UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

FABÍOLA SILVA OTTOBONI

**Desenvolvimento de novos compósitos baseados em polietileno e híbridos gerados a
partir de resíduos agrícolas modificados com óxido de nióbio**

Lorena-SP

2011

FABÍOLA SILVA OTTOBONI

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPÓSITOS BASEADOS EM
POLIETILENO E HÍBRIDOS GERADOS A PARTIR DE RESÍDUOS
AGRÍCOLAS MODIFICADOS COM ÓXIDO DE NIÓBIO

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências do
Programa de Pós Graduação em Engenharia
Química na Área de Concentração: Novos
Materiais e Química Fina

Orientadora:
Dra. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

Lorena- SP
2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Universitária
USP/EEL

OTTOBONI, Fabíola Silva

Desenvolvimento de novos compósitos baseados em polietileno e híbridos gerados a partir de resíduos agrícolas modificados com óxido de nióbio; orientadora Maria Lucia Caetano Pinto da Silva .-- Lorena, 2011.

121f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

1. celulose 2. óxido de nióbio hidratado 3. híbridos 4. polietileno de baixa densidade 5. compósitos I. Título.

CDU 678.7

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família,
por sempre acreditar em mim e
me ajudar a conquistar
todos os meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A Prof^ª Dr^ª Maria Lucia Caetano Pinto da Silva que desde o início acreditou em mim, e de modo atencioso esteve sempre me dando suporte em sua orientação.

Ao meu noivo Alexandre Kenji Yamane, pelo grande apoio, carinho e confiança.

Aos meus pais, Aparecida de Fátima Ottoboni e Adilson Ottoboni, e irmãos, Guilherme Silva Ottoboni e Fabiana Silva Ottoboni, por acreditarem em mim.

Aos meus colegas de laboratório: Levi Ezequiel de Oliveira, Lendro José Maschio, Paulo Fernandes, Liana Rodrigues, Marcos Vinícius e Vânia Alvarenga, pela ajuda no desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

RESUMO

OTTOBONI, F. S. **Desenvolvimento de novos compósitos baseados em polietileno e híbridos gerados a partir de resíduos agrícolas modificados com óxido de nióbio**. 2011. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2011.

As fibras naturais estão ganhando espaço no mercado como matéria-prima por apresentarem características desejáveis para aplicações industriais, por ser um material renovável, biodegradável e de baixo custo. Neste sentido, a exploração da celulose vem crescendo, inclusive no estudo de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. Este trabalho visa primeiramente à obtenção de híbridos celulose/óxido de nióbio hidratado a partir do tratamento e modificação do bagaço de cana-de-açúcar, e posteriormente à geração de compósitos de matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD) e carga de celulose modificada. O $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi gerado pelo método da precipitação convencional, partindo-se de nióbio metálico. Os híbridos foram produzidos nas proporções de 10, 20, 30 e 40% de óxido e caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicam que houve boa interação entre a fibra de celulose e o óxido de nióbio hidratado em todas as proporções estudadas. Pelas curvas DSC em atmosfera oxidativa pode-se observar que o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ agiu como um agente retardante a chamas. A proporção do híbrido definida para a geração dos compósitos foi 90Cel/10 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Inicialmente foram fabricados os compósitos reforçados apenas com celulose branqueada, (x)PEBD/(100-x)Cel, com x = 5, 10, 15 e 20, e realizado o estudo de suas propriedades físico-químicas: FTIR, TG, DSC, MEV; e dos testes mecânicos. A partir dos dados obtidos definiu-se a proporção 5% de reforço para a geração dos compósitos reforçados com o híbrido, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e também com a adição do agente compatibilizante: polietileno modificado com anidrido maleico (PE-g-AM), 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM. A inserção das fibras de celulose à matriz polimérica gera um material mais resistente e rígido e com menor deformação, assim como a presença do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O PE-g-AM aumenta o valor do módulo elástico. A utilização de uma menor granulometria de carga promove uma maior dispersão e uniformidade da celulose da matriz. A dispersão das fibras na matriz dificulta o processo migração das cadeias moleculares do PEBD, diminuindo o grau de cristalinidade. Os valores de ΔH_f mostram que a adição do inorgânico enfraquece a interação interfacial da matriz com o reforço, diminuindo a ΔH_f e a X_C . A presença do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nos compósitos gera um aumento da T_f .

Palavras chave: celulose, óxido de nióbio hidratado, híbridos, polietileno de baixa densidade, compósitos.

ABSTRACT

OTTOBONI, F. S. **Development of new composites based on polyethylene and hybrids generated from agricultural residues modified with niobium oxide.** 2011.

121 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2011.

Natural fibers are in prominent position in the researches as raw material for presenting characteristics desirable for industrial applications; it is a renewable material, biodegradable and low cost. Thus, the exploration of cellulose has been growing, including the study of polymer composites reinforced with natural fibers. This study primarily aims to obtain hybrids cellulose/hydrous niobium oxide from the treatment and modification of sugarcane bagasse, and subsequently the generation of composites with matrix of low density polyethylene (LDPE) and modified cellulose as reinforcement. The $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was generated by the conventional precipitation method, starting from niobium metal. The hybrids were produced in proportions of 10, 20, 30 and 40% of oxide and characterized using the following techniques: x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated good interaction between the cellulose fiber and niobium oxide hydrate in all ratios studied. For the DSC curves in oxidative atmosphere can be observed that the $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ acted as an agent flame retardant. The proportion of the hybrid set for the generation of composites was 90Cel/10 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Initially were manufactured composites reinforced only with bleached cellulose, (x)LDPE/(100-x)Cel, with $x = 5, 10, 15$ and 20 , and was conducted the study the physicochemical properties: FTIR, TGA, DSC, SEM; and mechanical properties by the tensile tests. According to this results was defined the percentage of 5% for the generation of composites reinforced with hybrid 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, and also with the addition of compatibilizing, polyethylene modified with maleic anhydride (PE-g-MA), 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-MA. The inclusion of cellulose fibers to the polymer matrix creates a material more resistant and rigid and with a smaller deformation, as well as the presence of $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The PE-g-MA increases the value of elastic modulus. The use of a smaller particle size of load promotes greater uniformity and dispersion of the cellulose in the matrix. The dispersion of fibers in the matrix hinders the migration process of the molecular chains of LDPE, reducing the degree of crystallinity. ΔH_f values show that the addition of inorganic weakens the interaction at the matrix with the reinforcement, decreasing ΔH_f and X_c . The presence of the $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in composites generates an increase in T_f .

Keywords: cellulose, hydrated niobium oxide, hybrid, low density polyethylene, composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação da cadeia de celulose	28
Figura 2 - Ionização do grupo hidroxila ao alcóxido	29
Figura 3 - Estrutura do Nb_2O_5	30
Figura 4 - Reação de transferência de cadeia intermolecular	33
Figura 5 - Reação de transferência de cadeia intramolecular	34
Figura 6 - Distribuição em aplicações do PEBD	34
Figura 7 - Curva tensão-deformação esquemática em tração para um polímero semicristalino	39
Figura 8 - Mapa mental das etapas do trabalho	42
Figura 9 - Fluxograma da precipitação convencional (PC)	46
Figura 10 - Moinho de rolos	49
Figura 11 - Matriz para confecção dos corpos de prova.....	50
Figura 12 - Corpos de prova dos compósitos (100-x)PEDB/(x)Celulose, com x = 5, 10, 15 e 20.....	51
Figura 13 - Micrografia da celulose branqueada com ampliação de 3000 X	76
Figura 14 - Micrografia do híbrido 90Cel/10 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com ampliação de 3000 X	77
Figura 15 - Micrografia do híbrido 80Cel/20 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com ampliação de 3000 X	77
Figura 16 - Micrografia do híbrido 70Cel/30 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com ampliação de 3000 X	78
Figura 17 - Micrografia do híbrido 60Cel/40 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com ampliação de 3000 X	78
Figura 18 - Micrografia do óxido de nióbio hidratado com ampliação de 3000 X	79
Figura 19 - Micrografia do PEBD com ampliação de 1000 X	108
Figura 20 - Micrografia do compósito 95PEBD/5Cel com ampliação de 1000 X...	108
Figura 21 - Micrografia do compósito 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com ampliação de 1000 X.....	109
Figura 22 - Micrografia do compósito 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM com ampliação de 1000 X.....	109

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Difratoograma de raios X da celulose branqueada.....	55
Gráfico 2 - Difratoograma de raios X do híbrido 90Cel/10Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	56
Gráfico 3 - Difratoograma de raios X do híbrido 80Cel/20Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	56
Gráfico 4 - Difratoograma de raios X do híbrido 70Cel/30Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	57
Gráfico 5 - Difratoograma de raios X do híbrido 60Cel/40Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	57
Gráfico 6 - Difratoograma de raios X do Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	58
Gráfico 7 - Difratoograma de raios X da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado	58
Gráfico 8 - Espectro de absorção no infravermelho da celulose branqueada	60
Gráfico 9 - Espectro de absorção no infravermelho do híbrido 90Cel/10Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	61
Gráfico 10 - Espectro de absorção no infravermelho do híbrido 80Cel/20Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	61
Gráfico 11 - Espectro de absorção no infravermelho do híbrido 70Cel/30Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	62
Gráfico 12 - Espectro de absorção no infravermelho do híbrido 60Cel/40Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	62
Gráfico 13 - Espectro de absorção no infravermelho do Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	63
Gráfico 14 - Espectro de absorção no infravermelho da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado	63
Gráfico 15 - Curva TG/DTG da celulose branqueada	66
Gráfico 16 - Curva TG/DTG do híbrido 90Cel/10Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	67
Gráfico 17 - Curva TG/DTG do híbrido 80Cel/20Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	67
Gráfico 18 - Curva TG/DTG do híbrido 70Cel/30Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	68
Gráfico 19 - Curva TG/DTG do híbrido 60Cel/40Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	68
Gráfico 20 - Curva TG/DTG do óxido de nióbio hidratado Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	69
Gráfico 21 - Curva TG da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em N ₂	69
Gráfico 22 - Curva TG/DTG da celulose branqueada em O ₂	73
Gráfico 23 - Curva TG da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em O ₂	73

Gráfico 24 - Curvas de DSC da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em O ₂	75
Gráfico 25 - Tensão máxima do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel	81
Gráfico 26 - Módulo elástico do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel.....	82
Gráfico 27 - Deformação do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel.....	82
Gráfico 28 - Tensão máxima dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM.....	84
Gráfico 29 - Módulo elástico dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM.....	85
Gráfico 30 - Deformação dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM.....	85
Gráfico 31 - Tensão máxima dos compósitos 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM em MESH 20 e 80	87
Gráfico 32 - Módulo elástico dos compósitos 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM em MESH 20 e 80	87
Gráfico 33 - Deformação dos compósitos 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM em MESH 20 e 80	88
Gráfico 34 - Espectro de absorção no infravermelho do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel.....	89
Gráfico 35 - Espectro de absorção no infravermelho da celulose e dos compósitos PEBD/Cel.....	90
Gráfico 36 - Espectro de absorção no infravermelho do PEBD, da celulose branqueada e dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM.....	91
Gráfico 37 - Curva TG/DTG do PEBD.....	92
Gráfico 38 - Curva TG/DTG do compósito 95PEBD/5Cel	92
Gráfico 39 - Curva TG/DTG do compósito 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	93
Gráfico 40 - Curva TG/DTG do compósito 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O +5PE-g-AM.....	93
Gráfico 41 - Curva TG/DTG do PEBD em O ₂	96
Gráfico 42 - Curva TG/DTG do 95PEBD/5Cel em O ₂	96
Gráfico 43 - Curva TG/DTG do 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O em O ₂	97
Gráfico 44 - Curva TG/DTG do 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM em O ₂ ...	97
Gráfico 45 - Curva TG/DTG do PE-g-AM em O ₂	98

Gráfico 46 - Curvas DSC do PEBD, da celulose, do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, do híbrido 90Cel/10 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM e do PE-g-AM.....	101
Gráfico 47 - Curvas DSC do PEBD, da celulose e dos compósitos PEBD/Cel em N_2	103
Gráfico 48 - Curvas DSC do PEBD, 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM e PE-g-AM em N_2	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Intensidade dos picos de DRX e índice de cristalinidade (IC) da celulose branqueada e dos híbridos.....	55
Tabela 2 - Principais bandas de absorção da celulose e do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ no espectro infravermelho	60
Tabela 3 - Dados teóricos e experimentais das curvas TG/DTG da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em N_2	65
Tabela 4 - Dados teóricos e experimentais das curvas TG/DTG da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em O_2	72
Tabela 5 - Entalpias de combustão (ΔH_c) para celulose e os híbridos	75
Tabela 6 - Tensão máxima, módulo elástico e deformação do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel.....	80
Tabela 7 - Tensão máxima, módulo elástico e deformação dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM	83
Tabela 8 - Tensão máxima, módulo elástico e deformação dos compósitos 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM em granulometrias de carga de MESH 20 e 80.....	86
Tabela 9 - Principais bandas de absorção do PEBD na região do infravermelho.....	89
Tabela 10 - Dados da curva TG do PEBD e dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM em atmosfera de N_2	94
Tabela 11 - Dados da curva TG do PEBD, dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5Pe-g-AM, e do PE-g-AM em atmosfera de O_2	99
Tabela 12 - Dados das curvas DSC do PEBD, da celulose, do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, do híbrido 90Cel/10 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM e do PE-g-AM em N_2	102
Tabela 13 - Temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c) de para o PEBD e os compósitos PEBD/Cel	104

Tabela 14 - Temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_C) para o PEBD, os compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM e o PE-g-AM em N₂.....

106

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	26
2.1.2 Celulose	27
2.2 NIÓBIO	29
2.2.1 Óxido de nióbio hidratado	30
2.3 MATERIAIS HÍBRIDOS	31
2.4 POLIETILENO	32
2.5 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	35
2.6 INTERFACE E AGENTE COMPATIBILIZANTE	36
2.7 PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES MECÂNICAS	38
3 OBJETIVOS	41
3.1 GERAL	41
3.2 ESPECÍFICOS	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 MATERIAIS	43
4.1.1 Reagentes	43
4.1.2 Soluções	43
4.1.3 Equipamentos	44
4.2 SEPARAÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	44
4.3 BRANQUEAMENTO DA CELULOSE	45
4.4 PREPARAÇÃO DOS HÍBRIDOS	45
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS HÍBRIDOS	47
4.5.1 Difração de raios X (DRX)	47
4.5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
4.5.3 Termogravimetria (TG)	48
4.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	48
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
4.6 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	49
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	51
4.7.1 Ensaios de tração	51

4.7.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	52
4.7.3 Termogravimetria (TG)	52
4.7.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	52
4.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 HÍBRIDOS	54
5.1.1 Difração de raios X (DRX)	54
5.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	59
5.1.3 Termogravimetria (TG)	64
5.1.3.1 Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio	64
5.1.3.2 Termogravimetria em atmosfera de oxigênio	70
5.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	74
5.1.4.1 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de oxigênio	74
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
5.2 COMPÓSITOS	79
5.2.1 Ensaios de tração	79
5.2.1.1 (100-x)PEBD(x)Cel, com x = 5, 10, 15 e 20	80
5.2.1.2 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM.....	83
5.2.1.3 Estudo da granulometria de carga.....	86
5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	88
5.2.3 Termogravimetria (TG)	91
5.2.3.1 Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio	91
5.2.3.2 Termogravimetria em atmosfera de oxigênio	95
5.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	100
5.2.4.1 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio para os compósitos e seus materiais de origem.....	100
5.2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio para o PEBD, a celulose e os compósitos (100-x)PEBD/(x)Cel, com x = 5, 10, 15 e 20.....	102
5.2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio para os compósitos 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O, 95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM e para o PE-g-AM	105

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	107
6 CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem surgido um grande interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias "verdes" que possibilitem a utilização de produtos de menor impacto ambiental. A química "verde", como um todo, implica no desenvolvimento de processos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável (JEGATHEESAN et al., 2009).

Em decorrência do atual estado do meio ambiente em relação à poluição, pesquisadores têm direcionado suas atenções para o estudo de métodos que utilizem resíduos agroindustriais e naturais para a obtenção de novos materiais.

Dentre os resíduos agroindustriais o bagaço de cana-de-açúcar tem se destacado, pois o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. A produtividade média brasileira está estimada em 79.769 kg/hectare, de acordo com o 2º levantamento da safra 2010/2011 de cana-de-açúcar (CONAB, 2010). Como a cana é utilizada para a produção tanto de açúcar quanto de álcool, gera-se uma grande quantidade de seu bagaço, o que tem causado sérios problemas de estocagem, além do impacto ao meio ambiente. Cada tonelada de cana plantada gera em média 280Kg de bagaço. A maior parte desse resíduo é queimado visando a produção de energia, permanecendo ainda uma enorme quantia sem uso (CERQUEIRA; FILHO; MEIRELES, 2007).

Desta maneira, é de extrema importância o desenvolvimento de novas tecnologias para o aproveitamento desse excedente, tais como: reforço para compósitos poliméricos (LUZ et al., 2008; MULINARI, 2009), materiais adsorvedores de íons dicromato, fosfato e sulfato (MULINARI; DA SILVA; DA SILVA, 2006; MULINARI et al., 2007, MULINARI; DA SILVA, 2008) e componentes para as indústrias de construção civil (AKRAM; MEMON; OBAID, 2009). Uma das aplicações interessantes é a modificação química da celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar com partículas de óxidos metálicos, com a formação de compósitos Cel/M_xO_y (Cel = celulose; M = Ti(IV), Zr(IV), Nb(V), Sb(III) e Sb(V); x = 1 ou 2; y = 2, 3, ou 5 (BORGO; GUSHIKEM, 2002).

Na busca pela sustentabilidade, várias pesquisas e trabalhos na área de materiais poliméricos e compósitos foram, e estão sendo, realizados para garantir a preservação

ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade (LE DUIGOU et al., 2008).

Dentre as pesquisas nesta área, as que buscam a aplicação de recursos naturais na preparação dos materiais vêm crescendo, podendo-se destacar o uso de fibras naturais (OKUBO; FUJII; THOSTENSON, 2009). A utilização desta biomassa vem se destacando devido ao aspecto ecológico e renovável associado, além de vantagens em relação ao custo, densidade e propriedades específicas, tais como biodegradabilidade e não abrasividade, quando comparado ao uso das fibras tradicionais como reforço (FACCA; KORTSCHOT; YAN, 2007).

A Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO-ONU-*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) declarou o ano de 2009 como o ano internacional das fibras naturais. A medida visa conscientizar e estimular a utilização de fibras naturais, encorajando políticas governamentais de incentivo ao setor e às ações empresariais sustentáveis, para a exploração dessas matérias-primas (FAO, 2010).

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria. As fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de compósitos poliméricos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados. A utilização das fibras lignocelulósicas como reforço em materiais poliméricos é uma atividade econômica em franco desenvolvimento, com conhecimento científico e tecnológico parcialmente transferido ao setor produtivo (SILVA et al., 2009).

No entanto, a compatibilidade entre um material lignocelulósico e uma matriz polimérica possui um papel determinante nas propriedades do compósito final, já que as fibras garantem a resistência do material, enquanto a matriz ajuda a manter o formato da peça, a interface, como um elemento-chave do compósito, transfere a carga da matriz para as fibras e, portanto, é responsável pela efeito de reforço (ZHANDAROV; MA"DER, 2005). Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo o reforço do compósito, devido a transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz (LI; HU; YU, 2008). A tensão interfacial entre a fibra e a matriz pode ser diminuída submetendo as fibras a

modificações (GU, 2009), ou através da utilização de agentes compatibilizantes, como o anidrido maleico, melhorando assim a adesão entre a fibra e o polímero, e consequentemente melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos (TASDEMIR; BILTEKIN; CANEBA, 2009).

Neste trabalho foi utilizado o óxido de nióbio hidratado, partindo de nióbio metálico, associado a fibra de celulose para a geração de novos materiais híbridos. O Brasil detém as maiores reservas de nióbio atualmente conhecidas sob a forma do minério pirocloro no estado de Minas Gerais. O Brasil é o maior produtor de nióbio com produção aproximada de 86 mil toneladas em 2008 ou 96% do total mundial. Estas reservas são consideradas suficientes para 1000 anos de produção de óxido de nióbio, o qual o Brasil também é o maior produtor mundial (IBRAM, 2008). O objetivo é gerar um híbrido para ser utilizado como reforço em compósitos de matriz polimérica.

Os materiais foram preparados pelo método da precipitação convencional nas proporções em massa $(100-x)\text{Cel}/(x)\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$, com $x = 10, 20, 30$ e 40 .

A partir dos resultados referentes à caracterização físico-química dos híbridos citados acima, uma composição dentre as quatro foi definida: $90\text{Cel}/10\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$, e utilizada para a fabricação de compósitos com matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD).

Para este estudo foram confeccionados inicialmente os corpos de prova polietileno de baixa densidade/celulose branqueada nas proporções em massa $(100-x)\text{PEBD}/(x)\text{Cel}$, com $x = 5, 10, 15$ e 20 .

Após a análise das propriedades físico-químicas e mecânicas dos compósitos reforçados com celulose branqueada, definiu-se a proporção igual a $95\text{PEBD}/5\text{Cel}$ dentre as quatro estudadas para a fabricação do compósito reforçado com fibras de celulose modificada: $95\text{PEBD}:5\text{Cel}/\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$.

Finalmente, foi selecionado o polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-AM) para atuar como agente compatibilizante, com o objetivo de melhorar a interação entre a fibra de celulose modificada e a matriz polimérica. O compósito foi preparado com a adição de 5% de excesso em massa do agente: $95\text{PEBD}:5\text{Cel}/\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}+5\text{PE-g-AM}$.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

De acordo com o segundo levantamento da safra brasileira de cana-de-açúcar 2010/2011 realizado pela Companhia Nacional do Abastecimento (CONAB) em agosto de 2010, a área de cana colhida destinada à atividade sucroalcooleira está estimada em 8.167,5 mil hectares, distribuída em todos estados produtores. A maior concentração está em São Paulo, com 4.377,66 mil hectares (53,6%), seguido dos seguintes estados: Minas Gerais, com 706,58 mil hectares; Paraná, com 613,67 mil hectares; Goiás, com 599,31 mil hectares e Alagoas, com 438,57 mil hectares. A produtividade média brasileira está estimada em 79.769 kg/hectare, 2,2% menor que a da safra 2009/10 que foi de 81.585 kg/ha. A previsão do total de cana moída é de 651.514,3 mil toneladas, sendo que 294.023,7 mil toneladas (45,13%) foram destinadas à produção de açúcar, e 357.490,6 mil toneladas (54,87%) destinadas à produção de álcool (CONAB, 2010).

Após o processo de extração de sacarose da cana-de-açúcar, o material residual é denominado de bagaço. Este abundante subproduto agrícola lignocelulósico é produzido anualmente em todo o mundo em uma quantidade de aproximadamente 54 milhões de toneladas (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2008).

O bagaço de cana é composto de aproximadamente de 40-50% de celulose, cuja estrutura é predominantemente cristalina, 25-35% de hemicelulose, um polímero amorfo usualmente composto por xilose, arabinose, galactose e manose, e o restante é formado de lignina, ceras, minerais e outros compostos. O bagaço gerado nas indústrias de açúcar e álcool é usado principalmente como combustível para alimentar a usina. No entanto, o bagaço restante ainda continua a ser uma ameaça ao meio ambiente, e uma adequada utilização deste material é um objetivo importante a ser perseguido. Atualmente existem vários processos e produtos que utilizam este resíduo agroindustrial como matéria-prima, tais como a geração de eletricidade, produção de celulose e papel, e produtos à base de fermentação (SUN et al., 2004).

Uma das aplicações em destaque nos dias atuais é a utilização dessa biomassa para a produção de compósitos, que tem atraído um crescente interesse devido ao aspecto ecológico dos materiais renováveis. Assim, diversos setores importantes da economia tem demonstrado um grande interesse nestes novos materiais compósitos reforçados com fibras naturais, como o automotivo, de construção e da indústria de embalagens. As fibras naturais estão ganhando espaço nas pesquisas científicas devido às vantagens sobre os materiais tradicionais, como o reforço de fibra de vidro, em termos de custo, densidade e propriedades específicas. Outras vantagens importantes são sua biodegradabilidade e a característica de ser um material não abrasivo, além de ser uma matéria prima facilmente disponível (MULINARI et al., 2009a).

2.1.1 Celulose

A celulose é o principal constituinte dos organismos vegetais sendo considerada o composto orgânico mais abundante. Devido à sua abundância, biodegradabilidade e propriedades específicas, a celulose é uma matéria prima renovável muito importante para o desenvolvimento de novos materiais, independentemente do seu uso tradicional e maciço na fabricação de papel e tecidos de algodão. As propriedades notáveis da celulose e seus derivados têm sido exploradas pela humanidade há milênios e novas potenciais aplicações para este onipresente recurso renovável ainda estão sendo pesquisadas (GONÇALVES et al., 2009).

A celulose é um biopolímero insolúvel em água e raramente é encontrada pura. Geralmente, encontra-se misturada com a lignina, as gomas, a poliose, etc. No que diz respeito a sua morfologia, as cadeias da celulose são arrançadas intercaladamente por regiões cristalinas e amorfas. (REDIGHIERI, 2006).

Quimicamente, a celulose é um polímero linear de unidades naturais anidrogucose formadas por ligações glicosídicas de tipo β (1 $\rightarrow$ 4), ou seja, duas unidades de glicose adjacentes são ligadas a partir da eliminação de uma molécula de água entre seus grupos hidroxilas ligados ao carbono 1 e ao carbono 4. A formação de fortes ligações de hidrogênio intermoleculares levam à formação das fibras, que são cercadas por uma matriz

de lignina e hemicelulose (SUN et al., 2004). A Figura 1 ilustra a formação da cadeia de celulose.

Figura 1 - Formação da cadeia de celulose (MORAIS et al., 2005)

O grau de polimerização é de cerca de 10.000. Cada unidade de repetição contém três grupos hidroxila. Estes grupos hidroxila e sua capacidade de ligação de hidrogênio desempenham um papel importante na estrutura cristalina e também nas propriedades da celulose, como o elevado caráter hidrofílico. A celulose é resistente a álcali forte (17,5% em massa), mas é facilmente hidrolisada por ácidos, sendo relativamente resistente a agentes oxidantes (JOHN; ANANDJIWALA, 2008). O uso da celulose é limitado para determinados fins, e isso ocorre devido ao fato da celulose ser solúvel em poucos solventes e não fundir-se sem passar pelo processo de degradação térmica. As ligações de hidrogênio em substratos de celulose podem ser modificadas através de transformações físicas e/ou químicas para várias aplicações (OH et al., 2005).

As fibras naturais são passíveis de modificação química devido à presença de grupos hidroxila, que podem ligar-se com outras moléculas, formando intertravamentos de forma eficaz na estrutura da celulose modificada. Características de superfície, tais como molhabilidade, adesão, tensão superficial ou porosidade das fibras, podem ser melhoradas mediante modificação química. As propriedades interfaciais também podem ser

melhoradas mediante alterações adequadas na fibra natural, originando interações físicas e químicas. Uma enorme quantidade de trabalhos vem sendo desenvolvidos no campo da modificação de fibras naturais (JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

O tratamento alcalino é uma das modificações químicas de fibras naturais mais utilizadas quando a fibra se destina para reforçar termoplásticos e termofixos. Consiste basicamente no rompimento das ligações de hidrogênio da estrutura da rede polimérica, aumentando assim a rugosidade da superfície. Este tratamento remove uma certa quantidade de lignina, cera e óleos que cobrem a superfície externa da parede celular da fibra, além de despolimerizar a celulose e liberar pequenos cristalitos. A adição de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) à fibra natural promove a ionização do grupo hidroxila ao alcóxido, conforme a Figura 2 a seguir:

Figura 2 - Ionização do grupo hidroxila ao alcóxido

Pesquisadores observaram que o tratamento alcalino leva a um aumento no teor de celulose amorfa às custas da celulose cristalina. É relatado que o tratamento alcalino tem dois efeitos sobre as fibra naturais:

- Aumenta a rugosidade da superfície, resultando em melhor encravamento mecânico.
- Aumenta a quantidade de celulose exposta na superfície da fibra, aumentando assim o número de sítios para possíveis reações.

Consequentemente, o tratamento alcalino tem um efeito duradouro sobre o comportamento mecânico, especialmente na resistência e rigidez da fibra (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

2.2 NIÓBIO

O nióbio foi descoberto em 1801 por um químico britânico chamado Charles Hatchett, que na época o denominou de colúmbio. O nome atual foi dado pelo químico

alemão Heinrich Rose, que o separou do tântalo. Embora o nióbio tenha sido descoberto há 200 anos, somente ganhou notoriedade na indústria e na história depois que grandes depósitos no Canadá e no Brasil foram descobertos na metade de 1950. Atualmente, mais de 80% do fornecimento mundial de nióbio vêm das reservas minerais brasileiras (AGGARWAL; PARK; SMID, 2006), tornando-se interessante a pesquisa de novas aplicações para este metal no Brasil.

O nióbio (Nb) apresenta excelente ductilidade, resistência à oxidação e resistência ao impacto. O elemento apresenta 20 ppm em abundância da crosta terrestre (YOON, 2010). O nióbio é o mais leve dos metais refratários, com densidade igual a $8,57 \text{ g/cm}^3$ (AGGARWAL et al., 2007). Apesar de sua elevada resistência a corrosão, o nióbio metálico pode ser atacado por uma mistura de HNO_3/HF (BAYOT; DEVILLERS, 2006).

O crescente interesse pelo nióbio está essencialmente relacionado com suas múltiplas utilizações para a produção de materiais avançados para aplicações de alta tecnologia. No setor metalúrgico, o Nb é importante na produção de ligas resistentes a altas temperaturas e aços inoxidáveis especiais. Além disso, uma de suas mais importantes aplicações é no campo da supercondutividade (BAYOT; DEVILLERS, 2006; JEONG et al., 2007).

2.2.1 Óxido de nióbio hidratado

O óxido de nióbio anidro, Nb_2O_5 , é composto por unidades de NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 em uma estrutura octaédrica em rede, onde o metal está ligado por meio de uma ponte de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 3 (FIERRO, 2006).

Figura 3 - Estrutura do Nb_2O_5 (FIERRO, 2006)

O óxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, é branco, possui grau de hidratação indeterminado e é mais reativo que o óxido de nióbio anidro, podendo ser dissolvido em soluções de NaOH, ácido oxálico, ácido tartárico, entre outras. A composição, forma e tamanho dos óxidos de nióbio anidro e hidratado são fortemente dependentes de um grande número de fatores experimentais, tais como: concentração dos reagentes, pH, temperatura, tipo de agente precipitante e técnica de precipitação. Portanto, a característica físico-química de um material está diretamente relacionada com a forma de precipitação e com os fatores que as influenciam (RODRIGUES, 2009).

Óxido de nióbio hidratado possui alta resistência contra o ataque por ácidos, álcalis, oxidantes e redutores (RODRIGUES; DA SILVA, 2009a), é praticamente insolúvel em água e apresenta uma estrutura rígida, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imerso em solução aquosa (RODRIGUES; DA SILVA, 2009b).

A síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado têm atraído considerável atenção devido a sua importante aplicação em vários campos, incluindo catálise, troca iônica, adsorção e imobilização de enzimas (RODRIGUES; DA SILVA, 2010).

2.3 MATERIAIS HÍBRIDOS

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância. De um modo geral, esses materiais podem ser preparados de três modos: pela incorporação apenas física dos constituintes, através de ligações químicas entre os componentes e ainda uma terceira classe de materiais híbridos, baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos acima. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes; existe um sinergismo que depende também da natureza

química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios (JOSÉ; AMEIDA PRADO, 2005).

Recentemente, a combinação de componentes orgânicos e inorgânicos tem se mostrado bastante atraente devido a sua ampla aplicação em alguns campos, como: processos de separação, catalisadores, sensores e biotecnologia (PEREIRA, 2006), aplicação estrutural (ARAÚJO et al., 2007), precursores para a síntese de nanocompósitos (IVANOVA et al., 2006), compostos fotocromicos (ISHIHARA et al., 2009), luminescência (CHOO et al., 2010), óptica (KITAZAWA; AONO; WATANABE, 2010), matrizes sólidas para a imobilização de reagentes no processo sol-gel (JURMANOVIĆ et al., 2010) e como reforço em compósitos poliméricos (MULINARI, 2009).

2.4 POLIETILENO

Os polietilenos podem ser descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes podem ser produzidos (SILVA, 1999):

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno de ultra alto massa molar (PEUAMM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

O polímero utilizado neste trabalho é o polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE). O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300° C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero. Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente

cristalino (50 - 60%), cuja temperatura de fusão (T_f) está na região de 110 a 115 °C (HADJICHRISTIDIS; LOHSE; MENDELSON, 2000).

Como consequência de seu tamanho e às vezes de sua complexidade, as moléculas poliméricas são muitas vezes parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), possuindo regiões cristalinas dispersas no interior do remanescente material amorfo. O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante a solidificação bem como da configuração da cadeia. Durante a cristalização no resfriamento através da temperatura de fusão, as cadeias, que são altamente randômicas e emaranhadas no líquido viscoso, devem assumir uma configuração ordenada (CALLISTER, 2007).

A espectroscopia na região do infravermelho revela que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas. Essas ramificações são de dois tipos distintos e estão ilustradas nas Figuras 4 e 5:

- Ramificações devido à transferência de cadeia intermolecular:

Figura 4 - Reação de transferência de cadeia intermolecular

Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. Pode ser identificada pela comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado e a de um polímero linear de mesma massa molar. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos.

- Ramificações devido à transferência de cadeia intramolecular:

Figura 5 - Reação de transferência de cadeia intramolecular

Essas ramificações curtas são principalmente n-butila, porém grupos etila e n-hexila, em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

A distribuição das aplicações do PEBD entre os diversos segmentos finais pode ser observada na Figura 6 (GOMES; DVORSACK; HEIL, 2005).

Figura 6 - Distribuição em aplicações de PEBD, segundo

Anuário da Indústria Química Brasileira 2004 – Abiquim

A escolha do PEBD para este trabalho baseia-se no fato de que este polímero é de fácil processamento, podendo ser moldado em temperaturas em torno de 150° C, evitando assim a degradação da celulose, além de fatores como baixo custo, e a possibilidade de se agregar valor a este produto, destinando-o a um uso mais nobre.

2.5 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Compósitos poliméricos podem ser entendidos como a combinação de dois ou mais materiais, como por exemplo, elementos de reforço ou enchimento envolvidos por uma matriz polimérica. Termoplásticos, tais como o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP) tem sido utilizados como matrizes para compósitos reforçados com fibras naturais (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

A introdução de fibras, tratadas ou in natura, em um polímero é conhecida por causar alterações substanciais no composto final, o que pode resultar, diferentemente dos materiais de origem, em boas propriedades mecânicas e rigidez (LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2007).

A história de plásticos reforçados com fibras começou no início do século XX com a utilização de celulose em resinas fenólicas, mas ganhou status de *commodity* com a utilização de fibras inorgânicas, como por exemplo, as fibras de vidro em matrizes poliméricas de ureia e melamina (JOHN; THOMAS, 2008). Nas últimas décadas, a utilização de fibras naturais como reforços tem ganhado a atenção da comunidade científica e das indústrias, como alternativa às fibras inorgânicas, com inúmeras vantagens.

O interesse em compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais está crescendo rapidamente, tanto em aplicações industriais quanto em pesquisas científicas. Plantas, tais como linho, algodão, cânhamo, juta, sisal, kenaf, do abacaxi, rami, bambu, banana, etc, bem como madeira, tem sido utilizadas como fonte de fibras lignocelulósicas e são cada vez mais aplicadas como reforço de compósitos (KOZŁOWSKIY; WŁADYKA-PRZYBYŁAK, 2008) devido à melhoria que as fibras naturais podem fornecer para o produto, tais como baixa densidade e biodegradabilidade além do fato de que esses materiais são de fontes renováveis e menos dispendiosas. Muitas fibras naturais têm sido utilizadas em veículos automotivos, e em outras aplicações que não envolvam um nível muito alto de resistência à tensão (LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2007).

Compósitos de fibras celulósicas e matrizes termoplásticas têm gerado um grande interesse na área tecnológica, pois prometem menor impacto ambiental em comparação com os compostos mais tradicionais à base de fibras sintéticas e propriedades mecânicas

satisfatórias devido a força e rigidez da celulose cristalina (DUCHEMIN; NEWMAN; STAIGER, 2009).

Tratamentos superficiais em fibras naturais têm sido utilizados para melhorar a aderência entre a matriz e o reforço em compósitos, no entanto, é uma etapa crítica, considerando que o processo poderia degradar as fortes ligações de hidrogênio que mantêm as fibras juntas. Métodos de modificação de superfície podem ser físicos ou químicos de acordo com o mecanismo de modificação da superfície da fibra. Frequentemente, os métodos utilizados para a modificação de superfície são branqueamento, acetilação e tratamento alcalino (MULINARI et al., 2009b).

Estudos recentes indicam que a modificação química da fibra de celulose com derivados metálicos para a utilização em reforços de compósitos tem se mostrado promissora. De acordo com Mulinari (2009), a modificação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar com oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) em compósitos poliméricos com matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) mostrou resultados interessantes, já que ocorreu uma melhora nas propriedades mecânicas em comparação à matriz pura, e uma possível redução de custo sugere uma aplicação industrial do produto final na indústria automotiva.

2.6 INTERFACE E AGENTE COMPATIBILIZANTE

Interface é a região-chave que determina, em grande parte, o conjunto das propriedades dos sistemas heterogêneos, incluindo os materiais compósitos. Uma composição típica consiste em uma fase contínua (matriz) e inclusões de outra fase distribuída no interior desta (fibras). Como regra geral, a resistência das fibras em compósitos fibrosos ultrapassa consideravelmente a resistência da matriz e, portanto, tais compostos são denominados “compósitos reforçados com fibras” (ZHANDAROV; MAËDER, 2005). A interface é o local onde ocorre o contato entre os componentes do compósito, e é responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada poderá promover falhas, comprometendo o desempenho dos compósitos (SPOLJARIC; GENIVESE; SHANKS, 2009; JOHN; THOMAS, 2008)

As propriedades dos compósitos dependem dos componentes individuais e de sua interação interfacial. A adesão entre fibra e matriz é obtida através do ancoramento mecânico das extremidades das fibras. Em muitos casos, a absorção de umidade das fibras não-tratadas, a baixa molhabilidade e adesão insuficiente com a matriz polimérica levam as fibras a se soltarem. Sem uma molhabilidade efetiva não se consegue uma adesão interfacial resistente. Esta falta de interação interfacial gera tensões internas, porosidade e degradação ambiental. A molhabilidade das fibras depende da viscosidade do polímero e da tensão superficial de ambos os materiais. A tensão superficial do polímero deve ser a mais baixa possível e menor que a das fibras. Portanto, a interação fibra/matriz é um ponto chave para se obter boas propriedades dos compósitos (DOS SANTOS, 2006).

Sabe-se que as fibras naturais são materiais lignocelulósicos e que possuem grupos hidroxila ao longo de suas cadeias, o que lhe confere uma grande hidrofilicidade. Ao contrário das fibras, matrizes poliméricas termoplásticas possuem caráter hidrofóbico, como o PEBD. Assim, essa incompatibilidade prejudica a interação fibra/matriz e implica na geração de compósitos com problemas estruturais. Desta forma, tem sido aplicado o uso de agentes compatibilizantes e processos de modificação química tanto na fibra quanto na matriz para melhorar as propriedades do compósito final (LIU et al., 2009).

Do ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo o reforço do compósito devido à transferência insuficiente de esforços na interface fibra/matriz. De acordo com Correa et al. (2003) o compatibilizante que apresentou resultados positivos para os compósitos de polipropileno reforçados com fibras celulósicas foi um copolímero de polipropileno/anidrido maleico (PP-AM), em que constatou-se o aumento do módulo elástico e da resistência à tração das misturas compatibilizadas através dos testes de tração.

Várias pesquisas tem sido desenvolvidas sobre a eficiência do agente compatibilizante e sua influência nas propriedades mecânicas dos compósitos. A utilização do PE-g-AM tem gerado resultados interessantes em compósitos de PEBD reforçados com fibras naturais. De acordo com Redighieri; Costa (2008) e Ratanakamnuan; Aht-Ong (2006) a inserção do polietileno modificado provocou uma melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos.

2.7 PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES MECÂNICAS

Estudos a respeito do comportamento mecânico de compósitos reforçados com fibras naturais indicam que estes materiais podem apresentar aplicações estruturais e não estruturais. As propriedades mecânicas dependem das características do material de reforço e da matriz polimérica. Falhas estruturais podem ser encontradas nos compósitos devido a fraca ligação interfacial entre a fibra e a matriz, quebra das fibras e delaminação (LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2007).

Ocorrem vários obstáculos durante o processamento de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. A obtenção desses materiais exige condições específicas em relação ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver formação de aglomerados de fibras, prejudicando as propriedades mecânicas dos compósitos (MULINARI, 2009).

Vários meios de transformação de plásticos tem sido usados na produção de compósitos, tais como a extrusora (JONOOBI et al., 2010; MANO et al., 2010), misturador termocinético (TAGEDDIN; RAHMAN; ABDULAH, 2010; PRACHAYAWARAKORN; SANGNITIDEJ; BOONPASITH, 2010), além do moinho de rolos (IOZZI et al., 2010; MARTINS et al., 2004).

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada. As propriedades mecânicas são o alvo da atenção de diversos grupos, os quais possuem diferentes interesses. Consequentemente, é imperativo que exista alguma consistência na maneira segundo a qual são conduzidos os ensaios e na interpretação dos seus resultados. Essa consistência é obtida com o emprego de técnicas de ensaio padronizadas. O estabelecimento e publicação dessas normas são coordenados com frequência por sociedades profissionais. Nos Estados Unidos, a organização mais ativa é a Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (ASTM - American Society for Testing and Materials) (CALLISTER, 2007).

Neste trabalho foi utilizada a norma para os ensaios de tração ASTM D 638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, (Método padronizado para ensaio das propriedades em tração dos plásticos).

Uma curva esquemática de tensão $\times$ deformação em tração para um polímero semicristalino está descrita na Figura 7, incluindo os perfis do corpo de prova em vários estágios da deformação.

Figura 7 - Curva tensão-deformação esquemática em tração para um polímero semicristalino
(CALLISTER, 2007)

O ensaio de tração representa o quanto um material resiste sob tensão e qual o seu alongamento. Um material com alta resistência à tração mais com baixa deformação tenderá a se romper fragilmente durante o uso.

Tensão (σ) é igual a força dividida pela área transversal do corpo de prova:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Alongamento (ϵ) é igual a distância entre as marcas após a deformação dividida pela distância inicial entre as garras:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2)$$

O módulo de elasticidade é a razão tensão/deformação (MANRICH, 2005):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL:

- Preparação de compósitos utilizando polietileno e híbridos gerados pela combinação entre a celulose do bagaço de cana-de-açúcar e o óxido de nióbio hidratado.

3.2 ESPECÍFICOS:

- Preparação e caracterização físico-química dos materiais híbridos Cel/Nb₂O₅.nH₂O, bem como o estudo da melhor composição.
- Preparação e caracterização físico-química e mecânica dos compósitos PEBD/Cel, bem como o estudo da melhor composição.
- Preparação e caracterização físico-química e mecânica do compósito PEBD: Cel/Nb₂O₅.nH₂O.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O mapa mental abaixo descreve de maneira simplificada as etapas do trabalho.

Figura 8 - Mapa mental das etapas do trabalho

Inicialmente foi realizada a parte 1, preparação e caracterização dos híbridos, e definida a melhor proporção igual a 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O. Em seguida a parte 2, preparação e caracterização dos compósitos de PEBD reforçados com a celulose branqueada, e definida a proporção de 95PEBD/5Cel. Assim, finalmente foi realizada a parte 3, preparação e caracterização dos compósitos reforçados com o híbrido e a adição do agente compatibilizante.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

- Polpa do bagaço de cana-de-açúcar – LOT/EEL-USP
- Celulose branqueada do bagaço de cana – Laboratório de Novos Materiais/LOQ/EEL-USP
- Ácido acético glacial – Merck P.A.
- Clorito de sódio – Aldrich P.A.
- Hidróxido de sódio – Ecibra P.A.
- Nióbio metálico – LOM/EEL-USP
- Ácido nítrico 65% – Synth P.A.
- Ácido fluorídrico 40% – Nuclear PA
- Hidróxido de amônio – Synth P.A.
- Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Braskem
- Estearato de cálcio – Quimesp
- Polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-AM) – Tecnoval

4.1.2 Soluções

- Solução de NH_4OH (1:3): Diluiu-se 25 mL de NH_4OH em 75 mL de água deionizada em um balão volumétrico de 100 mL.
- Solução de NaOH $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$: Dissolveu-se 60,0 gramas de hidróxido de sódio em um balão volumétrico de 1 L, avolumando-se com água deionizada.

4.1.3 Equipamentos

Os equipamentos listados a seguir encontram-se disponíveis no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Engenharia de Química da Escola de Engenharia de Lorena (LOQ/EEL-USP):

- Agitador magnético com aquecimento Ika, modelo Ret Basic
- Balança analítica Chyo Balance Corporation, modelo JK-200
- Chapa de aquecimento Pachame, modelo 038
- Estufa elétrica Fanen, modelo 315-SE
- Termobalança Shimadzu modelo TGA-50
- DSC Seiko Instruments modelo Exstar 6000

Os equipamentos listados a seguir encontram-se disponíveis no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (LOM/EEL-USP):

- Microscópio eletrônico de varredura Zeizz modelo LEO1450 VP
- Difrátômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD-6000
- Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21

Os equipamentos listados a seguir encontram-se disponíveis na Indústria Nexans, na cidade de Lorena-SP:

- Moinho de rolos Mecanoplast, modelo MC 400-3
- Prensa Luxor
- Máquina de ensaios universal EMIC

4.2 SEPARAÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A separação dos materiais lignocelulósicos foi realizada no LOT/EEL/USP a partir do tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com solução de H_2SO_4 10% (reator de 350 L a 120° C, 10 min), com a finalidade de separar as pentosanas. A celulignina obtida foi

deslignificada com solução NaOH 1% (reator de 350 L 100° C, 1 h) obtendo-se assim a polpa bruta.

4.3 BRANQUEAMENTO DA CELULOSE

A preparação da celulose branqueada foi feita por meio de uma adaptação do método utilizado por Browning (1963). O branqueamento foi feito em escala de laboratório, empregando-se clorito de sódio, para remover a lignina residual contida na polpa bruta, baseado em Mulinari (2005).

O procedimento encontra-se descrito a seguir:

Pesou-se 50g de polpa bruta e transferiu-se para um erlenmeyer de 500mL. Adicionou-se 320mL de água destilada, 1mL de ácido acético glacial e 3g de clorito de sódio ao erlenmeyer, tampando-o com outro erlenmeyer invertido sobre o frasco. Efetuou-se a reação em banho maria à temperatura de 70-80° C por 1 h com agitação constante. Em seguida adicionou-se novamente 1mL de ácido acético glacial e 3g de clorito de sódio, prosseguindo a reação por mais 1 h. Depois o erlenmeyer foi resfriado até atingir temperatura ambiente. O conteúdo foi filtrado em funil de Büchner à vácuo e lavado com água deionizada. Posteriormente a celulose foi transferida para um béquer de 500mL, onde foi adicionado 100mL de NaOH 1,5 mol.L⁻¹ e 100mL de água deionizada. Em seguida o béquer foi colocado em uma placa de aquecimento, onde a água foi aquecida a 40-50° C sob agitação por 30 minutos. O conteúdo foi novamente filtrado em funil de Büchner à vácuo e lavado com água deionizada. A polpa branqueada foi levada à estufa a temperatura de 50° C até massa constante.

4.4 PREPARAÇÃO DOS HÍBRIDOS

Os materiais híbridos foram preparados nas seguintes proporções:

$(100-x)\text{Cel}/(x)\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$, com $x = 10, 20, 30$, e 40

Foi utilizado o método da precipitação convencional (PC), usando como material de partida o nióbio metálico e o procedimento encontra-se descrito na Figura 9.

Primeiramente foi realizada a dissolução do nióbio metálico em uma mistura ácida de HF/HNO₃ 3:1. A esta solução, foram adicionados 5g de celulose branqueada (após intumescimento durante 1h). A geração do híbrido ocorre a partir da adição de uma solução aquosa de amônia 1:3 com agitação magnética, até pH = 8. A solução ficou em digestão durante 24 h. Filtrou-se à vácuo, lavou-se com várias porções de água deionizada, até a ausência de íons cloretos no líquido filtrado. Secou-se em estufa a 50° C até o massa constante.

Figura 9 - Fluxograma da precipitação convencional (PC)

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS HÍBRIDOS

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

Esta técnica permite determinar o tipo de estrutura física, ou seja, os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, permitindo identificá-lo mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas e determinando se o material é amorfo ou cristalino. Os materiais com arranjo cristalino ordenado e repetitivo, apresentam difratogramas contendo picos e reflexões bem definidas. Por outro lado, os materiais amorfos, por não possuírem um arranjo cristalino regular, não apresentam difratogramas com reflexões definidas.

Para obtenção dos difratogramas, as amostras foram prensadas em um pastilhador utilizando a pressão de 6 Kgf.cm^{-2} durante 1 minuto.

Os difratogramas de raios X da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado foram obtidos em um difratômetro de raios X da Shimadzu modelo XDR – 6000, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 30 kV, corrente de 40 mA, varredura de 0,05 ($2\theta/5\text{s}$) para valores de 2θ entre 10 e 70° .

4.5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O método de espectroscopia de absorção no infravermelho baseia-se na radiação absorvida ser convertida em energia de rotação molecular. A técnica tem como finalidade a identificação das vibrações moleculares, as quais podem ser deformações axiais ou angulares, que possuem frequências específicas de acordo com os seus grupos funcionais.

A celulose branqueada, os híbridos e o óxido de nióbio hidratado preparados foram analisados na região do infravermelho por um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21. Para o preparo das amostras uma mistura de KBr e uma pequena porção das

amostra foram maceradas em almofariz e pistilo de ágata. As pastilhas foram obtidas no pastilhador utilizando uma pressão de 10 kgf.cm^{-2} , em seguida efetuou-se a varredura numa faixa espectral de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ e para cada análise foram realizadas 16 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} com correção de linha de base multipontos.

4.5.3 Termogravimetria (TG)

Na termogravimetria, a porcentagem de perda de massa em função da temperatura fornece informações sobre a composição e estabilidade térmica da amostra.

A celulose branqueada, os materiais híbridos e o óxido de nióbio hidratado foram caracterizados por termogravimetria (TG) para analisar detalhadamente a degradação e a desidratação térmica destes materiais. A termobalança utilizada foi o modelo TGA-50 da Shimadzu. As medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento igual a 20° C/min , no intervalo desde a temperatura ambiente até 900° C . Também foram realizadas medidas sob atmosfera de oxigênio nas mesmas condições com o intuito de avaliar o processo de oxidação dos materiais.

4.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica do tipo DSC permite o estudo das transformações endotérmicas e exotérmicas do material em estudo a partir da medição de um fluxo de calor em uma atmosfera e taxa de aquecimento controladas de uma amostra do material e uma referência térmicamente inerte. O fluxo de calor é mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. A partir dos dados obtidos pode-se analisar o processo de combustão em termos de entalpia da celulose, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado. As análises foram realizadas com o cadinho de alumínio selado com um pequeno furo na tampa. O equipamento de DSC utilizado é o modelo Exstar 6000 da Seiko Instruments, e os parâmetros de análise foram: taxa de aquecimento de 10° C/min , até 500° C em atmosfera de oxigênio.

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens referentes a celulose branqueada, os híbridos e o óxido de nióbio hidratado foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP. A superfície dos materiais foi analisada utilizando o detector de elétrons secundários. Para tanto, as amostras foram recobertas com ouro, a fim de evitar o seu carregamento, e fixadas em um porta amostra com fita de carbono autocolante de dupla face.

4.6 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram preparados em um moinho de rolos Mekanoplast, modelo MC 400-3 (Figura 10), que consiste basicamente em um misturador aberto de cilindros com disposição horizontal.

Figura 10 - Moinho de rolos

Figura 12 - Corpos de prova dos compósitos (100-x)PEBD/(x)Celulose, com $x = 5, 10, 15$ e 20

Os corpos de prova dos compósitos reforçados com o híbrido e com o híbrido juntamente com o agente compatibilizante (PE-g-AM) em 5% de excesso em massa, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM, respectivamente, foram preparados a partir da mesma metodologia descrita para os compósitos reforçados com celulose branqueada.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.7.1 Ensaios de tração

Ensaios de tração dos corpos de prova do PEBD, dos compósitos reforçados com celulose, (100-x)PEBD/(x)Cel com $x = 5, 10, 15$ e 20 , dos reforçados com o híbrido, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM, foram realizados de acordo com as especificações da ASTM D-638 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics - Método padronizado para ensaio das propriedades em tração dos

plásticos), em uma máquina de ensaios universal EMIC. Foram realizados 5 ensaios para cada composição e a velocidade utilizada foi igual a 50 mm/min. Os parâmetros avaliados foram a tensão máxima (MPa), o módulo elástico (MPa) e a deformação (%).

4.7.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os compósitos reforçados com celulose (100-x)PEBD/(x)Cel, com $x = 5, 10, 15$ e 20 , os reforçados com híbridos 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O +5PE-g-AM e o PEBD foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21. Para o preparo das amostras foram gerados filmes plásticos a partir dos corpos de prova dos compósitos com cerca de 0,1 mm de espessura. Em seguida efetuou-se a varredura numa faixa espectral de 4000 a 400cm⁻¹, sendo que para cada análise foram realizadas 16 varreduras, com resolução de 4 cm⁻¹ com correção de linha de base multipontos.

4.7.3 Termogravimetria (TG)

A perda de massa dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM, o PE-g-AM e do PEBD foi estudada a partir da termogravimetria (TG) na termobalança TGA-50 da Shimadzu. As medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio e oxigênio, com taxa de aquecimento igual a 20° C/min, no intervalo desde a temperatura ambiente até 900° C.

4.7.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os compósitos reforçados com celulose (100-x)PEBD/(x)Cel, com $x = 5, 10, 15$ e 20 , os reforçados com híbridos 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O

+5PE-g-AM, o PE-g-AM e o PEBD foram analisados por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os materiais de origem: celulose branqueada, híbrido 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O e o óxido de nióbio hidratado também foram analisados nas mesmas condições. O equipamento de DSC utilizado é o modelo Exstar 6000 da Seiko Instruments, e os parâmetros de análise foram: taxa de aquecimento de 10° C/min, até 500° C, e atmosfera de nitrogênio utilizando cadinhos de alumínio selados.

4.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens referentes a interface do PEBD e dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP. Para o preparo das amostras foi realizada a fratura criogênica, na qual os corpos de prova são imersos em nitrogênio líquido por cerca de 3 minutos e em seguida quebrados, gerando uma fratura frágil que caracteriza a interface do material. As amostras foram recobertas com ouro, a fim de evitar o seu carregamento, e fixadas em um porta amostra com fita de carbono autocolante de dupla face.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 HÍBRIDOS

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X obtidos da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado são mostrados nos Gráficos 1 a 7, respectivamente.

O difratograma de raios X da celulose branqueada indicou um material semicristalino, com picos mais intensos do que quando comparado aos difratogramas da celulose modificada com óxido de nióbio, ou seja, os materiais híbridos. Observa-se que, a medida que a quantidade de óxido de nióbio aumenta, ocorre uma redução na intensidade dos picos, devido ao caráter amorfo do óxido.

Existem dois picos distintos nos difratogramas, o primeiro em torno de $15,9^\circ$ e o segundo em $22,8^\circ$ de 2θ , que correspondem aos planos cristalográficos (101) e (002), respectivamente (MULINARI et al., 2010). As intensidades destes picos para a celulose branqueada e para os híbridos estão mostradas na Tabela 1. Observa-se que o padrão da celulose foi mantido, o que indica que a modificação com óxido não afetou significativamente as regiões cristalinas das camadas mais internas (CUNHA et al., 2010).

De acordo com PEREIRA et al. (2010), o método para determinação do índice de cristalinidade da fibra lignocelulósica (IC) pode ser calculado de maneira simples e rápida, utilizando a seguinte equação (RODRIGUES FILHO et al., 2007):

$$IC = \frac{I_{(22)} - I_{(18)}}{I_{(22)}} \times 100 \quad (4)$$

De acordo com a equação 4, $I_{(22)}$ é a intensidade do ponto de máximo do pico cristalino ($22^\circ < 2\theta < 23^\circ$) e $I_{(18)}$ é a intensidade do ponto de mínimo do pico cristalino, ainda

na fase amorfa ($18^\circ < 2\theta < 19^\circ$). Os dados calculados (Tabela 1) indicam que a inserção do óxido de nióbio hidratado nas fibras de celulose reduziu o índice de cristalinidade em cerca de 3% para o híbrido 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O, 5% para os híbridos 80Cel/20Nb₂O₅.nH₂O e 70Cel/30Nb₂O₅.nH₂O, e 6% para o híbrido 60Cel/40Nb₂O₅.nH₂O. A variação entre os valores de cristalinidade é muito pequena, assim, a definição do híbrido 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O para a produção dos compósitos é satisfatória, já que a quantidade de Nb₂O₅.nH₂O é a menor dentre as composições estudadas, minimizando a utilização do inorgânico no produto final.

Tabela 1 - Intensidade dos picos de DRX e índice de cristalinidade (IC) da celulose branqueada e dos híbridos

Material	I(101) [cps]	I(002) [cps]	IC [%]
Celulose	1150	2966	79,23
90Cel/10Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	846	1972	76,47
80Cel/20Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	638	1358	74,82
70Cel/30Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	482	1090	74,31
60Cel/40Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	420	956	73,85

Gráfico 1 - Difratograma de raios X da celulose branqueada

Gráfico 2 - Difratoograma de raios X do híbrido 90CeI/10Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 3 - Difratoograma de raios X do híbrido 80CeI/20Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 4 - Difratoograma de raios X do híbrido 70Cel/30Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 5 - Difratoograma de raios X do híbrido 60Cel/40Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 6 - Difratoograma de raios X do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Gráfico 7 - Difratoograma de raios X da celulose branqueada, dos hídridos e do óxido de nióbio hidratado

5.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção obtidos na região do infravermelho da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado são mostrados nos Gráficos 8 a 14, respectivamente.

As principais vibrações observadas no espectro da celulose e do óxido de nióbio hidratado estão descritas na Tabela 2 e marcadas nos Gráficos 8 e 13. Todas as bandas citadas no espectro da celulose estão presentes também nos materiais híbridos, sem deslocamento de bandas.

O espectro do óxido de nióbio hidratado (Gráfico 13) apresenta uma banda na região de $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ atribuída à vibração da ligação Nb=O , uma banda estreita em 1640 cm^{-1} atribuída à deformação da água ligada quimicamente à matriz e uma banda larga na região de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento dos grupos OH^- ligados à matriz (RODRIGUES, 2009). A existência de uma banda em 1400 cm^{-1} pode ser explicada pelo estiramento da ligação N-H , proveniente dos íons NH_4^+ adsorvidos na superfície do óxido durante a precipitação (UEKAWA et al., 2003), já que foi utilizado como agente precipitante o hidróxido de amônio.

Ao avaliar os espectros dos materiais híbridos nota-se um grande aumento na intensidade da banda situada entre $500 - 900\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento da ligação Nb=O . Pode-se evidenciar também um aumento na intensidade da banda em 3400 cm^{-1} , indicando a sobreposição de bandas referente ao estiramento da hidroxila O-H , existente na celulose e no óxido de nióbio hidratado. A banda em 1400 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação N-H , proveniente dos íons NH_4^+ adsorvidos na superfície do óxido, também pode ser observada nos espectros dos híbridos com 20, 30 e 40 % de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Vale ressaltar que a intensidade do pico aumenta a medida que a concentração de óxido aumenta. Dessa forma, pode-se afirmar que o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ está presente nos híbridos.

Observa-se pelo Gráfico 14, onde estão presentes os espectros de todos os materiais analisados, que a intensidade das bandas referentes ao óxido de nióbio hidratado está concordante com a concentração de óxido proposto incorporado a celulose, ou seja, ocorre um aumento na intensidade das bandas com o aumento da concentração de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2 - Principais bandas de absorção da celulose e do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ no espectro infravermelho

Comprimento de onda [cm^{-1}]	Vibração	Fonte
3350	O-H estiramento	Celulose
3200-3600	O-H estiramento	Água
2899	C-H estiramento simétrico	Celulose
1640-1650	O-H deformação	Água
1429	CH_2 deformação simétrica	Celulose
1335	O-H deformação no plano	Celulose
1163	C-O-C estiramento assimétrico	Celulose
898	estiramento assimétrico do anel fora do plano	Celulose
665	C-OH deformação fora do plano	Celulose
500-900	Nb=O estiramento	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(COLOM et al., 2003; MULINARI et al., 2009; RODRIGUES, 2009)

Gráfico 8 - Espectro de absorção no infravermelho da celulose branqueada

Gráfico 9 - Espectro de absorção no infravermelho do híbrido 90CeI/10Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 10 - Espectro de absorção no infravermelho do híbrido 80CeI/20Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 11 - Espectro de absorção no infravermelho do híbrido 70CeI/30Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 12 - Espectro de absorção no infravermelho do híbrido 60CeI/40Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 13 - Espectro de absorção no infravermelho do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Gráfico 14 - Espectro de absorção no infravermelho da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado

5.1.3 Termogravimetria (TG)

5.1.3.1 Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio

A termogravimetria realizada em atmosfera de nitrogênio tem como objetivo avaliar o perfil de degradação dos materiais estudados em aquecimento controlado.

As curvas TG obtidas mostram que os híbridos possuem três regiões distintas de perda de massa, sendo que a primeira delas está relacionada com a perda da água, e as outras duas estão relacionadas com a decomposição e a degradação dos componentes orgânicos. A Tabela 3 mostra os dados das curvas TG: perda de massa e resíduo (%); e DTG: temperatura do pico (°C), ou seja, temperatura de maior velocidade de perda de massa.

A interação entre a fibra de celulose e o óxido de nióbio fica evidenciada quando comparamos os valores de temperatura referentes a perda de massa no intervalo de 200 a 500° C dos materiais híbridos, que é cerca de 350° C, enquanto que os valores correspondentes para a celulose e o óxido de nióbio hidratado são de 377° C e 366° C, respectivamente. Quanto maior for esta diferença entre os valores dos híbridos e os valores dos materiais puros, maior é a interação entre a fibra e o óxido. O valor obtido de 352° C referente ao híbrido 70Cel/30Nb₂O₅nH₂O indica que nesta porção de material na qual foi realizada a termogravimetria houve uma menor interação entre a celulose e o óxido, já que os valores dos compostos 60Cel/40Nb₂O₅nH₂O, 80Cel/20Nb₂O₅nH₂O e 90Cel/10Nb₂O₅nH₂O são iguais a 346, 347 e 347° C, respectivamente. Esta diferença entre os valores de temperaturas indica a heterogeneidade da amostra, ou seja, a deposição do óxido sobre a fibra não ocorreu de maneira uniforme.

Para visualizar com maior clareza a interação entre os materiais estudados foram calculados os valores teóricos (coluna T da Tabela 3) de perda de massa para os híbridos. Os cálculos foram efetuados através da média ponderada utilizando os valores encontrados para os materiais de partida. Ao comparar os dados experimentais (coluna E da Tabela 3) com os calculados, observa-se que os valores de resíduos experimentais para os híbridos foi cerca de 2,3 % menores do que os valores teóricos.

O valor do resíduo indica a quantidade de material que não sofreu decomposição térmica, ou seja, a porção inorgânica que neste caso é decorrente da presença do óxido de nióbio. O valor mais baixo encontrado é de 2,3 % e é referente a celulose pura, enquanto que o valor mais elevado é de 79,4 %, referente ao óxido de nióbio. Os valores determinados de resíduo dos híbridos são valores dentro deste intervalo e crescentes a medida que adicionamos mais óxido em sua composição.

Tabela 3 - Dados teóricos e experimentais das curvas TG/DTG da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em N₂

Material	Intervalos	Perda de massa (%)		Temperatura (° C)		Resíduo (%)	
		TG		DTG			
		T	E	E		T	E
60Cel/40Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	6,9	9	66			
	200-500° C	53,3	54,1	346		33,2	30,9
	500-900° C	6,7	6	-			
70Cel/30Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	6,6	8,5	73			
	200-500° C	60,4	57,5	352		25,4	27,6
	500-900° C	7,6	6,4	-			
80Cel/20Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	6,2	7,6	67			
	200-500° C	67,5	66,5	347		17,7	20,4
	500-900° C	8,5	5,5	-			
90Cel/10Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	5,8	6,5	65			
	200-500° C	74,7	80,2	347		10,0	7,8
	500-900° C	9,5	5,5	-			
Celulose	25-200° C	5,5		68			
	200-500° C	81,8		377		2,3	
	500-900° C	10,4		-			
Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	9		107			
	200-500° C	10,5		366		79,4	
	500-900° C	1,1		-			

O híbrido definido para a próxima etapa, a de preparação dos compósitos, foi o 90Cel/10Nb₂O₅nH₂O, pois demonstrou uma interação semelhante aos outros híbridos e apresenta apenas 10% de óxido de nióbio hidratado em sua composição, reduzindo os custos do produto final.

Os Gráficos 15 a 21 mostram as curvas TG e DTG da celulose, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em função da temperatura. Analizando o Gráfico 21, pode-se observar que os híbridos mostram no intervalo de 200-500°C um decréscimo na temperatura de decomposição quando comparados com a celulose, como consequência da presença do inorgânico.

Gráfico 15 - Curva TG/DTG da celulose branqueada

Gráfico 16 - Curva TG/DTG do híbrido 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O Gráfico 17 - Curva TG/DTG do híbrido 80Cel/20Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 18 - Curva TG/DTG do híbrido 70Cel/30Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 19 - Curva TG/DTG do híbrido 60Cel/40Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 20 - Curva TG/DTG do óxido de nióbio hidratado $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Gráfico 21 - Curva TG da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em N_2

5.1.3.2 Termogravimetria em atmosfera de oxigênio

A partir do aquecimento controlado dos híbridos e da celulose em atmosfera oxidativa pode-se estudar detalhadamente o processo de oxidação associado a perda de massa, e a influência do agente modificador ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) na oxidação.

Materiais celulósicos se decompõem devido ao calor ou exposição a uma fonte de ignição através de duas etapas. A primeira delas envolve a redução do grau de polimerização por quebra de ligações; eliminação de água; geração de radicais carbonila, carboxila e hidroperóxidos; liberação de CO e CO_2 ; e, finalmente, produção de uma cadeia carbônica altamente reativa. A segunda via envolve reações de clivagem molecular, tais como transglicosilação, cisão e desproporcionamento, gerando uma mistura de açúcares anidros e produtos voláteis de baixo peso molecular. A oxidação da cadeia reativa gera uma combustão que pode ocorrer com ou sem a presença de chama, e a oxidação dos produtos voláteis gera uma combustão intensa e incandescente. As chamas de combustão podem ser retardadas através da utilização de materiais inorgânicos que inibem a formação de combustíveis voláteis pela desidratação e carbonização do substrato (SHAFIZADEH, 1984).

A curva TG da celulose branqueada (Gráfico 22) demonstra claramente três etapas distintas de perda de massa, sendo a primeira delas no intervalo de 25-200° C referente a desidratação, e as outras duas, presente nos intervalos de 200-400° C e 400-900° C, referentes ao processo de combustão. A Tabela 4 mostra os dados das curvas TG: perda de massa e resíduo(%); e DTG: temperatura do pico (°C), ou seja, temperatura de maior velocidade de perda de massa. De acordo com os dados da Tabela 4 para a celulose, a segunda etapa de perda de massa, referente a primeira etapa da combustão, é de 77,3 % e ocorre a temperatura de 350° C, e a terceira perda de massa, referente a segunda etapa da combustão, é de 13,4 % e ocorre a temperatura de 480° C.

As curvas TG dos híbridos (Gráfico 23) apresentam a perda de massa referente a segunda etapa da combustão, porém sem um patamar definido como o visto na curva TG da celulose, indicando que a reação é lenta, o que sugere uma dificuldade na liberação dos compostos orgânicos voláteis. Estas características sugerem que o agente modificador utilizado, o óxido de nióbio hidratado, alterou o processo de combustão da celulose.

Os híbridos 60Cel/40Nb₂O₅.nH₂O, 70Cel/30Nb₂O₅.nH₂O, 80Cel/20Nb₂O₅.nH₂O e 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O apresentaram a maior porcentagem de perda de massa no intervalo de 200-500° C, assim como observado nas curvas TG em atmosfera de nitrogênio, e os valores obtidos foram de 54,9%, 58,9%, 67,9% e 76,6%, respectivamente. Observa-se uma proximidade para os valores dos híbridos 60Cel/40Nb₂O₅.nH₂O e 70Cel/30Nb₂O₅.nH₂O, que pode ser explicada pelo fato de que a celulose não comporta a quantidade de 40% de óxido em sua estrutura.

De acordo com o dados obtidos, pode-se dizer que os híbridos mostram no intervalo de 200-400°C um decréscimo na temperatura da primeira etapa de combustão quando comparados com a celulose, devido a presença do inorgânico. Os valores são iguais a 333, 334, 339 e 339° C para os híbridos com 10, 20, 30 e 40% de Nb₂O₅.nH₂O, respectivamente, e para a celulose a temperatura é de 350° C. O híbrido 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O foi o escolhido para a geração dos compósitos e apresenta o menor valor dentre os quatro estudados, ou seja, a maior diferença em relação a celulose, indicando uma maior interação.

Os resíduos obtidos pela análise TG em N₂ foram em média 5% menores do que os obtidos em O₂, proveniente de produtos gerados pela oxidação.

Assim como na análise termogravimétrica realizada em atmosfera de nitrogênio, item 5.2.3.1, foram calculados os valores teóricos (coluna T da Tabela 4) para comparação com os valores experimentais obtidos (coluna E da Tabela 4). A partir destes cálculos, observa-se que o resíduo experimental está coerente com o teórico.

Tabela 4 - Dados teóricos e experimentais das curvas TG/DTG da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em O₂

Material	Intervalos	Perda de massa (%)		Temperatura (° C)	Resíduo (%)	
		TG		DTG		
		T	E	E	T	E
60Cel/40Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	6,5	5,3	62		
	200-400° C	49,9	54,9	339	35,4	36,4
	400-900° C	8,1	3,4	-		
70Cel/30Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	5,7	6,5	61		
	200-400° C	56,8	58,9	339	28,0	31,4
	400-900° C	9,4	3,2	-		
80Cel/20Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	4,9	5,7	56		
	200-400° C	63,6	67,9	334	20,7	22,8
	400-900° C	10,8	3,6	-		
90Cel/10Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	4,1	5,7	59		
	200-400° C	70,5	76,6	333	13,4	13,8
	400-900° C	12,1	3,9	-		
Celulose	25-200° C	3,3		54		
	200-400° C	77,3		350	6,0	
	400-900° C	13,4		480		
Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	25-200° C	11,4		112		
	200-400° C	8,8		321	79,4	
	400-900° C	0,2		-

Gráfico 22 - Curva TG/DTG da celulose branqueada em O_2

Gráfico 23 - Curva TG da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em O_2

5.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

5.1.4.1 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de oxigênio

Medidas de DSC em atmosfera oxidativa foram realizadas a fim de complementar o estudo da combustão por termogravimetria, fornecendo informações relativas as entalpias dos materiais.

De acordo com as análises de DSC realizadas em O₂ pode-se estudar o processo de combustão da celulose e a influência do agente modificador (Nb₂O₅.nH₂O) nos valores das entalpias de combustão (ΔH_C) dos híbridos.

As curvas de DSC da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em atmosfera de oxigênio estão mostradas no Gráfico 24, e os valores das entalpias de combustão calculadas estão expostos na Tabela 5.

Vale salientar que o primeiro evento exotérmico para a celulose, que ocorre em 335° C, referente as etapas de despolimerização, desidratação e a formação de radicais, apresenta o maior valor de ΔH_C , que é de 564 J/g. O segundo evento exotérmico, que ocorre em 459° C, referente a oxidação dos produtos voláteis que gera uma combustão intensa e incandescente, está presente apenas na celulose branqueada, com o valor de $\Delta H = 412$ J/g (SHAFIZADEH, 1984). Para os híbridos os valores obtidos para o primeiro evento exotérmico são em torno de 400 J/g, e indicam que o óxido de nióbio reduziu as entalpias de combustão dos híbridos em relação aos valores referentes a celulose branqueada. O óxido de nióbio hidratado não apresentou nenhum evento exotérmico. Estes fatos confirmam a atuação do agente modificador Nb₂O₅.nH₂O como um retardante de chama, já que sua presença inibe a segunda etapa da combustão, impedindo a formação de combustíveis voláteis através da desidratação e carbonização do substrato.

As curvas TG e DSC em O₂ mostram concordância, pois ambas apresentaram o perfil de combustão da celulose em duas etapas, enquanto que para os híbridos observou-se apenas a primeira etapa de combustão.

Tabela 5 - Entalpias de combustão (ΔH_c) para celulose e os híbridos

MATERIAL	ΔH_c [J/g]	Temperatura [° C]
Celulose	-564 e -412	335 e 459
60Cel/40Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	-397	331
70Cel/30Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	-366	329
80Cel/20Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	-393	334
90Cel/10Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	-404	335
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	-	-

Gráfico 24 - Curvas de DSC da celulose branqueada, dos híbridos e do óxido de nióbio hidratado em O₂

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 13, referente a imagem da celulose branqueada a partir de elétrons secundários no MEV permite observar a morfologia da fibra de celulose, que se apresenta alongada na forma de bastonetes e de superfície lisa. Após a modificação da superfície com óxido de nióbio hidratado, Figura 18, o material híbrido se torna poroso e irregular. O híbrido com a menor concentração de óxido de nióbio hidratado, Figura 14, apresenta a superfície da fibra com porções descobertas de óxido e alguns pequenos aglomerados na superfície da fibra. O híbrido com a maior concentração de óxido, Figura 17, apresenta grandes aglomerados, dentro e fora da fibra de celulose, indicando uma concentração excessiva do agente modificador. As composições intermediárias, Figuras 15 e 16, apresentam de uma forma geral a superfície da fibra inteiramente recoberta com o óxido de nióbio hidratado. A presença de aglomerados de óxido na superfície da fibra está diretamente proporcional a quantidade de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que foi adicionada na estequiometria proposta.

Figura 13 - Micrografia da celulose branqueada com ampliação de 3000 X

Figura 14 - Micrografia do híbrido 90CeI/10Nb₂O₅.nH₂O com ampliação de 3000 X

Figura 15 - Micrografia do híbrido 80CeI/20Nb₂O₅.nH₂O com ampliação de 3000 X

Figura 16 - Micrografia do híbrido 70Cel/30Nb₂O₅.nH₂O com ampliação de 3000 X

Figura 17 - Micrografia do híbrido 60Cel/40Nb₂O₅.nH₂O com ampliação de 3000 X

Figura 18 - Micrografia do óxido de nióbio hidratado com ampliação de 3000 X

O híbrido proposto, $90\text{Cel}/10\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, apresentou a superfície recoberta com óxido e reduzidas aglomerações externas, indicando que a deposição do óxido sobre a fibra foi satisfatória e sem excesso de material.

5.2 COMPÓSITOS

5.2.1 Ensaios de tração

Primeiramente serão discutidos os resultados dos ensaios de tração dos compósitos de PEBD reforçados com celulose branqueada, $(100-x)\text{PEBD}(x)\text{Cel}$, com $x = 5, 10, 15$ e 20 . Em seguida, após determinada a proporção adequada, serão analisados os resultados para os compósitos reforçados com o híbrido $90\text{Cel}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e também com o agente compatibilizante PE-g-AM.

5.2.1.1 (100-x)PEBD(x)Cel, com x = 5, 10, 15 e 20

A granulometria de carga utilizada foi igual a 20 MESH para a celulose branqueada. De acordo com os dados obtidos nos ensaios de tração, Tabela 6, pode-se observar a ocorrência de um aumento no valor referente à tensão máxima dos compósitos com carga em relação ao polietileno. Esse aumento se torna mais evidente para o 80PEBD/20Cel, que apresentou o valor igual a 14,68 Mpa, enquanto que para o PEBD o valor encontrado foi de 11,04 Mpa, o que equivale a um aumento de 33%. Assim, pode-se dizer que a presença da celulose na matriz PEBD torna o compósito mais resistente à tração. Ao analisar o módulo elástico observa-se um aumento nos valores obtidos para os compósitos à medida que a concentração de celulose aumenta. A adição de 15% de celulose a matriz aumenta em cerca de 115% o valor do módulo elástico, e a adição de 20% de celulose aumenta em cerca de 180%, o que indica que a presença da fibra aumenta sensivelmente a rigidez dos compósitos. Quanto a deformação, observa-se que a presença de 5% de fibra no compósito reduz drasticamente os valores de deformação encontrados se comparado ao polímero puro, e essa diminuição vai acontecendo a medida que a quantidade de celulose aumenta. Portanto, o estudo destes três parâmetros demonstra que a inserção das fibras de celulose à matriz polimérica gera um material mais resistente e rígido e com menor deformação.

Tabela 6 - Tensão máxima, módulo elástico e deformação do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel

Parâmetros	PEBD	95PEBD/5Cel	90PEBD/10Cel	85PEBD/15Cel	80PEBD/20Cel
Tensão Máxima [MPa]	11,04 ± 0,19	12,15 ± 0,30	12,36 ± 0,41	12,54 ± 0,37	14,68 ± 0,9
Módulo Elástico [MPa]	70,9 ± 4,6	81,8 ± 3,9	92,8 ± 5,7	151,6 ± 14,9	196,8 ± 11,7
Deformação [%]	450,21 ± 39,79	42,28 ± 3,81	20,40 ± 3,87	11,67 ± 3,53	7,38 ± 1,26

Os desvios dos valores obtidos através dos ensaios de tração podem ser explicados devido a não uniformidade dos corpos de prova gerados a partir dos métodos descritos anteriormente, a mistura no moinho de rolos e a prensagem. Os desvios podem ser observados com maior clareza nos Gráficos 25, 26 e 27, juntamente com as tendências nas variações das propriedades avaliadas.

Nota-se que a variação dos valores da capacidade de deformação se mostrou muito mais acentuada do que a variação ocorrida na resistência à tração, fato esse que fez com que o compósito com menor quantidade de celulose adicionada (5%) fosse escolhido para a fabricação dos compósitos PEBD: Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, uma vez que apresenta uma resistência à tração pouco inferior à da proporção com maior quantidade de fibra e uma capacidade de deformação muito maior em relação às demais proporções. Outro fator que fez com que a proporção 95:5 fosse escolhida é a dificuldade na homogeneização da carga com o polímero à medida que a quantidade de fibra adicionada aumenta.

Gráfico 25 - Tensão máxima do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel

Gráfico 26 - Módulo elástico do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel

Gráfico 27 - Deformação do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel

5.2.1.2 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM

Após o estudo da influência da carga de celulose na matriz de PEBD foi realizado o estudo com a carga de celulose modificada com óxido de nióbio hidratado na proporção de 5% em massa, e também com polietileno graftizado com anidrido maleico na quantidade de 5% em excesso. O híbrido utilizado foi o 90Cel/Nb₂O₅.nH₂O, e a granulometria de carga foi de 20 MESH.

Os valores de tensão máxima (MPa), módulo elástico (MPa) e deformação (%) para os compósitos 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM foram calculados e estão descritos na Tabela 7 juntamente com os dados do compósito 95PEBD/5Cel, já discutidos no item 5.2.1.1, para comparação.

Tabela 7 - Tensão máxima, módulo elástico e deformação dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM

Parâmetros	95PEBD/5Cel	95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O +5PE-g-AM
Tensão Máxima [MPa]	12,15 ± 0,30	13,04 ± 0,08	13,50 ± 0,05
Módulo Elástico [MPa]	81,80 ± 3,9	91,82 ± 5,16	101,14 ± 7,00
Deformação [%]	42,28 ± 3,81	33,38 ± 3,97	32,83 ± 6,30

Ao comparar os resultados obtidos para o compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O com o 95PEBD/5Cel verifica-se um aumento no valor da tensão máxima em cerca de 7 %, um aumento no módulo elástico em cerca de 12 %, e uma diminuição na deformação em cerca de 20 %. Essas modificações nas propriedades mecânicas são decorrentes do agente modificador das fibras de celulose, o Nb₂O₅.nH₂O.

Observa-se que não há uma diferença significativa entre os valores referentes ao compósito PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e o PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM para os

valores de tensão máxima e deformação. A adição do agente compatibilizante PE-g-AM influenciou significativamente apenas no módulo elástico, no qual gerou um aumento em cerca de 10 %.

Os Gráficos 28, 29 e 30 a seguir ilustram essas tendências com gráficos de colunas e os respectivos desvios.

Gráfico 28 - Tensão máxima dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O + 5PE-g-AM

Gráfico 29 - Módulo elástico dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O + 5PE-g-AM

Gráfico 30 - Deformação dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O + 5PE-g-AM

5.2.1.3 Estudo da granulometria de carga

Este estudo foi realizado em paralelo as análises descritas anteriormente com o intuito de avaliar a influência da granulometria de carga de celulose modificada nas propriedades mecânicas dos compósitos. Definiu-se duas granulometrias para os testes, MESH 20 (0,85 mm) utilizado anteriormente, e MESH 80 (0,18 mm).

Os resultados obtidos através dos ensaios de tração para compósitos de diferentes granulometrias de carga, Tabela 8, indicam que a tensão máxima encontrada para os compósitos com granulometria de MESH 80 foi cerca de 6% menor do que para a de MESH 20, enquanto que o módulo elástico mostrou-se cerca de 15% maior.

Um resultado muito interessante foi que os valores de deformação [%] foram cerca de três vezes maiores para o MESH 80 do que para o MESH 20. Para o compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O a deformação para o MESH 80 foi cerca de 160 % maior, enquanto que para o compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM este valor foi cerca de 200 % maior. Esta informação indica que a incorporação do agente compatibilizante promoveu uma maior dispersão da carga dentro da matriz polimérica.

Os Gráficos 31, 32 e 33 ilustram as propriedades estudadas em gráficos do tipo colunas.

Tabela 8 - Tensão máxima, módulo elástico e deformação dos compósitos 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM em granulometrias de carga de MESH 20 e 80

Parâmetros	95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O		95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O + 5PE-g-AM	
	MESH 20	MESH 80	MESH 20	MESH 80
Tensão Máxima [MPa]	13,04 ± 0,08	12,78 ± 0,38	13,50 ± 0,05	12,64 ± 0,08
Módulo Elástico [MPa]	91,82 ± 5,16	111,85 ± 5,71	101,14 ± 7,00	115,26 ± 4,47
Deformação [%]	33,38 ± 3,97	87,61 ± 12,81	32,83 ± 6,30	99,09 ± 8,56

Gráfico 31 - Tensão máxima dos compósitos 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM em MESH 20 e 80

Gráfico 32 - Módulo elástico dos compósitos 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM em MESH 20 e 80

Gráfico 33 - Deformação dos compósitos 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM em MESH 20 e 80

Através deste estudo de granulometria pode-se dizer que a utilização do MESH 80 promoveu uma maior dispersão e uniformidade da carga na matriz polimérica, visto que o valor de deformação triplicou em relação ao compósito com granulometria de carga de MESH 20. Este efeito mostrou-se ainda mais acentuado para o compósito com 5 % em excesso do agente compatibilizante, PE-g-AM. Esses dados sugerem a possibilidade de se utilizar uma carga de celulose modificada, na granulometria de 80 MESH, acima de 5% para a geração dos compósitos e confirmam a atuação do PE-g-AM como agente compatibilizante, melhorando a interação da carga com a matriz.

5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho do PEBD e dos compósitos PEBD/Celulose estão descritos no Gráfico 34. As principais bandas de absorção do

polímero podem ser observadas nos compósitos e estão detalhadas na Tabela 9 e marcadas no Gráfico 34.

Gráfico 34 - Espectro de absorção no infravermelho do PEBD e dos compósitos PEBD/Cel

Tabela 9 - Principais bandas de absorção do PEBD na região do infravermelho (GULMINE et al., 2002)

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
2919	CH ₂ estiramento assimétrico
2851	CH ₂ estiramento simétrico
1473 e 1463	deformação angular do CH ₂
1377	CH ₃ deformação simétrica
731	deformação angular “rocking”

Uma das diferenças observadas entre os espectros dos compósitos e o espectro da matriz polimérica na sua forma pura é o aparecimento de novas bandas, tais como: a banda referente ao estiramento da ligação O-H em 3000-3650 cm⁻¹, uma banda em 1650 cm⁻¹, referente a deformação da ligação O-H, uma banda em 960-1190 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C-O (RATANAKAMNUAN; AHT-ONG, 2006) e uma banda em

665 cm^{-1} , referente a ligação C-OH fora do plano; todas provenientes da celulose. Estas bandas estão marcadas no Gráfico 35. Vale ressaltar que estas bandas apresentam um aumento na sua intensidade a medida que ocorre um aumento na quantidade de celulose adicionada em cada compósito.

Gráfico 35 - Espectro de absorção no infravermelho da celulose e dos compósitos PEBD/Cel

Com relação ao compósito reforçado com o híbrido, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e o compósito com agente compatibilizante, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM, cujos espectros estão no Gráfico 36, notam-se as mesmas modificações que foram discutidas anteriormente para o compósito reforçado apenas com celulose. A banda referente ao estiramento da ligação Nb=O em $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, não pode ser vista nos espectros provavelmente devido a baixa concentração de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ no híbrido.

Para o compósito com agente compatibilizante, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM, observa-se o aparecimento de duas bandas em 1710 e 1735 que são referentes ao estiramento da ligação C=O dos grupos carboxila do anidrido maleico, confirmando a presença do agente compatibilizante no compósito (KAZAYAWOKO; BALATINECZ; WOODHAMS, 1997).

Gráfico 36 - Espectro de absorção no infravermelho do PEBD, da celulose branqueada e dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM

5.2.3 Termogravimetria (TG)

5.2.3.1 Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio

As curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio para o PEBD e os compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O e o 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM estão mostradas nos Gráficos 37 a 40 a seguir.

A Tabela 10 mostra detalhadamente os intervalos onde ocorrem as perdas de massa, a temperatura de início de degradação (T_i), a porcentagem de perda de massa de cada etapa, a temperatura de maior velocidade de perda (temperatura do pico da DTG) e o resíduo.

Gráfico 37 - Curva TG/DTG do PEBD

Gráfico 38 - Curva TG/DTG do compósito 95PEBD/5Cel

Gráfico 39 - Curva TG/DTG do composto 95PEBD:5CeI/Nb₂O₅.nH₂O

Gráfico 40 - Curva TG/DTG do composto 95PEBD:5CeI/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM

Tabela 10 - Dados da curva TG do PEBD e dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM em atmosfera de N₂

Material	Intervalos	Ti (° C)	Perda de massa (%)	Temperatura (° C)	Resíduo (%)
PEBD	300-500° C	360	93,3	396	0,6
	500-600° C		6,1	514	
95PEBD/5Cel	300-500° C	346	92,5	381	0,7
	500-600° C		6,8	530	
95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	300-500° C	350	94,2	389	0,9
	500-600° C		4,9	535	
95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O +5PE-g-AM	300-400° C	352	49,6	375	1,1
	400-500° C		43,8	441	
	500-600° C		5,5	532	

O PEBD apresenta duas etapas de perda de massa, a primeira em 396° C com 93,3% de perda, e a segunda em 514° C com 6,1% de perda. A principal diferença encontrada ao se comparar o polímero puro com o compósito 95PEBD/5Cel está no intervalo de 300-500° C, em que ocorre o primeiro evento, no qual observa-se que a temperatura diminui de 396° C para 381° C. Estes fatos indicam que houve uma forte interação entre o polímero e a celulose e que a presença da celulose instabiliza o polímero, diminuindo a temperatura de degradação.

O compósito reforçado com híbrido, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, difere do compósito reforçado com celulose, 95PEBD/5Cel, devido à um pequeno aumento na temperatura da primeira etapa, ou seja, de 381° C passa para 389° C. Pode-se dizer que o óxido de nióbio hidratado estabiliza ligeiramente o compósito, aumentando em 8° C a temperatura de degradação.

O compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+PE-g-AM tem o comportamento térmico modificado no intervalo entre 300-500°C, quando comparado ao compósito sem agente

compatibilizante, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O. Observa-se que 50% do material é volatilizado a 375° C e os outros 44% a 441° C. O surgimento de uma nova etapa de perda de massa em 441° C pode ser explicada pela análise termogravimétrica do PE-g-AM, que mostra que o agente compatibilizante apresenta apenas uma etapa de perda de massa em cerca de 500° C na qual a perda é de praticamente 100% (REDIGHIERI; COSTA, 2008).

A presença do agente compatibilizante aumentou a interação entre a celulose modificada e o polímero conforme o esperado, já que a temperatura referente a primeira etapa de perda de massa caiu para 375° C, um valor ainda menor do que o encontrado para o compósito 95PEBD/5Cel, que foi de 381° C.

Ao analisar os valores de T_i observa-se que a presença da celulose diminuiu de 360° C para 346° C a temperatura de início de degradação ao se comparar os valores do PEBD com os valores do compósito 95PEBD/5Cel. No caso do compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O o valor de T_i obtido foi igual a 350° C, assim, pode-se dizer que a presença do óxido de nióbio hidratado aumentou ligeiramente a T_i , já que este valor para o 95PEBD/Cel foi de 346° C. Esse comportamento é semelhante ao observado com os valores de temperatura de maior velocidade de perda de massa. Finalmente, a T_i encontrada para o compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM foi igual a 352° C, e não difere significativamente do valor de T_i encontrado para o compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, indicando que a presença do agente compatibilizante não influencia na temperatura de início de degradação, mais sim no perfil de degradação do compósito.

5.2.3.2 Termogravimetria em atmosfera de oxigênio

As curvas TG/DTG em atmosfera oxidativa para o PEBD, os compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM e o PE-g-AM estão mostradas nos Gráficos 41 a 45 a seguir.

A Tabela 11 mostra detalhadamente os intervalos onde ocorrem as perdas de massa, a temperatura de início de degradação (T_i), a porcentagem de perda de massa de cada

etapa, a temperatura de maior velocidade de perda (temperatura do pico da DTG) e o resíduo.

Gráfico 41 - Curva TG/DTG do PEBD em O₂

Gráfico 42 - Curva TG/DTG do 95PEBD/5Cel em O₂

Gráfico 43 - Curva TG/DTG do 95PEBD:5CeI/Nb₂O₅.nH₂O em O₂

Gráfico 44 - Curva TG/DTG do 95PEBD:5CeI/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM em O₂

Gráfico 45 - Curva TG/DTG do PE-g-AM em O₂

Tabela 11 - Dados da curva TG do PEBD, dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5Pe-g-AM, e do PE-g-AM em atmosfera de O₂

Material	Intervalos	T _i (° C)	Perda de massa (%)	Temperatura (° C)	Resíduo (%)
PEBD	300-450° C	359	80,2	380	0,9
	450-500° C		12,8	465	
	500-600° C		6,1	516	
95PEBD/5Cel	300-450° C	342	80,7	370	1,7
	450-500° C		10,5	468	
	500-600° C		7,1	501	
95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	300-450° C	341	58,9	371	1,4
	450-500° C		34,8	477	
	500-600° C		4,9	547	
95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O +5PE-g-AM	300-450° C	350	66,8	386	1,2
	450-500° C		26,9	470	
	500-600° C		5,1	553	
PE-g-AM	50-400° C	352	50,7	368	1,5
	400-450° C		27,7	422	
	450-500° C		11,8	492	
	500-600° C		8,3	557	

O PEBD e os compósitos apresentam três etapas de perda de massa em atmosfera oxidativa. A primeira etapa, no intervalo de 300-450° C, onde ocorre a maior porcentagem de perda de massa (cerca de 80%) para o PEBD e para o compósito 95PEBD/5Cel. A diferença está na temperatura em que ocorre o evento, igual a 380° C para o PEBD e a 370° C para o 95PEBD/5Cel, resultado de uma forte interação entre a celulose e o polímero, indicando que a celulose diminui a temperatura de degradação do polímero.

Ao se comparar os dados referentes ao compósito reforçado com celulose, 95PEBD/5Cel, com o compósito reforçado com o híbrido, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O,

nota-se uma diminuição da porcentagem de perda de massa da primeira etapa, que cai de 80,7 para 58,9%, enquanto que na segunda etapa aumenta de 10,5 para 34,8%.

Observa-se pela Tabela 11 que a presença do inorgânico altera significativamente os resultados de perda de massa nos intervalos estudados. O mesmo pode-se dizer sobre a adição do agente compatibilizante.

A temperatura de início de degradação (T_i) para o PEBD é igual a 359° C, enquanto que para o compósito reforçado com celulose, 95PEBD/5Cel, é de 342° C, praticamente a mesma T_i encontrada para o compósito reforçado com híbrido, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, que é igual a 341° C.

Para o compósito com agente compatibilizante, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM, a T_i é 350° C, e este aumento no valor ocorre devido a adição do PE-g-AM, que apresenta T_i de 352° C. Pode-se dizer que a adição do agente compatibilizante melhora as condições da T_i , elevando-a em 9° C quando comparado ao compósito sem agente, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O.

5.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

5.2.4.1 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio para os compósitos e seus materiais de origem

As curvas DSC em atmosfera de N₂ dos compósitos e dos seus materiais de origem estão mostradas no Gráfico 46. Observa-se que para a celulose e o para híbrido 90Cel/Nb₂O₅.nH₂O existem três eventos distintos: o primeiro é endotérmico e ocorre por volta de 110° C, o segundo também é endotérmico e ocorre por volta de 330° C, e o terceiro é exotérmico e ocorre logo em seguida do segundo evento, por volta de 350° C. No caso do óxido de nióbio hidratado além do primeiro evento endotérmico em 126° C, existe um quarto evento a 405° C, exotérmico, referente a cristalização. Na Tabela 12 estão descritos os dados dos respectivos eventos térmicos, a temperatura do pico e a entalpia, que

são denominados T_1 e ΔH_1 para o primeiro evento, T_2 e ΔH_2 para o segundo evento, T_3 e ΔH_3 para o terceiro evento e T_4 e ΔH_4 para o quarto evento.

Gráfico 46 - Curvas DSC do PEBD, da celulose, do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, do híbrido 90Cel/10 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ +5PE-g-AM e do PE-g-AM

O primeiro evento endotérmico, presente em todos os materiais, é atribuído à desidratação da celulose, do óxido de nióbio hidratado e do híbrido 90Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, referente a entalpia de desidratação para esses materiais (MULINARI, 2009). Para o PEBD e os compósitos este evento é atribuído a fusão, e portanto fornece a entalpia de fusão destes materiais.

De acordo com a literatura, a celulose apresenta um evento endotérmico em 348°C (T_2) decorrente da despolimerização, decomposição e volatilização do material, enquanto que o evento exotérmico (T_3) é atribuído a combustão dos componentes voláteis e formação de carvão (JANDURA et al., 2000; LEE; CHEN; ROWELL, 2004).

Comparando o valor de T_2 para a celulose com o valor de T_2 para o híbrido observa-se uma diminuição de 348°C para 325°C , indicando que a presença da celulose

reduziu a temperatura de degradação do polímero, assim como foi constatado nas curvas TG em N₂ e O₂. O mesmo ocorre com o valor de T₃, que diminui de 366° C para 345° C.

Tabela 12 - Dados das curvas DSC do PEBD, da celulose, do Nb₂O₅.nH₂O, do híbrido 90Cel/10 Nb₂O₅.nH₂O, dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM e do PE-g-AM em N₂

Material	T₁ [°C]	ΔH₁ [J/g]	T₂ [°C]	ΔH₂ [J/g]	T₃ [°C]	ΔH₃ [J/g]	T₄ [°C]	ΔH₄ [J/g]
PEBD	111	42,8	-	-	-	-	-	-
Celulose	114	204	348	18,2	366	-10	-	-
Nb₂O₅.nH₂O	126	78,3	-	-	-	-	405	-25
90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O	112	213	325	90,9	345	-35	-	-
95PEBD/5Cel	110	40,7	-	-	-	-	-	-
95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O	118	29,1	-	-	-	-	-	-
95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+ 5PE-g-AM	119	29,2	-	-	-	-	-	-
PE-g-AM	113	18,4	-	-	-	-	-	-

5.2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio para o PEBD, a celulose e os compósitos (100-x)PEBD/(x)Cel, com x = 5, 10, 15 e 20.

Para analisar melhor a influência da celulose na estrutura dos compósitos foi realizado este estudo para avaliar o grau de cristalinidade dos materiais. Primeiramente foi calculado o grau de cristalinidade para os compósitos reforçados com celulose branqueada a partir dos dados da fusão provenientes das curvas DSC em atmosfera de nitrogênio.

O Gráfico 47 mostra as curvas DSC no intervalo desde a temperatura ambiente até 200°C para o PEBD, para a celulose branqueada e para os compósitos reforçados apenas com celulose branqueada nas proporções de 5, 10, 15 e 20 %.

Gráfico 47 - Curvas DSC do PEBD, da celulose e dos compósitos PEBD/Cel em N₂

As propriedades mecânicas dos polímeros são altamente dependentes das forças intermoleculares (ligações de Van der Waals), pois estas ligações são capazes de inibir os movimentos da cadeia polimérica. A extensão das ligações de Van der Waals é afetada pelo grau de cristalinidade do polímero, ou seja, em regiões mais cristalinas, nas quais as cadeias moleculares encontram-se empilhadas num arranjo ordenado e paralelo, existe uma extensiva ligação de Van der Waals entre segmentos adjacentes da cadeia. Em regiões amorfas estas ligações são muito menos predominantes, devido ao desalinhamento da cadeia. Assim, o aumento da cristalinidade de um polímero em particular geralmente melhora as propriedades mecânicas (CALLISTER, 2007).

Para os compósitos poliméricos reforçados com fibras este conceito nem sempre é verdadeiro. As propriedades físicas dos polímeros semicristalinos reforçados com fibras são derivadas da cristalinidade do polímero da fase matriz, das propriedades intrínsecas das fibras e da interação entre a fibra e a matriz. A cristalinidade da matriz polimérica pode variar devido ao método de processamento e a presença das fibras (BARONE, 2005).

O grau de cristalinidade (X_c) pode ser calculado a partir da temperatura de fusão (T_f), que é dada pelo valor da temperatura do pico endotérmico, e da entalpia de fusão (ΔH_f), que é igual a área sobre o pico referente ao evento, segundo a equação:

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \cdot (100/W) \quad (5)$$

Sendo ΔH_f^0 a entalpia de fusão para uma matriz de PE 100 % cristalina, igual a 285 J.g⁻¹, e W a fração em massa da matriz no compósito. Sabe-se que o PEBD é um polímero parcialmente cristalino, e que a temperatura de fusão está diretamente relacionada com o tamanho da fase cristalina, que pode sofrer modificação com a incorporação de fibras à matriz (PASQUINI et al., 2008).

Com os dados da Tabela 13 pode-se observar uma ligeira diminuição no grau de cristalinidade, X_c , à medida que a quantidade de celulose inserida ao compósito aumenta. Dessa forma, pode-se dizer que a incorporação da celulose à matriz polimérica dificulta o empacotamento da cadeia, tornando-a menos cristalina.

Tabela 13 - Temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c) de para o PEBD e os compósitos PEBD/Cel

Material	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	X_c (%)
PEBD	111	42,8	15,02
95PEBD/5CEL	110	40,7	15,03
90PEBD/10CEL	108	36,5	14,23
85PEBD/15CEL	109	35,0	14,45
80PEBD/20CEL	108	29,8	13,07

Os valores de T_f obtidos são semelhantes para o PEBD e para os compósitos PEBD/Cel, nota-se uma ligeira tendência de diminuição desses valores com o aumento da quantidade de celulose, porém essa variação não é considerada significativa.

Com relação a entalpia de fusão, observa-se uma diminuição dos valores de ΔH_f a medida que a quantidade de celulose é inserida no compósito, que pode ser explicada devido ao decréscimo de material polimérico na composição do compósito (PASQUINI et al., 2008). Este comportamento pode se tornar mais acentuado devido ao enfraquecimento da interação interfacial matriz/fibra, confinando a orientação da cadeia polimérica (CHOLLAKUP et al., 2011).

Com relação ao grau de cristalinidade, o mesmo comportamento foi observado por Chollakup et al. (2011) ao adicionar fibras da coroa do abacaxi como reforço em uma matriz de PEBD. Neste caso, a dispersão das fibras na matriz faz com que o processo de migração das cadeias moleculares do PEBD se torne mais difícil, diminuindo o grau de cristalinidade. Portanto, o aumento da tensão máxima e do módulo elástico dos compósitos PEBD/Cel (Tabela 6) em relação ao PEBD é devido ao efeito de reforço das fibras na matriz, e não devido a mudança da cristalinidade do termoplástico.

Com base nos resultados de ΔH_f , observa-se que a melhor proporção está na relação 95PEBD/5Cel, onde interação interfacial matriz/fibra está relativamente mais forte.

5.2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio para os compósitos 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM e para o PE-g-AM

Após a análise das características térmicas dos compósitos reforçados com celulose foi realizada a análise dos compósitos reforçados com o híbrido, com o híbrido mais agente compatibilizante, e somente do agente compatibilizante: 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM e PE-g-AM, segundo a metodologia descrita anteriormente. As curvas DSC estão descritas no Gráfico 48 e os parâmetros T_f , ΔH_f e X_C na Tabela 14. Para melhor compreensão e estudo comparativo foram adicionados também os resultados das curvas DSC para o PEBD e para o compósito 95PEBD/5Cel.

Gráfico 48 - Curvas DSC do PEBD, 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM e PE-g-AM em N₂

Tabela 14 - Temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c) para o PEBD, os compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O, 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM e o PE-g-AM em N₂

Material	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	X_c (%)
PEBD	111	42,8	15,02
95PEBD/5CEL	110	40,7	15,03
95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	118	29,1	10,75
95PEBD:5Cel/Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O+5PE-g-AM	119	29,2	10,76
PE-g-AM	113	18,4	6,45

Os resultados mostram que a fração de 5 % de fibra incorporada à matriz polimérica não altera o grau de cristalinidade, porém a presença do material inorgânico reduz este valor de 15,03 para 10,75 %. Com relação ao agente compatibilizante, a sua adição não modifica o valor do grau de cristalinidade, que permanece igual a 10,76 %.

Os valores de ΔH_f , Tabela 14, mostram que a adição do inorgânico enfraquece a interação interfacial da matriz com o reforço. Portanto, pode-se dizer que a presença do inorgânico altera significativamente a ΔH_f e a X_C , reduzindo-as em 28,5 %. Esses valores mantem-se inalterados com a incorporação do PE-g-AM.

Ao analisar as temperaturas de fusão (T_f) nota-se um aumento em cerca de 8° C devido a presença do $Nb_2O_5.nH_2O$. Esta informação pode estar relacionada com as propriedades mecânicas encontradas para o compósito 95PEBD:5Cel/ $Nb_2O_5.nH_2O$, que foram superiores em relação ao compósito 95PEBD/5Cel: a tensão máxima aumentou em 7 % e o módulo elástico em 12 %.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das fraturas frágeis do PEBD e dos compósitos 95PEBD/5Cel, 95PEBD:5Cel/ $Nb_2O_5.nH_2O$ e 95PEBD:5Cel/ $Nb_2O_5.nH_2O$ +5PE-g-AM estão mostradas nas Figuras 19 a 22 a seguir.

As imagens obtidas através dos elétrons secundários mostram detalhadamente a superfície da fratura frágil do material, ou seja, a morfologia interna do corpo de prova. Para o PEBD (Figura 19) observa-se regiões mais lisas alternadas com regiões rugosas e alguns desníveis formados durante a quebra.

Ao analisar a imagem do compósito 95PEBD/5Cel (Figura 20) é possível visualizar as fibras de celulose inseridas na matriz polimérica, que também apresenta regiões mais lisas alternadas com regiões mais rugosas, porém a grande diferença é que essas regiões rugosas são bem mais desiguais, gerando falhas acentuadas e profundas.

Figura 19 - Micrografia do PEBD com ampliação de 1000 X

Figura 20 - Micrografia do compósito 95PEBD/5Cel com ampliação de 1000 X

O mesmo acontece para o compósito 95PEBD:5Cel/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 21), observa-se a existência de lacunas entre as fibras e a matriz, e “buracos” provenientes do destacamento das fibras devido à baixa adesão interfacial e pouca molhabilidade da fibra no interior da matriz, o que ocorre provavelmente devido à grande diferença de energia superficial entre as duas.

No caso do compósito com agente compatibilizante (Figura 22), a imagem obtida mostra lacunas menos profundas do que as existentes nos outros compósitos, o que sugere uma melhora na adesão fibra/matriz. Este fato mostra concordância com os resultados de TG, confirmando a atuação do PE-g-AM como um material que promove uma melhor interação entre a fibra de celulose e a matriz de PEBD.

Figura 21 - Micrografia do compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O com ampliação de 1000 X

Figura 22 - Micrografia do compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O+5PE-g-AM com ampliação de 1000 X

6 CONCLUSÕES

O híbrido utilizado para a preparação dos compósitos, foi o 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O, pois demonstra uma interação semelhante aos outros híbridos e apresenta apenas 10% de óxido de nióbio hidratado em sua composição, reduzindo os custos do produto final.

A deposição do óxido de nióbio hidratado na superfície da fibra de celulose leva a uma diminuição da cristalinidade dos híbridos devido ao caráter amorfo do óxido.

As análises de FTIR confirmam a presença do Nb₂O₅.nH₂O na fibra de celulose.

De acordo com as curvas TG/DTG em atmosfera de N₂ pode-se concluir que os híbridos possuem uma temperatura de decomposição menor do que a celulose. Em atmosfera de O₂ observa-se que o Nb₂O₅.nH₂O alterou o processo de combustão dos híbridos, dificultando a liberação dos compósitos orgânicos voláteis.

Pelas curvas DSC em atmosfera oxidativa pode-se observar que o Nb₂O₅.nH₂O agiu como um agente retardante a chamas, inibindo a segunda etapa de combustão da celulose modificada, bem como diminuindo sensivelmente os valores de entalpia de combustão da primeira etapa.

A partir das micrografias obtidas no MEV pode-se dizer que o híbrido proposto, 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O, apresenta a superfície recoberta com óxido e reduzidas aglomerações externas.

De acordo com os ensaios de tração realizados pode-se concluir que a inserção das fibras de celulose à matriz polimérica gera um material mais resistente e rígido e com menor deformação.

O compósito com menor quantidade de celulose adicionada (5 %) foi escolhido para a fabricação dos compósitos PEBD: Cel/Nb₂O₅.nH₂O, uma vez que apresenta uma resistência à tração pouco inferior à da proporção com maior quantidade de fibra e uma capacidade de deformação muito maior em relação às demais proporções.

A substituição da celulose pelo híbrido leva a um aumento nos valores de tensão máxima e módulo elástico e a uma diminuição na deformação.

A adição do agente compatibilizante, PE-g-AM, gera um aumento no módulo elástico do compósito.

O estudo de granulometria de carga dos compósitos mostrou que a utilização do MESH 80 promove uma maior dispersão e uniformidade da celulose na matriz polimérica, sugerindo a possibilidade de se utilizar uma carga acima de 5% na geração dos compósitos.

As análises de FTIR confirmam a presença da celulose nos compósitos PEBD/Cel e a presença do PE-g-AM no compósito 95PEBD:5Cel/Nb₂O₅.nH₂O.

As curvas TG/DTG dos compósitos em N₂ indicam que a presença da celulose instabiliza o polímero, enquanto que a presença do óxido de nióbio hidratado estabiliza. A presença do agente compatibilizante não influencia na T_i, mas sim no perfil de degradação do compósito. Em O₂ nota-se que a temperatura de início de degradação em atmosfera oxidativa diminui com a adição de celulose, e não sofre modificação com a substituição da celulose pelo híbrido. A presença do PE-g-AM melhora as condições da T_i.

A dispersão das fibras de celulose na matriz faz com que o processo migração das cadeias moleculares do PEBD se torne mais difícil, diminuindo o grau de cristalinidade. O aumento da tensão máxima e do módulo elástico dos compósitos PEBD/Cel em relação ao PEBD é devido ao efeito de reforço das fibras na matriz.

Os valores de ΔH_f mostram que a adição do inorgânico enfraquece a interação interfacial da matriz com o reforço, diminuindo a ΔH_f e a X_C. A presença do Nb₂O₅.nH₂O nos compósitos gera um aumento da T_f.

As micrografias das fraturas frágeis dos compósitos confirmam a atuação do PE-g-AM como agente compatibilizante, melhorando a interação entre a fibra e a matriz.

REFERÊNCIAS

AGGARWAL, G.; PARK, S. J.; SMID, I. Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 24, p. 253–262, 2006.

AGGARWAL, G.; SMID, I.; PARK, S. J.; GERMAN, R. M. Development of niobium powder injection molding. Part II: Debinding and sintering. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 25, p. 226–236, 2007.

AKRAM, T.; MEMON, S. A.; OBAID, H. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 703–712, 2009.

ARAÚJO, L. G.; COSTA, A. F.; DIAS, M. B.; FELIPE, R. C. T. S. Comparação entre as propriedades mecânicas de um compósito híbrido formado por um tecido reciclado de PET /Fibra de Vidro e/Poliéster com um compósito constituído por Poliéster/Fibra de Vidro. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2., 2007, João Pessoa. **Anais Eletrônicos do II CONNEPI**. João Pessoa: CEFET, 2007. Disponível em: <http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080104_091517_IND-021.pdf>. Acesso em: 17 Jan. 2011.

BARONE, J. R.; Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity. **Composites: Part A**, v. 36, p. 1518–1524, 2005.

BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium (V) and tantalum (V). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, p. 2610–2626, 2006.

BORGIO, C. A.; GUSHIKEM, Y. Zirconium Phosphate Dispersed on a Cellulose Fiber Surface: Preparation, Characterization, and Selective Adsorption of Li^+ , Na^+ , and K^+ from Aqueous Solution. **Journal of Colloid and Interface**, v. 246, n. 2, p. 343–347, 2002.

BROWING, B. T. Methods of Wood Chemistry. In: _____. **The Chemistry of Wood**. New York: Wiley Interscience Publishers, 1963, p.395.

CALLISTER, W. D. Characteristics, Applications, and Processing of Polymers. In: _____ **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 7rd ed. New York: Jonh Wiley and Sons, 2007. cap. 15, p. 523-527.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; MEIRELES, C. S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 579-582, 2007.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Brasília:
Acompanhamento de safra brasileira : cana-de-açúcar, segundo levantamento, 2010.
Disponível em:
<<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/ecf76fd96889c63b1368be8085214377..pdf>>. Acesso em 3 nov. 2010.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E.
Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 154-165, 2003.

CHOLLAKUP, R.; TANTATHERDTAM, R.; UJJIN, S.; SRIROTH, K. Pineapple Leaf Fiber Reinforced Thermoplastic Composites: Effects of Fiber Length and Fiber Content on Their Characteristics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 1952-1960, 2011.

CHOO, D. C.; AHN, S. D.; JUNG, H. S.; KIM, T. W.; LEE, J. Y.; PARK, J. H.; KWON, M. S. Luminescence mechanisms of organic/inorganic hybrid organic light-emitting devices fabricated utilizing a Zn₂SiO₄:Mn color-conversion layer. **Thin Solid Films**, 2010. In Press.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

CUNHA, A. G. FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; GANDINI, A.
Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic-inorganic hybrid materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 1048-1056, 2010.

DOS SANTOS, P. A. **Uso de fibras de caruá como agente de reforço para poliamida 6**. 2006. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

DUCHEMIN, B. J. C.; NEWMAN, R. H.; STAIGER, M. P. Structure–property relationship of all-cellulose composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1225-1230, 2009.

FACCA, A. G.; KORTSCHOT, M. T.; YAN, N. Predictin the tensile strength of natural fiber reinforced thermoplastics. **Composites Science and Technology**, v. 67, p.454-466, 2007.

FAO-ONU (Food and Agriculture Organization of the United Nations) Brasília. Disponível em: <<http://www.fao.org.br>>. Acesso em 20 mar. 2010.

FIERRO, J. L. G. Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species. In: _____ **Metal Oxides, Chemistry and Applications**. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006. cap. 1, p. 22.

GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas. **Petroquímica**, 2005.

GONÇALVES, G.; MARQUES, P. A. A. P.; PINTO, R. J. B.; TRINDADE, T.; NETO, C. P. Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO₂ based nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1051-1056, 2009.

GU, H. Tensile behaviors of the coir fiber and related composites after NaOH treatment. **Materials & Design**, v. 30, p. 3931-3934, 2009.

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

HADJICHRISTIDIS, N.; LOHSE, D. J.; MENDELSON, R. A. Well-defined, model long chain branched polyethylene. 1. synthesis and characterization. **Macromolecules**, v. 33, p. 2424-2436, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). Brasília: **4ª Edição do Sistema de Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**, 2008. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000276.pdf>>. Acesso em 8 fev. 2010.

IOZZI, M. A.; MARTINS, G. S.; MARTINS, M. A.; FERREIRA, F. C.; JOB, A. E.; MATTOSO, L. H. C. Estudo da Influência de Tratamentos Químicos da Fibra de Sisal nas Propriedades de Compósitos com Borracha Nitrílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 25-32, 2010.

ISHIHARA, M.; HIRASE, R.; MORI, M.; YOSHIOKA, H.; UEDA, Y. Photoinduced spectral changes in hybrid thin films of functional dyes and inorganic layered material. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 857-860, 2009.

IVANOVA, Y.; GERGANOVA, T. S.; DIMITRIEV, Y.; SALVADO, I. M. M.; FERNANDES, M. H. V. Nanostructured hybrid materials as precursors for synthesis of nanocomposites in Si-O-C-N-Zr system. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 271-278, 2006.

JANDURA, P.; RIEDL, B.; KOKTA, B. V. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, p. 387-394, 2000.

JEGATHEESAN, V.; LIOW, J. L.; SHU, L.; KIM, S. H.; VISVANATHAN, C. The need for global coordination in sustainable development. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 7, p. 637-643, 2009.

JEONG, S. M.; YOO, H. Y.; HUR, J. M.; SEO, C.S. Preparation of metallic niobium from niobium pentoxide by an indirect electrochemical reduction in a LiCl-Li₂O molten salt. **Journal of Alloys and Compounds**, 2007. In Press.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites. **Polymer Composites**, v. 29, p. 187-207, 2008.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.

JONOOBI, M.; HARUN, J.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1742-1747, 2010.

JOSÉ, N. M.; AMEIDA PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

JURMANOVIĆ, S.; KORDIĆ, S.; STEINBERG, M. D.; STEINBERG, I. M. Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol-gel hybrid materials. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 2234-2240, 2010.

KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J. J.; WOODHAMS, R. T. Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectra of Wood Fibers Treated with Maleated Polypropylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1163-1173, 1997.

KITAZAWA, N.; AONOM M.; WATANABE, Y. Excitons in organic-inorganic hybrid compounds $(C_nH_{2n}+1NH_3)2PbBr_4$ (n=4, 5, 7 and 12). **Thin Solid Films**, v. 518, p. 3199-3203, 2010.

KOZŁOWSKIY, R.; WŁADYKA-PRZYBYŁAK, M. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, p. 446-453, 2008.

LE DUGOU, A.; PILLIN, I.; BOURMAUD, A.; DAVIES, P.; BALEY, C. Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(L-lactide) composites **Composites: Part A**, v. 39, p. 1471-1478, 2008.

LEE, H.; CHEN, G. C.; ROWELL, R. M. Thermal properties of wood reacted with a phosphorus pentoxide-amine system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 4, p. 2465-2481, 2004.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **Journal of Polymers and Environment**, v. 15, p. 25-33, 2007.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. **Composites: Part A**, v. 39, p. 570-579, 2008.

LIU, L.; YU, J.; CHENG, L.; QU, W. Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. **Composites: Part A**, v. 40, p. 669-674, 2009.

LUZ, S. M.; DEL TIO, J.; ROCHA, G. J. R.; GONÇALVES, A. R.; DEL' ARCO, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites: Part A**, v. 39, p. 1362-1369, 2008.

LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL' ARCO, A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v. 38, p.1455-1461, 2007.

MANO, B.; ARAÚJO, J. R.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 29-35, 2010.

MANRICH, S. Introdução à estrutura e propriedades dos polímeros. In: _____ **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. São Paulo: Artliber, 2005. cap. 1.

MARTINS, G. S.; IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C. Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli (Cloreto de Vinila) Reforçados com Fibras de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 326-333, 2004.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Sociedade de Investigações Florestais**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana-de-açúcar**. 2009.112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

MULINARI, D. R.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 617-620, 2008.

MULINARI, D. R.; DA SILVA, G. L. J. P.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Química Nova**, v. 29, p. 496-500, 2006.

MULINARI, D. R.; DA SILVA, G. L. J. P.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Cerâmica**, v. 53, p. 345-353, 2007.

MULINARI, D. R. **Preparação dos compósitos celulose-óxido de zircônio hidratado pelos métodos da precipitação convencional e precipitação em solução homogênea e posterior adsorção de íons**. 2005. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2005.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; CRUZ, T. G.; SARON, C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. **Science and Technology**, v. 69, p. 214-219, 2009b.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 317-321, 2009a.

MULINARI, D. R.; CRUZ, T. G.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; DA SILVA, M. L. P. C.; ROCHA, G. J. M. Image analysis of modified cellulose fibers from sugarcane bagasse by zirconium oxychloride. **Carbohydrate Research**, v. 345, p. 1865-1871, 2010.

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

OKUBO, K.; FUJII, T.; THOSTENSON, E. T. Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. **Composites: Part A**, v. 40, p. 469-475, 2009.

PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A.; Surface esterification of cellulose fibres: processing and characterization of low-density polyethylene/cellulose fibres composite. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 193-201, 2008.

PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium phosphate hybrid. **Bioresources**, v. 5, n. 2, p. 1010-1021, 2010.

PEREIRA, P. H. F. Estudo da Preparação, Caracterização e Comportamento Mecânico do Compósito Celulose/Fosfato de Nióbio. **Projeto de Doutorado**, Escola de Engenharia de Lorena, 2006.

PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 425-433, 2010.

RATANAKAMNUAN, U.; AHT-ONG, D. Preparation and characterization of low-density polyethylene/banana starch films containing compatibilizer and photosensitizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 2717-2724, 2006.

REDIGHIERI, K. I.; **Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

RODRIGUES FILHO, G.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQ, Y. Characterization of methycellulose produced from sugarcane bagasse cellulose: crystallinity and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 669, n. 2, p. 205-210, 2007.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009b.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 334, p. 191-196, 2009a.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Synthesis of $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles by water-in-oil microemulsion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 125-128, 2010.

RODRIGUES, L. A. **Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa**. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites: Part A**, v. 38, p. 1694-1709, 2008.

SHAFIZADEH, F. The chemistry of pyrolysis and combustion. In: _____ **The Chemistry of Solid Wood**, 1rd ed. Washington: American Chemical Society, 1984, cap. 13, p. 489-530.

SILVA, A. L. N. **Preparação e avaliação de propriedades térmicas, morfológicas, mecânicas e reológicas de misturas à base de polipropileno e poli(etileno-co-1-octeno)**. 1999. 276 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SPOLJARIC, S.; GENIVESE, A.; SHANKS, R. A. Polypropylene-microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. **Composites: Part A**, v. 40, p. 791-799, 2009.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 331-339, 2004.

TAJEDDIN, B.; RAHMAN, R. A.; ABDULAH, L. C. The effect of polyethylene glycol on the characteristics of kenaf cellulose/low-density polyethylene biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2010. In Press.

TASDEMIR, M.; BILTEKIN, H.; CANEBA, G. T. Preparation and characterization of LDPE and PP-wood fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3095-3102, 2009.

UEKAWA, N.; KUDO, T.; MORI, F.; JUN WU, Y.; KAKEGAWA, K. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p. 378-384, 2003.

YOON, J. The fabrication of niobium powder by sodiothermic reduction process. **Internatinal Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 28, p. 265-269, 2010.

ZHANDAROV, S.; MA"DER, E. Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 149-160, 2005.