resíduo após a degradação da fibra foi de aproximadamente 0,20 % em massa para a fibra mercerizada e de 0,53 % em massa para a fibra não-mercerizada a alteração na composição da fibra, conforme apontado na análise de EDX (seção 5.2) também pode explicar este perfil de decomposição da fibra.

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A Figura 19 ilustra a caracterização morfológica das fibras, antes e depois da mercerização. É possível observar que a fibra mercerizada tem uma morfologia de superfície diferente em comparação com a fibra não-mercerizada. A superfície da fibra não mercerizada é lisa e uniforme, ao passo que grãos distintivos e espaçamentos podem ser observados na fibra mercerizada.

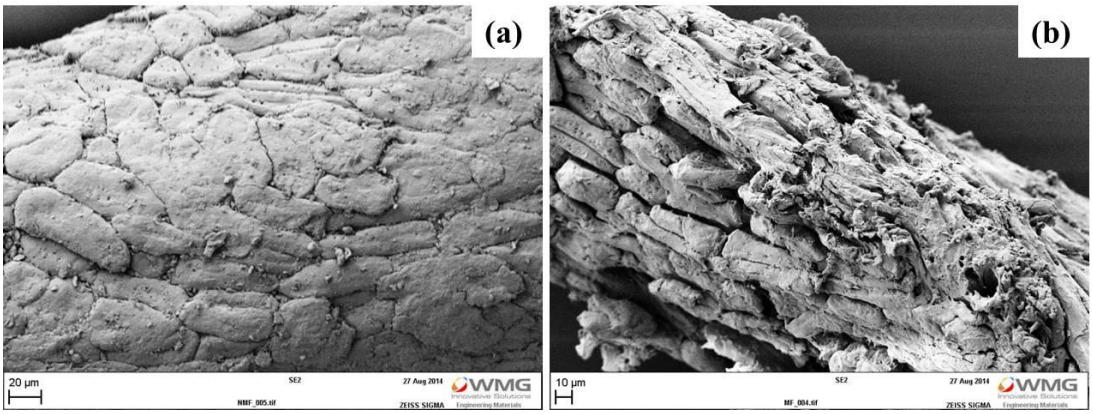

FIGURA 19 – SEM da fibra a 900 x: (a) não mercerizada e (b) mercerizada

A rugosidade promovida pela mercerização pode ser explicada pela remoção da cera e óleos da superfície da fibra, aumentando a área de superfície sugerindo uma potencial melhora na interligação mecânica entre a fibra e matriz.

5.2 Caracterização dos Compósitos

Ensaios realizados indicam que a baixos carregamentos, a matriz não é ancorada suficientemente pelas fibras e deformações locais ocorrem na matriz a baixas tensões, o que faz com que a ligação fibra-matriz se rompa e a matriz seja diluída por fibras não reforçantes e sacadas. À medida em que o teor de fibras aumenta, as tensões passam a ser mais uniformemente distribuídas e a resistência do compósito aumenta. O mesmo ensaio indicou que a carregamentos superiores a 50 % em massa, a resistência dos compósitos tende a decrescer. Isto muito provavelmente conduz à maior interação entre as fibras, aumentando seu diâmetro efetivo e reduzindo a razão de aspecto a carregamentos muito elevados [11].

5.2.1 Difração de raios X (XRD)

O HDPE é um polímero semi-cristalino com uma estrutura cristalina incorporada em uma matriz amorfa. Tratamentos térmico e mecânico conduzem à formação de defeitos na ordem tridimensional das cadeias do polímero [87]. Com a inclusão da FOCB em um HDPE e com o processo de irradiação, é esperada alteração do grau de cristalinidade do compósito, quando comparado com o HDPE puro. O difratograma de XRD para o HDPE, bem como para os compósitos apresentaram dois picos de difração bem definidos (FIG. 21). O pico mais alto na posição em torno de 25º corresponde ao plano cristalino (110) e o segundo pico forte por volta de 28º corresponde ao plano cristalino (200), ambos os planos cristalinos correspondem ao HDPE puro [88][89].

A irradiação por feixe de elétrons, tanto na matriz polimérica quanto no compósito não afetaram significativamente a posição dos picos, mas sim a intensidade. Isto sugere que os compósitos apresentam a mesma estrutura cristalina que o HDPE não irradiado.

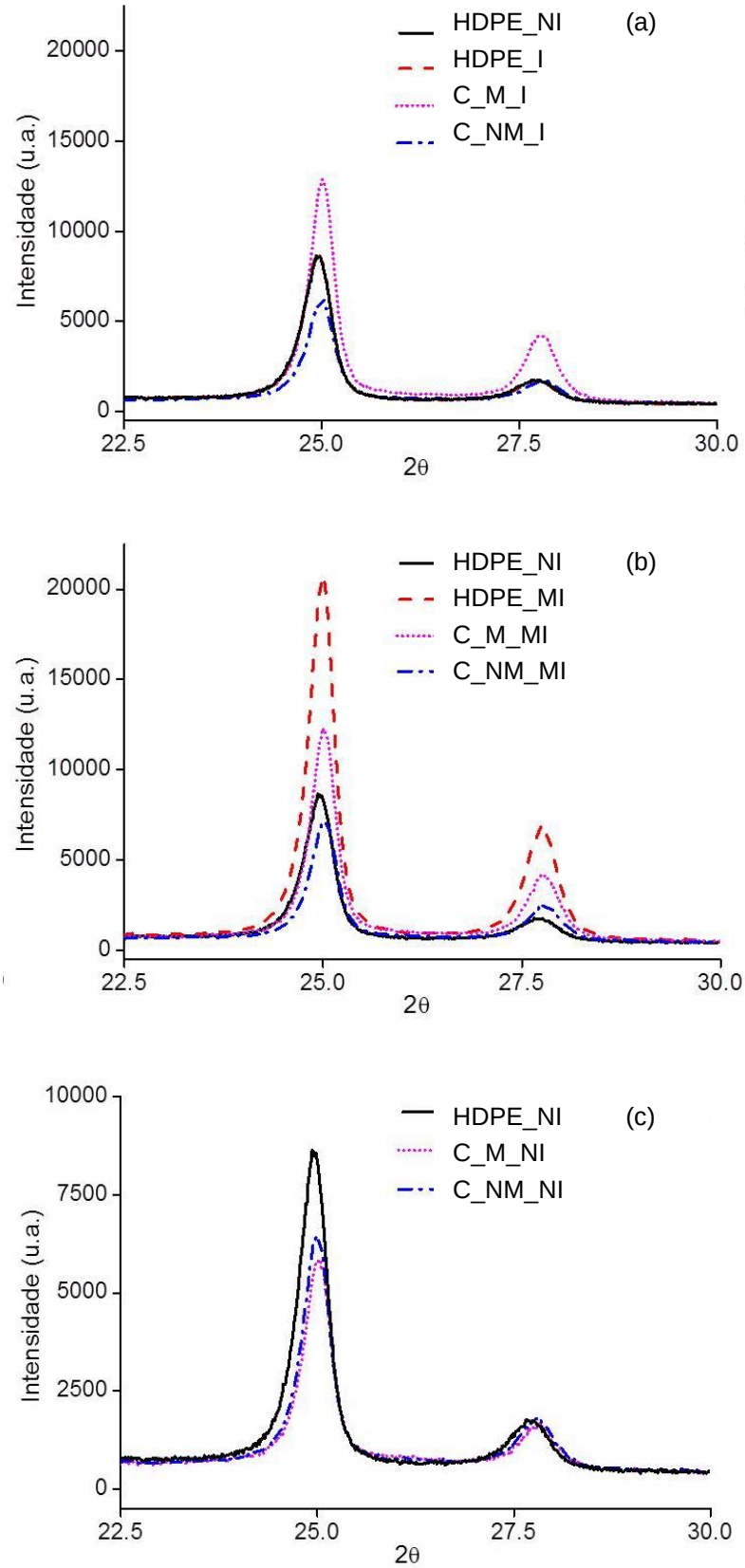

FIGURA 20 – XRD do HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado

O uso de fibra mercerizada na preparação do compósito apresentou-se como fator preponderante para o aumento do pico no plano cristalino (110), independente se foi no compósito irradiado (FIG. 20a) ou no compósito preparado com matriz pré-irradiada (FIG. 20b). Efeito inverso, isto é, sem aumento significativoo dos picos, ocorreu no compósito preparado com fibra não mercerizada. Os compósitos não irradiados (FIG. 20c) mostraram uma redução na intensidade do sinal (em comparação com o HDPE puro), mas não foi observado uma diferença significativa entre o uso da fibra mercerizada e fibra não mercerizada. O grau de cristalinidade dos compósitos foi mais explorado pela análise de DSC (seção à seguir).

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de fusão para as amostras de HDPE e compósitos, gerados a partir do segundo estágio de aquecimento, são mostradas na Figura 21 e as respectivas propriedades estão descritas na tabela 8. Para os materiais compósitos a intensidade dos picos de transição de fase durante o resfriamento e aquecimento reduziram (em comparação com o HDPE puro). Esta redução na energia necessária para aumentar a temperatura pode estar relacionada com a baixa capacidade calorífica do FOCB [77].

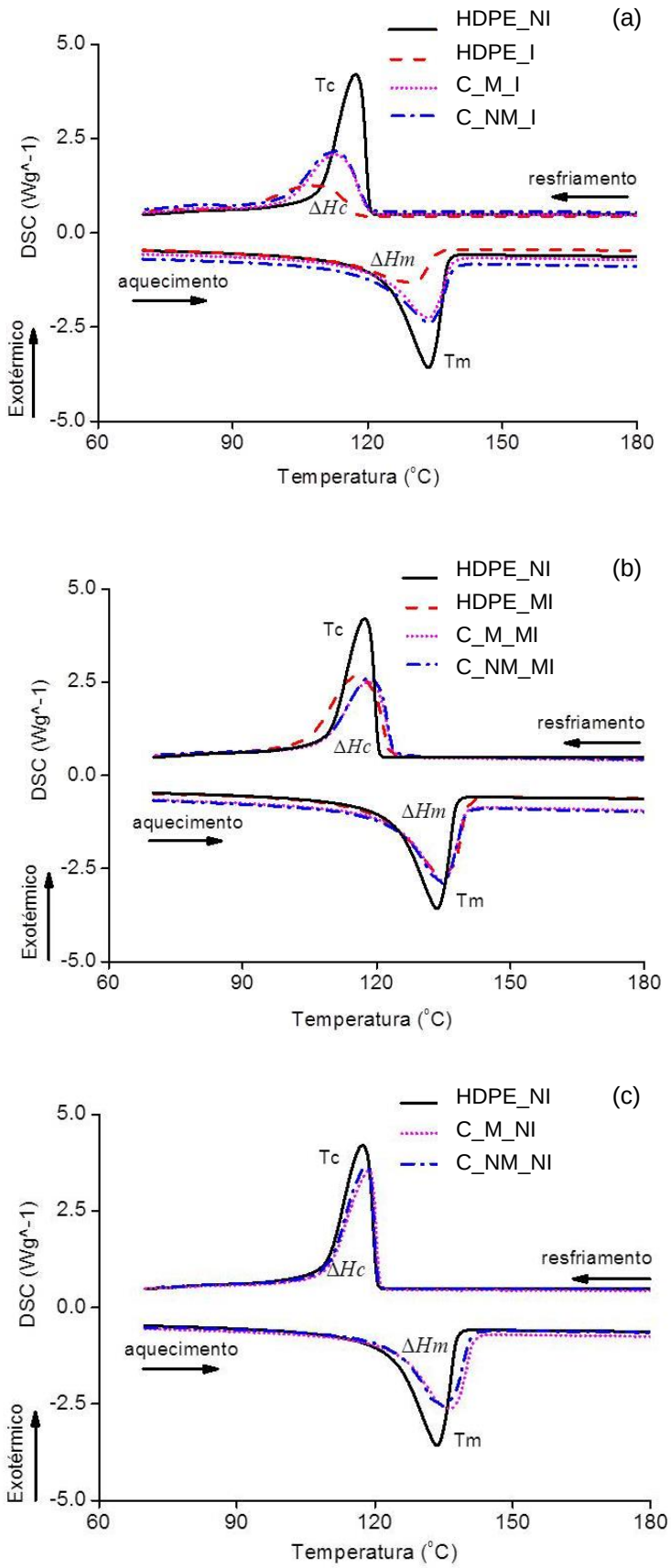

FIGURA 21 – DSC do HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado

Em comparação com o HDPE puro a inclusão de FOCB conduziu a um ligeiro aumento na temperatura de cristalização (Tc) (TAB. 8), indicando que a fibra natural afeta a velocidade de nucleação e crescimento de esferulitos [77].

A temperatura de cristalização (Tc) não apresentou alteração significativa quando comparado o uso de fibra mercerizada com o uso de fibra não mercerizada. No entanto, foi observada uma significativa diminuição neste parâmetro para os compósitos irradiados, mesmo comportamento foi observado para a entalpia de cristalização (ΔH_c). Isso pode ser explicado pela redução de ligações duplas presentes nestes compósitos devido o processo de irradiação que provoca o rearranjo das moléculas e a cristalização do material.

TABELA 8 – resultado do ensaio de DSC: HDPE e compósitos

Amostra	Tc (ºC)	Δ Hc (J/g)	Tm (ºC)	Δ Hm (J/g)	Xc (%)	Δ Sc (J/g ºC)
C_M_I	113,49	146,21	132,54	160,20	68,44	1,29
C_NM_I	113,33	145,32	132,69	154,61	66,05	1,28
C_M_MI	119,08	159,33	133,57	181,92	77,72	1,34
C_NM_MI	119,46	158,25	133,55	178,27	76,16	1,32
C_M_NI	120,32	160,78	135,00	155,27	66,33	1,34
C_NM_NI	119,60	163,10	133,27	152,46	65,13	1,36
HDPE_I	108,79	125,51	128,65	136,44	58,29	1,15
HDPE_MI	116,68	200,20	133,92	189,95	81,15	1,72
HDPE_NI	119,12	204,08	131,89	194,74	66,56	1,71

Tc = temperatura de cristalização; ΔH_c= entalpia de cristalização; Tm = temperatura de fusão, tomada como a temperatura de pico da curva de transição endotérmica; ΔH_m= calor de fusão; Xc = cristalinidade ou índice de cristalização; ΔS_c= entropia de cristalização; HDPE = polietileno de alta densidade; C = compósito; NI = material não irradiado; MI = matriz pré-irradiada com 15 kGy; I = moldado e posteriormente irradiado com 150 kGy; M = fibra mercerizada; NM = fibra não mercerizada.

Entre os compósitos irradiados, a temperatura de fusão (Tm) da matriz aumentou quando comparado com HDPE puro e não houve uma alteração significativa quando a fibra mercerizada foi utilizada (TAB. 8). Isto sugere que houve uma redução da flexibilidade das cadeias moleculares após a inclusão de FOCB devido à complexidade da estrutura da fibra natural e do tratamento de irradiação por feixe de elétrons devido ao processo de reticulação desencadeado por este tratamento. Mais uma vez, quando a processo de irradiação por feixe de elétrons é utilizado, a mercerização não tem impacto significativo neste parâmetro.

Para os compósitos não irradiados, o uso de fibra mercerizada aumentou em 2 ^{o}C a temperatura de fusão (Tm). Neste caso, a redução da flexibilidade das cadeias moleculares também da fibra natural, forma mais compactada da celulose II na fibra mercerizada, explica este resultado.

O aumento de estrutura amorfa no material (causada pela adição de FOCB) diminui o aquecimento de fusão (ΔH_m) (TAB. 8). No entanto, um efeito inverso é observado quando a irradiação por feixe de elétrons é aplicada, isto por que a irradiação proporciona a reestruturação das cadeias moleculares pela quebra das duplas ligações, isto é mais evidente em compósitos preparados utilizando a matriz pré-irradiada, isto porque, o processo de reticulação iniciado na irradiação da matriz é reativado durante o aquecimento nas etapas de extrusão e moldagem do compósito.

A fibra natural pode atuar como sítio de nucleação para aumentar a cristalinidade ou dificultar o movimento molecular e consequentemente reduzir a cristalinidade [71]. Neste estudo, a adição de FOCB no HDPE puro reduziu o índice de cristalinidade (Xc) (TAB. 8), este efeito de redução na cristalinidade foi menor no compósito não irradiado preparado com o fibra mercerizada. Nos compósitos irradiados, quando comparado com o HDPE puro, o uso de fibra não mercerizada diminuiu o índice de cristalinidade (Xc) enquanto que o uso de fibra mercerizada aumentou este índice. Isto significa que o efeito de nucleação da fibra é maximizado pela irradiação do compósito (TAB. 8). O índice de cristalinidade (Xc) teve maior aumento no compósito preparado usando matriz pré-irradiada e fibra mercerizada, com um aumento de aproximadamente 16 % quando comparado com o HDPE puro (TAB. 8).

A entropia de cristalização (ΔS_c) é reduzida para todos os compósitos.

5.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Para as fibras (FIG. 19a e 19b) dois bem expressivos processos de perda de massa foram observados já, para o HDPE puro (FIG. 24a, 24b e 24c) apenas um bem expressivo processo de perda de massa foi observado. Duas etapas de degradação térmica foram observadas nos compósitos, a primeira é atribuída à fibra e a segunda à matriz (FIG. 23a, 23b e 23c).

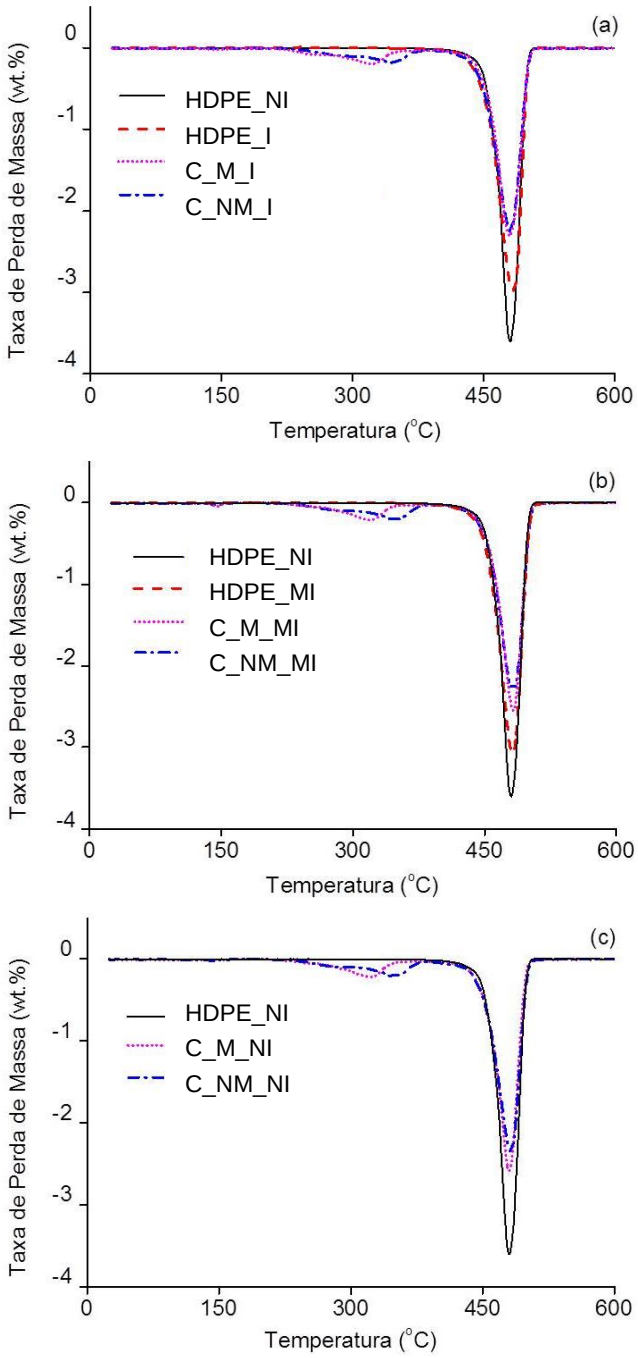

FIGURA 22 – DTG do HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado

Na Tabela 9, a temperatura inicial de perda de massa foi considerada como sendo a temperatura em que a amostra perde 5 % (valor atribuído aleatoriamente) de sua massa inicial, neste caso, foi observado que a temperatura de degradação da fibra acelera a degradação do polímero, isso porque todos os compósitos tiveram antecipação no inicio de perda de massa.

Os resultados indicam que os compósitos preparados com fibra mercerizada tem temperatura de inicio de decomposição menor do que os compósitos preparados com fibra não mercerizada, uma possível razão para isso é a maior interação entre a fibra e matriz, quando a fibra mercerizada é usada. A mesma razão pode explicar o fato de que mais resíduo é encontrado nos compósitos preparados com fibra mercerizada uma vez que o resíduo observado para os compósitos pode ser atribuído às fibras. A maior interação entre fibra e matriz também pode explicar as temperaturas mais altas para a degradação dos compósitos preparados com matriz pré-irradiada.

TABELA 9 – Resultado do ensaio de TG: HDPE e compósitos

Amostra	5 % perda de massa	Etapa I		Etapa II		Resíduo
	(T°C)	(T°C)	(%)	(T°C)	(%)	(%)
C_M_I	272,17	323,00	11,95	479,17	60,99	6,33
C_NM_I	293,33	343,83	11,42	480,50	66,38	5,00
C_M_MI	287,33	319,00	10,19	482,17	64,06	5,93
C_NM_MI	288,00	348,33	13,07	482,67	67,35	4,63
C_M_NI	287,00	323,17	11,08	480,67	66,06	6,34
C_NM_NI	291,67	345,50	11,97	482,33	69,16	4,73
HDPE_I	442,00	-	-	482,83	67,30	0,18
HDPE_MI	441,00	-	-	482,17	64,59	0,07
HDPE_NI	447,83	-	-	480,67	59,85	0,00

HDPE = polietileno de alta densidade; C = compósito; NI = material não irradiado; MI = matriz pré-irradiada com 15 kGy; I = moldado e posteriormente irradiado com 150 kGy; M = fibra mercerizada; NM = fibra não mercerizada.

A Tabela 9 mostra os valores de degradação térmica para o HDPE e para os compósitos. A degradação máxima na etapa I ocorre entre 319 e 348 ºC. A primeira etapa de perda de massa, atribuída à decomposição da fibra, revela que a fibra não mercerizada é mais estável, ou seja, precisa de temperatura mais elevada (cerca de 20 ºC) para degradar, mesmo perfil foi observado na análise termogravimétrica das fibras (FIG. 19), quando a decomposição máxima da fibra mercerizada ocorreu antes da fibra não mercerizada.

A segunda etapa de degradação (etapa II na TAB. 9) é semelhante para todos os compósitos e ocorre entre 479 e 482 ºC. A temperatura mais elevada para degradação nas duas etapas é observada no compósito preparado com fibra não-mercerizada e matriz pré-irradiada.

5.2.4 Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMTA)

A Tabela 10 resume os resultados para módulo de armazenamento (G'') à temperatura ambiente, temperatura e módulo de perda para os relaxamento γ e α. A melhoria no módulo de armazenamento (rigidez) dos compósitos, em comparação com o HDPE puro, pode ser atribuída à restrita mobilidade molecular das cadeias de HDPE provocada pela reticulação do material com a irradiação e pela interação entre as fibras e matriz nos compósitos [75][90].

Os resultados sugerem que a remoção de possíveis impurezas e maior exposição dos constituintes da fibra propiciados pelo processo de mercerização (seção 5.5) não tem impacto sobre a interação entre fibra e matriz quando o processo de irradiação por feixe de elétrons é aplicado isso porque os melhores resultados foram obtidos para os materiais preparados com fibra não mercerizada.

Para o material irradiado, a maior melhoria foi observada para o compósito preparado utilizando a matriz pré-irradiada e fibra não-mercerizada com módulo de armazenamento cerca de 69 % mais elevado em comparação com o HDPE puro. Isto mais uma vez pode ser atribuído aos sitios ativos gerados na pré-irradiação da matriz que reagem com a fibra durante o aquecimento que ocorre na preparação do compósito. Quando comparado com o módulo de armazenamento do HDPE puro, o compósito não irradiado preparado com fibra mercerizada teve um ganho de 77 %.

TABELA 10 – resultado do ensaio de DMTA: HDPE e compósitos

Amostra	Módulo de armazenamento - G' (MPa) em 25ºC	Módulo de perda - G'' (posição do pico) (ºC)		Módulo de perda - G'' (altura do pico) (MPa)	
		T_γ	T_α	γ	α
C_M_I	3695,21	-119,60	51,39	228,71	330,11
C_NM_I	4403,77	-116,86	50,88	286,95	378,40
C_M_MI	3883,63	-122,05	56,85	253,00	358,50
C_NM_MI	4553,08	-117,77	55,28	216,71	409,72
C_M_NI	4786,42	-117,95	49,98	292,36	414,11
C_NM_NI	4052,62	-118,79	50,98	269,83	362,45
HDPE_I	3098,98	-121,02	42,27	350,31	308,90
HDPE_MI	3736,48	-117,95	48,35	310,65	372,26
HDPE_NI	2698,70	-120,12	43,59	184,23	290,75

HDPE = polietileno de alta densidade; C = compósito; NI = material não irradiado; MI = matriz pré-irradiada com 15 kGy; I = moldado e posteriormente irradiado com 150 kGy; M = fibra mercerizada; NM = fibra não mercerizada.

Neste estudo foram detectados os relaxamentos α e γ para a matriz de HDPE puro a -120 °C e 43 °C, respectivamente (TAB. 10). A temperatura de transição vítrea, Tγ na Tabela 10, apresentou um ligeiro aumento nos compósitos irradiados preparados com fibra não-mercerizada. A temperatura e o módulo de perda correspondente ao relaxamento α para os compósitos (TAB. 10) revelou um aumento quando comparado com HDPE puro, provavelmente devido à reorientação das áreas de defeitos nos cristais da matriz em resultado da irradiação por feixe de elétrons e da adição da FOCB. A temperatura do relaxamento α (Tα, TAB. 10) foi maior para compósitos preparados utilizando a matriz pré-irradiada isto é provavelmente devido à reticulação ocorrida durante a irradiação, aquecimento durante a preparação do compósito e moldagem dos corpos de prova, com consequente redução da viscosidade (limitação da mobilidade de moléculas de polímero) e da flexibilidade do material [90][91].

A Figura 23 compara a variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para todas as amostras preparadas e pode ser visto que o módulo de armazenamento diminui com um aumento na temperatura.

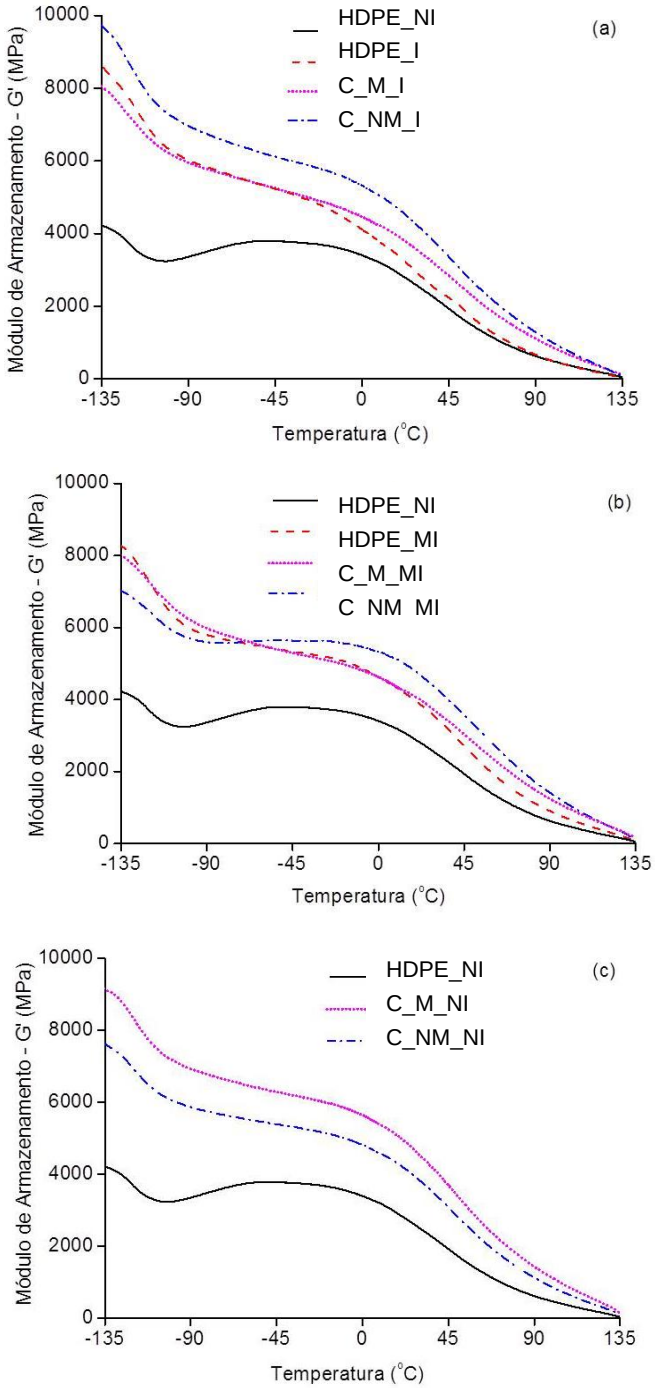

FIGURA 23 – módulo de armazenamento HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado

Como mostrado na Figura 24, as amostras apresentaram relaxamento α e γ bem expressivos.

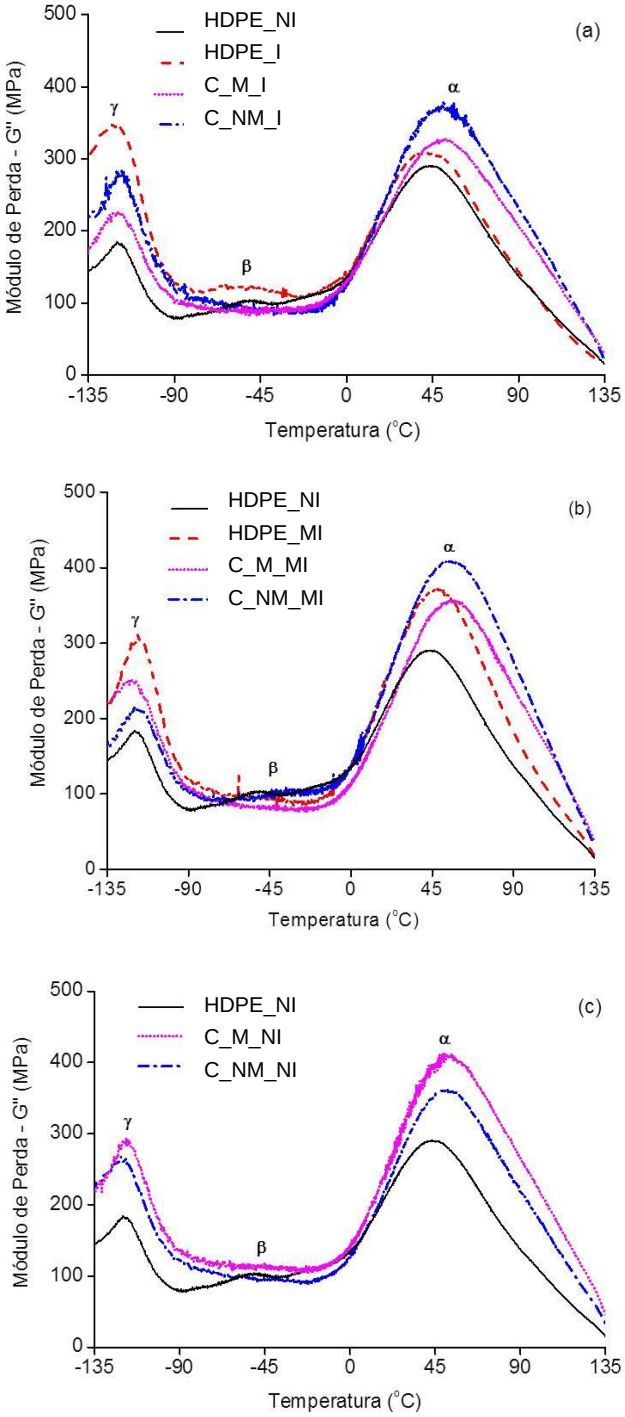

FIGURA 24 – módulo de perda HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado

A Figura 25 compara a variação de tan delta como uma função da temperatura para todas as amostras preparadas. O pico em compósitos é menor em comparação com o HDPE puro, sugerindo que as fibras recebem uma maior tensão. A semelhança na magnitude do pico de tan delta para todos os compósitos sugere uma consistente ligação interfacial entre a fibra e matriz [90].

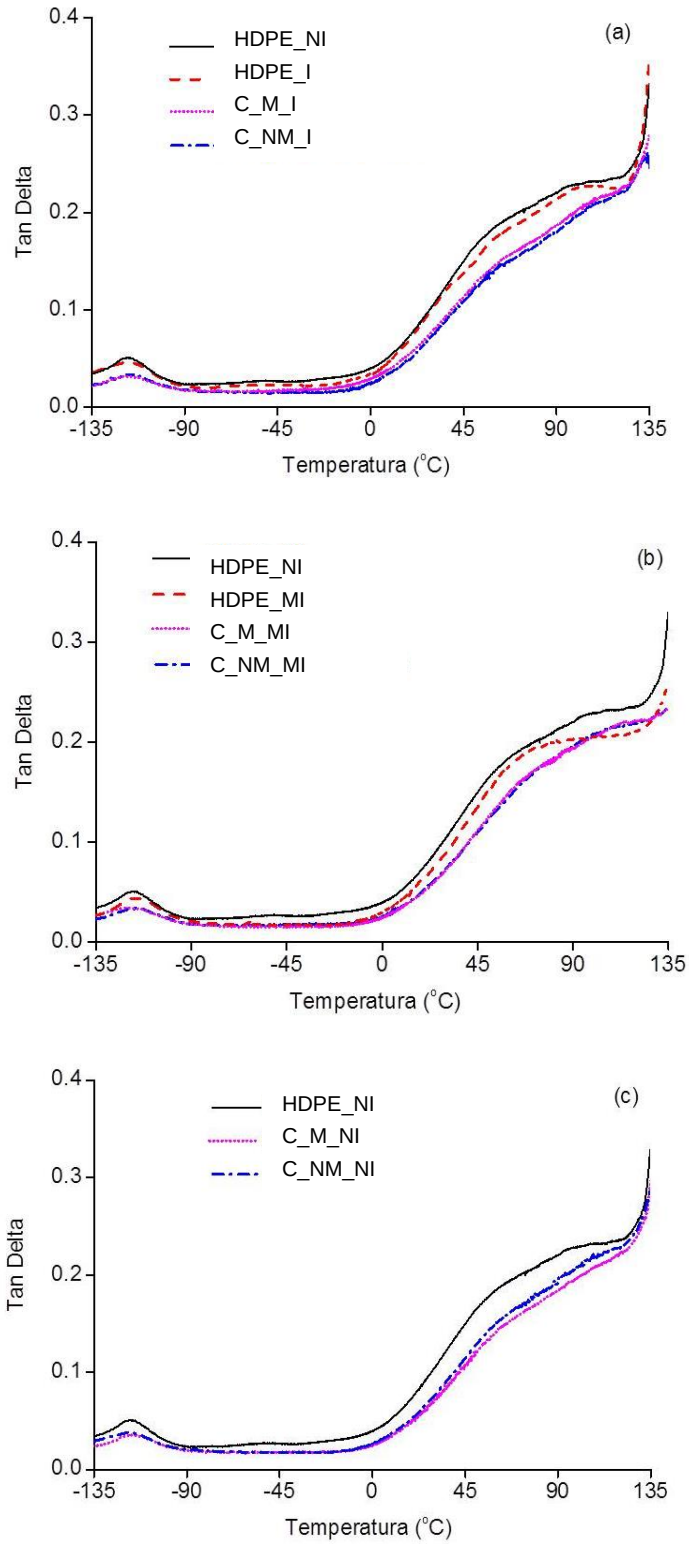

FIGURA 25 – tan delta HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado

5.2.5 Ensaios Mecânicos

5.2.5.1 Ensaio de Tração

A Figura 26 apresenta o diagrama de tensão *versus* deformação dos materiais preparados. A redução no alongamento é esperada para os compósitos devido à adição de fibras que limita o fluxo da matriz alterando o comportamento viscoelástico da mesma, tornando-a menos dúctil.

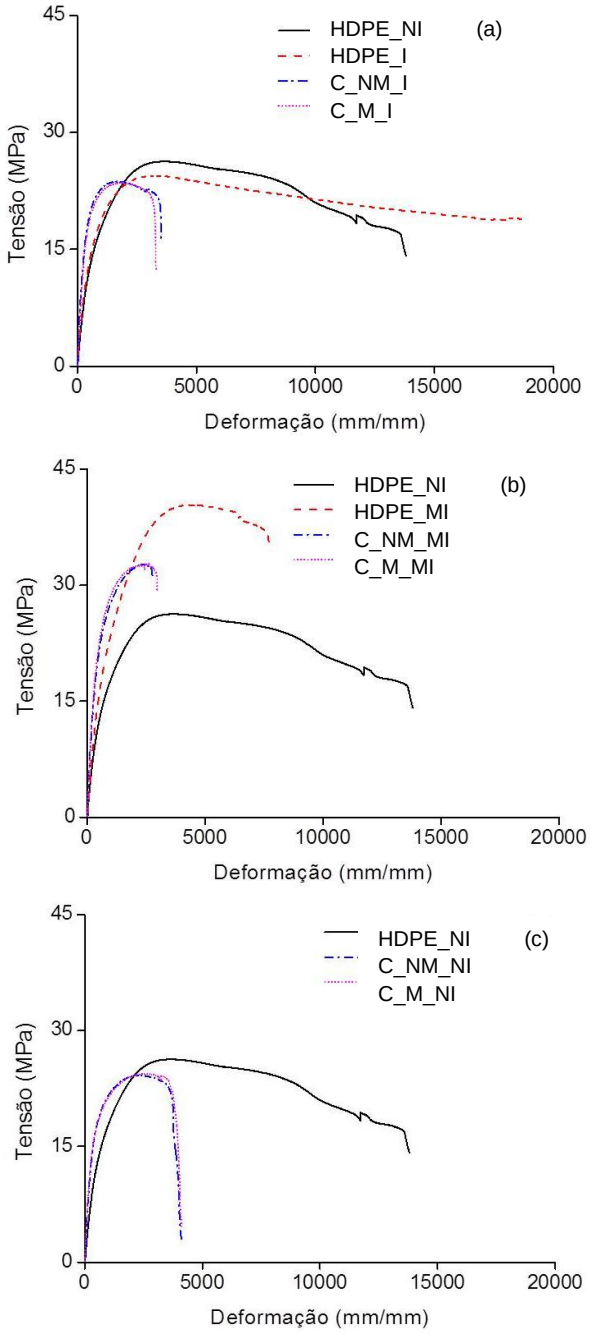

FIGURA 26 – Diagrama tensão x deformação HDPE e compósitos: (a) irradiado, (b) matriz irradiada e (c) não irradiado

A inclusão da fibra do ouriço como reforço para matriz de HDPE resultou na melhoria das propriedades de módulo de tração e na redução do alongamento à ruptura. Comparando os compósitos não irradiados, um comportamento inesperado foi observado, o compósito preparado usando fibras não mercerizadas apresentou um melhor desempenho em módulo (cerca de 7 %). Considerando o processo de irradiação, o compósito preparado com a matriz pré-irradiada apresentou uma vantagem significativa no módulo de tensão e no limite de resistência à tração na ruptura, quando comparado com o compósito irradiado. O compósito que, comparado com o material puro, apresentou significante melhoria no módulo, cerca de 135 %, foi o compósito preparado com a matriz pré-irradiada e fibra mercerizada (FIG. 27). Os resultados sugerem que o efeito de enxerto, causado pela irradiação da matriz antes da conformação do compósito, foi potencializado em aproximadamente 8 % quando se utiliza o FOCB mercerizada. O Percentual calculado em comparação com o HDPE puro.

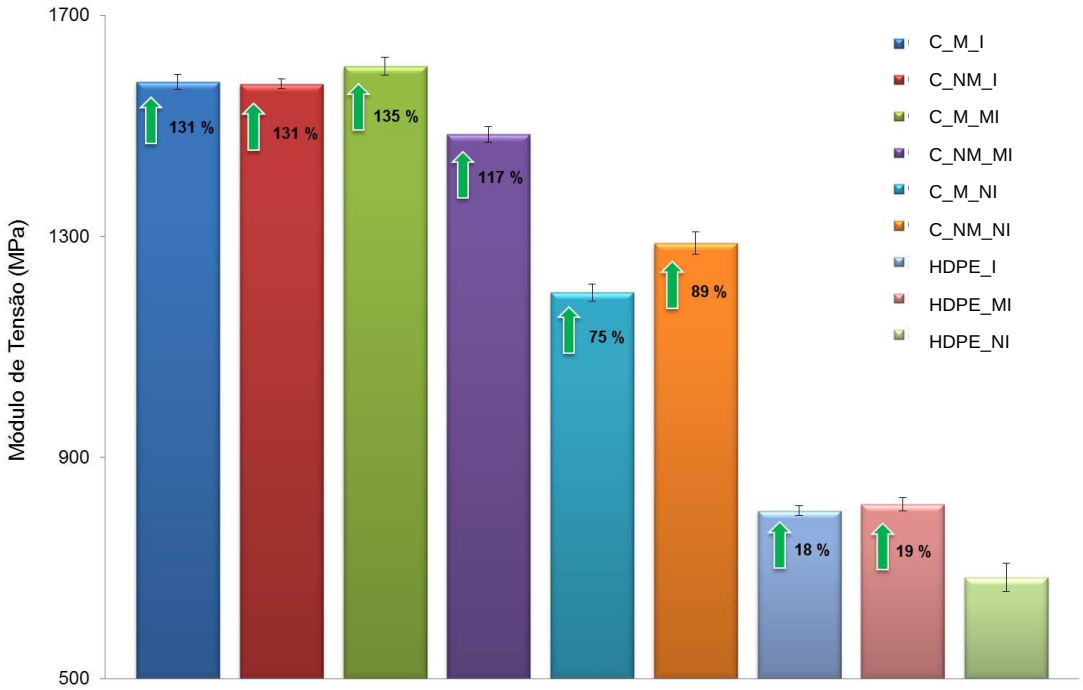

FIGURA 27 – módulo de tensão HDPE e compósitos

A resistência à tração no ponto de ruptura (TAB. 11) também apresentou melhorias para amostras não irradiadas no entanto, o limite de resistência à tração na ruptura apresentou uma redução indicando que a ligação interfacial

entre a fibra e a matriz polimérica não proporcionou uma boa propagação de *stress*. Esta afirmação será confirmada na avaliação das imagens geradas pelo MEV (seção 5.10). O compósito preparado com fibra não mercerizada apresentou melhores resultados em módulo quando comparadas com o compósito preparado com a fibra mercerizada. Os resultados da Tabela 11 representam a média de quatro amostras.

TABELA 11 – Resultado do ensaio de tração: HDPE e compósitos

Amostra	MóduloElástico MPa	Resistência à Tração no ponto de Ruptura MPa	Deformação %
C_M_I	1.579,5 (± 13,8)	23,5 (± 0,3)	9,6 (± 0,0)
C_NM_I	1.575,7 (± 8,7)	23,7 (± 0,3)	9,7 (± 0,0)
C_M_MI	1.607,6 (± 16,6)	32,5 (± 0,6)	8,1 (± 0,0)
C_NM_MI	1.484,3 (± 14,1)	32,7 (± 0,3)	8,1 (± 0,0)
C_M_NI	1.198,1 (± 15,2)	24,4 (± 0,4)	11,4 (± 0,0)
C_NM_NI	1.287,8 (± 20,0)	24,2 (± 0,2)	16,1 (± 0,0)
HDPE_I	803,5 (± 8,7)	24,4 (± 0,9)	51,0 (± 0,1)
HDPE_MI	815,8 (± 12,1)	20,2 (± 0,0)	40,4 (± 0,7)
HDPE_NI	683,0 (± 25,6)	26,3 (± 0,5)	39,3 (± 0,1)

HDPE = polietileno de alta densidade; C = compósito; NI = não irradiado; MI = matriz pré-irradiada com 15 kGy; I 150 = moldado e posteriormente irradiado com 150 kGy; M = fibra mercerizada; NM = fibra não mercerizada.

O resultado do ensaio de tração, para os compósitos preparados usando a matriz pré-irradiada e fibra mercerizada, indicou uma melhor utilização dos benefícios previstos por ambos os tratamentos. Os resultados para os compósitos irradiados indicam que os efeitos da mercerização não foram muito importantes para as propriedades de tração, porque não há nenhuma diferença significativa entre o compósito preparado com fibra mercerizada e fibra não mercerizada.

5.2.5.2 Ensaio de Flexão

Os resultados do ensaio de flexão estão apresentados na Tabela 12 e expressam a média do resultado de quatro amostras. Os compósitos preparados com fibra mercerizada mostraram melhores resultados. Isto pode ser atribuído à maior disponibilidade de celulose com consequente capacidade de resistencia à força de flexão.

TABELA 12 – resultado do ensaio de flexão: HDPE e compósitos

Amostra	Módulo de Flexão MPa	Carga no Escoamento N	Alongamento no Escoamento Mm
C_M_I	1.484,8 (± 17,8)	97,7 (± 0,1)	14,9 (± 0,2)
C_NM_I	1.295,2 (± 24,1)	98,7 (± 1,2)	14,7 (± 1,0)
C_M_MI	1.278,9 (± 48,1)	85,9 (± 1,2)	15,6 (± 0,3)
C_NM_MI	1.218,0 (± 17,5)	77,2 (± 1,0)	15,6 (± 0,4)
C_M_NI	1.143,9 (± 5,6)	77,3 (± 1,0)	15,6 (± 0,8)
C_NM_NI	1.104,7 (± 13,9)	79,6 (± 2,8)	15,2 (± 0,2)
HDPE_I	819,2 (± 28,7)	83,2 (± 1,9)	18,2 (± 0,5)
HDPE_MI	874,0 (± 18,6)	69,7 (± 0,3)	19,2 (± 0,1)
HDPE_NI	666,4 (± 23,0)	63,4 (± 1,6)	17,6 (± 2,3)

HDPE = polietileno de alta densidade; C = compósito; NI = não irradiado; MI = matriz pré-irradiada com 15 kGy; I 150 = moldado e posteriormente irradiado com 150 kGy; M = fibra mercerizada; NM = fibra não mercerizada.

Para todos os compósitos preparados, é possível observar uma redução na extensão de escoamento no entanto, comportamento oposto é observado com relação à carga no escoamento e módulo de elasticidade. O melhor resultado em módulo, cerca de 123 % superior, quando comparado com o HDPE puro, foi obtido pelo compósito irradiado utilizando fibra mercerizada.

A inclusão de fibra em amostras não irradiadas melhorou o módulo de flexão em mais de 65 %. Um aumento da carga no escoamento também foi evidenciado. A mercerização melhorou o módulo de flexão em cerca de 14 %

para o compósito irradiado e 5 % para o compósito preparado com matriz pré-irradiada.

O uso da matriz pré-irradiada para preparar os compósitos atuou como uma ferramenta importante para melhorar as propriedades de flexão de material. O resultado para os compósitos preparados utilizando matriz pré-irradiada, indica mais uma vez que a mercerização da fibra não é um fator importante na melhoria de flexão (FIG. 29). Percentual calculado em comparação com o HDPE puro.

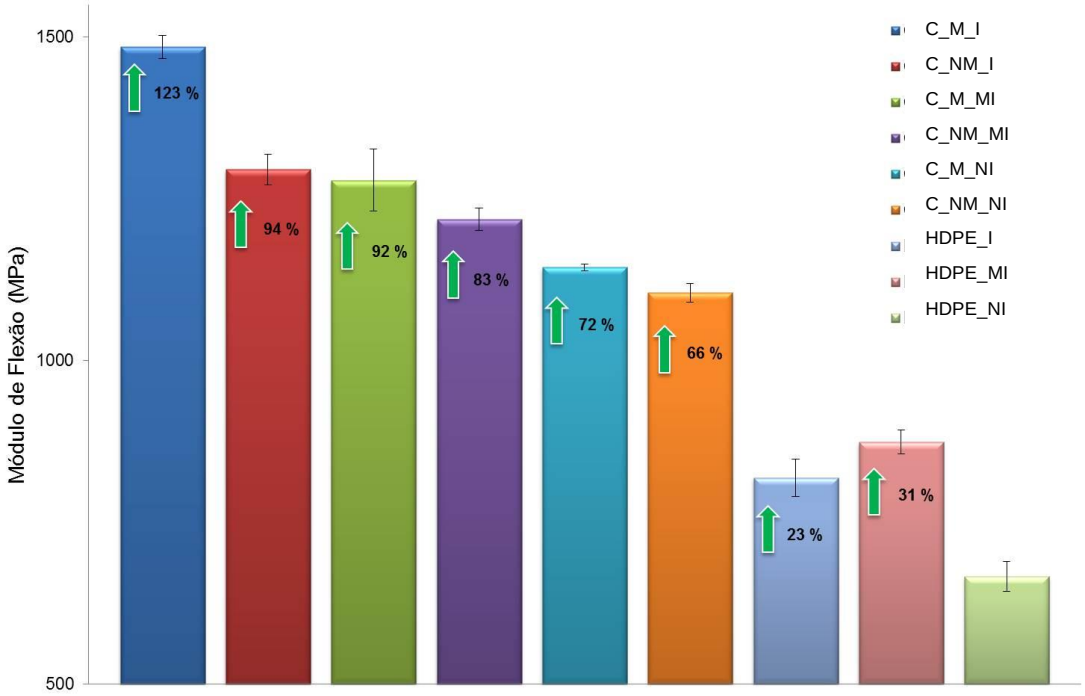

FIGURA 28 – Módulo de flexão HDPE e compósitos

5.2.5.3 Ensaio de Resistência ao Impacto Charpy

Os resultados de resistência ao impacto para todos os compósitos mostraram uma redução na resistência ao impacto e ruptura completa do material. Isso significa que o material tornou-se mais quebradiço com a inclusão de fibra natural. O resultado também sugere uma adesão pobre entre fibra e matriz e que a deformação das fibras liderou micro-rachaduras e fraturas, rachadura e arrancamento da fibra. Como afirmado anteriormente, a diminuição da resistência ao impacto dos compósitos pode ser atribuída à frágil superfície adesiva entre a fibra e a matriz além de cavidades formadas no interior da

amostra. Estas afirmações terão maior embasamento na avaliação das imagens geradas pelo SEM (seção 5.10). A baixa capacidade de absorção de energia de impacto ocorre porque cada fibra é um local de concentração de tensão, que pode atuar como iniciador de micro-rachaduras [16]. Os resultados descritos na Tabela 13 representam a média de três amostras.

TABELA 13 – Resultado do ensaio de resistência ao impacto: HDPE e compósitos

Amostra	Resistência ao Impacto KJ/m^2
C_M_I	25,5 (± 4,2)
C_NM_I	31,2 (± 3,7)
C_M_MI	18,3 (± 3,3)
C_NM_MI	17,3 (± 2,5)
C_M_NI	26,5 (± 3,7)
C_NM_NI	27,0 (± 2,5)
HDPE_I	46,4 (± 0,8)
HDPE_MI	60,1 (± 2,8)
HDPE_NI	44,5 (± 2,2)

HDPE = polietileno de alta densidade; C = compósito; NI = não irradiado; MI = matriz pré-irradiada com 15 kGy; I 150 = moldado e posteriormente irradiado com 150 kGy; M = fibra mercerizada; NM = fibra não mercerizada.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O resultado do exame na superfície dos compósitos (FIG. 30) ilustra principalmente uma alteração na aparência da matriz devido ao tratamento de irradiação empregado. Uma superfície mais plástica é observada no compósito não irradiado, esta plasticidade é reduzida no compósito e praticamente nula no compósito preparado com matriz pré-irradiada.

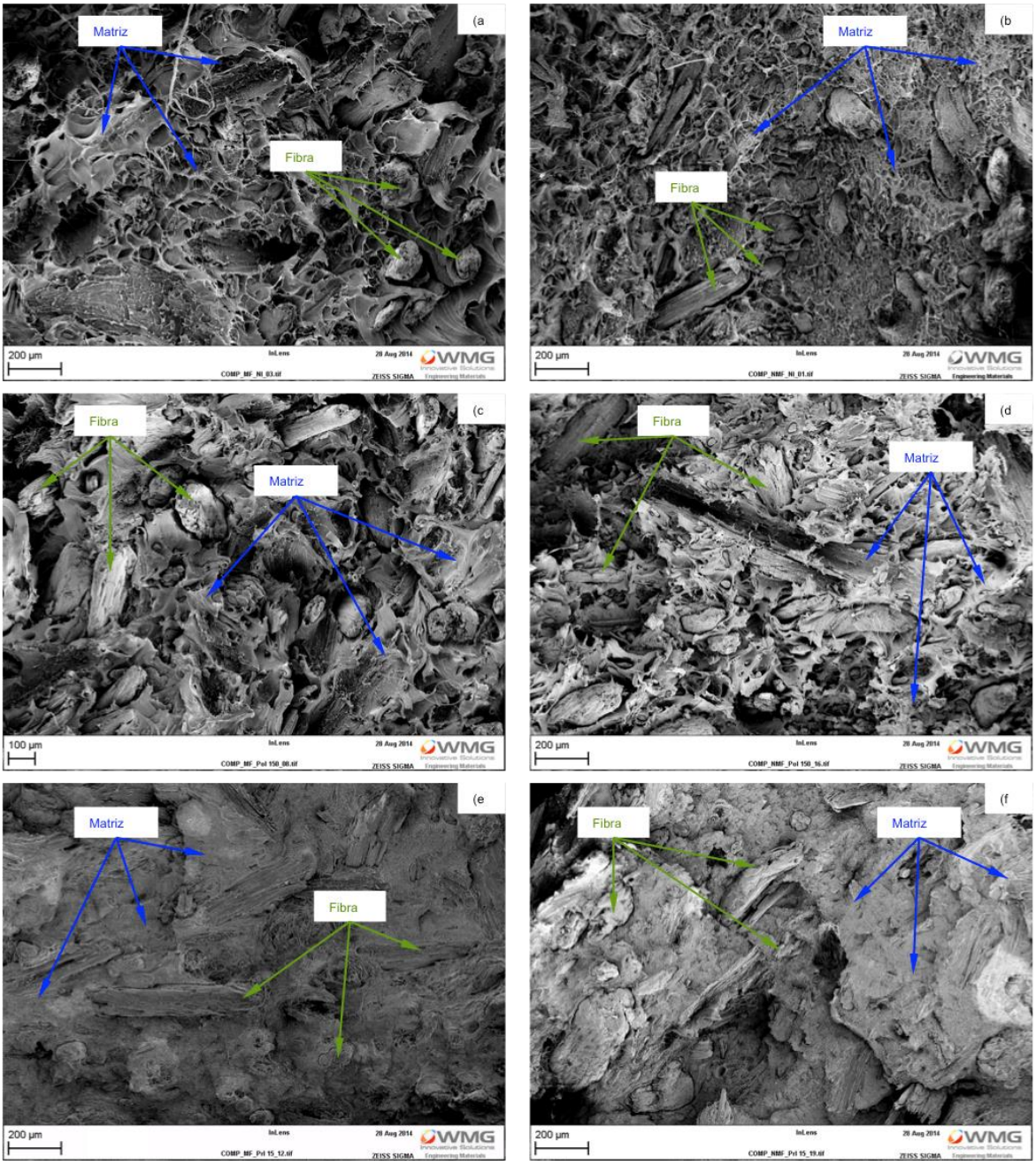

FIGURA 29 – SEM Compósito 200 x: Não Irradiado: (a) fibra mercerizada e (b) fibra não mercerizada; Irradiado: (c) fibra mercerizada e (d) fibra não mercerizada Matriz Pré-Irradiada; (e) fibra mercerizada e (f) fibra não mercerizada

O exame mais aproximado no material (FIG. 30) ilustra os espaços entre fibra e matriz para todas as amostras. Uma ligeira redução dos espaços é observado para as amostras preparadas usando a matriz pré-irradiada.

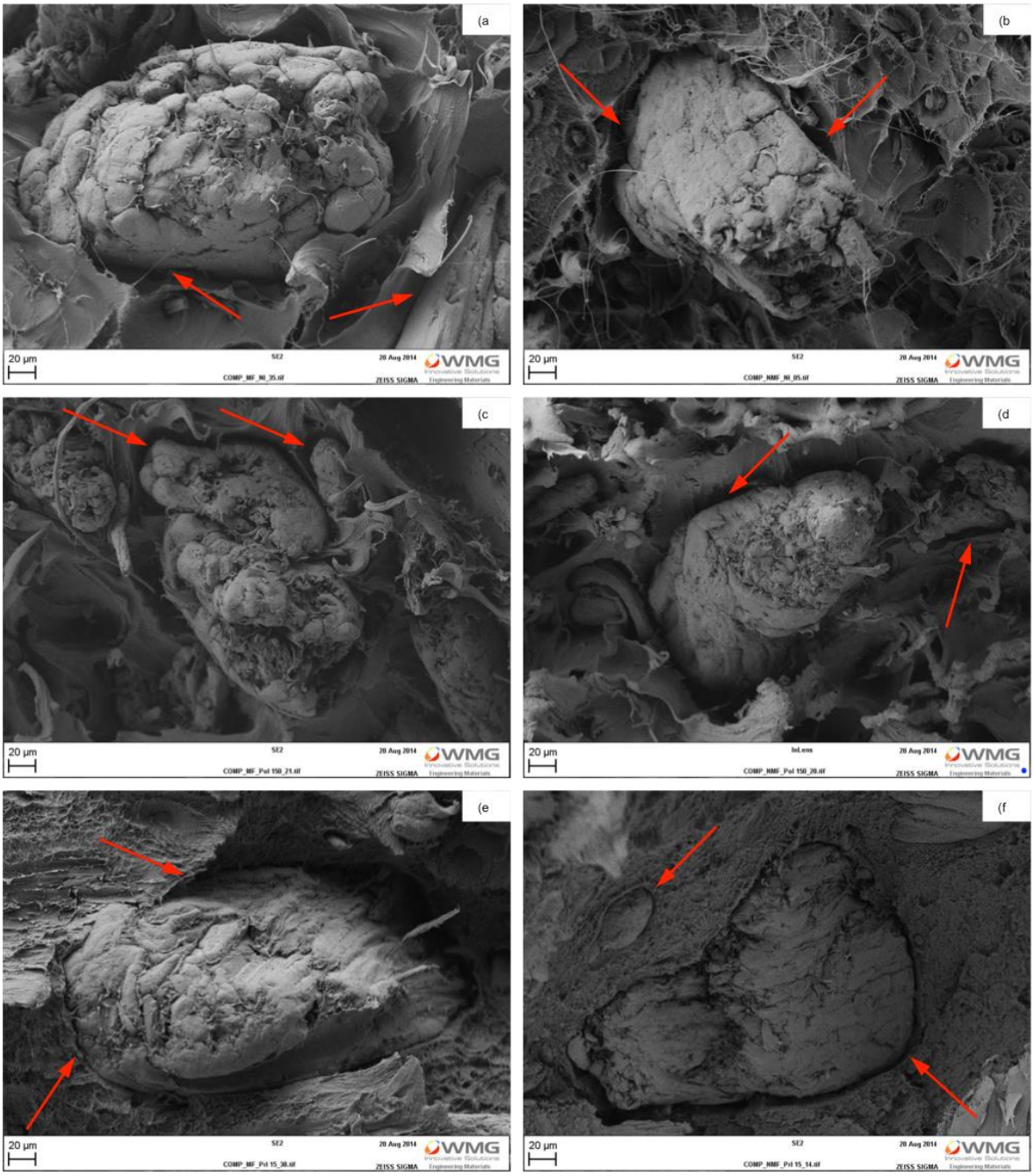

FIGURA 30 – SEM Compósito 800 x: Não Irradiado: (a) fibra mercerizada e (b) fibra não mercerizada; Irradiado: (c) fibra mercerizada e (d) fibra não mercerizada Matriz Pré-Irradiada; (e) fibra mercerizada e (f) fibra não mercerizada

As imagens corroboram com os resultados obtidos nos ensaios de DMTA (seção 5.8) que indicaram um perfil semelhante de interação entre a fibra e matriz em todos os materias compósitos preparados. As afirmações feitas com base nos ensaios de tensão e nos ensaios de resistência ao impacto (seção 5.9.1 e 5.9.3 respectivamente), indicando que a adesão entre a fibra e a matriz

polimérica não proporcionou uma boa propagação de *stress* e que houve também arrancamento das fibras, como observado nas imagens da Figura 29.

As alterações químicas observadas, por meio da análise de FTIR (seção 5.1.5), na fibra após a mercerização foram o aumento no teor de oxigênio (grupo hidroxil -OH), a maior exposição da celulose (aumento da banda à 895 e 1155 cm-1) e a transformação da celulose cristalina I para celulose cristalina II.

A mercerização trabalhou como um processo de limpeza da superfície da mesma além de promover mudanças na morfologia da superfície da fibra que resultou em uma rugosidade aumentando a área de superfície, consequentemente melhorando o ancoramento mecânico entre a fibra e a matriz, efeitos observados claramente nas imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura das fibras antes e após tratamento (seção 5.1.7).

O compósito não irradiado preparado usando fibra mercerizada mostrou melhores resultados quando comparado com o compósito não irradiado preparado com fibra não-mercerizada no entanto, quando combinado com o processo de irradiação, a mercerização foi considerada pequena para melhorar o desempenho do compósito.

A pré irradiação da matriz propicia a formação de radicais livres que, em contato com a fibra e sob o aquecimento dos processos de extrusão e moldagem, formam ligações.

6 CONCLUSÕES

A utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é de grande interesse pois permite reduzir o uso de recursos não-renováveis, e oferece uma utilização alternativa do agro-resíduos em várias aplicações industriais possíveis. Com base neste estudo, foi possível observar que a fibra do ouriço da castanha do Brasil (FOCB) é um reforço tecnicamente viável por ter sido facilmente agregado ao polímero avaliado e ambientalmente correto por ser o aproveitamento de resíduo.

Como parte dos significativos esforços para o desenvolvimento de métodos que melhorem a interação entre a matriz polimérica e fibra natural, a presente investigação avaliou duas técnicas - irradiação por feixe de elétrons (tratamento físico) e mercerização fibra (tratamento químico). Foi verificado que o processo de irradiar a matriz e em seguida produzir o compósito fornece propriedades benéficas para os compósitos finais em comparação com o processo de mercerização - uma técnica mais tradicional para o tratamento de fibras naturais.

Considerando que este estudo visa também aumentar a aplicabilidade do uso do HDPE puro convém comparar este material com o resultado do compósito feito de matriz pré-irradiada e fibra não mercerizada que apresentou uma morfologia mais compacta e o seguinte aumento: 0,3 % em temperatura de cristalização, 1 % de temperatura de fusão, 14 % da cristalinidade e por 69 % em rigidez em relação ao HDPE puro.

A mercerização da fibra do ouriço da castanha do Brasil (FOCB) com 20 % w/v de solução aquosa de NaOH trabalhou como um processo de limpeza e aumentou o teor de oxigênio e expondo a celulose, além de promover mudanças na morfologia da superfície da fibra que resultou em uma rugosidade aumentando a área de superfície, consequentemente melhorando o ancoramento mecânico entre a fibra e a matriz. O compósito não irradiado preparado usando fibra mercerizada mostrou melhores resultados quando comparado com o compósito não irradiado preparado com fibra não-mercerizada no entanto, quando combinado com o processo de irradiação, a mercerização foi considerada insignificante para melhorar o desempenho do compósito.

Ainda que para todos os compósitos preparados tenha sido evidenciado espaçamentos na interface entre matriz e fibra natural, os resultados em geral, demonstraram que a irradiação por feixe de elétrons é um método eficaz para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos baseados em polietileno de alta densidade. Ainda que estudos sobre o consumo de energia e nível de emissão de CO_2 não tenham sido avaliados neste estudo, é possível afirmar que este método pode ser considerado como ambientalmente correto pois não utiliza produtos químicos e não gera resíduos além de ser uma técnica simples portanto, promissora para a fabricação de compósitos com propriedades benéficas.

Foi apresentado que existe ganhos significativos na preparação dos compósitos usando fibra não mercerizada com matriz pré-irradiada, uma alternativa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do processo de envelhecimento acelerado do material
- Estudo da análise de ciclo de vida do material
- Estudo da variação no volume de fibra no compósito

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SIDRA c - Sistema IBGE de Recuperação Automática. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisas/ids/default.asp>. Acesso em: 12 jun. 2011.

[2] GALÁN-MARÍN, C.; RIVERA-GÓMEZ C.; PETRIC J. Clay-based composite stabilized with natural polymer and fibre, **Const. Build. Mat.,** 2010, 24, 1462-1468p.

[3] SANTOS, S.E.; ANDREOLI, C.V.; SILVA, C.L. O desempenho ambiental das empresas do setor automotivo na região metropolitana de Curitiba, **Planejamento e Políticas Públicas**, 2009, 32, 149-172p.

[4] PIOTTO, Z.C. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel – Estudo de Caso**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Faculdade de Engenharia. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

[5] STANCATO, A.C. **Caracterização de compósitos a base de resíduos vegetais e argamassa de cimento modificada pela adição de polímeros para a fabricação de blocos vazados**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

[6] TONOLI, G.H.D. **Aspectos produtivos e análise do desempenho do fibrocimento sem amianto no desenvolvimento de tecnologia para telhas onduladas**. 2006. 129p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootécnica e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo. Pirassununga, 2006.

[7] KARADE, S. L. Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes, **Const. Build. Mat.**, 2010, 24, 1323-1330p.

[8] KIPERSTOK, A. Tendências ambientais do setor automotivo: prevenção da poluição e oportunidades de negócio, **Revista NEXOS, do Curso de Mestrado em Economia da UFBA,** 2000.

[9] DRUSZCZ, M. T. **Avaliação dos aspectos ambientais dos materiais de construção civil - uma revisão bibliográfica com estudo de caso do bloco cerâmico.** 2002. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2002.

[10] SANTOS, P.A.; SPINACE, M.A.S.; FERMOSELLI K.K.G.; DE PAOLI M.A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding, **Composites part A,** 2007, vol.38, page 2404-2411.

[11] JOSEPH, K.; MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, L.H. Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal, **Polímeros: Ciência e Tecnologia – Out/Dez**, 1999, v9 n4, 136-141p.

[12] MATTOSO, L.H.C.; PEREIRA, N.; SOUZA, M.L.; AGNELLI, J.A.M. Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos, **PA/3, CNPDIA,** 1996, 01-04p.

[13] MARINELLI, A.L.; MONTEIRO M.R.; AMBRÓSIO J.D.; BRANCIFORTI M.C.; KOBAYASHI M.; NOBRE D.A. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2008, vol. 18, nº 2, 92-99p.

[14] MOHANTY A.K.; MISRA M.; DRZAL L.T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, **J. Polym. Environ.**, 2002, vol 10, 19-26p.

[15] FERNANDEZ, J. E. Materials for Aesthetic, Energy-Efficient, and Self Diagnostic Buildings, **Science**, 2007, 315, 1807-1810p.

[16] KIM J.K., PAL K. Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites. 1ª ed., Berlin; Springer, 2011.

[17] PAIVA, J.M.F.; TRINDADE, W.G.; FROLLINI, E. Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais, **Polímeros: Ciência e Tecnologia** – Out/Dez, 1999, v9 n4, 170-176p.

[18] GOMES A.; MATSUO T.; GODA K.; OHGI J. Development and effect of álcali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites, **Composites part A**, 2007, vol.38, page 1811-1820.

[19] FERREIRA S.R. **Modificação da superfície de fibras de carbono por processo de descarga corona e estudo das características de adesão**. 2000. Trabalho de Conclusão de Curso (Doutor em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2000.

[20] SANDLUND A. B. **Study of Wood Adhesion and Interactions using DMTA**. 2004. Trabalho de Conclusão de Curso (Doutor em Materiais) – Lulea University of Technology, Sweden, 2004.

[21] BLEDZKI A.K.; GASSAN J. Composites reinforced with cellulose based fibres, **Prog. Polym. Sci.**, 1999, vol 24, 221-274p.

[22] FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Value-added utilization of oil palm ash: A superior recycling of the industrial agricultural waste, **J. Haz. Mat.**, 2009, 172, 523-531p.

[23] SANTOS, A.M. **Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno / Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2006.

[24] ALEXANDRE M.E.; NUNES V.M.S.; SALE H.S.; ALMEIDA R.J.S. **Materiais Compósitos Poliméricos Reforçados com a Fibra da Folha do Abacaxizeiro**, V CONNEPI Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2010.

[25] CANEVAROLO JR.; *et al*. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1ª ed., São Paulo; Artliber Editora Ltda., 2003.

[26] MANZOLI, J. E. **Ciência dos Materiais**. (Programa de Tecnologia Nuclear). São Paulo: IPEN, Aulas ministradas durante o primeiro trimestre de 2012.

[27] DRZAL L.T.; MOHANTY A.K.; MISRA M. Bio-composite materials as alternatives to petroleum-based composites for automotive applications. Disponível em: <http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2001/pdf/e/E1.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2011

[28] MISHRA S.; MOHANTY A.K.; DRZAL L.T.; MISRA M.; HINRICHSEN G. A Review on Pineapple Leaf Fibers, Sisal Fibers and Their Biocomposites, **Macromol. Mater. Eng.**, 2004, 955-974p.

[29] FARUK O.; BLEDZKI A.K.; FINK H.P.; SAIN M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, **P. Poly. Sci.**, 2012, 37, 1552-1596p.

[30] GUITIAN, R. Os polietilenos. Disponível em: <http://allchemy.iq.usp.br/pub/metabolizando/pdf/ba65001z.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2013.

[31] BRASKEM. Polietileno verde I'm Green^{tm}. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>. Acesso em: 11 mar. 2014

[32] LEÃO A. O aproveitamento industrial de resíduos, **Revista Pesquisa Fapesp,** 1998, ed.33. Disponível em: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/extras/imprimir.php?id=436&bid=1>. Acesso em: 12 jun. 2011

[33] ARAÚJO, J. R. **Compósitos de Polietileno de Alta Densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção.** 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química, Campinas, 2009.

[34] CALLISTER JR. W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7ª ed. [Reimpr.], Rio de Janeiro; LTC, 2012.

[35] TOMCZAK, F. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. 2010. 150p. Tese (Doutorado) – Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2010.

[36] FERREIRA S.R. **Modificação da superfície de fibras de carbono por processo de descarga corona e estudo das características de adesão.** 2000. Trabalho de Conclusão de Curso (Doutor em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2000.

[37] SAVASTANO JUNIOR H. **Zona de Transição entre fibras e pasta de cimento Portland: caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito.** 1992. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

[38] FERNANDES T.F. **Preparação e caracterização de novos materiais compósitos baseados em fibras de celulose.** 2005. Trabalho de Conclusão de Curso (Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

[39] RAZERA, I.A.T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências Fisico-Química) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

[40] SILVA R.; HARAGUCHI S.K.; MUNIZ E.C.; RUBIRA A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros em compósitos, **Química Nova**, 2009, vol. 32, 661-671p.

[41] McKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, **Bior. Tech.,** 2002, vol.83, page 37-46.

[42] JOHN M.J.; THOMAS S. Biofibres and biocomposites, **Carb. Pol.**, 2008, 71, 343-364p.

[43] SPINACE M.A.S.; LAMBERT C.S.; FERMOSELLI K.K.G.; DE PAOLI M.A. Characterization of lignocellulosic cuarua fibres, **Carb. Poly.,** 2009, vol.77, page 47-53.

[44] ALAMRI H.; LOW I.M. Mechanical properties and water absorption behavior of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites, **Poly. Test.,** 2012, vol.31, issue 5, pages 620-628.

[45] INAMURA P.Y.; SHIMAZAKI K.; COLOMBO M.A.; ROSA R.; MOURA E.A.B.; MASTRO N.L. Effect of electron beam irradiation on mechanical properties of gelatina/brazil nut shell fiber composites. **Matéria**. 2010, v15, n2, 414-419p

[46] ROCHA-GOMES L.V.; FERMINO D.; MOURA E.A.B.; VALENZUELA M.G.; VALENZUELA-DIAZ F. **Characterization of Minerals, Metals and Materials 2014**. 1ª ed., New Jersey; John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2014.

[47] PAIVA, J.M.F.; TRINDADE, W.G.; FROLLINI, E. Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais, **Polímeros: Ciência e Tecnologia – Out/Dez**, 1999, v9 n4, 170-176p.

[48] SANDLUND A. B. **Study of Wood Adhesion and Interactions using DMTA.** 2004. Trabalho de Conclusão de Curso (Doutor em Materiais) – Lulea University of Technology, Sweden, 2004.

[49] LIU W.; MISRA M.; ASKELAND P.; DRZAL L.T.; MOHANTY A.K. 'Green' composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation, **Poly.,** 2005, vol.46, page 2710-2721

[50] JONES R. Guide to short fiber reinforced plastics, **Hanser/Gardner Publication, Ohio,** 1998.

[51] MULLER, R.L.; WAGNER F.R.; MAHLMANN C.M.; RODRIGUEZ A.L.; KIPPER L.M.; MORAES J.A.R. **Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno pós-consumo com fibras de cana-de-açúcar com e sem tratamento químico**, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

[52] BISANDA E.T.N. The manufacture of roofing panels from sisal fibre reinforced composites, **J. Mat. Proc. Tech.**, 1993, vol. 38, 369-380p.

[53] BORYSIAK S.; DOCZEKALSKA B. X-ray Diffraction Study of Pine Wood Treat with NaOH. **Fibers & Textiles in Eastern Europe**, 2005, n 5, v 13, 87-89p.

[54] NASCIMENTO D.C.O.; FERREIRA A.S.; MONTEIRO S.N.; AQUINO R.C.M.P.; KESTUR S.G. Studies on charetization of piassava fibers and their epoxy composites, **Composites part A,** 2012, vol.43, issue 3, page 353-362

[55] SANTOS, P.A.; SPINACE, M.A.S.; FERMOSELLI K.K.G.; DE PAOLI M.A. Efeito da forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida-6, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2009, vol. 19, nº 1, 31-39p.

[56] GODA K.; SREEKALA M.S.; GOMES A.; KAJI T.; OHGI J. Improvement of plant based natural fibers for toughening green composites – Effect of load application during mercerization of ramie fibers, **Composites: Part A**, 2006, 37, 2213-2220p.

[57] SGRICCIA N.; HAWLEY M.C.; MISRA M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites, **Composites part A,** 2008, vol.39, issue 10, page 1632-1637.

[58] ZAHARESCU T. **Processamento de polímeros por altas energias**. (Programa de Tecnologia Nuclear). São Paulo: IPEN, Lecture on second quarter of 2013.

[59] BHATTACHARYA, A.; RAWLING, J. W.; RAY, P. **Polymer grafting and crosslinking**, 1ª ed., New Jersey; John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2009.

[60] CLOUGH R.L. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 2001, 8-33p.

[61] CHARLESBY A. Crosslinking and Degradation of Polymers. **Radiat. Phys. Chem**., 1981, v 18, n1-2, 59-66p.

[62] GHEYSARI Dj.; BEHJAT A.; HAJI-SAEID M. The effect of high-energy eléctron beam on mechanical and termal properties of LDPE and HDPE. **Polym. J.**, 2001, v 37, 295-302p.

[63] PARK S.; BAKER J.O.; HIMMEL M.E.; PARILLA P.A.; JOHNSON D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting celulase performance, **Biotechnology for biofuels,** 2010, page 03-10. Disponível em: <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/10>. Acesso em: 16 mai. 2014.

[64] CARRILLO F.; COLOM X.; SUNOL J.J.; SAURINA J. Structural FTIR analysis and thermal characterization of lyocell and viscose-type fibres, **Europ. Polym. J.**, 2004, vol 40, 2229-2234p.

[65] COLOM X.; CANAVATE J.; PAGES P.; SAURINA J.; CARRASCO F. Changes in Crystallinity of the HDPE Matrix in Composites with Cellulosic Fiber Using DSC and FTIR**, Reinf. Plast. Compo.**. 2000, 19, 818-830.

[66] SEGAL L.; CREELY J.J.; MARTIN A.E.; CONRAD C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer, **Textile Research Journal**, 1959, 29, 786-794p.

[67] BANSAL P.; HALL M.; REALFF M.J.; LEE J.H.; BOMMARIUS A.S. Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates, **Bior. Tech.**, 2010, 101, 4461-4471p.

[68] KLJUN A.; BENIANS T.A.S.; GOUBET F.; MEULEWAETER F.; KNOX J.P.; BLACKBURN R.S. Comparative Analysis of Crystallinity Changes in Cellulose I Polymers using ATR-FTIR, X-ray Diffraction and Carbohydrate-Binding Module Probes, **BioMacromolecules**, 2011, 12, 4121-4126p.

[69] YANG H.; YAN R.; CHEN H.; LEE D.H.; ZHENG C. Characteristics of hemicellulose, celulose and lignin pyrolysis, **Fuel First,** 2007, vol.86, page 1781-1788.

[70] OH S.Y.; 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 Reseach**, 2005, 340, 2376-2391p.

[71] STARK N.M.; MATUANA L.M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy, **Polymer Degradation and Stability**. 2004, 86, 1-9

[72] NELSON M.L.; O'CONNOR R.T. Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part II. A New Infrared Ratio for Estimation of Crystallinity in Celluloses I and II, **J. Appl. Polym. Scie.**, 1964, vol 8, 1325-1341p.

[73] COLOM X.; CARRILLO F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment, **European Polymer Journal**, 2002, vol 38, 2225-2230p.

[74] ZERBI G.; GALLINO G.; DEL FANTI N.; BAINI L. Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy, **Polym**. 1989, 30, 2324-2327.

[75] CHAFIDZ A.; ALI I.; MOHSIN M.E.A.; ELLEITHY R.; AL-ZAHRANI S. Atomic Force Microscopy, thermal, viscoelastic and mechanical properties of HDPE/$CaCO_3$ nanocompoistes, **J. Polym Res**, 2012, 1-17p.

[76] KHONAKDAR H.A.; JAFARI S.H.; WAGENKNECHT U.; JEHNICHEN D. Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene, **Rad. Phys. Chem**. 2006, 75, 78-86.

[77] SAHEBIAN S.; ZEBARJAD S.M.; VAHDATI KHAKI J.; SAJJADI S.A. The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE, **J. Mat. Pro. Tec.**, 2009, vol 209, 1910-1317p.

[78] IZANI M.A.N.; PARIDAH M.T.; ANWAR U.M.K.; NOR M.Y.M.; H'NG P.S. Effects of fiber treatment on morphology, tensile and thermogravimetric analysis of oil palm empty fruit bunches fibers, **Composites: Part B**, 2013, 45, 1251-1257p.

[79] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256** Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Estados Unidos, 2010.

[80] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 179** Plastics Determination of Charpy impact properties. Suíça, 2010.

[81] BRASKEM. Folha de dados Braskem I'm Green^{tm} Polietileno de Alta Densidade SGF450, 2013, rev.06

[82] PAUKSZTA D. Mercerisation of Rapeseed Straw Investigated with the use of WAXS method . **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, 2013, v 21, n5, 19-23p.

[83] RAWLE A. **Basic principles of particle size analysis**. Malvern Instrument Technical Paper. Worcestershire, UK. Disponível em: <http://www2.warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/particlesize/basic_principles_of_particle_size_analysis_mrk034-low_res.pdf>. Acesso em: 02 abr. 2014.

[84] MALVERN. Product range Mastersizer 2000. Disponível em: <http://www.malvern.com/en/ products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/default.aspx>. Acesso em: 02 abr. 2014.

[85] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic. Estados Unidos, 2010.

[86] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790** Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Estados Unidos, 2010.

[87] HOLLAND-MORITZ K.; SIESLER H.W.; Infrared Spectroscopy of Polymers, **Applied Spectroscopy Reviews**, 2007, 11, 1-55p.

[88] LEI Y.; WU Q.; YAO F.; XU Y. Preparation and properties of recycled HDP/natural fiber composites, **Composites Part A: applied science and manufacturing**, 2007, vol 38, 1664-1674p.

[89] YAO F.; WU Q.; LEI Y.; XU Y. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading, **Industrial Crops and Products**, 2008, vol 28, 63-72p.

[90] MOHANTY S.; VERMA S.K.; NAYAK S.K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites, **Comp. Sci. Tech.**, 2005, vol 66, 538-547p.

[91] GOSCHEL U.; ULRICH G. Mechanical Relaxation of Medical Grade UHMWPE of Different Crosslink Density as Prepared by Electron Beam Irradiation, **J. App. Polym. Scie.** 113, 2009, 49-59p.