

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

**ALEXANDRE DUTRA GOLANDA**

Fibra de bambu pirolisada para utilização como reforço em compósitos poliméricos

Lorena

2023



**ALEXANDRE DUTRA GOLANDA**

**Fibra de bambu pirolisada para utilização como reforço em compósitos poliméricos**

**Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados.**

**Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo Saron**

**Versão Corrigida**

**Lorena  
2023**

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 pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Golanda, Alexandre Dutra

Fibra de bambu pirolisada para utilização como reforço em compósitos poliméricos / Alexandre Dutra Golanda; orientador Clodoaldo Saron - Versão Corrigida. - Lorena, 2023.  
132 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2023

1. Bambu. 2. Polietileno de baixa densidade. 3. Pirólise. 4. Reciclagem. 5. Espectroscopia de impedância. I. Título. II. Saron, Clodoaldo, orient.

*Dedico este trabalho a Deus, ao meu pai,  
Antonio Gollanda Filho (in memoriam),  
à minha mãe, Maria Celeste, à minha avó,  
Regina (in memoriam), à minha avó Neide,  
à amiga Georgina de Paula (in memoriam),  
aos meus irmãos, Daniel, Thais e Leticia,  
ao meu cunhado, Bruno, e a todos aqueles  
que sonharam com este trabalho.*

“(...) a velocidade que hoje lhe impõem as ações humanas contrasta com a lentidão natural da evolução biológica. A isto vem juntar-se o problema de que os objetivos desta mudança rápida e constante não estão necessariamente orientados para o bem comum e para um desenvolvimento humano sustentável e integral. A mudança é algo desejável, mas torna-se preocupante quando se transforma em deterioração do mundo e da qualidade de vida de grande parte da humanidade.”

(FRANCISCO, 2015)



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me deu forças para começar, dar continuidade e terminar este projeto, além de me ajudar a conhecer tantas pessoas maravilhosas nesta trajetória da minha vida. As minhas palavras não são suficientes para descrever os auxílios do Senhor até aqui, e daqui para frente.

Agradeço ao meu orientador, o Professor Dr. Clodoaldo Saron, o qual deu-me direcionamentos importantes no andamento do projeto, e, com muita paciência e humanidade, soube lidar com tudo que aconteceu com este orientado, e me ajudou a terminar este projeto.

Agradeço também ao Professor Dr. Carlos Yujiro Shigue, o qual colaborou generosamente na construção das ideias iniciais do presente projeto, e que ajudou também nos ensaios de espectroscopia de impedância.

Agradeço ao meu pai, Antonio Golanda Filho (*in memoriam*), o qual semeou, sem saber, o desejo de eu estudar Engenharia de Materiais. Infelizmente, não pôde ver nesta Terra, o término do meu projeto, mas espero que ele se alegre no Céu, por eu estar concluindo esta etapa, que acredito que tanto dava alegria a ele aqui na Terra.

Agradeço à minha mãe, Maria Celeste, aos meus irmãos, Daniel, Thaís e Letícia, ao meu cunhado Bruno, à minha avó Neide, à minha tia Mírian, à minha tia Rita, ao meu tio Paulo, aos meus primos Eduardo, Lucas, Marli, Lucio Mauro e a todos os familiares que se fizeram presente nestes últimos anos.

Agradeço aos Professores Sebastião Ribeiro, Carlos Angelo, Cristina, Fábio, Gilberto, Jeferson, Durval, Suzuki, Liana, Talita, Érica e a todos aqueles que me ensinaram tanto e fizeram parte da minha trajetória acadêmica até agora.

Agradeço à CAPES pelo fornecimento da bolsa, a qual foi muito importante para me manter estudando em Lorena.

Agradeço à Diretoria da unidade do INPE de Cachoeira Paulista pela gentil doação do colmo de bambu.

Agradeço ao amigo e técnico responsável pelo laboratório de química do DEMAR, o senhor Renato Tenório, e ao amigo do grupo de pesquisa, o Antônio José, por me ajudarem na colheita do colmo de bambu.

Agradeço ao Engenheiro agrônomo Bruno Sales pelo compartilhamento de conhecimento e paixão pelos bambus.

Agradeço aos amigos Carlos Espoz, Camila, Carolina Freire, Pérsio, Eleazar, Froes, Júlio Cesar Pereira, Júlio Cesar Lourenço, Denis, Diego, Maria Eduarda, Rafael, Bruno,

Antônio José, Hugo, Carlos Eduardo, Marisa, Igor, Celita, Alexia, Felipe, Juliana, a todos os amigos dos Grupos de Oração Universitário Filhos do Céu, Toque da Alvorada e Luz das Nações, e a todos aqueles que compartilharam bons e laboriosos momentos durante este projeto.

Agradeço aos amigos e funcionários da EEL, Renato Tenório, Ailton, Bento Ferreira, Sérgio, Rodolfo, Dainesi, Tinga, Julio, Alberto, Tavânia, Jorge Rosa, Ludmila, Regina, Tiago, Caldeira, Tonhão e a todos os funcionários do DEMAR e da Área 1 que fizeram parte da minha trajetória acadêmica até agora.

Agradeço aos amigos e funcionários que trabalham na limpeza e na portaria, os quais colaboram também com o bom funcionamento do Departamento, e que me ajudaram com muita gentileza em inúmeros momentos nos intervalos dos experimentos e após eles também.



## RESUMO

GOLANDA, A. D. **Fibra de bambu pirolisada para utilização como reforço em compósitos poliméricos.** 2023. 132p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

Os resíduos poliméricos descartados sem o devido destino têm sido um grande passivo ambiental nos dias de hoje, tornando-se assim necessária a diminuição de seu volume por meio da redução, reutilização e reciclagem. Uma das formas de se reduzir o consumo de polímeros é por meio da inserção de outros materiais na forma de carga ou reforço. Nessa linha, as fibras vegetais têm sido objeto de muitas pesquisas visando a sua utilização como reforço em compósitos poliméricos. Dentre as várias fibras vegetais, as fibras de bambu possuem um grande potencial. Por outro lado, as fibras de bambu, assim como as outras fibras vegetais, sofrem com adsorção de umidade, além de serem suscetíveis à degradação por fungos, por exemplo. No sentido de melhorar a sua estabilidade dimensional e a sua resistência à degradação, além da compatibilidade entre as fibras de bambu e as matrizes poliméricas, a pirólise do reforço surge como uma alternativa. Dessa forma, a proposta central desta pesquisa foi a modificação de fibras de bambu da espécie *Dendrocalamus asper* para utilização em compósito de matriz polimérica de PEBD pós-consumo. No desenvolvimento da pesquisa, tanto as fibras *in natura*, como as pirolisadas foram submetidas à caracterização morfológica, microestrutural, elétrica, termogravimétrica e por FTIR. As fibras pirolisadas também tiveram a área superficial e o volume de poros medidos. Os compósitos foram caracterizados por ensaios mecânicos, análises termo-dinâmico-mecânica e microscópica. A partir dos resultados obtidos com as análises nas fibras pirolisadas, pôde-se concluir que elas também apresentaram aumento na área superficial e no volume de poros com o aumento da temperatura de pirólise, o que também colaborou com a maior interação entre a matriz e o reforço. Em destaque, as fibras pirolisadas a 800 °C apresentaram comportamento condutor. Os compósitos reforçados com as fibras pirolisadas de bambu a 800 °C apresentaram maior tenacidade que o próprio PEBD pós-consumo puro, devendo-se também se refletir em nova opção de reforço para compósitos poliméricos com fibras vegetais.

Palavras-chave: Bambu. Polietileno de baixa densidade. Pirólise. Reciclagem. Espectroscopia de impedância.

## ABSTRACT

GOLANDA, A. D. **Pyrolyzed bamboo fiber for use as reinforcement in polymer composites** 2023. 132p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

The discarded polymeric waste without proper destination has been a major environmental liability nowadays, making it necessary to reduce the volume of these through reduction, reuse and recycling. One of the ways to reduce the consumption of polymers is through the insertion of other materials in the form of filler or reinforcement. In this line, plant fibers have been the subject of many researches aiming their use as reinforcement in polymeric composites. Among the various plant fibers, bamboo fibers have great potential. On the other hand, bamboo fibers, as well as other plant fibers, suffer from moisture adsorption, as well as being susceptible to degradation by fungi, for example. In order to improve its dimensional stability and its resistance to degradation, in addition to the compatibility between bamboo fibers and polymer matrices, the pyrolysis of the reinforcement emerges as an alternative. Thus, the central proposal of this research was the modification of bamboo fibers of the *Dendrocalamus asper* specie for use in post-consumer LDPE polymer matrix composite. In the development of the research, both raw fibers and pyrolyzed fibers were submitted to morphological, microstructural, electrical, thermogravimetric and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) characterization. The pyrolyzed fibers also had the surface area and pore volume measured. The composites were characterized by mechanical tests, thermodynamic-mechanical and microscopic analysis. From the results obtained with the analyzes in the pyrolyzed fibers, it was concluded that they also showed an increase in surface area and pore volume with the increase of pyrolysis temperature, which also contributed to the greater matrix/reinforcement interaction. It is worth noting that fibers pyrolyzed at 800 °C presented conductive behavior. The composites reinforced with bamboo pyrolyzed fibers at 800 °C presented higher toughness than the pure post-consumer LDPE itself, should also be reflected in a new reinforcement option for polymer composites with vegetable fibers.

Keywords: Bamboo. Low density polyethylene. Pyrolysis. Recycling. Impedance spectroscopy.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e mecânicas de fibras vegetais, nanocelulose, amianto, polipropileno e de carbono .....	28
Tabela 2 - Massa específica ( $\rho$ ) e propriedades mecânicas de bambus das espécies <i>Dendrocalamus asper</i> e <i>Bambusa tuldoides</i> e de três espécies de madeira .....	33
Tabela 3 - Empresas internacionais e nacionais voltadas para o mercado do bambu .....	36
Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas do PEBD, PEAD e do PELBD .....	53
Tabela 5 - Massas de fibra peneiradas passantes e retidas .....	60
Tabela 6 - Escalas das peneiras utilizadas e respectivas aberturas médias de malha .....	61
Tabela 7 - Massas da fibra e da matriz para cada percentual de reforço de compósito ..	64
Tabela 8 - Relação entre os tipos de dispositivos elétricos ideais, os ângulos de fase $\varphi$ e $\delta$ e os fatores de perda, $\tan \varphi$ e $\tan \delta$ .....	72
Tabela 9 - Variação de massa das fibras devido à secagem e pirólise .....	76
Tabela 10 - Massas residuais das fibras de bambu sob determinadas temperaturas e tempo de isoterma: (a) Pirolisada a 160 °C; (b) Pirolisada a 400 °C e (c) Pirolisada a 800 °C .....	83
Tabela 11 - Correlação entre as frequências de vibração no infravermelho e os grupos funcionais .....	89
Tabela 12 - Ângulos dos picos encontrados nas amostras de fibras de <i>in natura</i> e pirolisadas a 160, 400 e 800 °C .....	92
Tabela 13 - Área superficial relativa e volume de poros relativo em materiais porosos.	93
Tabela 14 - A área superficial relativa e o volume de poros relativo das fibras de bambu pirolisadas .....	94
Tabela 15 - Resultados do ensaio de dureza Shore A do PEBD pós-consumo e dos compósitos reforçados com fibras <i>in natura</i> e pirolisadas .....	106

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estruturas dos polissacarídeos presentes nas biomassas lignocelulósicas: (a) monômero da celulose; (b) destaque para as ligações intramoleculares e intermoleculares de dois segmentos de cadeias de celulose, com as ligações covalente ilustradas com linhas contínuas e as ligações de hidrogênio, com linhas tracejadas; (c) monômeros que formam as moléculas de hemicelulose; (d) as três estruturas da hemicelulose presentes em bambu.....23
- Figura 2 - Fórmulas estruturais dos monolignóis que compõem a lignina (a) e representação esquemática das estruturas da lignina com 20 monômeros para as gimnospermas, as angiospermas dicotiledôneas e para as monocotiledôneas (b) ....26
- Figura 3 - Organização hierárquica e estrutural do bambu (a) e Ilustração de como os três componentes majoritários das biomassas lignocelulósicas estão organizadas (b)27
- Figura 4 - Disposição dos constituintes dos feixes vasculares e células parenquimáticas presentes no bambu da espécie *Dendrocalamus asper* (a) e microestrutura gradiente da seção transversal de bambu da espécie *Dendrocalamus asper* (b) .....31
- Figura 5 - Fotos de: (a) Colmos de bambu da espécie *Dendrocalamus asper*; (b) Casa construída com bambu e fechamento em pau a pique e (c) Viga de bambu laminado colado utilizado para fins estruturais .....38
- Figura 6 - Diagramas esquemáticos relativos à produção de fibra de carbono à base de PAN: (a) Reações que ocorrem durante a estabilização e carbonização das fibras de carbono; (b) Tratamentos térmicos realizados e as propriedades físicas das fibras após cada etapa de tratamento.....40
- Figura 7 - Comparação das propriedades mecânicas sob tração de fibras de carbono com precursor de PAN e de piche mesofásico com relação à temperatura de carbonização: (a) Resistência à tração e (b) Módulo de Young .....41
- Figura 8 - Termogramas e DTG da celulose, hemicelulose e lignina.....45
- Figura 9 - Ilustração e descrição simplificada das transformações que ocorrem nos precursores ‘grafitizantes’ e ‘não grafitizantes’ relacionadas à temperatura de tratamento térmico .....51
- Figura 10 - Fotos da espécie de bambu colhida: (a) Touceira de *Dendrocalamus asper*; (b) Destaque para as raízes adventícias presentes nos nós dos colmos e (c) Colmo cortado em nove partes .....58

Figura 11 - Fluxograma do processo de produção das fibras de bambu moídas desde a colheita até a moagem .....	59
Figura 12 - Diagrama esquemático do peneiramento e da caracterização das fibras <i>in natura</i> e pirolisadas .....	60
Figura 13 - Imagens do forno de pirólise, da calha e dos dispositivos conectados a ele: (a) Forno de pirólise com a tampa levantada; (b) Calha usada para colocar as fibras; (c) Sequestrador de voláteis que protege a bomba de vácuo e o solenoide; (d) Sistema de borbulhamento; (e) Válvula reguladora de fluxo de N <sub>2</sub> e (f) Sequestrador de voláteis que protege o tanque de N <sub>2</sub> .....	62
Figura 14 - Imagem de um dos flanges do forno com resíduo condensável de pirólise .	63
Figura 15 - Representações de: (a) Diagrama esquemático das etapas deste trabalho desde as fibras já moídas até os ensaios dos corpos-de-prova; (b) Foto do corpo-de-prova de tração e da peça retangular da qual se produz os corpos-de-prova de impacto e de DMTA e (c) Ilustração da forma como os corpos-de-prova de impacto e de DMTA foram cortados a partir da peça retangular injetada .....	65
Figura 16 - Diagrama esquemático do suporte de amostra .....	68
Figura 17 - Diagrama esquemático do sistema utilizado para a realização da análise de espectroscopia de impedância, juntamente com a representação do circuito equivalente da amostra .....	69
Figura 18 - Diagrama simplificado do sistema de medição de impedância .....	69
Figura 19 - Representação vetorial de $Z^*(\omega)$ no plano complexo e vetores para resistor, capacitor e indutor ideais .....	72
Figura 20 - Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de tração .....	73
Figura 21 - Distribuição do comprimento das fibras de bambu passantes pela peneira de 5 ASTM e retidas pela peneira de 40 ASTM .....	74
Figura 22 - Distribuição da razão de aspecto das fibras de bambu passantes pela peneira de 5 ASTM e retidas pela peneira de 40 ASTM.....	75
Figura 23 - Fotos das fibras de bambu: (a) <i>in natura</i> ; (b) Pirolisadas a 160 °C; (c) Pirolisadas a 400 °C e (d) Pirolisadas a 800 °C .....	77
Figura 24 - Termograma e a primeira derivada (DTG) dos materiais: (a) Fibra <i>in natura</i> e (b) Fibra pirolisada a 160 °C .....	78
Figura 25 - Termograma e a primeira derivada (DTG) dos materiais: (a) Fibra pirolisada a 400 °C e (b) Fibra pirolisada a 800 °C .....	79

Figura 26 - Análises termogravimétricas de fibras de bambu até 160 °C com isoterma de 60 min .....	81
Figura 27 - Análises termogravimétricas de fibras de bambu: (a) Até 400 °C com isoterma de 60 min e (b) Até 800 °C com isoterma de 60 min .....	82
Figura 28 - Micrografias de fibras de bambu <i>in natura</i> : (a) Perfil longitudinal com ampliação de 100x; (b) Perfil longitudinal com ampliação de 1000x; (c) Perfil transversal com ampliação de 1000x e (d) Perfil transversal com ampliação de 1000x.....	84
Figura 29 - Micrografias de fibras de bambu pirolisadas a 160 °C: (a) Perfil longitudinal com ampliação de 100x; (b) Perfil longitudinal com ampliação de 1000x; (c) Perfil transversal com ampliação de 1000x e (d) Perfil transversal com ampliação de 1000x.....	85
Figura 30 - Micrografias das fibras de bambu pirolisados a 400 °C: (a) Perfil longitudinal com ampliação de 1000x; (b) Perfil longitudinal com ampliação de 1000x; (c) Perfil longitudinal com ampliação de 100x e destaque da região fraturada com ampliação de 500x.....	86
Figura 31 - Micrografias das fibras de bambu pirolisados a 800 °C: (a) Perfil longitudinal com ampliação de 100x e detalhe da região fraturada com ampliação de 1000x e (b) Perfil transversal com ampliação de 100x e destaque para feixe de fibras com ampliação de 1000x .....	87
Figura 32 - Espectros de FTIR das fibras de bambu <i>in natura</i> e pirolisadas a 160°C, a 400°C e a 800°C .....	88
Figura 33 - Difratograma do suporte de vidro e das fibras de bambu <i>in natura</i> e pirolisadas .....	92
Figura 34 - Espectro de impedância (diagrama de Bode) das amostras de fibras <i>in natura</i> e pirolisadas.....	95
Figura 35 - Ângulo do fator de dissipação em função da frequência da tensão para as amostras de fibras <i>in natura</i> e pirolisadas.....	96
Figura 36 - Micrografias da superfície de fratura: (a - b) PEBD pós-consumo e (c-d) Compósito com 5% em massa de fibra <i>in natura</i> .....	97
Figura 37 - Micrografia da superfície de fratura do compósito com 10% em massa de fibra <i>in natura</i> .....	98
Figura 38 - Micrografia da superfície de fratura do compósito com 20% em massa de fibra <i>in natura</i> e destaque para região com fibra em evidência .....	99

Figura 39 - Micrografias da superfície de fratura do compósito com 5% em massa de fibra pirolisada a 160 °C: (a) Panorama geral e (b) Região com fibra em destaque	99
Figura 40 - Micrografias da superfície de fratura do compósito com 5% em massa de fibra pirolisada a 400 °C: (a) Panorama geral e (b) Região com fibra em destaque	100
Figura 41 - Micrografias da superfície de fratura do compósito com 5% em massa de fibra pirolisada a 800 °C: (a) Panorama geral e (b) Região com fibras em destaque	101
Figura 42 - Resistência à tração e módulo de Young dos materiais: (a) PEBD e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.....	102
Figura 43 - Alongamento na ruptura dos materiais: (a) PEBD e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.....	103
Figura 44 - Resistência ao impacto dos materiais: (a) PEBD pós-consumo e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas...	104
Figura 45 - Dureza Shore A dos materiais: (a) PEBD e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.....	106
Figura 46 - Curvas de fator de perda ( $\tan \delta$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.....	107
Figura 47 - Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas..	108
Figura 48 - Curvas de módulo de perda ( $E''$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.....	109
Figura 49 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 25 °C: (a) PEBD puro e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.....	110
Figura 50 - Transição 1 (T1) a partir do módulo de perda ( $E''$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.....	111
Figura 51 - Transição 2 (T2) a partir do módulo de perda ( $E''$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras <i>in natura</i> e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.....	112

## LISTA DE ABREVIACOES

BET	Teoria Brunauer-Emmett-Teller
BSE	Elétrons retro-espalhados
DEA	Espectroscopia de impedância
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Primeira derivada da termogravimetria
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ptica
PAH	Hidrocarboneto aromático policíclico
psi	Libras por polegada quadrada
rpm	Rotações por minuto
TGA	Análise termogravimétrica



## LISTA DE SÍMBOLOS

C	Átomo de carbono
E	Módulo de elasticidade, Módulo de Young
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
N <sub>2</sub>	Molécula de nitrogênio gasoso ou líquido
O	Átomo de oxigênio
Tan $\delta$	Tangente delta, Fator de perda
Tan $\varphi$	Fator de perda
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância
$\varphi$ e $\delta$	Ângulo de fase



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1	FIBRAS VEGETAIS.....	22
2.2	FIBRA DE BAMBU.....	29
2.2.1	Aplicações do bambu.....	34
2.2.2	O mercado do bambu.....	35
2.2.3	Características e aplicações do bambu da espécie <i>Dendrocalamus asper</i> .....	36
2.3	FIBRA DE CARBONO.....	39
2.4	PIRÓLISE DE FIBRAS NATURAIS.....	44
2.4.1	Etapas da decomposição térmica das biomassas lignocelulósicas.....	44
2.4.2	Produtos da pirólise de biomassa lignocelulósica.....	45
2.4.3	Aplicações das fibras pirolisadas.....	47
2.4.4	Transformação da fibra em material condutor por meio da pirólise.....	50
2.5	POLIETILENO.....	51
2.6	COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.....	55
2.6.1	Interação matriz/reforço em compósitos de matriz polimérica.....	55
2.6.2	Relação do comprimento e do percentual de fibras com as propriedades mecânicas dos compósitos de matriz polimérica.....	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1	MATERIAIS.....	57
3.2	PREPARAÇÃO DAS FIBRAS.....	58
3.3	SECAGEM E PIRÓLISE DAS FIBRAS.....	61
3.4	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	63
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
4.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS.....	74
4.2	VARIAÇÃO DE MASSA DAS FIBRAS PIROLISADAS.....	76
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	77

4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO BAMBU .....	84
4.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	88
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	91
4.7	ANÁLISE BET DAS FIBRAS .....	93
4.8	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA .....	94
4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS COMPÓSITOS	97
4.10	ENSAIO DE TRAÇÃO .....	101
4.11	ENSAIO DE IMPACTO IZOD .....	104
4.12	ENSAIO DE DUREZA SHORE A.....	105
4.13	ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA) DOS COMPÓSITOS...	107
5	CONCLUSÕES .....	113
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	115
	REFERÊNCIAS.....	116

## 1 INTRODUÇÃO

As fibras naturais de origem vegetal, animal e mineral têm sido utilizadas para a produção de cordas, tecidos, cabanas e diversos outros produtos por milhares de anos até os dias de hoje. As fibras vegetais têm como elemento estrutural majoritário a celulose, e as proteínas são os principais compostos estruturais das fibras de origem animal. Já as fibras de origem mineral pertencem ao grupo dos asbestos, as quais foram muito utilizadas em compósitos. Entretanto, devido ao risco de câncer por inalação ou ingestão, foram banidas em muitos países atualmente (PICKERING; EFENDY; LE, 2016; ASHBY; JOHNSON, 2013).

Muitas pesquisas têm sido realizadas recentemente visando à utilização de fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos em virtude do baixo impacto ambiental e baixo custo delas. As fibras vegetais possuem também as vantagens de serem biodegradáveis, de precisarem de menos energia para serem produzidas, sequestrarem CO<sub>2</sub> e liberarem O<sub>2</sub> até o momento da colheita, liberarem menos fumaças tóxicas quando aquecidas ou em caso de incineração, além de gerarem menos desgaste nos equipamentos de processamento de compósitos quando comparadas com as fibras sintéticas (KUSHWAHA; KUMAR, 2011; ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; PICKERING; EFENDY; LE, 2016; YAN; KASAL; HUANG, 2016).

O Brasil merece destaque na produção de fibras vegetais em virtude de sua extensa área cultivável e clima tropical que permite o desenvolvimento de inúmeras espécies de plantas que fornecem fibras vegetais em grande quantidade.

Devido à crescente preocupação ambiental e à necessidade de um desenvolvimento sustentável e de materiais eficientes energeticamente, os monofilamentos de fibras vegetais têm sido largamente utilizados como substitutos ao aço e às fibras sintéticas como reforços em compósitos cimentícios e poliméricos por décadas (YAN; KASAL; HUANG, 2016).

Embora haja muitas vantagens no uso de fibras vegetais em compósitos, algumas desvantagens como menor durabilidade, dificuldade de controle das propriedades das fibras (composição química, comprimento, largura e rugosidade superficial) e maior absorção de umidade que as fibras sintéticas ainda dificultam a sua aplicação em maior escala. Os compósitos reforçados com fibras naturais possuem menor resistência ao impacto quando comparados com os compósitos reforçados com fibras sintéticas e não podem ser processados

em uma temperatura muito alta, devido ao risco de as fibras naturais degradarem (YAN; KASAL; HUANG, 2016; PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

Dentre as espécies vegetais, o bambu é uma que também merece atenção pela sua versatilidade no que diz respeito às aplicações (artesanato, utensílios domésticos, móveis, alimentação, papel e celulose, construção civil, entre outros), além de possuir uma alta taxa de crescimento. Ele pode ser utilizado também como reforço em compósitos de matrizes poliméricas e cerâmicas, visando melhorar as propriedades físicas (massa específica e isolamento térmico, por exemplo) e mecânicas (resistência à tração, resistência à flexão e tenacidade à fratura, por exemplo), sem contar que a sua utilização vai ao encontro da busca por materiais mais sustentáveis, em que se consuma menos energia e que se liberem menos gases de efeito estufa.

O bambu *in natura*, por outro lado, assim como as demais fibras vegetais, possui alguns aspectos indesejáveis para a confecção de compósitos tais como higroscopicidade, pouca compatibilidade com a matriz e facilidade de degradação, que precisam ser melhorados a fim de que ganhe maior aceitação no uso em compósitos.

A fim de solucionar esses problemas, uma alternativa é a utilização de tecidos de fibras vegetais no reforço dos compósitos (YAN; KASAL; HUANG, 2016). A modificação por tratamentos químicos ou físicos das fibras com o propósito de aumentar o desempenho mecânico delas e a compatibilidade quando incorporadas em matrizes poliméricas é também uma alternativa que vem sendo explorada no desenvolvimento de compósitos poliméricos.

Outra técnica de tratamento que promove a melhora da estabilidade dimensional e da resistência ao ataque de fungos em madeiras, por exemplo, além de tornar desnecessário o uso de compostos químicos, como os biocidas, é o tratamento térmico. Há diversas variáveis que influenciam nas propriedades físico-químicas e mecânicas finais do material tratado termicamente, como é o caso do tipo de atmosfera ( $N_2$ , vapor), ambiente (seco ou úmido), transferência de calor, entre outras (CANDELIER *et al.*, 2016; DEHGHAN *et al.*, 2019).

Vale ressaltar que a pirólise controlada é o processo utilizado para a fabricação de fibras de carbono a partir de um precursor polimérico orgânico, gerando uma fibra de alta qualidade para reforço em compósitos poliméricos. Dessa forma, a pirólise controlada de fibra de bambu apresenta potencial para a produção de uma nova fibra no mercado com potencial para conciliar boas propriedades com baixo custo de produção.

Além disso, para se buscar um futuro sustentável, a redução, reutilização e reciclagem de materiais fazem-se imprescindíveis nesse processo. Por outro lado, há materiais que não são muito valorizados para a sua reciclagem, como é o caso do polietileno de baixa densidade

(PEBD). Sendo assim, a realização de pesquisas para se encontrar meios de fabricação de produtos com valor agregado produzidos a partir de PEBD pós-consumo torna-se necessária. Apoiado sobre este ideal está o grupo de pesquisa do Professor Dr. Clodoaldo Saron, que tem feito estudos nesta linha.

Nesse sentido, o presente projeto de pesquisa teve como proposta central o estudo da produção de fibras para compósitos poliméricos a partir da pirólise controlada de fibras de bambu da espécie *Dendrocalamus asper* (bambu gigante ou bambu balde) e avaliar como essas modificações interferem na sua capacidade como reforço em matriz de PEBD pós-consumo.

Estudou-se também a relação entre a morfologia, a microestrutura e as propriedades físicas da fibra de bambu com a microestrutura e as propriedades mecânicas do compósito polimérico reforçado com bambu *in natura*, bem como os parâmetros de pirólise das fibras de bambu e a microestrutura, a morfologia e as propriedades físicas das fibras produzidas por esse método, além da compatibilidade entre as fibras *in natura* e pirolisadas e a matriz polimérica.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 FIBRAS VEGETAIS

Os vegetais, assim como as suas fibras, são constituídos de celulose (constituente majoritário), lignina, hemicelulose, pectina e outros constituintes minoritários, como água, peptídeos, proteína e compostos inorgânicos. A celulose é um polissacarídeo de cadeia longa e linear (possuindo o maior grau de polimerização entre os polímeros lignocelulósicos), composto por 7000 a 15000 monômeros de glicose, os quais estão ligados por ligação glicosídica  $\beta$ -1,4 e rotacionados alternadamente em  $180^\circ$  com relação ao monômero vizinho, formando normalmente uma estrutura altamente cristalina, devido às ligações de hidrogênio, unindo as cadeias dispostas paralelamente (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; GIBSON, 2012; WYMAN; YANG, 2009; BRANDT *et al.*, 2013).

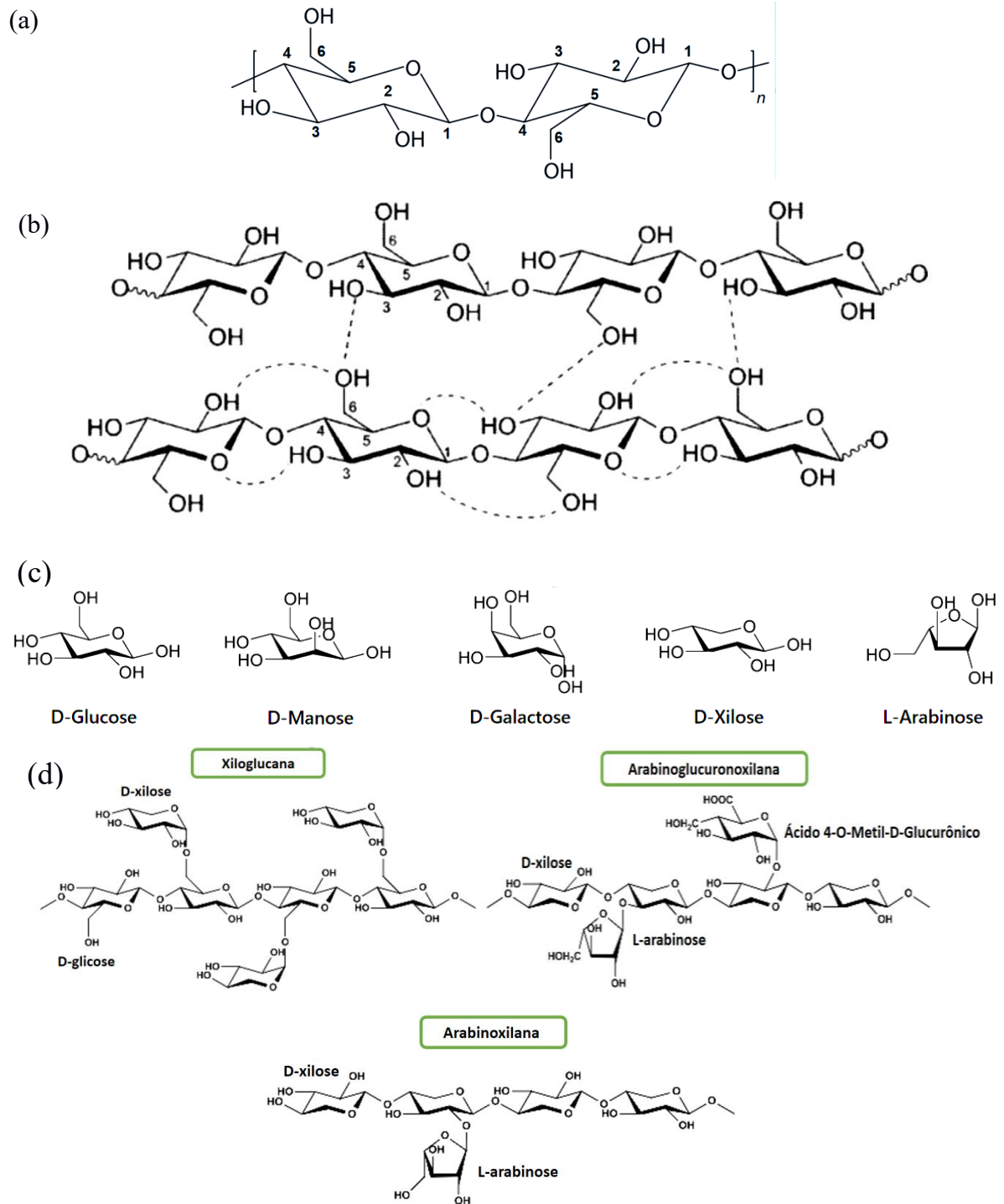
Por outro lado, o amido possui uma forma helicoidal devido à configuração  $\alpha$  do carbono anomérico (BRANDT *et al.*, 2013).

Na celulose *in natura* (celulose Ia e Ib), estão presentes três ligações de hidrogênio por unidade de glicose, sendo duas intramolecular e uma intermolecular com uma molécula de celulose vizinha presente na mesma camada. As celulosas Ia e Ib podem ser transformadas em celulose II (forma de celulose não natural e termodinamicamente mais estável), por meio de tratamentos de mercerização e dissolução/regeneração. Nessa forma de celulose, a simetria cristalina é mudada de tal forma que ligações de hidrogênio são formadas entre as camadas. A estrutura molecular da celulose, as unidades D-glicose e as ligações intramoleculares e intermoleculares (representadas por linhas tracejadas) podem ser observadas na Figura 1a e 1b. Vale ressaltar que as fibras de celulose possuem domínios cristalinos alternados com domínios amorfos (BRANDT *et al.*, 2013; KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017; SCHUTYSER *et al.*, 2017).

As biomassas celulósicas costumam conter entre 35 e 50% de celulose. Vale destacar que o módulo de Young da celulose é de, aproximadamente, 130 GPa, e a sua resistência à tração fica entre 750 e 1080 MPa (WYMAN; YANG, 2009; GIBSON, 2012).



Figura 1 - Estruturas dos polissacarídeos presentes nas biomassas lignocelulósicas: (a) monômero da celulose; (b) destaque para as ligações intramoleculares e intermoleculares de dois segmentos de cadeias de celulose, com as ligações covalente ilustradas com linhas contínuas e as ligações de hidrogênio, com linhas tracejadas; (c) monômeros que formam as moléculas de hemicelulose; (d) as três estruturas da hemicelulose presentes em bambu



Fonte: Adaptado de (KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017; PINKERT *et al.*, 2009; BRANDT *et al.*, 2013; XIAO; SONG; SUN, 2017).

A hemicelulose, por outro lado, é um polissacarídeo ramificado, amorfo e curto (de 50 a 3000 de monômeros com grupos ácidos), a qual normalmente é composta essencialmente por cinco açúcares (glicose, arabinose, manose, galactose e xilose), cujas estruturas podem ser observadas na Figura 1c, e costuma corresponder entre 15 e 30% das biomassas celulósicas. A cadeia polissacarídica da hemicelulose pode ser “decorada” com grupos acetila e metila e com os ácidos galacturônico, glucurônico e cinâmico. A hemicelulose tem seu papel na formação dos complexos de lignina-carboidratos por meio de ligações covalentes entre a lignina e os carboidratos (GIBSON, 2012; WYMAN; YANG, 2009; SCHUTYSER *et al.*, 2017; BRANDT *et al.*, 2013).

A hemicelulose, por outro lado, liga-se às fibrilas de celulose por ligação não-covalente, mantendo-as no lugar. Vale ressaltar que, devido à sua estrutura amorfa, a hemicelulose é mais facilmente despolimerizada que a celulose. As duas maiores categorias de hemicelulose são os glucomanos e as xilanas. O sacarídeo mais comum na hemicelulose presente em gramíneas e em angiospermas dicotiledôneas é a xilose, já em gimnospermas, é a manose (GIBSON, 2012; WYMAN; YANG, 2009; SCHUTYSER *et al.*, 2017; BRANDT *et al.*, 2013).

Dentre os tipos de hemicelulose (glucuronoxilana (GX), glucomanano (GM), xiloglucana (XG), galactoglucomanos (GGMs), arabinoglucuronoxilana (AGX), arabinogalactana (AG), arabinoxilana (AX), homoxilana (X) e  $\beta$ -(1→3, 1→4)-glucana), os presentes em gramíneas são: xiloglucana (XG), arabinoglucuronoxilana (AGX), arabinoxilana (AX),  $\beta$ -(1→3, 1→4)-glucana e homoxilana (HX). Por outro lado, somente os três primeiros tipos de hemicelulose (XG, AGX e AX) podem ser encontrados nos bambus, cujas fórmulas estruturais podem ser observadas na Figura 1d (XIAO; SONG; SUN, 2017).

Já a lignina é um polímero complexo de fenil-propano, insolúvel em água, que comumente corresponde entre 15 a 30% de biomassa celulósica, e cujos módulo de Young e resistência à tração são de aproximadamente 3 GPa e 50 MPa, respectivamente. Ela provê à biomassa lignocelulósica resistência à água, reforço estrutural e resiliência a ataques biológicos e físicos quando comparada com tecidos de paredes celulares compostas totalmente por carboidratos, além de permitir a formação de tecidos vasculares para o transporte de água, nutrientes e metabólitos. A lignina é sintetizada a partir de três monômeros: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico, em ordem de abundância, os quais, estando incorporados no polímero de lignina, são identificados por suas estruturas aromáticas, sendo assim, chamados de guaiacila, siringila e p-hidroxifenila,

respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 2 (GIBSON, 2012; LOURENÇO; PEREIRA, 2018; SCHUTYSER *et al.*, 2017; BRANDT *et al.*, 2013).

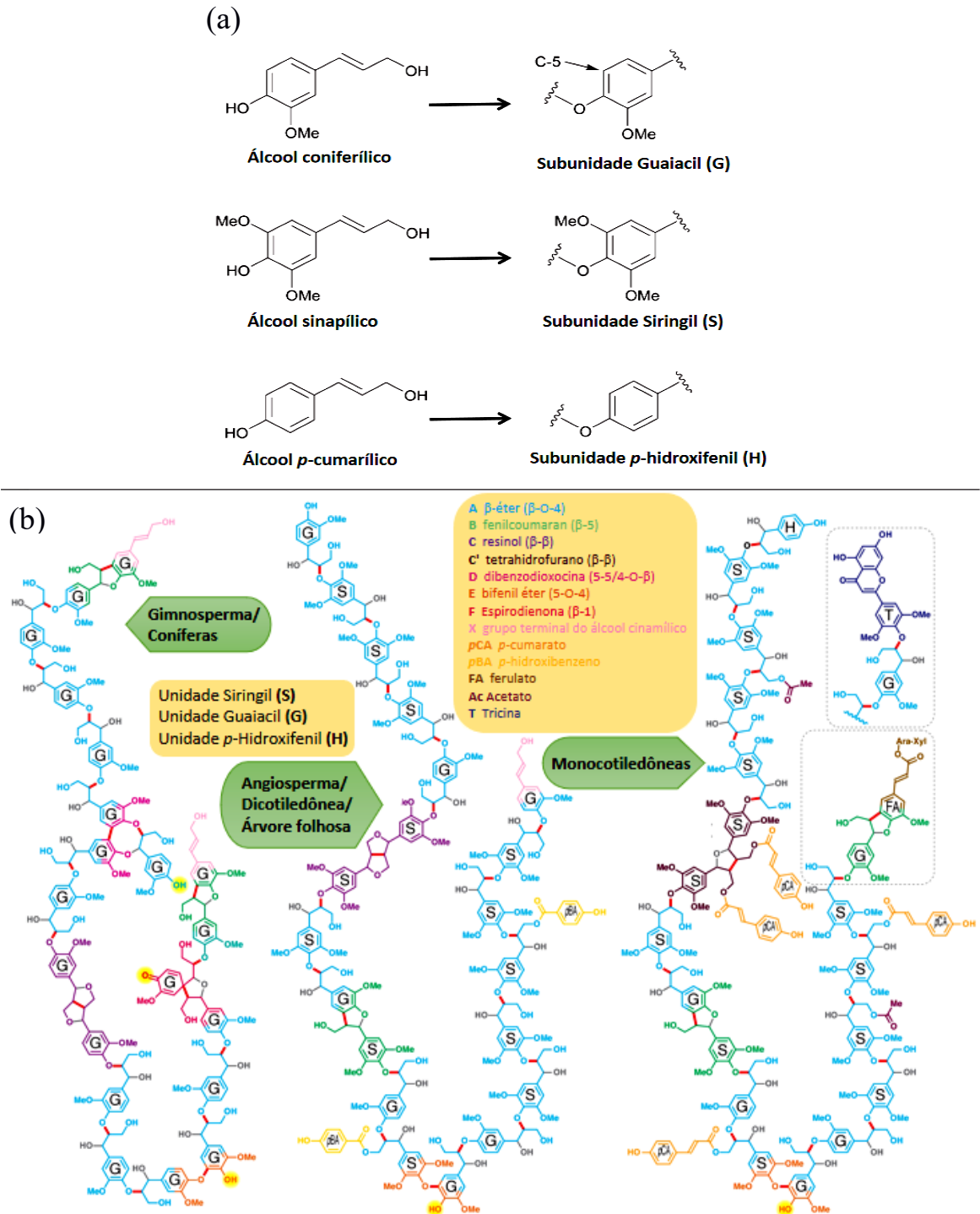
A composição monomérica da lignina para várias espécies e componentes de biomassa é comumente classificada em três tipos (Lignina-HG, Lignina-GS e Lignina-HGS), as quais são genericamente associadas às plantas gimnospermas, angiospermas dicotiledôneas e monocotiledôneas, respectivamente. O percentual de lignina nas monocotiledôneas varia entre 5 e 12%, nas árvores coníferas, entre 25 e 35%, e nas angiospermas dicotiledôneas, entre 15 e 30%. Vale a pena destacar que a razão molar de H:G:S na lignina presente nos bambus é de 10:68:22 (LOURENÇO; PEREIRA, 2018; LIESE; TANG, 2015).

As gimnospermas são, em sua maior parte, coníferas, como é o caso do pinheiro (*Pinus spp*) e do abeto (*Picea spp*). A lignina das coníferas é composta majoritariamente por guaiacila (G) e, minoritariamente, por *p*-hidroxifenila (H), enquanto a lignina, para as angiospermas dicotiledôneas, como é o caso do eucalipto e da betula, é composta em sua maioria por guaiacila (G) e por siringila (S), podendo conter, em um pequeno percentual, o *p*-hidroxifenila (H). As monocotiledôneas incluem as famílias Poaceae (gramíneas, bambu e cana de açúcar), Arecaceae (palmas) e Musaceae (banana). A sua lignina é do tipo HGS, ou seja, contém tanto monômeros de *p*-hidroxifenila (H), como de guaiacila (G) e de siringila (S) (LOURENÇO; PEREIRA, 2018; SCHUTYSER *et al.*, 2017).

Vale ressaltar que esta é uma generalização incompleta e que também não abrange todas as espécies presentes em cada grupo, havendo a necessidade de se estudar a composição da lignina e a sua estrutura para mais espécies e componentes de plantas, tanto que foram descobertos novos monômeros recentemente (ácidos e aldeídos hidroxicinâmicos e acetatos coniferil e sinapil) (LOURENÇO; PEREIRA, 2018).

As pectinas, por outro lado, são um grupo de polissacarídeos repletos de ácidos galacturônicos (GIBSON, 2012).

Figura 2 - Fórmulas estruturais dos monolignóis que compõem a lignina (a) e representação esquemática das estruturas da lignina com 20 monômeros para as gimnospermas, as angiospermas dicotiledôneas e para as monocotiledôneas (b)

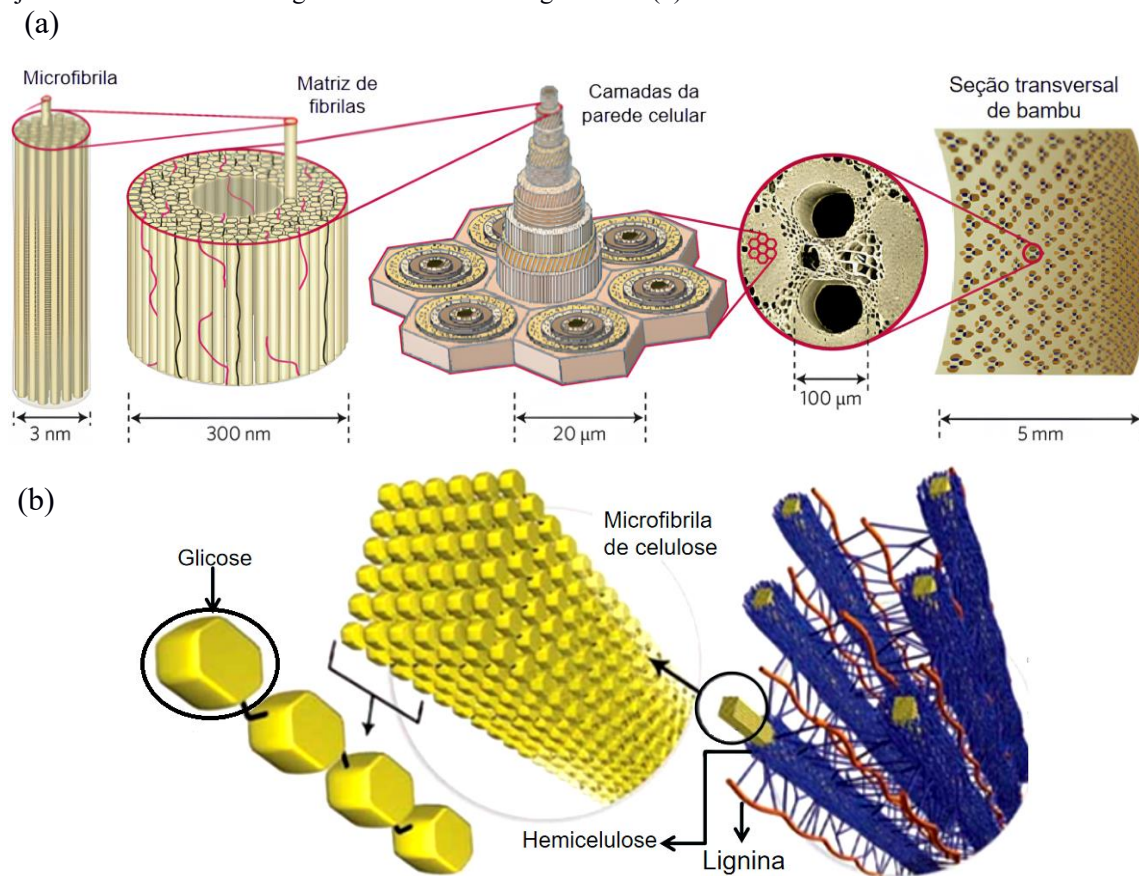


Fonte: Adaptado de (BRANDT *et al.*, 2013; ZAKZESKI *et al.*, 2010; RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019).

As fibras vegetais são encontradas em troncos, caules, sementes, folhas e frutos. Elas são formadas por uma associação de microfibrilas dispostas em camadas de diferentes espessuras e ângulos de orientação (ASHBY; JOHNSON, 2013; SAVASTANO JÚNIOR, 2000).

As microfibrilas de celulose possuem regiões cristalinas e amorfas. As microfibrilas de celulose estão alinhadas e unidas umas às outras por uma matriz de hemicelulose e pectina ou lignina, formando assim, as macrofibrilas, conforme pode ser observado na Figura 3 (GIBSON, 2012).

Figura 3 - Organização hierárquica e estrutural do bambu (a) e Ilustração de como os três componentes majoritários das biomassas lignocelulósicas estão organizadas (b)



Fonte: Adaptado de (WEGST *et al.*, 2014; WYMAN; YANG, 2009).

Todas as plantas vascularizadas podem ser utilizadas como fontes de fibra celulósica, porém o uso de determinada planta é restrito pela disponibilidade desta planta e pelo custo de extração da fibra. As propriedades físico-químicas das fibras vegetais frequentemente dependem da espécie vegetal, dos métodos de cultivo, da colheita e do processamento, assim como da forma da fibra (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).

As fibras vegetais, inclusive as de origem animal, não conseguem alcançar a resistência à tração e o módulo de Young do Kevlar, da fibra de carbono e do aço trefilado. Entretanto, devido às suas massas específicas serem baixas, as suas propriedades mecânicas específicas tornam-se atrativas (ASHBY; JOHNSON, 2013).

Há fibras vegetais que possuem maiores resistências à tração e módulos de Young que as fibras de origem animal mais facilmente disponíveis, como é o caso do rami, do linho, da juta e do sisal. Além disto, as fibras vegetais podem ser cultivadas em diversos países e podem ser colhidas após curtos períodos de tempo (PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

Na Tabela 1, são apresentadas propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras naturais, da nanocelulose e de fibras sintéticas, como é o caso do polietileno e de três tipos de fibras de carbono.

Tabela 1 – Propriedades físicas e mecânicas de fibras vegetais, nanocelulose, amianto, polipropileno e de carbono

Tipo de fibra	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Absorção máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tração (GPa)	Módulo de Young (GPa)
Rami	1,5	ND	2.0–3.8	0,400 a 0,938	44 a 128
Linho	1,5	ND	1.2–3.2	0,345 a 1,830	27 a 80
Juta	1,3 a 1,5	ND	1.5–1.8	0,393 a 0,800	10 a 55
Algodão	1.5–1.6	ND	3.0–10	0,287 a 0,800	5.5 a 13
Coco	1,177	93,8	23,9 a 51,4	0,095 a 0,118	2,8
Sisal	1,370	110,0	4,9 a 5,4	0,347 a 0,378	15,2
Malva	1,409	182,2	5,2	0,160	17,4
Celulose - papel imprensa ( <i>Pinus elliottii</i> -princ.)	1,20 a 1,50	400	ND	0,300 a 0,500	10 a 40
<i>Bambusa vulgaris</i>	1,158	145	3,2	0,073 a 0,505	5,1 a 24,6
Piaçava	1,054	34,4 a 108	6	0,143	5,6
Banana	1,031	407	2,7	0,384	20 a 51
Amianto crisotila	2,20 a 2,60	-	2	0,56 a 0,75	164
Nanocelulose	1,6	ND	ND	1,6 a 6,4	57 a 180
Lã	1,3	ND	13.2–35	0,050 a 0,315	2.3–5
Polipropileno comum (filamento)	0,913	ND	22,3 a 26,0	0,25	2,0
Fibra de carbono (precursor-PAN)	1,70 a 1,80	ND	0,8 a 2,2	3,5 a 6,3	200 a 500
Fibra de carbono (precursor-piche)	1,80 a 2,20	ND	0,3 a 0,9	1,3 a 3,1	150 a 900
Fibra de carbono (precursor-rayon)	1,40 a 1,50	ND	ND	0,5 a 1,2	40 a 100

Fonte: Adaptado de (PICKERING; EFENDY; LE, 2016; SAVASTANO JÚNIOR, 2000; DUMANLI; WINDLE, 2012; MOON; SCHUENEMAN; SIMONSEN, 2016).

Obs.: ND = Informação não disponível.



Dentre as várias fibras vegetais, as fibras de bambu são consideradas importantes e possuem um grande potencial para serem utilizadas na indústria de compósitos. O mercado de bambus e de seus produtos tem crescido em virtude do déficit da produção de madeira em muitos países, além da impressionante taxa de crescimento deste vegetal (KHALIL *et al.*, 2012; WI *et al.*, 2017).

Em virtude do aumento da preocupação com os danos causados ao meio-ambiente pelos materiais sintéticos, tem havido interesse no desenvolvimento de materiais sustentáveis. Sendo assim, há um aumento na demanda pelo uso comercial de compósitos reforçados com fibras naturais em vários setores industriais nos últimos anos. A sustentabilidade dos compósitos reforçados com fibras naturais tem levado ao crescimento das suas aplicações em várias indústrias do setor de transformação. No que tange à seleção de materiais, os compósitos são materiais personalizados cujas propriedades podem ser alteradas pela mudança do reforço e da matriz (GIRIJAPPA *et al.*, 2019).

Os compósitos reforçados com fibras naturais têm sido utilizados em movelaria, construção, palete de transporte, no revestimento interno de automóveis (teto, parede traseira, forro do painel lateral) e também de aeronaves, entre outras aplicações. É previsto que a Europa se mantenha como o maior mercado para os compósitos reforçados com fibras naturais devido à alta aceitação de materiais compósitos ambientalmente amigáveis por indústrias automobilísticas, agências de governo e crescimento em pequenas indústrias ambientalmente amigáveis (GIRIJAPPA *et al.*, 2019).

## 2.2 FIBRA DE BAMBU

Os bambus pertencem à família Poaceae, subfamília Bambusoideae, ordem das gramíneas, classe das monocotiledôneas, subfiló das angiospermas e filo dos espermatófitos, e cuja maior ocorrência está em regiões com alto índice pluviométrico e quentes (áreas de clima subtropical, tropical da África, Ásia e América do Sul), além de regiões de clima temperado, com exceção da Europa, ocupando uma área de aproximadamente 36 milhões de hectares no mundo, representando cerca de 3% da área ocupada por florestas (MALANIT, 2009; MOGNON, 2015; FAO, 2007).

Vale a pena ressaltar que a Ásia possui aproximadamente 65% das reservas de bambus no mundo. Embora os bambus se desenvolvam em climas temperados e tropicais, regiões quentes e úmidas são preferidas para a maioria das espécies, além de uma temperatura média de 20 a 30 °C, e níveis de precipitação de 1000 a 2000 mm. Algumas espécies, como a

*Dendrocalamus strictus* sobrevive sob as condições mais secas da Índia, com precipitação anual de 750 a 1000 mm (FAO, 2007; MALANIT, 2009; MOGNON, 2015; WIEDMAN; DRUMOND, 2017; NETHERLANDS AGENCY, 2013).

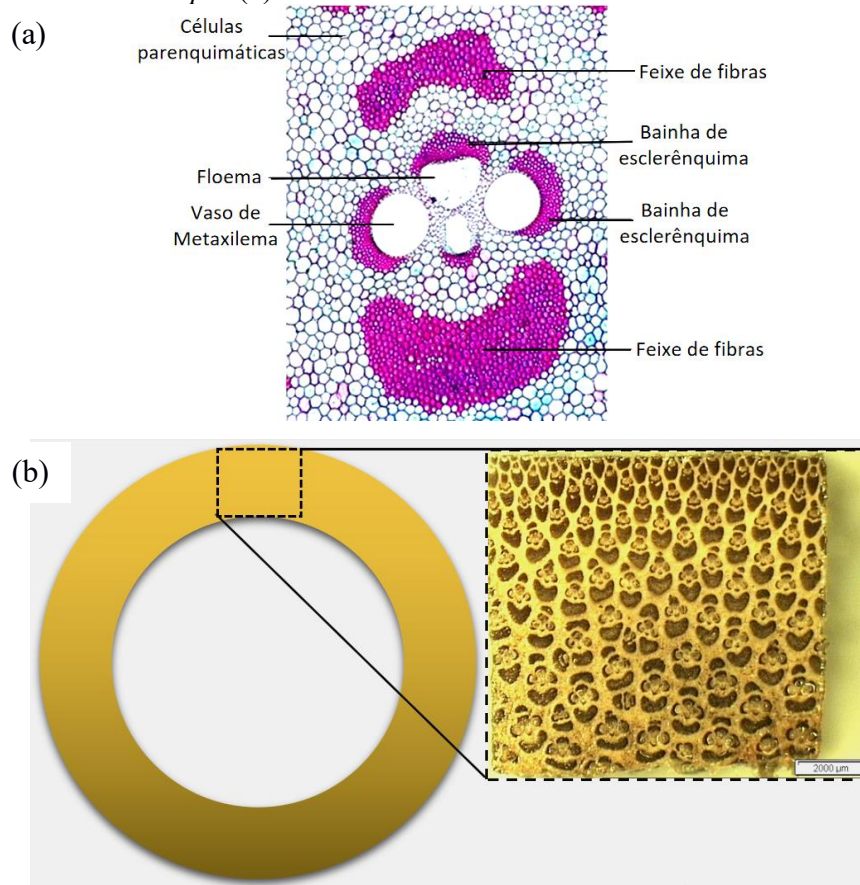
Os bambus possuem uma grande diversidade de espécies, conhecendo-se aproximadamente 1.200 a 1.600 espécies e 90 gêneros, podendo ainda haver espécies desconhecidas, haja vista que o bambu floresce raramente e em ciclos irregulares, o que dificulta a identificação das espécies e gêneros pelos taxonomistas, mas modernas análises genéticas podem ajudá-los nessa identificação. No que tange à diversidade de espécies, segundo o trabalho de Bamboo Phylogeny Group (2012), há 1.439 espécies descritas e 116 gêneros (MOGNON, 2015; WIEDMAN; DRUMOND, 2017; FAO, 2007; MALANIT, 2009; NETHERLANDS AGENCY, 2013; BAMBOO PHYLOGENY GROUP, 2012).

Os bambus são estruturas ocas cobertas por uma epiderme dura (que possui sílica, e que age como uma barreira impermeável à água) e são revestidos internamente por uma cera. É importante informar que há também algumas espécies de bambus maciços. O diâmetro do seu colmo afunila da base até o topo, com a redução da espessura da sua parede também. O comprimento dos entrenós aumenta da região basal para a região mediana, e diminui até a região superior (MALANIT, 2009; PRATES, 2013; LIESE; TANG, 2015).

Os bambus são compostos aproximadamente por 50% de parênquimas, 40% de fibras e 10% de feixes vasculares, os quais podem ser observados na Figura 4a, sendo que o percentual de fibras é maior na região externa e a fração de parênquima e de feixes vasculares é maior na região interna, apresentando, pois, uma distribuição de forma gradiente ao longo da seção transversal, conforme pode ser observado na Figura 4b. O percentual de fibras aumenta conforme se vai da base em direção ao topo, assim como a massa específica, que aumenta levemente da base até o topo do colmo, o que é inversamente proporcional ao percentual de parênquima e de células condutivas. As células parenquimáticas são conectadas por pequenos orifícios e os grânulos de amido ficam armazenados nelas (MALANIT, 2009; PRATES, 2013; LIESE; TANG, 2015).



Figura 4 - Disposição dos constituintes dos feixes vasculares e células parenquimáticas presentes no bambu da espécie *Dendrocalamus asper* (a) e microestrutura gradiente da seção transversal de bambu da espécie *Dendrocalamus asper* (b)



Fonte: Adaptado de (MALANIT, 2009).

A principal composição química dos bambus é similar à das madeiras; já algumas composições químicas minoritárias são diferentes da madeira e variam com a região do bambu. Outra diferença composicional é que os bambus contêm mais amido que as madeiras (MALANIT, 2009).

Há espécies de bambus que podem chegar a 40 metros de altura e mais de 30 centímetros de diâmetro. Após o seu período de estabelecimento, que dura de cinco a sete anos, o seu crescimento é rápido, atingindo a maturidade entre três e quatro anos, sequestrando o gás carbônico rapidamente; a madeira, por sua vez, leva normalmente mais de 20 anos para atingir a maturidade. Após o término do crescimento do colmo de bambu (que pode levar aproximadamente de 4 a 6 meses para atingir a sua altura máxima), a espessura da sua parede não muda, mas começa o processo de amadurecimento, diminuindo a sua umidade e aumentando a sua massa específica e as suas propriedades mecânicas (MOGNON, 2015; KHALIL *et al.*, 2012; MALANIT, 2009).

Os brotos e os colmos de bambu crescem de um denso sistema de rizomas, havendo duas categorias de rizomas: monopodial e simpodial. Os rizomas do tipo monopodial crescem horizontalmente, frequentemente, a uma taxa surpreendente, sendo também conhecidos como alastrantes. Os brotos de rizoma desenvolvem-se ou para cima, gerando um colmo, ou horizontalmente, compondo assim um novo trato da rede de rizomas. Os bambus monopodiais geram colmos distantes uns dos outros e podem ser invasivos. Eles são encontrados normalmente em regiões temperadas e incluem os gêneros *Phyllostachys* e *Pleioblastus*. Por outro lado, os rizomas simpodiais são curtos e grossos, em que os colmos acima do solo estão próximos em uma touceira compacta, que expande regularmente em volta da sua circunferência. Eles são naturais de regiões tropicais e não são invasivos. O seu principal gênero é o *Bambusa* (FAO, 2007).

Colmos de bambu extraídos de plantações próximas a fontes de água possuem maior concentração de água que os extraídos de plantações distantes de fontes de água, levando assim, mais tempo para secar, além de serem mais propensos a fraturar durante o processamento de palitos de bambu, por exemplo (AGUINSATAN *et al.*, 2019).

A retração e o intumescimento no *Dendrocalamus asper* são menores quando comparados com as espécies de madeira normais, sendo, pois, favorável usá-lo como matéria-prima para a produção de compósitos. Segundo o trabalho de Malanit (2009), o bambu da espécie *Dendrocalamus asper* possui uma absorção de água levemente decrescente da base para o topo do colmo, estando relacionada principalmente com a variação do percentual de células parenquimáticas (que possuem capacidade de reter água). Por outro lado, segundo o trabalho de Liese e Tang (2015), o teor de umidade na base é maior que no topo, e, inclusive, o teor de umidade próxima à epiderme é maior que na região interna. Segundo o trabalho de Javadian *et al.* (2019), o teor de umidade para colmos com diâmetros iguais ou menores que 100 mm varia, aumentando com o aumento do diâmetro do colmo, mas, para colmos com diâmetros maiores que 100 mm, o teor de umidade não varia significativamente; enquanto a massa específica não varia significativamente em colmos com diâmetro igual ou menor que 110 mm, mas, conforme o diâmetro aumenta de 110 a 150 mm, a massa específica diminui. A redução na massa específica é atribuída à densidade de fibra, sendo importante destacar que, nos colmos com maiores diâmetros e paredes mais grossas, normalmente encontrados na base, a densidade das fibras é menor, e que, geralmente, os colmos possuem maior densidade de fibras na região apical, onde elas estão muito próximas umas das outras (LIESE; TANG, 2015; MALANIT, 2009; JAVADIAN *et al.*, 2019).

Vale salientar que, para colmos com diâmetros maiores que 110 mm, a resistência à tração é influenciada pela densidade de fibras no bambu, havendo, pois, uma redução na resistência à tração conforme o diâmetro do colmo aumenta, e a densidade de fibras diminui. Já, para diâmetros de colmo menores que 110 mm, não há mudança significativa na massa específica e na resistência à tração. O módulo de ruptura (MOR), ou resistência à flexão, também aumenta com o aumento do percentual de fibras e a diminuição do percentual de lignina, com exceção do intervalo de diâmetro de colmo entre 90 e 100 mm, em que o MOR não diminui com o aumento da espessura da parede do bambu (JAVADIAN *et al.*, 2019).

A influência do diâmetro do colmo no módulo de elasticidade sob flexão ( $E_f$ ) é similar para o MOR. O bambu *Dendrocalamus asper* apresenta um declínio na média do módulo de elasticidade sob flexão ( $E_f$ ), com o aumento do diâmetro do colmo de 80 para 150 mm. Bambu com diâmetro de colmos menores que 120 mm possuem mudanças menos significativas no  $E_f$  com a variação no diâmetro do colmo. Por outro lado, em plantas com diâmetro de colmo iguais ou maiores que 120 mm, o  $E_f$  cai com o aumento do diâmetro do colmo (JAVADIAN *et al.*, 2019).

Podem ser observadas, na Tabela 2, a massa específica, a resistência à tração ( $\sigma_t$ ) paralela à fibra, o módulo de Young ( $E_t$ ), a resistência à flexão (MOR), o módulo de elasticidade sob flexão ( $E_f$ ), resistência à compressão paralela à fibra ( $\sigma_c$ ) e módulo de elasticidade sob compressão ( $E_c$ ) das espécies de bambu *Bambusa tuldooides* (da região mediana e com 5 anos) e *Dendrocalamus asper* e de três espécies de madeira.

Tabela 2 - Massa específica ( $\rho$ ) e propriedades mecânicas de bambus das espécies *Dendrocalamus asper* e *Bambusa tuldooides* e de três espécies de madeira

	<i>Dendrocalamus asper</i>	<i>Bambusa tuldooides</i>	Balau	Pinheiro de Sumatra	Madeira rosa da Indonésia
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,711-0,940	-	0,85 - 1,15	0,57 - 0,71	0,63 - 0,77
$\sigma_t$ (MPa)	193 - 340	156,60 ± 46,80	75 - 180	57 - 94	65 - 85
$E_t$ (MPa)	18.140 - 28.230	10.330 ± 4.200	18.000 - 22.000	12.800 - 16.000	8.000 - 13.000
MOR (MPa)	121-209	170,47 ± 12,23	115 - 125	85 - 100	63 - 116
$E_f$ (MPa)	9.375 - 14.279	15.610 ± 1.290	-	-	-
$\sigma_c$ (MPa)	-	70,58 ± 2,54	-	-	-
$E_c$ (MPa)	-	7.550 ± 1.050	-	-	-
Fonte	JAVADIAN <i>et al.</i> , 2019	SOUZA <i>et al.</i> , 2018	JAVADIAN <i>et al.</i> , 2019	JAVADIAN <i>et al.</i> , 2019	JAVADIAN <i>et al.</i> , 2019

Fonte: Adaptado de (JAVADIAN *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2018).

A capacidade de adsorção de água no bambu poderia revelar certa capacidade de permeabilidade aos processos de revestimento e de colagem. A permeabilidade influencia grandemente na penetração do adesivo, sendo que, quanto maior a penetração do adesivo, maior será a resistência à flexão e a qualidade do compósito. É importante ressaltar que o percentual de umidade no bambu a ser utilizado como reforço deve ser menor que 10% a fim de reduzir o efeito da delaminação excessiva ou do impacto do ambiente (p. ex.: ataque de fungos) em longo prazo sobre o compósito (MALANIT, 2009; JAVADIAN *et al.*, 2019).

### 2.2.1 Aplicações do bambu

O bambu esteve presente na vida e na cultura do homem primitivo em quase todos os continentes. O bambu é um dos principais produtos florestais não madeiráveis, podendo ser utilizado em diversas áreas: alimentação, construção, celulose, painéis particulados, painéis em MDF (*Medium Density Fiberboard*), OSB (*Oriented Strand Board*), laminados, carvão, inclusive em projetos de reflorestamento, tratamento de efluentes domésticos, da indústria de alimentos, de águas pluviais, entre outros (MOGNON, 2015; FAO, 2007; WI *et al.*, 2017; MALANIT, 2009; PHYTOREM, 2012).

O bambu, mesmo sendo muito versátil no que tange as suas possibilidades de aplicações, ainda é pouco explorado no Brasil, e visando desenvolver a cultura do bambu no país por meio de ações governamentais e empreendimentos privados, foi sancionada, em 8 de setembro de 2011, a Lei nº 12.484, que institui a Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao Cultivo do Bambu, dando assim um destaque para esta cultura que pode colaborar com o desenvolvimento econômico e social no país (BRASIL, 2011; VALE; MOREIRA; MARTINS, 2017).

Como exemplo de região que se desenvolveu economicamente por causa do bambu, pode-se citar o Condado de Linan, na China, em que comunidades saíram da pobreza e ascenderam economicamente (NETHERLANDS AGENCY, 2013).

Há aproximadamente 200 espécies de bambus que podem ser utilizadas na produção de alimentos quando estiverem como brotos, possuindo um grande percentual de fibras. O carvão produzido a partir do bambu é usado como substituto para o carvão de madeira e para o carvão mineral, podendo ser utilizado como combustível, elemento para purificação de água, regulador de umidade, desodorizante, entre outros. Vale ressaltar que o poder calorífico do carvão de bambu tem quase a metade do poder calorífico do petróleo com a mesma massa,

e que o carvão ativado de bambu pode ser utilizado para limpeza ambiental, absorção de excesso de umidade e produção de fármacos (MALANIT, 2009).

Tem sido estudado também o uso do bambu para se produzir o xilitol, que é um adoçante, a partir da xilana (pentosana), que está presente na sua hemicelulose. Podendo ser produzidos também outros compostos químicos a partir de diversos processos, como é o caso do furfural, que é produzido a partir de catálise ácida de pentosana (NETHERLANDS AGENCY, 2013).

### **2.2.2 O mercado do bambu**

O mercado internacional de bambu, segundo a empresa de análise de mercado Grand View Research (2019), deve alcançar 98,3 bilhões de dólares em 2025 e é esperado que cresça a uma taxa composta anual (CAGR) de 5,0% sobre o período previsto. Além disso, o processamento de bambu e rotim para a produção de produtos como móveis, pisos, celulose e papel tem um impacto ambiental relativamente baixo, sendo uma alternativa renovável e de baixo-carbono (GRAND VIEW RESEARCH, 2019; MALANIT, 2009).

Espera-se que várias iniciativas governamentais em economias emergentes, como China, Índia e Etiópia, por exemplo, sejam fundamentais para a melhoria de cenário de oferta e procura para este mercado; como é o caso da Etiópia, Quênia e Uganda, que cooperaram com a China recentemente com o objetivo de impulsionar a economia, reduzir a pobreza e proteger as paisagens florestais por meio da expansão das indústrias de bambu e rotim (GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

A região Ásia-Pacífico contabilizou próximo de 60% de participação no mercado internacional de bambu em 2018, e se espera que cresça ainda a uma taxa composta anual maior (CAGR) para o período previsto. Este crescimento é devido ao maior volume de produção e exportação de bambus para alguns países desenvolvidos, como a França, os Estados Unidos, a Alemanha, entre outros (GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

Algumas das empresas-chave internacionais que trabalham no mercado de bambus e também as empresas nacionais de pesquisa, desenvolvimento e inovação (R&D&I) voltadas para este ramo estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Empresas internacionais e nacionais voltadas para o mercado do bambu

Indústrias-chave internacionais	Empresas brasileiras de pesquisa, desenvolvimento e inovação (R&D&I)	
Moso International B. V.	Bambu Carbono Zero	Embambu
Shanghai Tenbro Bamboo Textile Co. Ltd.	Takê Cortinas e Artefatos de Bambu	Companhia Nós no Bambu
Kerala State Bamboo Corporation Ltd.	Aprobambu	Integral Bambu
Jiangxi Feiyu Industry Co. Ltd.	NeoBambu	Cerbambu Ravena
	Oré Brasil	Bambutec Design
	Ebiobambu	Nunes Bambu
	Bioestrutura Engenharia	

Fonte: Adaptado de (GRAND VIEW RESEARCH, 2019; SEIXAS, 2019).

No Brasil, as espécies exóticas mais comuns são *Bambusa vulgaris Schrad*, *B. vulgaris var. Vittata*, *B. tuldoides*, *Dendrocalamus giganteus* e algumas espécies de *Phyllostachys*. É importante destacar que, dentre as várias espécies presentes no Brasil, as espécies *Bambusa vulgaris* e *Dendrocalamus asper* merecem destaque em virtude do grande potencial para aproveitamento comercial (SILVA *et al.*, 2019).

### 2.2.3 Características e aplicações do bambu da espécie *Dendrocalamus asper*

A espécie *Dendrocalamus asper*, cujos sinônimos são *Gigantochloa aspera* e *Dendrocalamus flagellifer Munro*, é popularmente conhecida como bambu gigante e bambu balde. Esta espécie é originária do sudeste da Ásia e uma das mais populares na Tailândia, sendo plantada em mais de 60 províncias. Vale destacar que os nós mais baixos são circundados por raízes, conforme será mostrado na Figura 5a. O bambu balde, provavelmente, foi trazido para o Brasil pelos colonizadores portugueses. Em solo brasileiro, ele desenvolve touceiras cujos colmos chegam a ter até 30 m de altura e diâmetro na base de mais de 30 cm. O comprimento dos entrenós fica entre 20 e 45 cm, e o diâmetro dos colmos varia entre 8 e 20 cm, e com paredes relativamente grossas (11 a 20 mm), às vezes, são quase sólidos na base (TOMBOLATO; GRECO; PINTO, 2012; MALANIT, 2009).

Quando são novos, eles são cobertos por finos cílios marrom-dourados, dando a eles uma aparência de veludo. O bambu balde desenvolve-se melhor sob incidência direta de luz solar e suporta temperaturas de até 5 °C negativos, podendo crescer em qualquer tipo de solo e regiões de baixas altitudes de até 1500 metros acima do nível do mar, mas se desenvolvem melhor em solos ricos, em regiões úmidas e em regiões com altitude entre 400 e 500 metros acima do nível do mar e chuva anual de aproximadamente 2400 mm. No Brasil, esta espécie é

a que possui maiores dimensões, sendo comumente confundida com a espécie *Dendrocalamus giganteus* (TOMBOLATO; GRECO; PINTO, 2012; MALANIT, 2009).

O *Dendrocalamus asper* pode ser aproveitado desde quando é um jovem broto até quando é adulto. Os brotos são doces, os quais são conhecidos na Tailândia como bambu doce (*sweet bamboo*). Os brotos jovens são colhidos na estação chuvosa, sendo proveitoso destacar que uma plantação manejada adequadamente pode produzir de 10 a 11 toneladas de broto jovem por hectare a cada ano. Por outro lado, os bambus maduros, com mais de três anos de idade, possuem paredes grossas e são fortes o suficiente para serem aproveitadas na construção de casas e pontes, em mobiliários, hashi, utensílios domésticos, instrumentos musicais e artesanatos. Os seus colmos também têm sido utilizados na produção de bambu laminado colado, painéis particulados e painéis de fibras, além da produção de papel e celulose (MALANIT, 2009; TOMBOLATO; GRECO; PINTO, 2012).

A fim de ilustrar algumas destas aplicações, na Figura 5 é mostrada uma casa construída com bambu e fechamento em pau a pique, situada na cidade de Araruama, Rio de Janeiro e uma viga de bambu laminado colado utilizado para fins estruturais no aeroporto de Illinois, Estados Unidos.

Um colmo de *Dendrocalamus asper*, durante uma estação chuvosa, pode levar menos de um ano para atingir a sua altura máxima. Por outro lado, a colheita dos colmos deve ser feita, preferencialmente, em estações secas. Uma plantação, na Tailândia, por exemplo, pode produzir 16 toneladas de colmos de bambu por hectare por ano. Uma touceira madura pode alcançar 3 metros de diâmetro e conter cerca de 60 colmos (MALANIT, 2009; TOMBOLATO; GRECO; PINTO, 2012).

É importante destacar a importância de se identificar o composto ligante adequado para a produção de bambu laminado colado, de painéis particulados, OSB, MDF, entre outros compósitos, a fim de se desenvolver produtos eficientes e que tenham aceitação do mercado, os quais precisam ser duráveis, além de ter uma adequada compatibilidade com a fibra (MALANIT, 2009).



Figura 5 - Fotos de: (a) Colmos de bambu da espécie *Dendrocalamus asper*; (b) Casa construída com bambu e fechamento em pau a pique e (c) Viga de bambu laminado colado utilizado para fins estruturais

(a)



(b)



(c)



Fonte: LUCAS, 2009; EBIOBAMBU, 2017; LAMBOO TECHNOLOGIES, 2016

As dimensões das fibras da espécie *Dendrocalamus asper* são similares aos dos traqueídeos das madeiras de gimnospermas. O comprimento das suas fibras são aproximadamente 2 a 3 vezes maiores que o das fibras das madeiras das angiospermas, podendo assim, ser utilizado como matéria-prima na produção de papel (MALANIT, 2009).

A análise química de bambus das espécies *Dendrocalamus asper* (com mais de 3 anos), *Dendrocalamus giganteus* Munro e *Bambusa vulgaris* pode ser observada na Tabela 4.



Tabela 4 - Resultados de análise química em amostras de bambu *Dendrocalamus asper* de 3 anos, *Dendrocalamus giganteus* Munro e *Bambusa vulgaris*

Análise química (% em massa)	Alfacelulose	Holocelulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinza
<i>Dendrocalamus asper</i>	40,92	65,55	24,74	24,50	10,12	-
<i>Dendrocalamus giganteus</i> Munro	47,5 (0,4)	-	15,35 (0,42)	26,25 (0,07)	4,90 (0,14)	0,7 (SiO <sub>2</sub> )
<i>Bambusa vulgaris</i>	37,9 - 43,2	67,8 - 69,6	-	22,7 - 23,9	-	1,8 - 2,1

Fonte: Adaptado de (MAGALHÃES *et al.*, 2017; LIESE; TANG, 2015; HERNANDEZ-MENA; PECORA; BERALDO, 2014).

As cinzas do bambu são compostas principalmente por sílica, cálcio e potássio, possuindo comumente também, manganês e magnésio. O percentual de sílica é maior na epiderme, sendo muito baixo nos nós e ausentes nos entrenós. O alto percentual de cinzas em algumas espécies de bambus pode prejudicar o seu processamento. O bambu também possui outros compostos orgânicos, como o amido, sacarídeos desoxigenados, lipídeos e proteínas. Vale a pena ressaltar que os nós possuem um alto percentual de lignina. A sua composição química exerce também influência sobre a sua durabilidade com relação aos ataques de fungos e brocas, por exemplo (MALANIT, 2009).

É importante salientar que as propriedades mecânicas dos bambus são influenciadas fortemente pelos seguintes fatores: espécie; época de colheita; condições climáticas; tipo de solo; proximidade de fontes de água; idade da planta; umidade das amostras; localização em relação ao comprimento do colmo e presença ou não dos nós nas amostras analisadas (GHAVAMI; MARINHO, 2005; MALANIT, 2009; AGUINSATAN *et al.*, 2019).

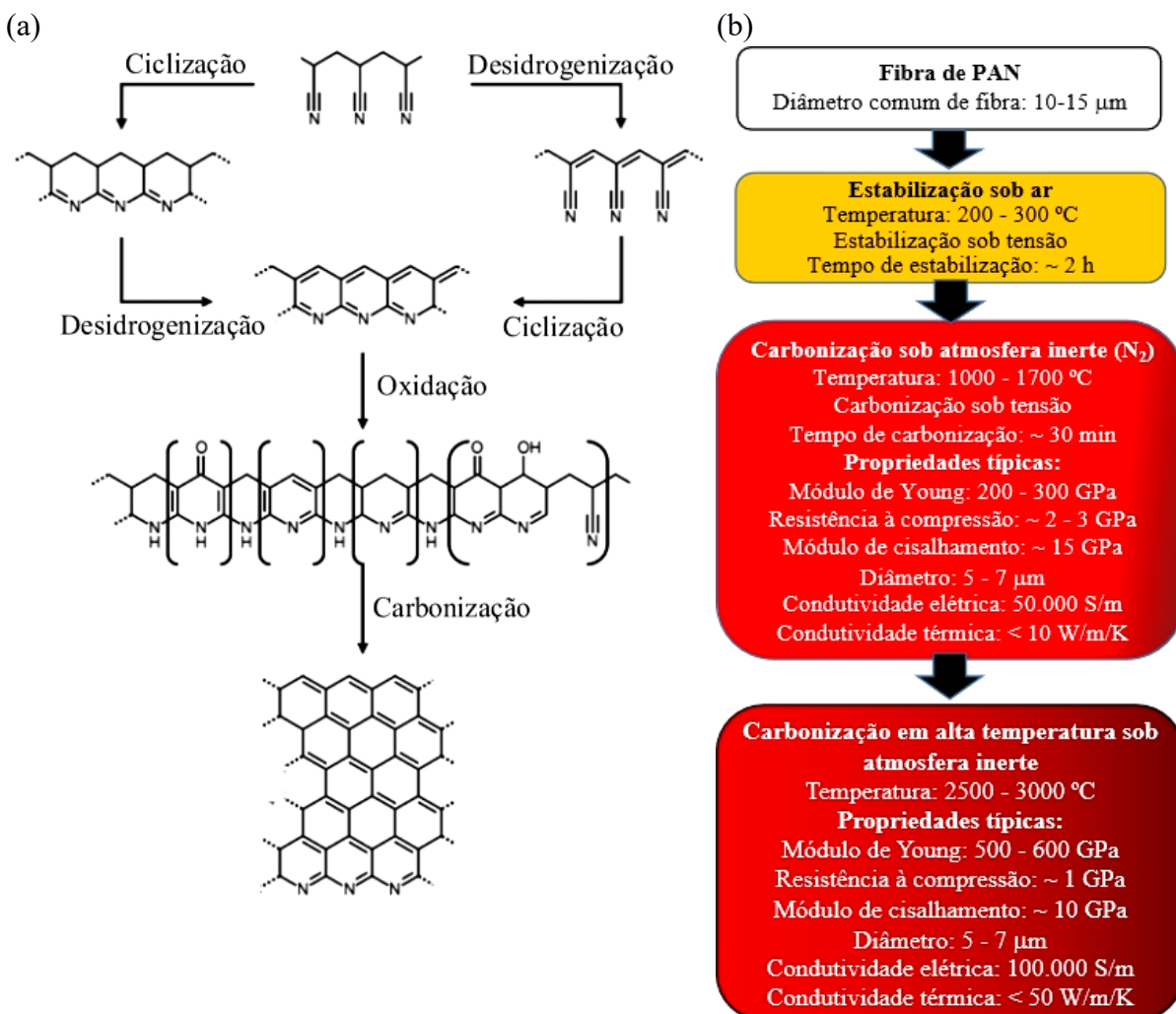
### 2.3 FIBRA DE CARBONO

A fibra de carbono, devido às suas excepcionais propriedades mecânicas e baixa massa específica, além de uma resistividade elétrica próxima à de metais, é um material muito atraente para uma grande variedade de aplicações, que vão desde equipamentos esportivos, automotivos de alto padrão, biomédicos, ramo nuclear, aviação até a indústria aeroespacial. As fibras de carbono também podem ser utilizadas para a fabricação de vestuários de proteção contra produtos químicos, blindagem eletromagnética e retardante de chama não-tecido. O método mais prático de produção das fibras de carbono é a carbonização de fibras orgânicas. Atualmente, a maioria das fibras de carbono tem como precursor a poliácridonitrila (PAN) por

causa das suas boas propriedades mecânicas e alto rendimento, sendo responsável por mais de 96% das fibras de carbono. Outro precursor também utilizado comercialmente é o piche (DUMANLI; WINDLE, 2012; MINUS; KUMAR, 2005; BENGTTSSON *et al.*, 2020).

O diagrama esquemático das reações que ocorrem durante a estabilização e carbonização da fibra de carbono a partir da poliacrilonitrila, além da especificação dos tratamentos térmicos e das propriedades físicas obtidas após cada etapa podem ser observados na Figura 6.

Figura 6 - Diagramas esquemáticos relativos à produção de fibra de carbono à base de PAN: (a) Reações que ocorrem durante a estabilização e carbonização das fibras de carbono; (b) Tratamentos térmicos realizados e as propriedades físicas das fibras após cada etapa de tratamento



Fonte: Adaptado de (GUPTA; PALIWAL; BAJAJ, 1991; MINUS; KUMAR, 2005).

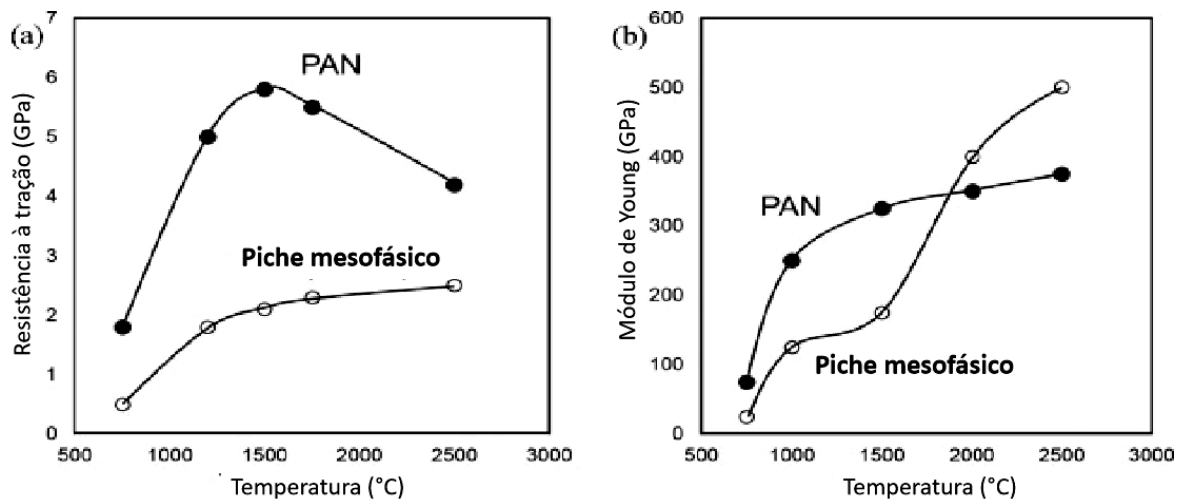
As fibras de carbono feitas a partir de poliacrilonitrila têm as suas propriedades melhoradas ao sofrerem pós-carbonização envolvendo o tracionamento da fibra a 2500  $^{\circ}\text{C}$ .

Comportamento semelhante pode ser observado no trabalho de Kleinhans e Salmén (2016), em que fibras de carbono com precursor de fibra de lignina tiveram o seu módulo de Young aumentado quando tracionada durante o processo de carbonização, que foi de 300 a 1300 °C, mas não apresentou aumento da resistência à tração quando comparado com a fibra não tracionada durante a carbonização (DUMANLI; WINDLE, 2012; KLEINHANS; SALMÉN, 2016).

As fibras de carbono podem ter a resistência à tração aumentada em aproximadamente 70% se tratadas termicamente a cerca de 700 °C em atmosfera de CO<sub>2</sub> e acetileno. A deposição de carbono sobre a superfície da fibra teria a função de curar falhas, contribuindo assim, com a melhora das propriedades (HUANG, 2009).

Fibras de carbono feitas a partir de PAN apresentam aumento na resistência à tração e no módulo de Young quando a sua temperatura de carbonização é aumentada. Entretanto, a sua resistência à tração atinge o limite na temperatura de carbonização de aproximadamente 1500 °C, após a qual começa a diminuir, enquanto o seu módulo de Young continua a aumentar conforme a temperatura de carbonização é aumentada, conforme pode ser observado na Figura 7 (NEWCOMB, 2016).

Figura 7 - Comparação das propriedades mecânicas sob tração de fibras de carbono com precursor de PAN e de piche mesofásico com relação à temperatura de carbonização: (a) Resistência à tração e (b) Módulo de Young



Fonte: Adaptado de (MATSUMOTO, 1985).

A justificativa para este fenômeno pode estar no trabalho de Zhou *et al.* (2011), em que uma fibra T700, cujo precursor é a PAN, ao ser tratada termicamente, sob argônio, nas temperaturas de 1000, 2300 e 2800 °C, apresentou um aumento do alinhamento dos planos gráficos basais com o eixo longitudinal com o aumento da temperatura de tratamento. Este

comportamento aconteceu primeiro na região superficial da fibra, e depois, na região central. O tamanho dos cristalitos aumentou significativamente, mais rapidamente na direção longitudinal que na direção transversal com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O aumento do tamanho dos cristalitos e o maior alinhamento dos planos basais grafíticos favoreceram o aumento do módulo de elasticidade. Por outro lado, também houve o surgimento e crescimento, em escala nanométrica, de poros. E como a resistência à tração é uma propriedade sensível a defeitos, ela apresentou queda no valor com o aumento da temperatura de tratamento térmico (ZHOU *et al.*, 2011; NEWCOMB, 2016).

Entretanto, o alto custo com o processamento, com o precursor (p. ex.: o PAN é um precursor caro), além da dependência da oscilação do preço do petróleo, sem contar os compostos tóxicos liberados (p. ex: HCN, NH<sub>3</sub> e CO) com a produção de fibra de carbono a partir da poliacrilonitrila, por exemplo, estimulou a busca por precursores alternativos. Esse é o caso de estudos relativos à produção de fibra de carbono a partir de algodão, de celulose reconstituída, de lignina, de blenda entre lignina e celulose, de blenda entre lignina e certos polímeros (PEG, PEO, PET/PP, PVA, PAN e PLA), além do PE puro (DUMANLI; WINDLE, 2012; DELUCIS *et al.*, 2017; MINUS; KUMAR, 2005; KHAN *et al.*, 2018; HUANG, 2009; BENGTSSON *et al.*, 2020; KLEINHANS; SALMÉN, 2016).

Como exemplo de pesquisas nesta área, tem-se o trabalho de Bengtsson *et al.* (2020), em que utilizaram uma fibra feita com a técnica de fiação úmida de jato seco (*dry-jet wet spun*) a partir da blenda de proporção em massa de 70/30 de lignina Kraft de coníferas e polpa Kraft totalmente branqueada para o desenvolvimento de uma fibra de carbono. Neste trabalho, o tempo de carbonização foi reduzido de 708 para 24 min sem perda significativa na resistência à tração e no módulo de Young, e com a vantagem adicional de ser mais econômico (BENGTSSON *et al.*, 2020).

Bengtsson *et al.* (2020) informaram também que, no intervalo de temperatura de carbonização de 600 a 800 °C, o seu módulo de Young aumentou de 18 a 53 GPa, e a resistência à tração aumentou de 360 para 810 MPa. Neste intervalo de temperatura, a fibra precursora estabilizada foi transformada em fibra de carbono. Já com o intervalo de temperatura de carbonização de 1000 a 1600 °C, o módulo de Young aumentou de 67 para 77 GPa, enquanto a resistência à tração diminuiu de 1050 para 630 MPa. O aumento no módulo de Young com o aumento da temperatura de carbonização, segundo os autores, pode ser devido à transformação de uma estrutura de carbono amorfo em grafite nanocristalino. Por outro lado, a diminuição da resistência à tração acima de 1000 °C pode ser devido à heterogeneidade da seção transversal da fibra de carbono (BENGTSSON *et al.*, 2020).

Os materiais poliméricos que produzem um resíduo carbonoso e que não fundem com a pirólise são considerados potenciais precursores da fibra de carbono. Outras características que estes materiais precisam ter para serem bons precursores são: ter uma seção transversal circular, pequena densidade linear, alta resistência mecânica e módulo de elasticidade e menos defeitos dentro da estrutura. O percentual em massa de carbono presente na fibra produzida precisa ser também maior que 90%, independentemente do material precursor (DUMANLI; WINDLE, 2012).

A celulose possui 44,4% de carbono, porém, ao ser pirolisada a 500 °C, o rendimento de carbono fica entre 10 e 20%, e menor que 10%, a 1000 °C. Além disso, a celulose, ao ser pirolisada, com exceção de algumas condições especiais, não pode ser estirada visando aumentar a sua cristalinidade (ISHIDA *et al.*, 2004).

As fibras de carbono produzidas a partir de fontes biológicas apresentam carência na cristalinidade gráfica, o que favorece a geração de materiais com poros internos e com grande área superficial específica quando tratamentos térmicos adequados são aplicados.

Desta forma, no que tange às aplicações não estruturais, a combinação de uma condutividade elétrica moderadamente alta com uma grande área superficial destas fibras de carbono faz com que elas sejam boas candidatas para aplicações eletroquímicas no futuro. O carbono pirolisado de celulose tem tido uma aplicação restrita como carbono absorvente ativado. Entretanto, este material carbonoso possui uma microestrutura fibrilar em escala nanométrica que gera interesse como um material avançado. Os materiais orgânicos podem ser pirolisados entre 250 e 600 °C, em atmosfera inerte, gerando uma diversidade de materiais carbonosos (OGALE; ZHANG; JIN, 2016; ISHIDA *et al.*, 2004).

Embora fibras de carbono tenham sido produzidas a partir de rayon, viscose e juta, as fibras de carbono produzidas a partir da poliacrilonitrila têm sido preferidas em virtude da maior produtividade obtida com este precursor, além das melhores propriedades mecânicas. Por outro lado, estas fibras de carbono alternativas poderiam ser utilizadas na produção de materiais cujas aplicações não sejam tão exigentes, como é o caso de raquetes de tênis, esquis, tacos de golfe, entre outros artigos esportivos (ISHIDA *et al.*, 2004; ROUSSAK; GESSER, 2013).

## 2.4 PIRÓLISE DE FIBRAS NATURAIS

A pirólise é um método comumente utilizado para aumentar o teor de carbono em materiais carbonáceos. O tratamento térmico de pirólise é efetuado em atmosfera inerte (na ausência de oxigênio) a fim de evitar a combustão do material e a consequente conversão de toda a matéria orgânica em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (ARSÈNE *et al.*, 2007).

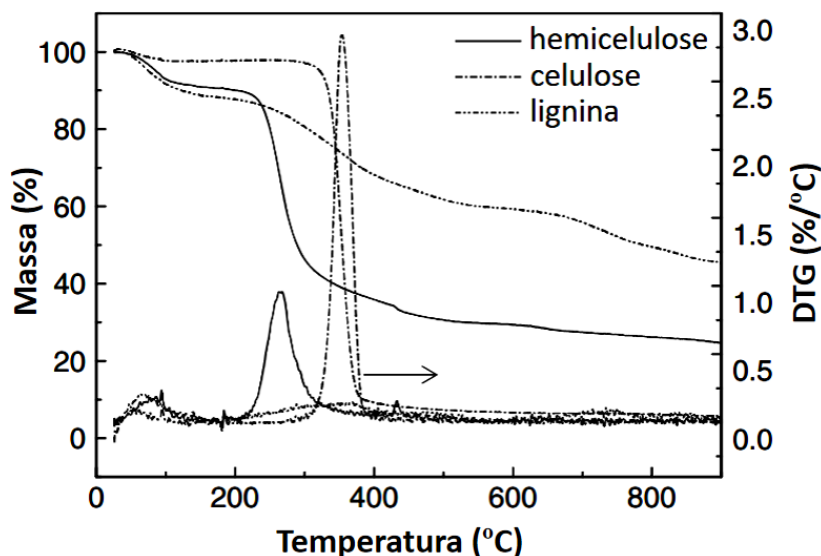
### 2.4.1 Etapas da decomposição térmica das biomassas lignocelulósicas

A pirólise das biomassas lignocelulósicas causa majoritariamente a volatilização da hemicelulose entre 200 e 350 °C, da celulose entre 200 e 400 °C e da lignina entre aproximadamente 160 e 900 °C. Vale salientar que a temperatura de decomposição térmica também aumenta com a taxa de aquecimento (HU *et al.*, 2018; SHAFIZADEH, 1982; ARSÈNE *et al.*, 2007).

A uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante a pirólise dos três principais componentes das biomassas lignocelulósicas isoladamente, a hemicelulose começa a se decompor facilmente, perdendo massa principalmente entre 220 e 315 °C, com a máxima taxa de perda de massa em 268 °C, e produzindo resíduo sólido de aproximadamente 20 % em massa mesmo após 3 min de patamar a 900 °C. Já a decomposição da celulose acontece principalmente entre 315 e 400 °C, com a máxima taxa de perda de massa em 355 °C, gerando muito pouco resíduo sólido, abaixo de 10% em massa. A lignina, por outro lado, decompõe-se lentamente entre 150 e 900 °C, gerando o percentual de resíduo sólido mais alto, de aproximadamente 45,7 % em massa (YANG *et al.*, 2007), conforme os termogramas e as curvas de DTG mostradas na Figura 8.

A pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, por exemplo, em temperatura de até 200 °C, provoca a desidratação e rearranjo de carboidratos (celulose e hemicelulose), além da desidratação parcial da lignina. A perda de material devido à pirólise é ainda baixa em 200 °C (BILBA; OUENSANGA, 1996; OUENSANGA; PICARD, 1988).

Figura 8 - Termogramas e DTG da celulose, hemicelulose e lignina



Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2007).

Os trabalhos de Arsène *et al.* (2007) e de Onésippe *et al.* (2008) sugerem que a realização da pirólise na fibra vegetal em 200 °C aumente a sua resistência mecânica em, pelo menos, três vezes e aumente a rugosidade superficial de uma forma mais branda quando comparada com o ataque alcalino.

O trabalho de Colla (2010), por outro lado, mostrou que a pirólise de bambu, sob uma taxa de aquecimento de 0,14 °C/min, em temperatura de 140 °C proporcionou as melhores propriedades mecânicas.

Segundo Pattnaik *et al.* (2018), folhas de bambu pirolisadas contêm SiO<sub>2</sub>, Si, Ca<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podendo-se inferir que o colmo de bambu pirolisado também deva conter estes compostos.

Conforme Zhang *et al.* (2019), o aumento da temperatura de pirólise de 550 a 750 °C provoca a redução na basicidade, na acidez e nos grupos carboxílicos presentes na superfície da biomassa de choupo.

## 2.4.2 Produtos da pirólise de biomassa lignocelulósica

A pirólise lenta de biomassa lignocelulósica, além de carvão, produz compostos voláteis condensáveis e compostos voláteis não condensáveis (FAGERNÄS *et al.*, 2012).



Abaixo de 300 °C, a decomposição da celulose acaba por produzir carvão, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água, enquanto que, entre 300 e 500 °C, a pirólise é responsável pela produção de alcatrão (composto majoritariamente por açúcares desidratados, oligossacarídeos, além de alguns produtos da desidratação de pirano e furano). Acima de 500°C, uma pirólise rápida produz voláteis de baixa massa molar vindos de reações secundárias do alcatrão e da interação entre carvão, água e dióxido de carbono em altas temperaturas (SHAFIZADEH, 1982; ARSÈNE *et al.*, 2007).

Os compostos voláteis condensáveis, ao serem liquefeitos, são chamados de destilados, mas são chamados normalmente de ácido pirolenhoso bruto, os quais são constituídos por alcatrão sedimentado e fase aquosa (ácido pirolenhoso, vinagre de madeira). O alcatrão sedimentado, após passar pelo processo de sedimentação, é normalmente conhecido como alcatrão-A. Já a fase aquosa, após a sedimentação do alcatrão, ainda contém alcatrão solúvel, o qual é chamado de alcatrão-B, e que pode ser chamado também de vinagre de madeira. Quanto aos componentes gasosos, a maioria é composta por CO<sub>2</sub> e CO, mas são produzidos também metano e hidrogênio, além de água (FAGERNÄS *et al.*, 2012).

Conforme o trabalho de Fagernäs *et al.* (2012), o alcatrão sedimentado obtido a partir da pirólise lenta de madeira de bétula foi composto majoritariamente por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), variando de 0,1 a 0,4 % em massa. Já o alcatrão pesado (composto por substâncias pretas bituminosas não fluidas) foi composto por um percentual de PAHs maior (5,2 % em massa) que o do alcatrão sedimentado.

Vale a pena ressaltar que os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são compostos tóxicos ou carcinogênicos com percentuais relativamente baixos. Devido às altas concentrações de PAHs, pode ser difícil utilizar tanto o alcatrão sedimentado como o pesado para outra finalidade que não seja para a geração de energia. Por outro lado, os alcatrões poderiam ser utilizados como conservantes de madeira no lugar do creosoto (FAGERNÄS *et al.*, 2012).

Segundo Fagernäs *et al.* (2012), o chamado vinagre de madeira tem potencial para ser aplicado como pesticida biodegradável devido ao fato de ele conter ácido acético e furfural.

Vale a pena ressaltar que, enquanto o vinagre é aprovado na Europa como pesticida e listado como biopesticida nos Estados Unidos, o furfural só tem autorização para ser utilizado, com a devida segurança, em plantas não-alimentícias devido à sua toxidez (HAGNER *et al.*, 2015; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006).



### 2.4.3 Aplicações das fibras pirolisadas

O carvão vegetal é um material de baixo custo que é produzido a partir da decomposição de materiais lignocelulósicos em ambiente com restrição ou ausência de oxigênio, o qual pode ser aplicado na produção de catalisadores, célula de combustível, assim como no armazenamento de energia. Por outro lado, o carvão vegetal tem sido amplamente aplicado no sequestro de carbono, melhora do solo, purificação da água, do ar, e até na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, em virtude da sua alta porosidade, área superficial específica e estabilidade térmica. Dentre os processos de produção de carvão vegetal (liquefação, pirólise, gaseificação e combustão), o processo de pirólise é o melhor devido à sua capacidade de produzir carvão vegetal a partir de biomassa lignocelulósica de uma forma mais rápida (ZHANG *et al.*, 2019; REZA *et al.*, 2020; ELNOUR *et al.*, 2019).

Há vários fatores que influenciam nas propriedades físico-químicas do carvão vegetal: a temperatura de pirólise; o tipo de matéria-prima; tempo de residência; taxa de aquecimento e processo de carbonização, devendo-se destacar que uma pirólise com taxa de aquecimento lenta tem um maior rendimento de fração sólida em comparação com as frações líquida e gasosa, obtidas em uma pirólise com taxa de aquecimento rápida. Dentre estes fatores, o que mais interfere é a temperatura, porque ela controla as propriedades e o rendimento do carvão vegetal (ZHANG *et al.*, 2019; REZA *et al.*, 2020; ELNOUR *et al.*, 2019).

É importante salientar que, conforme se aumenta a temperatura de pirólise, tende-se a aumentar a porosidade do carvão vegetal em virtude da decomposição da celulose, hemicelulose e lignina em grande quantidade, liberando voláteis, resultando em um grande número de novos poros e causando o crescimento dos poros já existentes. Assim, a área superficial específica e o volume de poros são aumentados, mas o número de grupos funcionais polares diminui (ZHANG *et al.*, 2019).

Em contrapartida, uma menor temperatura de pirólise pode resultar na condensação dos compostos voláteis, causando o preenchimento dos poros e a redução da área superficial. Como exemplo, pode-se citar o caso do choupo, em que, quando pirolisado de 200 a 400 °C, a área específica superficial não obteve aumento significativo, mas, quando pirolisado a 500 °C, e depois, a 600 °C, a área específica superficial alcançou o valor máximo de 53,19 m<sup>2</sup>/g em 600 °C. Por outro lado, quando pirolisado a 700 °C, a área superficial específica sofre uma queda de 53,19 para 51,26 m<sup>2</sup>/g, que pode ser devido ao coalescimento, fechamento, fusão ou colapso dos poros (ZHANG *et al.*, 2019).

Outra aplicação que pode ser dada ao carvão vegetal é como reforço em compósitos poliméricos a fim de melhorar as suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Vale informar que as propriedades termomecânicas e a compatibilidade dos compósitos são influenciadas pela composição química, pela microestrutura e pela química da superfície do carvão vegetal (ZHANG *et al.*, 2019; POULOSE *et al.*, 2018).

Como exemplo de compósito reforçado com carvão vegetal, pode-se citar o caso do choupo, o qual foi pirolisado nas temperaturas de 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C, mas, somente o carvão de choupo pirolisado a 600 °C foi o escolhido por Zhang *et al.* (2019), por ele possuir a maior área superficial específica dentre os outros carvões pirolisados, para se preparar o compósito de matriz de polietileno de alta densidade (PEAD), sendo constatado que não houve reação química entre o referido reforço e a matriz. O reforço de choupo, primeiramente, foi moído e então, peneirado para selecionar as fibras com tamanho de até 100 µm, as quais foram secas a 105 °C por 10h, e então, pirolisadas com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, sendo pois mantidas na temperatura desejada por 30 min.

Além disso, conforme o percentual de carvão de choupo foi adicionado à matriz, foi observado que a resistência à flexão aumentou também, atingindo um pico, de 44 MPa, com 50 % em massa, mas, com 70 % em massa deste reforço, a sua resistência à flexão é reduzida. Por outro lado, a resistência ao impacto sofre um leve decréscimo conforme o percentual de carvão de choupo aumenta de 10 a 30 % em massa. Vale ressaltar que, entre 30 e 70 % em massa de carvão de choupo, o decréscimo na resistência ao impacto é mais acentuado, aumentando de uma forma mais intensa a rigidez do compósito e diminuindo a sua tenacidade (ZHANG *et al.*, 2019).

Conforme o trabalho de Elnour *et al.* (2019), a partir dos compósitos de polipropileno reforçados com carvão vegetal obtidos a partir da pirólise da tamareira a 300, 400, 500, 600 e 700 °C, pôde-se constatar que os compósitos reforçados com esta biomassa pirolisada em temperaturas maiores apresentaram maior adesão interfacial com a matriz. A taxa de aquecimento da pirólise foi de 10 °C/min e o tempo de residência foi de 2h. Vale a pena informar que a proporção de reforço em todos os compósitos foi de 20 % em massa, e que as partículas de reforço apresentaram estruturas de formato aleatório com partículas de arestas afiladas e cuja distribuição de tamanho médio variava entre 2 e 20 µm. O teor de carbono e de cinzas aumentou com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto as razões H/C, O/C e (O+N)/C diminuíram com a temperatura de pirólise.

Pôde-se observar também que a maioria das partículas apresentou distribuição homogênea na matriz, mas os compósitos também apresentaram aglomeração das partículas.

Quando a matriz funde, durante o processamento, ocorre a penetração dela nos poros do reforço, resultando em uma melhor interligação entre a matriz e o reforço. Esta melhor aderência pode levar a melhores propriedades mecânicas, em virtude da uniformidade e eficiência da distribuição da carga aplicada sobre o compósito. Outro benefício da pirólise de biomassa no reforço para o compósito é que todos os compósitos apresentaram atrasos na temperatura de degradação quando comparados com a matriz sozinha, sendo obtida uma maior estabilidade térmica no compósito reforçado com biomassa pirolisada a 700 °C (ELNOUR *et al.*, 2019).

No que tange às propriedades mecânicas do compósito preparado por Elnour *et al.* (2019), de uma matriz de polipropileno, a qual apresenta uma fratura altamente dúctil, a adição de carvão de tamareira reduziu a sua ductilidade consideravelmente, além de reduzir a resistência à tração levemente, sendo sugerida a funcionalização das partículas de reforço ou o uso de compatibilizantes adequados para que as propriedades mecânicas do compósito sejam melhoradas para o caso de se considerar necessário.

Foi observado, tanto por Zhang *et al.* (2019), como por Elnour *et al.* (2019) e por Poulouse *et al.* (2018), a partir de análises por DSC, que a temperatura de cristalização aumentou conforme aumentava o percentual de biomassa pirolisada, os quais justificaram que as partículas de carvão estariam atuando como sítios de nucleação para a cristalização da matriz. Eles constataram também que a biomassa pirolisada não alterou significativamente a temperatura de fusão do compósito.

Segundo Poulouse *et al.* (2018), entre o carvão produzido a partir da tamareira a 900 °C e o produzido a 700 °C, o carvão produzido a 900 °C possuiu maior teor de carbono e menores teores de umidade, de cinzas, de H, N e de O. Além disso, o carvão pirolisado a 900 °C apresentou maior área superficial que o pirolisado a 700 °C. Foi reportado também que os compósitos produzidos com a matriz de PP reforçados com estes carvões reduziram a cristalização da matriz e a cristalinidade total do compósito. No que tange às propriedades dos compósitos, houve um pequeno decréscimo na resistência à tração conforme se aumentava o teor de reforço na matriz, o que foi atribuído pelos autores como devido à fraca compatibilidade entre o reforço e a matriz, sendo sugerida a funcionalização superficial (física e/ou química) do carvão e/ou o aumento da sua porosidade a fim de se melhorar as propriedades mecânicas do compósito.

Por outro lado, houve um aumento no módulo de elasticidade (módulo de Young) conforme aumentava o teor de reforço, havendo também uma pequena diferença entre os tipos de reforço (pirolisado a 700 °C e a 900°C). Além disso, houve uma considerável redução no

alongamento na fratura com a adição do reforço, não havendo diferença significativa de comportamento entre o carvão pirolisado a 700 °C e o pirolisado a 900 °C. É importante destacar que, conforme se aumentou o teor de reforço, de 0 a 15 % em massa, a condutividade elétrica do compósito aumentou em uma ordem de grandeza de quatro vezes (POULOSE *et al.*, 2018).

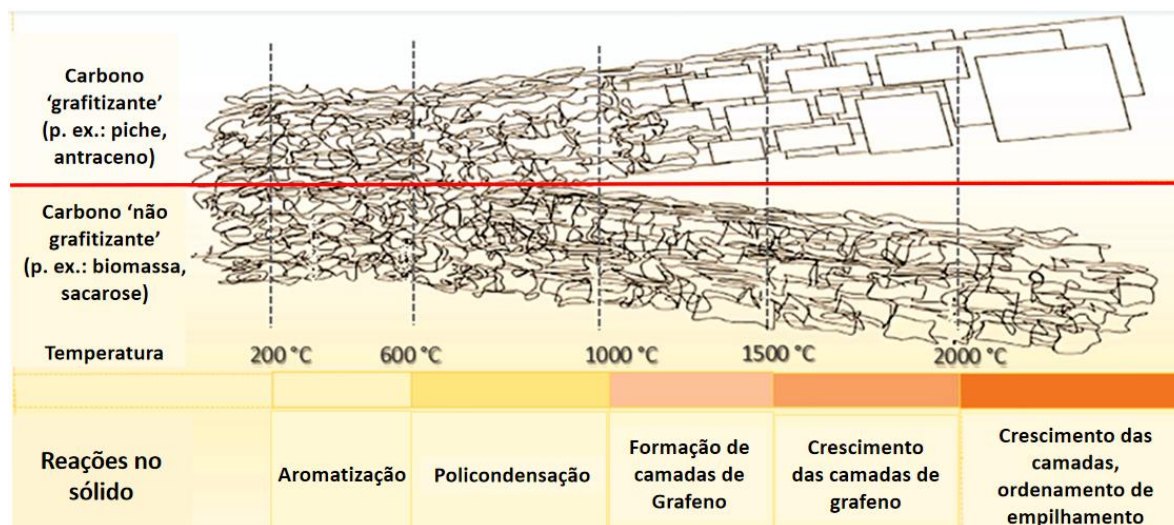
#### **2.4.4 Transformação da fibra em material condutor por meio da pirólise**

Segundo Poulouse *et al.* (2018), a resistividade elétrica poderia ter caído mais ainda se não tivesse havido aglomeração entre as partículas de reforço e se elas não possuíssem impurezas. Assim, sugeriu-se a purificação do carvão a fim de melhorar a condutividade elétrica dos compósitos de PP com carvão vegetal.

Esta melhora na condutividade elétrica advém da densificação das estruturas aromáticas, que pode ser verificado entre 600 e 800 °C, formando domínios quase-grafíticos (*graphite-like*), ainda altamente desordenados, mas com menos grupos residuais. Quando pirolisada em temperaturas superiores, ocorre o crescimento e ordenamento dos domínios do tipo grafeno, que se acredita terminar em aproximadamente 3000 °C, quando o máximo grau de transformação seria alcançado. Fenômeno semelhante de crescimento de planos de grafeno com o aumento na temperatura de tratamento térmico pode ser observado também em amostras de negro de fumo após tratamentos térmicos em 1000, 1700 e 2600 °C (KEILUWEIT *et al.*, 2010; FRANKLIN, 1951; JURKIEWICZ; PAWLYTA; BURIAN, 2018).

A Figura 9 ilustra as transformações que ocorrem com os materiais ‘grafíticos’ (p.ex.: piche e antraceno), e com os materiais ‘não grafíticos’ (p.ex.: sacarose e biomassa lignocelulósica) com o aumento da temperatura de tratamento térmico em atmosfera inerte.

Figura 9 - Ilustração e descrição simplificada das transformações que ocorrem nos precursores ‘grafitizantes’ e ‘não grafitizantes’ relacionadas à temperatura de tratamento térmico



Fonte: Adaptado de (DOU *et al.*, 2019; MARSH, 1991; SZCZYGIELSKA *et al.*, 2001).

## 2.5 POLIETILENO

O polietileno (PE) é um polímero cujo consumo continua a aumentar apesar das questões ambientais. Por meio da utilização de diferentes processos de produção, variando catalisadores e tipos de comonômeros, uma ampla variedade de homopolímeros de etileno e copolímeros pode ser produzida. A capacidade de se produzir tantas variedades permite que produtores desenvolvam resinas para várias aplicações, que vão desde filmes para embalagem, recipientes rígidos, tambores, tanques de combustível, tubos até artigos domésticos, entre outros. Sua fórmula química é  $(C_2H_4)_n$  e cujo monômero é o gás etileno. O polietileno é um polímero semicristalino e pertencente à categoria dos polímeros termoplásticos, valendo ressaltar que a sua temperatura de fusão é dependente do comprimento médio da cadeia polimérica (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2022; PATEL, 2016; ELMRABET; ELHARFI; ELYOUBI, 2020; KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017).

O polietileno (PE) é um dos polímeros mais largamente usados nas indústrias de embalagem e de construção em virtude de sua boa resistência química (o polietileno é resistente a ácidos e bases concentradas e a muitos solventes orgânicos), dielétrica, térmica e mecânica, baixa massa específica e também pelo seu baixo custo, havendo um gradual crescimento na demanda do setor agrícola, da indústria automobilística, entre outras. O seu tamanho de mercado foi avaliado em USD 109,56 bilhões em 2021, e tem projeção para

crescer de USD 112,71 bilhões em 2022 para USD 142,03 bilhões em 2029. O polietileno também é um polímero preferido pelos produtores devido à sua resistência à umidade, durabilidade, facilidade para reciclar, boa capacidade de proteger produtos do ambiente externo, como alimentos e bebidas, por exemplo (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2022; KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017).

Quando se fala em polietileno de uma forma aprofundada, é preciso que se especifique a sua densidade, o catalisador utilizado, o índice de fusão (MI), o processo de produção utilizado e a estrutura molecular. As resinas de polietileno são normalmente classificadas pelo seu índice de fusão (MI) e pela sua densidade: O MI está vinculado à massa molar da resina e à sua processabilidade, enquanto a densidade está relacionada com a sua cristalinidade, que influencia na rigidez e resistência ao impacto do material produzido com a referida resina. Vale ressaltar que a densidade do polímero é influenciada também pelo grau de ramificação na cadeia principal (PATEL, 2016; KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017).

Os tipos de PE mais comuns são: Polietileno de Baixa de Densidade (PEBD ou LDPE); Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE); Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE) e o polietileno com ligação cruzada (XLPE); havendo também o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM ou UHMWPE) e o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE). A diferença entre eles reside na densidade, no grau de ramificação e disponibilidade de grupos funcionais na superfície. Dentre os vários tipos de polietileno, o polietileno de baixa densidade (PEBD) é o mais antigo, o qual é produzido desde 1939, e que é macio, tenaz e flexível (RESTREPO-FLÓREZ; BASSI; THOMPSON, 2014; CERESANA, 2020; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

O PEBD é normalmente sintetizado por meio de processos de produção com alta pressão. Por outro lado, o processo de produção sob baixa pressão é utilizado para se produzir o PEAD, sendo usados catalisadores como o Ziegler-Natta, Phillips ou metallocênicos. No processo de alta pressão, o eteno de alta pureza é aquecido entre 100 e 200°C na presença de iniciadores (traços de oxigênio (10 a 80 ppm) ou peróxidos orgânicos sob pressões de 1500 a 3800 bar), em que o oxigênio é o principal iniciador. A sua síntese é altamente exotérmica, havendo dificuldade em se retirar o excesso de calor do reator de síntese. Este ambiente reacional conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, havendo evidências também de que catalisadores metallocênicos podem ser utilizados para se produzir ramificações longas. As ramificações do PEBD são de dois tipos diferentes: transferência de cadeia intermolecular e transferência de cadeia intramolecular (KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).



Algumas propriedades físicas e mecânicas do PEBD, do PEAD e do PELBD podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas do PEBD, PEAD e do PELBD

Propriedade	PEBD	PEAD	PELBD
Temperatura de fusão (°C)	106 - 112	130 - 133	121 - 125
	105 - 115	130 - 135	120 - 130
	102 - 112		
Massa específica (ASTM D 1505) (g/cm <sup>3</sup> )	0,915 - 0,935	0,941 - 0,967	0,910 - 0,925
	0,918 - 0,934	0,956 - 0,963	0,92 - 0,94
	0,912 - 0,925		
Resistência à tração (MPa)	7 - 17	18	14 - 21
	24	43	37
	6,9 - 16		
Módulo de Young (MPa)	102 - 240	960 - 1000	100 - 200
Alongamento (%)	100 - 700	20 - 100	200 - 1200
	100 - 800		
Resistência ao impacto (J/m)	0,67 - 21	27 - 160	-
Cristalinidade (%)	50 - 70	Até 95	-
	-14 ± 1		
Transição vítrea, T <sub>g</sub> (°C)	-16		-28 ± 1
	-129	-23 ± 1	-27
	-113		

Fonte: Adaptado de (FÁVARO *et al.*, 2017; ABBAS; MOHAMED, 2015; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; LIMA *et al.*, 2006; MOLEFI; LUYT; KRUPA, 2010; MORENO, 2015; IMANE *et al.*, 2015).

As ramificações do PEBD produzidas por transferência de cadeia intermolecular são, na maioria das vezes, tão longas quanto as cadeias principais, as quais têm um grande efeito sobre a viscosidade do polímero em solução. As ramificações influenciam também na cristalização do polímero, temperaturas de transição vítrea e parâmetros cristalográficos, como é o caso do tamanho do cristalito. Por outro lado, as ramificações produzidas por transferência de cadeia intramolecular são curtas e produzidas via radicais livres. As ramificações na cadeia do PEBD são responsáveis pelo menor tamanho nos cristalitos (formados por uma conformação planar com a cadeia em “zigzag”), menor cristalinidade e maior desordem cristalina, quando comparados com o polietileno linear (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017).

O PEBD, mesmo sendo altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, é atacado lentamente por agentes oxidantes. Ele é pouco solúvel em solventes polares, como álcoois, ésteres e cetonas. A permeabilidade dele aos

compostos orgânicos polares é muito menor que aos compostos orgânicos apolares, como o heptano e o éter dietílico. O polietileno de baixa densidade sofre intumescimento em temperatura ambiente quando em contato com solventes alifáticos, clorados e aromáticos (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção, sendo aplicado na fabricação de filmes para embalagens industriais e agrícolas, para embalagens de alimentos líquidos e sólidos, sacolas, bolsas, embalagens para produtos hospitalares, revestimentos de fios e cabos, tubos e mangueiras. Vale destacar que o método de extrusão é o mais importante para o PEBD, sendo que, em 2018, mais de 13 milhões de toneladas deste polímero foram processadas somente por extrusão de filmes no mundo inteiro, ficando em segundo lugar a extrusão de tubos, perfis e cabos. Um dos mercados com crescimento mais dinâmico para o PEBD é o de produtos para construção. A região Ásia-Pacífico possui uma participação de mercado de cerca de 41%, sendo, de longe, a maior consumidora de PEBD. O mercado mais importante de vendas, no quesito aplicação, para este polímero, em 2018, foi a área de filmes para embalagem, com demanda de 5,74 milhões de toneladas. No geral, o mercado de embalagens contabiliza uma demanda de 58% (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; CERESANA, 2020).

Visando minimizar ou solucionar os impactos ambientais do descarte de polímeros no ambiente marinho ou terrestre, vários estudos têm sido conduzidos, seja por meio da conversão (por plasma, catalítica ou térmica) deles em combustível, seja por meio da reciclagem, seja por meio da biodegradação, entre outros (MEHMOOD *et al.*, 2016).

No que tange à biodegradação, há trabalhos que afirmam que o PE pode ser degradado por microorganismos, como certas bactérias e fungos. A eficiência do ataque microbiológico do PE, resultando na sua degradação, é dependente da sua massa molar, cristalinidade e forma física do polímero, e consiste na diminuição ou introdução de grupos funcionais, como o -OH e -CO, e posterior clivagem das cadeias poliméricas por enzimas extracelulares em fragmentos de menor massa molecular, e são, por fim, aproveitados como fontes de carbono e energia. A resistência do polietileno à degradação pode ser diminuída por meio da mistura com aditivos, como oxidantes (majoritariamente, complexos de metais de transição), amido, PVA, cera e etc. Vale salientar que a biodegradação do polietileno é complexa e não é completamente compreendida. Entretanto, é considerado que os fatores bióticos e abióticos (como a radiação UV e a água do mar, por exemplo) podem mediar a oxidação inicial das cadeias de polietileno (NOVOTNÝ *et al.*, 2018; RESTREPO-FLÓREZ; BASSI; THOMPSON, 2014; NGUYEN *et al.*, 2016).



Segundo o trabalho de Tribedi e Sil (2012), o PEBD sofre perda de massa de 5% em meio mineral com *Pseudomonas sp* por 45 dias. Por outro lado, é importante ter um cuidado especial quando se tem a adição de amido, por exemplo, porque a perda de massa pode ser devido ao consumo de amido em vez de polietileno (RESTREPO-FLÓREZ; BASSI; THOMPSON, 2014; NGUYEN *et al.*, 2016).

## 2.6 COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

### 2.6.1 Interação matriz/reforço em compósitos de matriz polimérica

Como fatores que influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por fibras, pode-se citar o comprimento das fibras, a sua orientação, a compatibilidade entre elas e a matriz e o percentual de reforço no compósito, além das propriedades mecânicas da fibra, as quais também sofrem influência do método de extração (ROSLAN; RASID; HASSAN, 2018).

As fibras vegetais possuem grupos hidroxila e outros grupos polares, os quais dão a elas um caráter hidrofílico, o qual pode prejudicar a ligação interfacial entre elas e matrizes poliméricas hidrofóbicas. A hidrofiliçidade das fibras vegetais faz com que absorvam muita umidade, provocando assim, falha por delaminação nos compósitos reforçados com elas. Desta forma, torna-se necessária a realização de tratamentos superficiais nestas fibras a fim de proporcionar uma melhor adesão entre o reforço e a matriz polimérica hidrofóbica, podendo promover uma melhora nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito, e reduzir a capacidade de absorção de umidade pelo reforço (BHAT *et al.*, 2017; KUSHWAHA; KUMAR, 2011; FERREIRA *et al.*, 2012; CATTO *et al.*, 2014).

Há tipos de tratamentos superficiais para as fibras que podem ser realizados tanto por meio do seu recobrimento (silano, anidrido maleico, cloreto de benzila, pré-impregnação com epóxi e etc.), como por meio da modificação superficial das próprias fibras (plasma, radiação ultravioleta, ataque alcalino, peróxido de hidrogênio, ozônio, bicarbonato de sódio, hornificação, entre outros). A compatibilidade entre o reforço e a matriz pode ser avaliada por meio do ensaio de arrancamento da fibra da matriz, ou por ensaios mecânicos seguidos pela análise da superfície de fratura (BENINI *et al.*, 2017; PICKERING; EFENDY; LE, 2016; KUSHWAHA; KUMAR, 2011; FU; LU; CHUNG, 1998; YAN; KASAL; HUANG, 2016; MOKHOTHU; JOHN, 2017; SAVASTANO JÚNIOR, 2000; ARSÈNE *et al.*, 2007; CATTO *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2012).

A pirólise, mesmo ainda não sendo utilizada para este fim, merece ser estudada como um possível método de tratamento que, além de melhorar a compatibilidade com a matriz, melhora as propriedades mecânicas da própria fibra (ARSÈNE *et al.*, 2007).

### **2.6.2 Relação do comprimento e do percentual de fibras com as propriedades mecânicas dos compósitos de matriz polimérica**

Conforme o trabalho de Kiran *et al.* (2007), o comprimento de fibras de banana e de sisal que gerou compósitos com melhor resistência à tração foi o de 30 mm e o percentual em massa de fibras nos compósitos com melhor resistência à tração foi de 51% em massa para as fibras de banana e de 54% em massa para as fibras de sisal. Vale a pena informar que, tanto para os compósitos reforçados com fibras de banana como para os com fibras de sisal a resistência à tração diminui quando o comprimento das fibras é maior que 30 mm, bem como quando o teor em massa das fibras é superior a 51% e 54%, respectivamente.

Conforme o trabalho de Zhang *et al.* (2017), para as fibras de vidro com comprimentos-limite de 4, 8, 12, 16 e 20 mm e com médias de comprimento de 2,48, 2,97, 3,46, 3,89 e 4,17 mm respectivamente, usadas para reforçar uma matriz de poli(tereftalato de butileno), verificou-se que as fibras com os comprimentos-limite que geraram um crescente aumento nas propriedades mecânicas (resistência à tração; resistência à flexão; módulo de elasticidade por flexão e resistência ao impacto Izod com entalhe) foram as com 4, 8 e 12 mm. Por outro lado, os compósitos reforçados com as fibras com comprimentos-limite maiores que 12 mm causaram redução nas referidas propriedades mecânicas. Os autores justificaram que esta diminuição foi em consequência da aglomeração das fibras.

Segundo o trabalho de Venkateshwaran, Elayaperumal e Jagatheeshwaran (2011), dentre as fibras de banana com os comprimentos de 5, 10, 15 e 20 mm usadas para reforçar uma matriz de resina epóxi, e percentual em massa de 8, 12, 16 e 20 % em massa, o comprimento de fibra e o percentual em massa que gerou o compósito com as melhores propriedades mecânicas foi o de 15 mm e 16%, respectivamente. Puderam também observar por MEV que os compósitos com percentual em massa de fibra maior que 16% resultou na aglomeração de fibras, o que prejudicou a interface entre as fibras e matriz, agindo assim de forma deletérea para as propriedades mecânicas do compósito (resistência à tração; resistência à flexão e resistência ao impacto, por exemplo).

Os referidos trabalhos mostraram que, para compósitos reforçados com fibras soltas é importante avaliar o comprimento limite e o percentual em massa de fibras limite que gerem compósitos com as melhores propriedades mecânicas. Vale a pena informar também que o processo de produção dos compósitos por injeção impede o uso de fibras contínuas ou tecidos como reforço. Por outro lado, as fibras longas e os tecidos seriam mais indicados para a produção de compósitos com propriedades mecânicas melhoradas (KOENIG; MÜLLER; THOBEN, 2008).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 MATERIAIS**

O bambu utilizado no estudo foi o da espécie *Dendrocalamus asper* (bambu gigante), o qual foi colhido no dia 03/12/2019, na forma de colmo maduro, extraído de planta com idade acima de 3 anos, localizada na Unidade Regional do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de Cachoeira Paulista, situada na Rodovia Presidente Dutra, km 40 SP/RJ, fornecida gentilmente com permissão da administração do Instituto.

O colmo de bambu, a fim de facilitar o transporte, foi seccionado em nove partes, contabilizando um total de aproximadamente 12,85 m de altura da região do colmo utilizada. A touceira, o destaque para os nós com raízes adventícias (características da espécie *Dendrocalamus asper*) e o colmo seccionado podem ser observados na Figura 10.

Como matriz polimérica para a preparação dos compósitos, foi utilizado o polímero termoplástico polietileno de baixa densidade (PEBD) obtido na forma de resíduo, por meio de doação de sacolas e filmes plásticos da Cooperativa de Catadores de Lorena (COOCAL), que foram cortados, lavados com solução de hidróxido de sódio, secos e aglutinados a fim de poderem ser utilizados na produção dos corpos-de-prova. Este processo está descrito com detalhes no trabalho de Grillo (2016).

Figura 10 - Fotos da espécie de bambu colhida: (a) Touceira de *Dendrocalamus asper*; (b) Destaque para as raízes adventícias presentes nos nós dos colmos e (c) Colmo cortado em nove partes

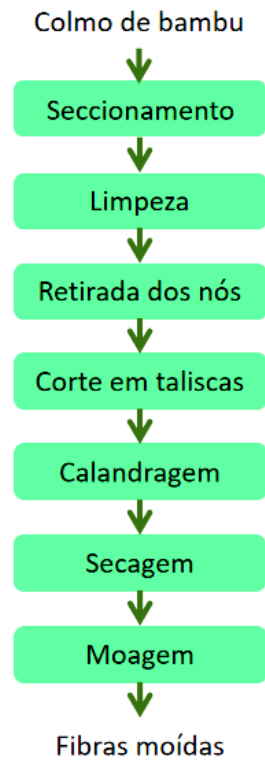


Fonte: Próprio autor.

### 3.2 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS

Após a colheita, o colmo de bambu foi seccionado em nove partes, as quais foram escovadas com escova de aço e lixadas, a fim de se retirar sujeiras (poeira e líquens) aderidas à casca. Em seguida, os nós foram retirados com o uso de uma serra fita e os entrenós foram cortados em taliscas empregando-se um facão. Para favorecer a secagem, as taliscas foram processadas em uma calandra de dois cilindros da marca Prenmar. As taliscas processadas na calandra foram colocadas sobre uma lona para secar ao ar por, pelo menos, 120 horas. A lona foi estendida sobre uma chapa metálica a fim de acelerar a secagem das fibras quando expostas ao sol. Uma fração das taliscas processadas na calandra foi colocada em um forno mufla da marca Quimis, modelo BG 4000, com circulação forçada de ar a 105 °C durante aproximadamente 72 horas. Após a secagem, as taliscas foram moídas em um moinho de facas da marca MOMESSO, obtendo-se as fibras. As etapas de processamento do bambu desde a colheita até a obtenção das fibras moídas podem ser observadas na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma do processo de produção das fibras de bambu moídas desde a colheita até a moagem



Fonte: Próprio autor.

Após a moagem, as fibras produzidas foram peneiradas em uma sequência de peneiras de 5, 12 e 40 ASTM. As fibras passantes pela peneira de 12 ASTM e retidas pela de 40 ASTM foram utilizadas neste projeto para a produção dos compósitos e para os ensaios de pirólise. Um percentual de fibras passantes pela peneira de 5 ASTM e retidas pela de 12 ASTM (proporcional ao montante utilizado de fibras passantes pela peneira de 12 ASTM e retidas pela de 40 ASTM) foi utilizada também na produção dos compósitos e nos ensaios de pirólise.

Dentre as fibras peneiradas, foram retidos 3.504,18g pela peneira de 40 ASTM, e foram adicionados 289,22g de fibras passantes pela peneira de 5 ASTM e retidas pela peneira de 12 ASTM, correspondente a 4,69% do total de 16.548,48g de fibra passante pela peneira de 12 ASTM.

Considerando que, do total de fibra moída, a fibra passante pela peneira de 5 ASTM e retida pela peneira de 12 ASTM correspondeu a 776,56g, a fibra passante pela peneira de 12 ASTM correspondeu a 16.548,48g. A massa de fibra retida pela peneira de 40 ASTM foi de 3.504,18g e a massa de fibra passante pela mesma peneira foi de 2.658,85g, totalizando

6.163,03g de fibra passante pela peneira de 12 ASTM e peneirada pela peneira de 40 ASTM a fim de fornecer a quantidade de fibra necessária para este projeto.

Dividindo 776,56g por 16.548,48g e multiplicando por 100, obtêm-se 4,69%. Calculando-se a proporção de massa de fibra retida pela peneira de 12 ASTM, referente a 6.163,03g, e que deveria ser adicionada à fração de fibra passante pela peneira de 12 ASTM e retida pela peneira de 40 ASTM (3.504,18g), obteve-se o valor de 289,21g, perfazendo um total de 3.793,39g, que foi disponível para uso no projeto. A Tabela 5 mostra os valores das massas de fibras retidas, passantes e as utilizadas nas análises e na produção dos compósitos.

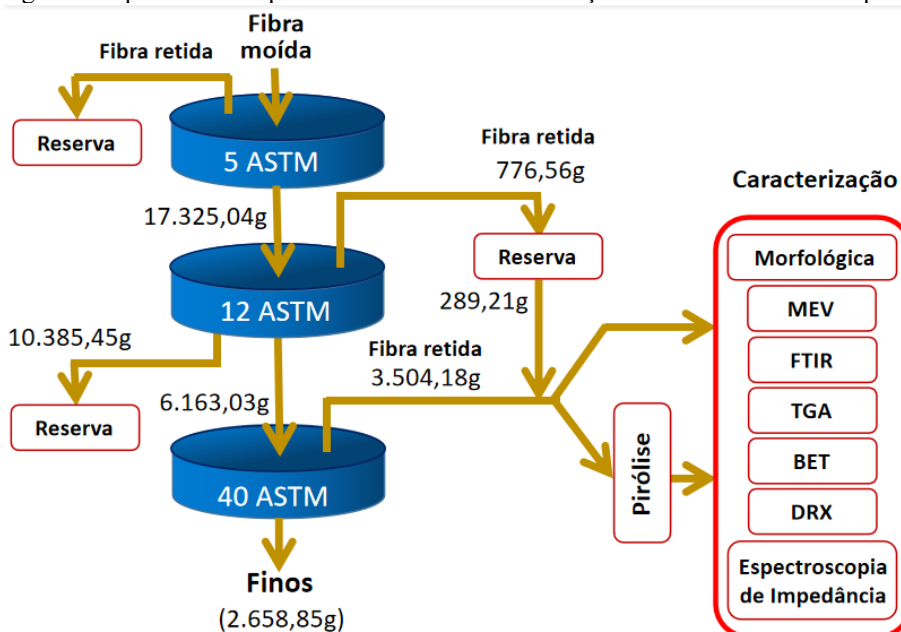
Tabela 5 - Massas de fibra peneiradas passantes e retidas

Massa de fibra passante pela peneira de 5 ASTM e retida pela de 12 ASTM (g)	Massa de fibra passante pela peneira de 12 ASTM (g)	Massa de fibra passante pela peneira de 12 ASTM e peneirada pela de 40 ASTM (g)	Massa da parcela de fibra retida pela peneira de 12 ASTM e adicionada ao montante a ser utilizado (g)	Massa de fibra retida pela peneira de 40 ASTM (g)	Massa de fibra passante pela peneira de 40 ASTM (g)	Massa de fibra pronta para ser utilizada no projeto (g)
776,56	16.548,48	6.163,03	289,21	3.504,18	2.658,85	3.793,39

Fonte: Próprio autor.

O diagrama esquemático do peneiramento e da caracterização das fibras *in natura* e pirolisadas pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 - Diagrama esquemático do peneiramento e da caracterização das fibras *in natura* e pirolisadas



Fonte: Próprio autor.



A média das medidas das aberturas das peneiras utilizadas no presente trabalho é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Escalas das peneiras utilizadas e respectivas aberturas médias de malha

ASTM	MESH/ TYLER	Abertura média (unidade)
5	5	4,00 (mm)
12	10	1,70 (mm)
40	35	425 ( $\mu\text{m}$ )

Fonte: Adaptado de (BERTEL, 2011; PAVIMÉTRICA, 2015).

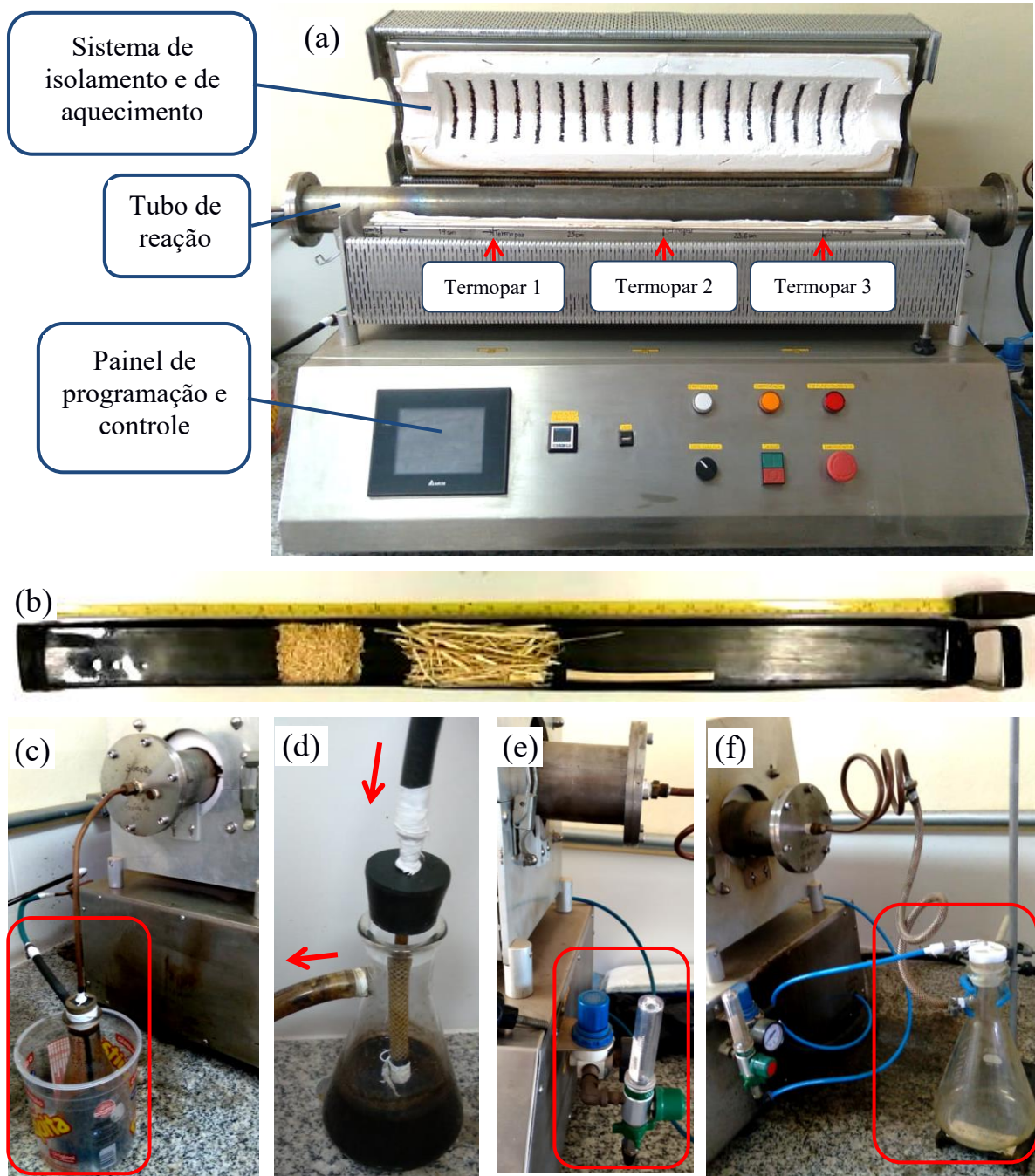
### 3.3 SECAGEM E PIRÓLISE DAS FIBRAS

Antes da realização das pirólises nas fibras, elas foram secas por 4h, em temperatura de 105 °C em estufa da marca Quimis, modelo BG 4000 com circulação forçada de ar.

A pirólise das fibras de bambu foi realizada em um forno tubular de aço inox da marca FortLab, modelo FT-1300/H/Gás/CLP, com sistema de vácuo e atmosfera inerte sob fluxo de nitrogênio. Neste processo, as fibras foram colocadas em uma calha de aço inox com dimensões de aproximadamente 80x5 cm, a qual foi inserida dentro do forno. As resistências deste forno estão alojadas em um material isolante, o qual está preso em uma tampa que pode ser levantada. Antes de se começar a pirólise, ligou-se a bomba de vácuo a fim de se retirar o oxigênio de dentro da câmara de reação, abrindo-se o fluxo de  $\text{N}_{2(g)}$  para garantir que a atmosfera no interior da câmara fosse inerte. Entre o forno e a bomba de vácuo foi instalado um kitassato a fim de minimizar a entrada de voláteis da pirólise e de água na bomba de vácuo.

Foi instalado também um kitassato (colocado sob banho de gelo) entre a saída dos gases de purga e a válvula solenóide que controla a saída dos gases a fim de minimizar a entrada de voláteis da pirólise na válvula solenóide. Vale ressaltar que os voláteis podem prejudicar o bom funcionamento tanto da bomba de vácuo como da válvula solenóide. Foi instalado no lado direito da câmara um kitassato a fim de prevenir a entrada de voláteis da pirólise na tubulação que leva até o tanque de  $\text{N}_2$  gasoso. Destaca-se que os gases de purga do forno passaram por um kitassato contendo água, o qual foi usado como um borbulhador e também como visor de fluxo de gás. As partes do forno, a calha e os equipamentos conectados ao forno podem ser observados na Figura 13.

Figura 13 - Imagens do forno de pirólise, da calha e dos dispositivos conectados a ele: (a) Forno de pirólise com a tampa levantada; (b) Calha usada para colocar as fibras; (c) Sequestrador de voláteis que protege a bomba de vácuo e o solenoide; (d) Sistema de borbulhamento; (e) Válvula reguladora de fluxo de N<sub>2</sub> e (f) Sequestrador de voláteis que protege o tanque de N<sub>2</sub>



Fonte: Próprio autor.

A pirólise foi realizada nas temperaturas de 160, 400 e 800 °C, sob a atmosfera de N<sub>2</sub>, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com um tempo de residência de 30 min após as amostras atingirem a temperatura desejada. Após este período, o forno foi resfriado lentamente sob fluxo de N<sub>2</sub> até a temperatura de 160 °C aproximadamente, e deixado para



resfriar até a temperatura ambiente sem fluxo de N<sub>2</sub> gasoso, para que as amostras pudessem ser retiradas do forno sem sofrerem reações indesejadas, como a combustão, por exemplo.

Como já foi citado anteriormente, as pirólises realizadas geraram resíduos voláteis condensáveis e não condensáveis, dentre os quais, pode-se observar um pouco de resíduo condensável no flange do forno na Figura 14.

É importante ressaltar que foram feitos testes prévios a fim de se estimar os percentuais de massa retidos após a secagem e os tratamentos de pirólise nas temperaturas de 160, 400 e 800 °C com patamar de 30 min e resfriamento lento dentro do forno.

Figura 14 - Imagem de um dos flanges do forno com resíduo condensável de pirólise



Fonte: Próprio autor.

### 3.4 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A preparação dos corpos-de-prova dos compósitos com as fibras de bambu *in natura* com os percentuais em massa de fibra de 5, 10 e 20%, e do padrão, sem fibra, começou com a pesagem das fibras passantes pela peneira de 12 ASTM e retidas pela peneira de 40 ASTM e com a pesagem dos fragmentos de PEBD reciclado e aglutinado transparente, objetivando produzir compósitos com massa total de 900g, e cujas massas do reforço e da matriz de cada tipo de compósito são apresentadas na Tabela 7.

Na produção dos compósitos, foi escolhido produzir 900 g de cada tipo de compósito em virtude de este valor de massa de mistura ser suficiente para se produzir todos os corpos-de-prova necessários para os ensaios realizados neste projeto.

Tabela 7 - Massas da fibra e da matriz para cada percentual de reforço de compósito

Percentual de fibra em massa (%)	Massa de fibra (g)	Massa de PEBD (g)
0	0	900
5	45	855
10	90	810
20	180	720

Fonte: Próprio autor.

Para a realização do processo de extrusão, as fibras e as partículas de PEBD foram secas em uma estufa da marca Quimis, modelo BG 4000 com circulação forçada de ar a 105 °C, conforme descrito a seguir:

Para a realização da extrusão do PEBD puro e dos compósitos, o PEBD puro foi seco por 21h30 aproximadamente, e as fibras foram secas por 5h40min, a fim de garantir a completa secagem, sendo então, pesados e misturados os componentes nas referidas proporções. Após isso, as partículas de PEBD puro e as misturas foram secas na mesma estufa da marca Quimis, por aproximadamente 18h, e assim foram alimentadas em uma extrusora monorosca IMACON piloto, instalada no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL/USP), com perfil de temperatura de 100, 140, 160 e 180 °C da alimentação para a matriz, com rotação de 60 rpm, empregando uma rosca contendo um elemento dispersivo Maddock e um elemento distributivo do tipo abacaxi.

O material extrudado foi fragmentado em um dispositivo chamado granulador a fim de facilitar a entrada e mistura do material na injetora. Como os compósitos com 5, 10 e 20 % em massa de fibra não conseguiram ser granulados corretamente, tornou-se necessária a realização da moagem por uma ou duas vezes em um moinho de facas da marca RONI, disponível nas dependências do DEMAR - EEL/USP.

Após a extrusão e granulação, as amostras foram novamente secas por 18h em estufa, e submetidas à moldagem por injeção para a confecção de corpos-de-prova de tração e impacto em uma injetora da marca SPAZIO DW-130, instalada nas dependências do DEMAR, utilizando o perfil de temperaturas de 180, 190, 200 e 230 °C, da alimentação para o bico de injeção, pressões de injeção e recalque de 120 e de 110 bar, respectivamente, e velocidades de injeção e de recalque e de 40 e de 20 rpm, respectivamente.

Para a produção dos corpos-de-prova dos compósitos de PEBD reciclado reforçado com 5% em massa de fibras pirolisadas a 160, 400 e 800 °C, com exceção das secagens antes

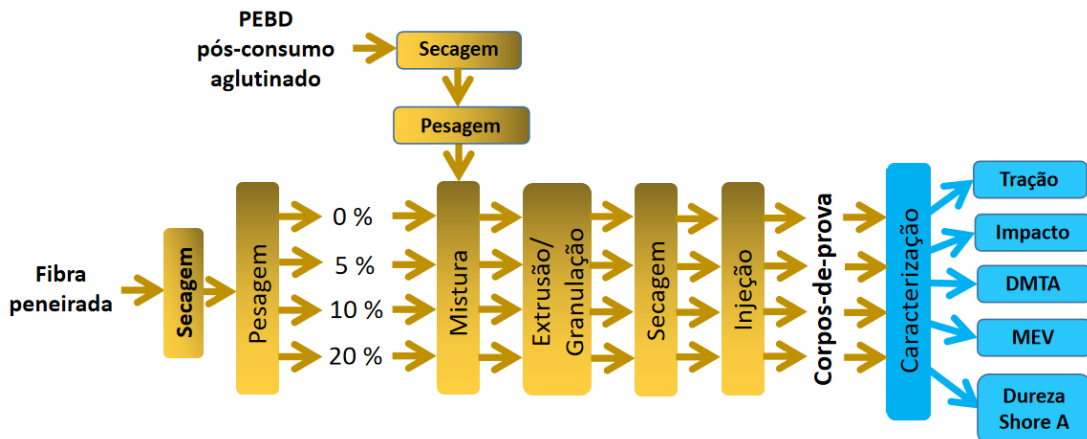
da extrusão e da injeção, que, individualmente, perduraram por, aproximadamente, 5h, as outras etapas da produção dos compósitos aconteceram conforme descrito anteriormente.

Para se produzir as fibras pirolisadas a 160 °C e 400 °C, foram colocadas fibras *in natura* na região central da calha no intervalo entre os dois termopares externos, perfazendo 48,6 cm de comprimento. Somente as fibras a serem pirolisadas a 800 °C extrapolaram este limite na calha.

Para a realização dos ensaios de impacto, a peça injetada com formato retangular precisou ser cortada ao meio antes de ser entalhada e ensaiada. Já, para a confecção dos corpos-de-prova para o ensaio por DMTA, uma das metades do retângulo precisou ser cortada nos sentidos longitudinal e transversal a fim de se adequar às dimensões necessárias para a referida análise. A Figura 15 mostra o diagrama esquemático das etapas deste trabalho desde as fibras já moídas até os ensaios dos corpos-de-prova, o formato do corpo-de-prova de tração e da peça retangular injetados, além da forma como os corpos-de-prova de impacto e de DMTA foram cortados.

Figura 15 - Representações de: (a) Diagrama esquemático das etapas deste trabalho desde as fibras já moídas até os ensaios dos corpos-de-prova; (b) Foto do corpo-de-prova de tração e da peça retangular da qual se produz os corpos-de-prova de impacto e de DMTA e (c) Ilustração da forma como os corpos-de-prova de impacto e de DMTA foram cortados a partir da peça retangular injetada

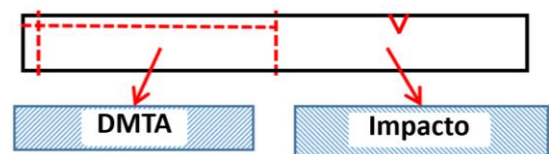
(a)



(b)



(c)



Fonte: Próprio autor.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras de fibras de bambu *in natura* e pirolisadas a 160, 400 e 800°C, além de amostras dos compósitos reforçados com estas fibras tiveram a sua morfologia e a microestrutura analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isso, elas foram fixadas sobre uma placa metálica por meio de uma fita de carbono e metalizadas por plasma de argônio com o uso do equipamento MED020, da marca BAL-TEC, para se evitar o acúmulo de elétrons nas amostras, e assim permitir a captura de imagens.

Após este procedimento, foram geradas micrografias das superfícies das fibras e de fratura dos compósitos, em um microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca HITACHI, modelo TM-3000, com detector de elétrons retroespalhados (BSE), o qual gera imagens com contrastes de cinza relacionados com o número atômico do material ou da fase, além da visualização da topografia da superfície da amostra devido a adaptações do próprio equipamento.

Deve-se ressaltar que os corpos-de-prova injetados de PEBD pós-consumo puro e dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e pirolisadas, com dimensões aproximadas de 60 x 11,2 x 3,12 mm, foram refrigerados em nitrogênio líquido e flexionadas a fim de sofrerem fratura frágil na seção transversal e revelarem a interação entre a matriz e o reforço.

#### 3.5.2 Área superficial específica pelo método BET

As medidas da área superficial e do volume de poros das fibras pirolisadas em 160, 400 e 800 °C foram obtidas por meio do analisador de área superficial e de microporos da marca Gold APP Instruments, modelo V-Sorb 2800 P, instalado no Departamento de Engenharia Química da EEL-USP. O volume dos poros foi obtido a partir da medição do volume adsorvido de nitrogênio no ponto de saturação ( $P/P_0 = 0.99713$ ).

#### 3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As fibras de bambu *in natura* e pirolisadas foram analisadas por termogravimetria (TGA) em um equipamento da marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Júpiter, instalado no

DEMAR-EEL/USP. As amostras de bambu foram cortadas de forma a terem massa de aproximadamente 15 mg. Tais análises foram realizadas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com taxa de 50 mL/min.

A primeira amostra foi aquecida a partir de 30 °C até 900 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min, sem uso de isoterma posterior. As outras três amostras foram aquecidas a partir da temperatura inicial de 30 °C até as temperaturas de 160, 400 e 800 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min e isoterma de 60 minutos a fim de se observar a perda de massa mesmo após 60 minutos nas temperaturas de 160, 400 e 800 °C.

As últimas análises realizadas nas amostras com fibras de bambu *in natura* e pirolisadas foram aquecidas a partir da temperatura de 30 °C até 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e sem isoterma posterior.

### **3.5.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Amostras de fibras de bambu *in natura* e pirolisadas foram misturadas com brometo de potássio (KBr), devidamente seco, em um almofariz e pistilo e prensadas em uma prensa hidráulica a 50 kN a fim de se gerar pastilhas, as quais foram analisadas no modo de transmitância com 64 varreduras em uma faixa de espectro de 4500 até 500 cm<sup>-1</sup> no equipamento Shimadzu IR Prestige-21.

### **3.5.5 Análise morfológica**

As fibras de bambu *in natura* foram distribuídas sobre um papel A4 e fotografadas juntamente com uma escala a fim de se medir o comprimento e a largura destas e assim, analisar a distribuição do comprimento e da razão de aspecto (comprimento/largura), fazendo-se uso do software de distribuição gratuita ImageJ.

### **3.5.6 Difractometria de raios X (DRX)**

Amostras de fibras de bambu *in natura* e pirolisadas foram colocadas sobre um suporte de vidro com decalque circular a fim de serem caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) no equipamento da empresa PANalytical, modelo Empyrean, com radiação Cu-K $\alpha$ , sob tensão de 40 kV, corrente de 30 A, com varredura entre 10° e 90°, passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 15 s/ponto na temperatura ambiente.

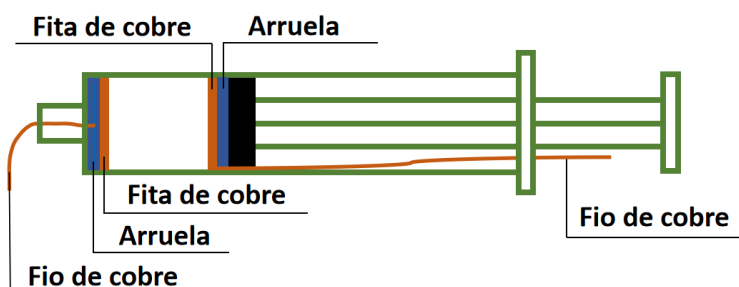
### 3.5.7 Espectroscopia de impedância (DEA)

Amostras de fibras *in natura* e pirolisadas foram caracterizadas por espectroscopia de impedância (DEA) a partir de um suporte de amostras adaptado. Tal suporte de amostra foi do tipo capacitor de placas paralelas, confeccionado com uma seringa, em que uma das placas foi instalada na ponta da seringa, e a outra placa foi instalada na rolha de retenção (extremidade do êmbolo).

No interior da ponta da seringa foi acoplada uma arruela metálica com uma tira circular de fita de cobre colada a esta. A rolha de retenção, por outro lado, foi cortada, a fim de tornar a sua superfície plana, sendo acoplada a ela uma arruela metálica e foi também colada a esta uma tira circular de fita de cobre. O diagrama esquemático do suporte de amostra confeccionado e utilizado neste trabalho é mostrado na Figura 16.

A estas placas foram soldados fios de cobre com o propósito de conectar uma delas ao contra-eletrodo (CE), e a outra ao eletrodo de trabalho (WE). O contra-eletrodo provê a corrente e o eletrodo de trabalho mede a corrente que sai da amostra, e os eletrodos de referência (RE1 e RE2) medem a tensão, conforme informado no estudo de Barsoukov e Macdonald (2005).

Figura 16 - Diagrama esquemático do suporte de amostra



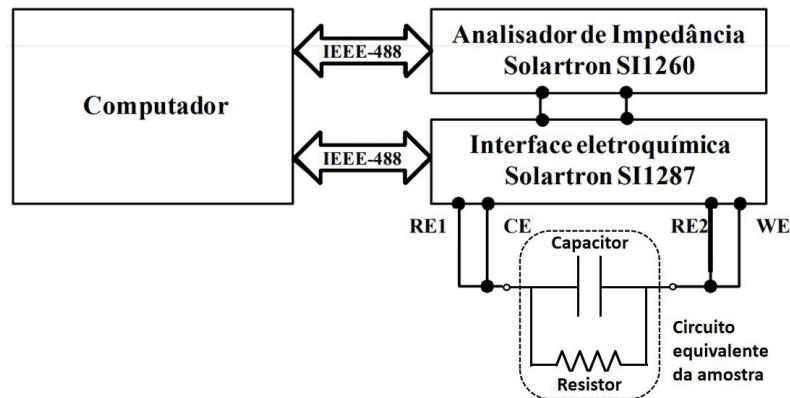
Fonte: Próprio autor

As fibras *in natura* e pirolisadas a 160, 400 e 800 °C foram pesadas em uma balança analítica, sendo em seguida, colocadas dentro da seringa e medida a distância entre as placas adaptadas.

Dois equipamentos foram utilizados para esta análise: o primeiro foi o analisador de impedância modelo SI1260, integrado a uma interface eletroquímica modelo SI1287, ambos fabricados pela empresa Solartron; e o segundo foi a Ponte LCR modelo 4262A, fabricado pela empresa Hewlett Packard. Ambos equipamentos estão instalados no DEMAR/EEL-USP.

O conjunto foi conectado ao gerador de tensão senoidal interno do analisador de impedância (Figura 17), o qual forneceu uma tensão eficaz  $V_i = 1\text{ V}$  a uma frequência variável na faixa entre 0,1 Hz e 100kHz.

Figura 17 - Diagrama esquemático do sistema utilizado para a realização da análise de espectroscopia de impedância, juntamente com a representação do circuito equivalente da amostra

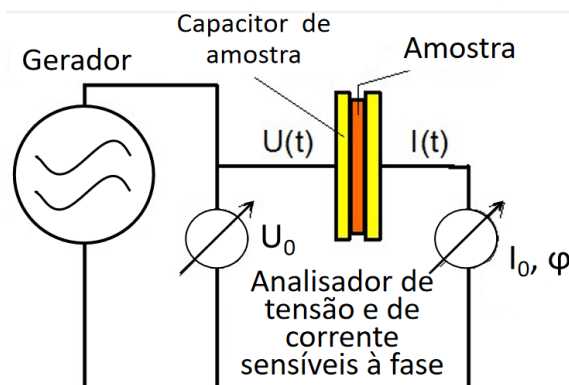


Fonte: Adaptado de (ABREU, 2008).

Conforme a Figura 17, um microcomputador foi responsável pelo sistema de controle e aquisição de dados, onde foi feito o monitoramento dos sinais elétricos e obtenção das propriedades elétricas das amostras por meio da leitura das componentes real e imaginária da impedância, durante a varredura da frequência. As amostras foram analisadas sob temperatura ambiente.

Ao se utilizar esta técnica, supõe-se que a amostra a ser estudada funcione como um circuito equivalente composto unicamente por resistores e capacitores. A representação simplificada do sistema de medição de impedância pode ser observada na Figura 18 (VON HAUFF, 2019; NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022; CHINAGLIA *et al.*, 2008).

Figura 18 - Diagrama simplificado do sistema de medição de impedância



Fonte: Adaptado de (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022).

Na medição da impedância, uma tensão alternada  $U_0$  é aplicada sob uma frequência fixa ( $\omega/2\pi$ ) na amostra em teste, e a tensão  $U_0$  gera uma corrente  $I_0$  na mesma frequência na amostra. Vale a pena informar que  $\omega$  é a velocidade angular da oscilação da tensão. Geralmente, haverá uma mudança de fase entre a corrente e a tensão descrita pelo ângulo de fase  $\phi$  (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022).

A razão de  $U_0$  e  $I_0$  e o ângulo de fase  $\phi$  são determinados pelas propriedades elétricas do material. Para facilitar os cálculos e a representação, é salutar usar notação complexa, conforme descrito nas Equações 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022).

$$\text{Tensão: } U^*(t, \omega) = U_0 \cos(\omega t) = R[U^*(\omega) \exp(j\omega t)] \quad (1)$$

$$\text{Corrente: } I^*(t, \omega) = I_0 \cos(\omega t + \phi) = R[I^*(\omega) \exp(\omega t + \phi)] \quad (2)$$

$$U^* = U' + jU'' \quad (3)$$

$$I^* = I' + jI''; \quad (4)$$

$$I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2} \quad (5)$$

$$\tan(\phi) = I''/I' \quad (6)$$

Em que  $U^*$ ,  $U'$ ,  $U''$ ,  $U_0$ ,  $I^*$ ,  $I'$ ,  $I''$ ,  $I_0$  e  $\phi$  são dependentes da frequência. Para uma amostra com resposta elétrica linear, a razão de  $U^*(\omega)$  e  $I^*(\omega)$  não depende da magnitude  $U_0$  da tensão aplicada e o resultado da medição pode ser reduzido a uma função complexa que pode ser definida por várias representações básicas. O mais comum é a impedância, cujas representações são descritas nas Equações 7, 8, 9, 10 e 11 (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022; ABREU, 2014).

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = U^*(\omega)/I^*(\omega) \quad (7)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (8)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (9)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (10)$$

$$\text{tg} \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (11)$$

A impedância pode ser representada também pela relação entre o fasor da tensão com o fasor da corrente, em que  $Z$  é a impedância equivalente do circuito, a qual é um número



complexo,  $V_i$  é o valor eficaz do fasor da tensão e  $\theta$  é o ângulo de fase da tensão (ABREU, 2014).

$$\hat{V}_i = Z\hat{I} \quad (12)$$

$$\hat{V}_i = V_i e^{j\omega t} \angle \theta \quad (13)$$

Para um resistor ou condutor ideal, com resistência  $R$ , a condutância  $S$  é igual a  $1/R$ , a impedância  $Z^*(\omega)$  é igual a  $R$  e a admitância  $Y^*(\omega)$  é igual a  $S$ .

Para um capacitor ideal, com capacitância  $C_0$ , em que  $C^*(\omega) = C_0$ . Se um material é colocado entre dois eletrodos,  $C^*(\omega)$  é diretamente proporcional à permissividade do material complexo  $\epsilon^*(\omega)$ . Salienta-se que a impedância complexa do circuito será  $Z^*(\omega) = -j(1/\omega C_0)$  (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022; CHINAGLIA *et al.*, 2008).

Para um circuito de fonte AC com associação em série de um resistor e um capacitor, a impedância complexa será  $Z^*(\omega) = R - j(1/\omega C_0)$  (CHINAGLIA *et al.*, 2008).

Para um circuito de fonte AC com associação em paralelo de um resistor com um capacitor, a impedância complexa do circuito será determinada a partir da seguinte relação:  $1/Z^* = (1/R) + j\omega C_0 = R/(1 + j\omega RC_0)$ . Multiplicando-se esta última relação por  $(1 - j\omega RC_0)$ , obtém-se, por fim, a Equação 14 (CHINAGLIA *et al.*, 2008; VON HAUFF, 2019; ABREU, 2014).

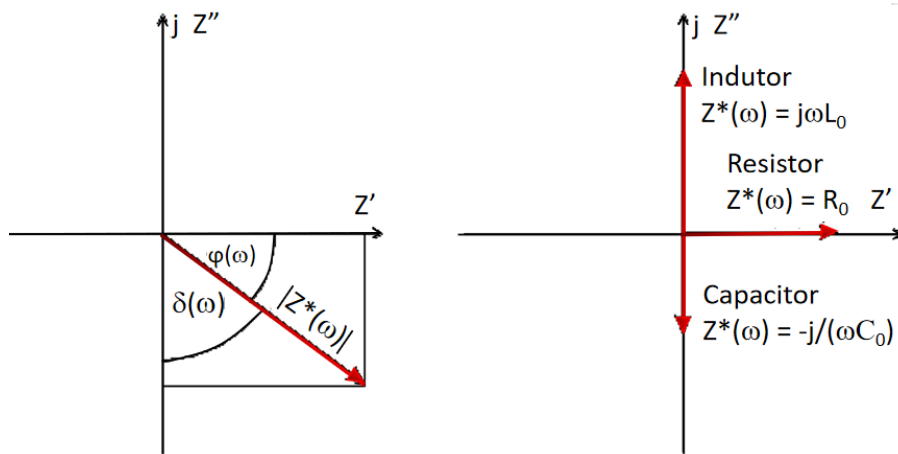
$$Z = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} - j \cdot \frac{\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} \quad (14)$$

Já, para um indutor ideal, com indutância  $L_0$ , em que  $L^*(\omega) = L_0$ . Se um material magnético é colocado em uma bobina indutiva,  $L^*(\omega)$  é diretamente proporcional à permeabilidade do material complexo  $\mu^*(\omega)$ . Então, a impedância complexa do circuito será  $Z^*(\omega) = j(\omega L_0)$ , cuja representação vetorial também pode ser observada na Figura 19 (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022).

A representação utilizada é o diagrama de Argand, e ele representa em dois planos o  $Z^*(\omega)$ . Na prática, as amostras nunca são ideais, mas, geralmente seleciona-se uma representação próxima ao tipo de amostra estudada. Por exemplo, uma amostra principalmente capacitiva geralmente é representada em termos de  $C^*(\omega)$ . Independente da representação real, deve-se ter em mente que todos eles contêm a mesma informação, que é a

corrente de resposta da amostra a uma tensão aplicada (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022).

Figura 19 - Representação vetorial de  $Z^*(\omega)$  no plano complexo e vetores para resistor, capacitor e indutor ideais



Fonte: Adaptado de (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022).

Outros tipos de representações usadas com frequência são definidos como proporções de partes reais e imaginárias das representações de dados complexos mostrados acima. Estes são o fator de perda, como pode ser observado a seguir:

$$\tan \delta = Z'(\omega)/Z''(\omega) = C''(\omega)/C'(\omega) \quad (15)$$

$$\tan \varphi = 1/\tan \delta \quad (16)$$

Para a análise dielétrica, é mais utilizada a  $\tan \delta$ , que corresponde ao fator de dissipação. A Tabela 8 mostra a relação entre os ângulos de fase ( $\varphi$  e  $\delta$ ) e os fatores de perda ( $\tan \varphi$  e  $\tan \delta$ ) com os dispositivos elétricos ideais.

Tabela 8 - Relação entre os tipos de dispositivos elétricos ideais, os ângulos de fase  $\varphi$  e  $\delta$  e os fatores de perda,  $\tan \varphi$  e  $\tan \delta$

Dispositivo	$\varphi$	Tan ( $\varphi$ )	$\delta$	Tan ( $\delta$ )
Resistor ideal	$0^\circ$	0	$90^\circ$	$\infty$
Capacitor ideal	$-90^\circ$	$-\infty$	$0^\circ$	0
Indutor ideal	$90^\circ$	$\infty$	$180^\circ$	0

Fonte: Adaptado de (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022).

Na espectroscopia de impedância,  $Z^*(\omega)$  pode ser medido para uma ampla faixa de frequência (p. ex.: de mHz a GHz) para obter o máximo de informações possível (NOVOCONTROL TECHNOLOGIES, 2022; CHINAGLIA *et al.*, 2008).

### 3.5.8 Ensaio de impacto Izod

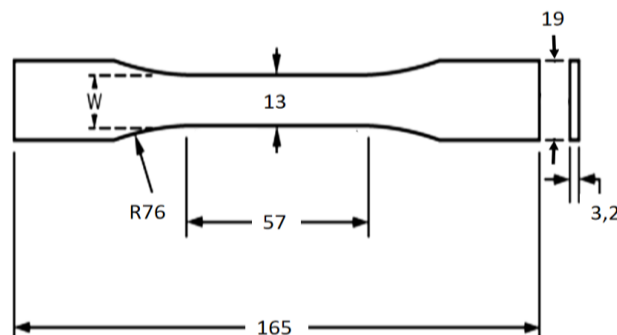
Foram confeccionados 5 corpos-de-prova de cada tipo de compósito destinado ao ensaio de impacto a partir das peças retangulares injetadas, as quais adquiriram as dimensões aproximadas de 60 x 11,3 x 3,2 mm.

Eles foram então entalhados (em uma das faces laterais longitudinais na metade do comprimento) por meio de uma entalhadeira a fim de favorecer o início da fratura localizada. Eles sofreram ensaio de impacto Izod, conforme a norma ASTM D256-10, no equipamento XJU-22 Beam Impact Tester, instalado nas dependências do DEMAR/EEL-USP. Foi utilizado um martelo de 5,5 Joules.

### 3.5.9 Ensaio de tração

Os corpos-de-prova destinados ao ensaio de tração foram ensaiados, conforme a norma ASTM D638-14, na máquina de ensaios EMIC DL 300, com célula de carga de 5kN e velocidade de avanço de 50 mm/min. Foram ensaiados 5 corpos-de-prova de cada tipo de compósito. O referido equipamento está disponível no DEMAR/EEL-USP. As dimensões dos corpos-de-prova injetados podem ser observadas na Figura 20.

Figura 20 - Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de tração



Fonte: Adaptado de (ASTM D638, 2015).

### 3.5.10 Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)

Os corpos-de-prova com as dimensões aproximadas de 50 x 10 x 3,2 mm, referentes ao PEBD pós-consumo isolado e aos compósitos reforçados com as fibras de bambu *in natura* e pirolisadas, foram submetidos à análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) em um equipamento NETZSCH, modelo DMA 242 E Artemis, também disponível para uso no DEMAR-EEL/USP.

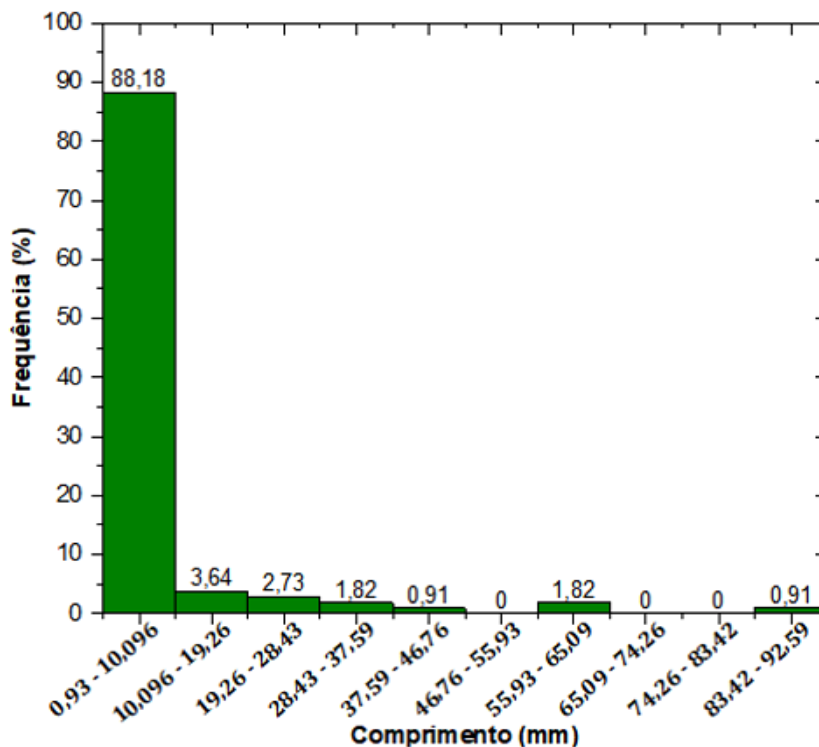
Os ensaios foram realizados no modo *dual cantilever*, na faixa de temperatura de -150 °C até 160 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, frequência de 1 Hz, força dinâmica de 4 kN e amplitude de 10 µm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS

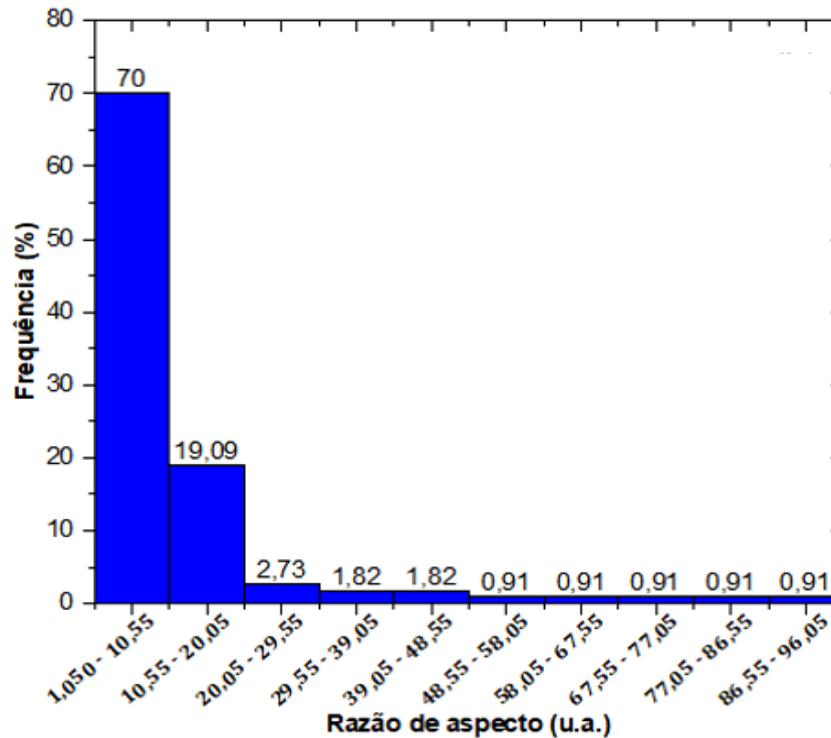
As fibras de bambu *in natura* passantes na peneira de 5 ASTM e retidas pela peneira de 40 ASTM foram analisadas quanto à distribuição do comprimento e da razão de aspecto (comprimento/largura). Os resultados são apresentados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 - Distribuição do comprimento das fibras de bambu passantes pela peneira de 5 ASTM e retidas pela peneira de 40 ASTM



Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Distribuição da razão de aspecto das fibras de bambu passantes pela peneira de 5 ASTM e retidas pela peneira de 40 ASTM



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que a grande maioria (88%) das fibras analisadas possui comprimento entre 0,93 e 10,096 mm e que somente um percentual muito baixo de fibras (0,91%) possui o comprimento maior que 83,42 mm. Pode-se observar também que um grande percentual das fibras (70%) possui a razão de aspecto entre 1,050 e 10,55 e que um percentual muito baixo das fibras (0,91%) possui a razão de aspecto maior que 86,55.

Vale a pena ressaltar que tanto o baixo percentual de fibras com maiores comprimentos como o baixo percentual de fibras com maiores razões de aspecto não são desejáveis para o uso em compósitos, em virtude da tendência de se obter melhores propriedades mecânicas quando o comprimento dos reforços e/ou a sua razão de aspecto são maiores. Por outro lado, o processamento de compósitos de matriz termoplástica realizado por extrusão, granulação e injeção acaba por fragmentar as fibras, não garantindo assim, a manutenção da distribuição do comprimento das fibras obtida inicialmente.

## 4.2 VARIAÇÃO DE MASSA DAS FIBRAS PIROLISADAS

As fibras de bambu foram submetidas ao tratamento de pirólise em três temperaturas distintas em 160, 400 e 800 °C. Tais condições foram definidas a partir do comportamento de decomposição térmica das fibras, cujos detalhes são discutidos na seção 4.3. Antes da pirólise, em cada uma das temperaturas citadas, as fibras *in natura* foram submetidas à secagem em estufa. A Tabela 9 apresenta os resultados de variação de massa das fibras após os processos de secagem em estufa e de pirólise nas diferentes temperaturas.

Tabela 9 - Variação de massa das fibras devido à secagem e pirólise

Temperatura de pirólise (°C)	Massa inicial (g)	Massa após secagem (g)	Percentual de massa após secagem (%)	Massa após pirólise (g)	Percentual de massa após pirólise (%)
160	89,96	82,33	91,52	81,56	99,06
400	194,90	179,00	91,84	60,45	33,77
800	244,14	224,85	92,099	58,77	26,14

Fonte: Próprio autor.

Após a secagem em estufa, verificou-se que a massa das fibras diminuiu em cerca de 8%, e que a pirólise conduzida a 160 °C conduz a uma perda de massa adicional de 1%. Segundo os trabalhos de Yang *et al.* (2007) e Arsène *et al.* (2007), esta perda de massa pode ser atribuída à evaporação da água, à desidratação e rearranjo da hemicelulose e da celulose, e ao início da degradação e desidratação da lignina. Por outro lado, o tratamento a 400 °C leva a uma perda substancial de massa, permanecendo apenas cerca de 34% da massa de fibra seca que foi inicialmente colocada em estufa. Esta perda de massa na pirólise em 400 °C, conforme o estudo de Yang *et al.* (2007), pode ser atribuída à degradação de mais de 50 % em massa da hemicelulose e de mais de 80 % em massa da celulose e degradação minoritária da lignina.

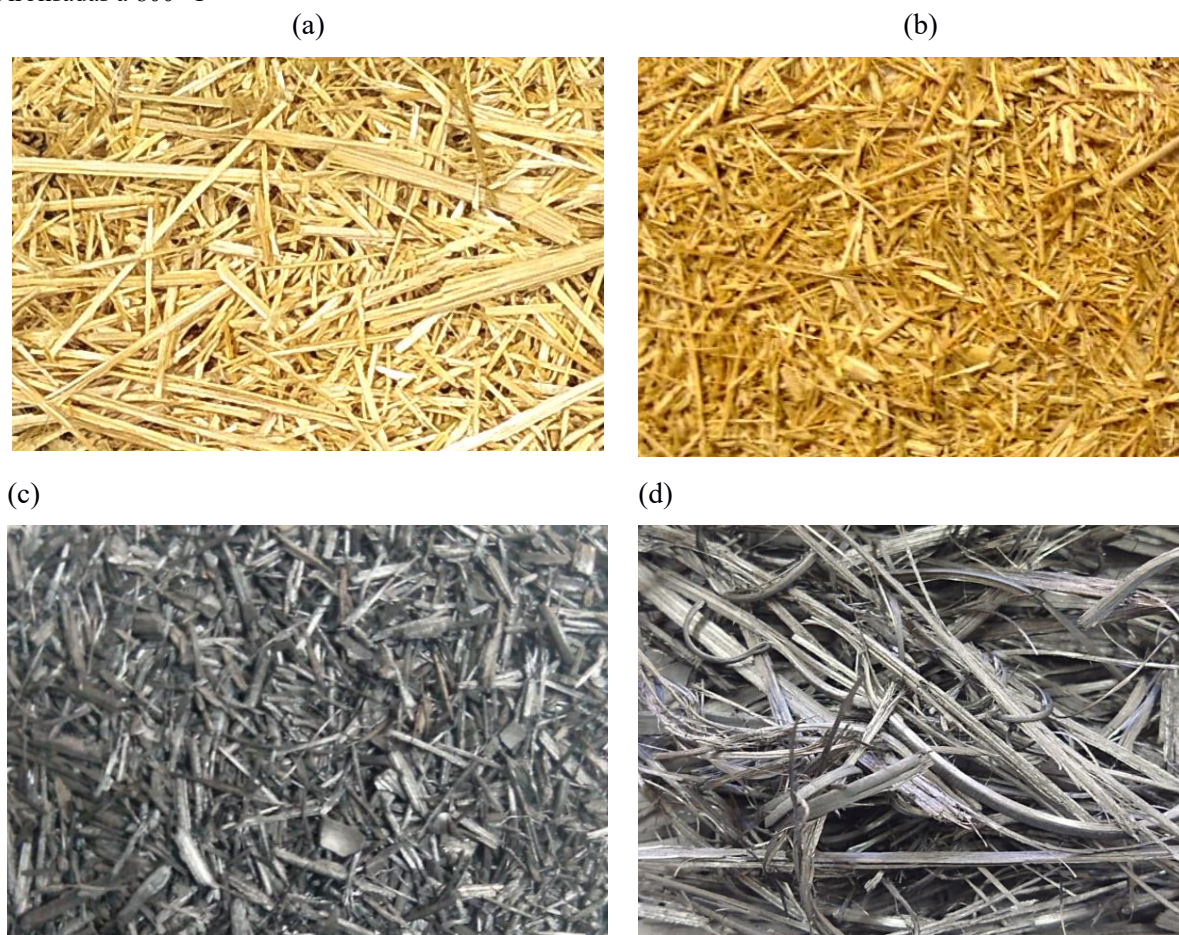
Com o tratamento a 800 °C, a perda de massa é ainda mais significativa, permanecendo apenas aproximadamente 26 % da massa de fibra seca inicialmente introduzida no forno. De acordo com o estudo de Yang *et al.* (2007), nestas condições ocorre a



decomposição de mais de 60 % em massa da hemicelulose, de mais de 90 % em massa da celulose e de quase 50 % em massa da lignina.

A decomposição das estruturas de menor estabilidade térmica da fibra leva à liberação de compostos voláteis contendo principalmente carbono, hidrogênio e oxigênio, enquanto que estruturas orgânicas mais estáveis termicamente, como a lignina por exemplo, tendem a se modificar em estruturas baseadas em carbono inorgânico. A mudança da cor das fibras para o preto é uma das evidências desta modificação estrutural. A Figura 23 apresenta fotos das fibras antes e após a pirólise nas temperaturas de 160, 400 e 800 °C.

Figura 23 - Fotos das fibras de bambu: (a) *in natura*; (b) Pirolisadas a 160 °C; (c) Pirolisadas a 400 °C e (d) Pirolisadas a 800 °C



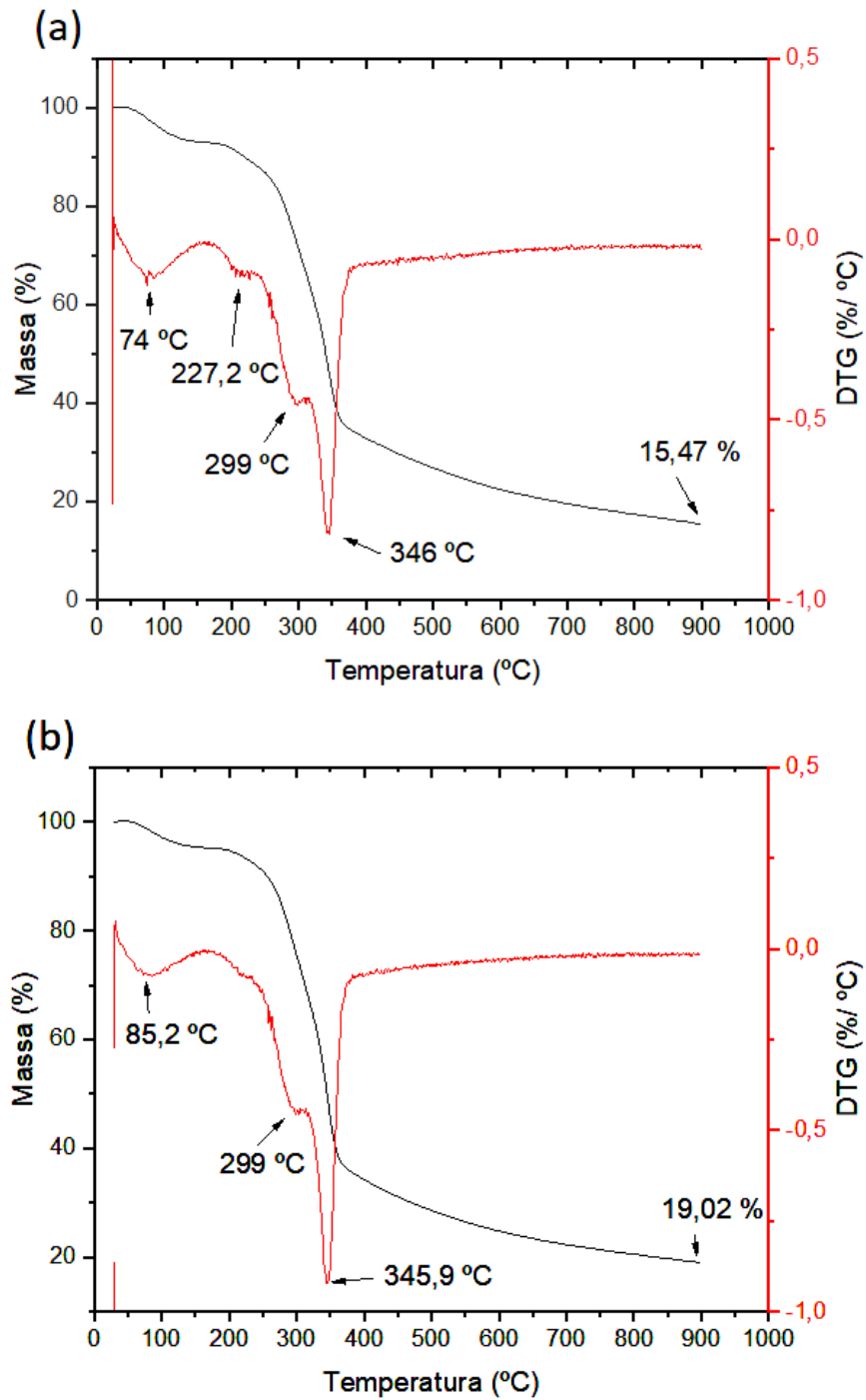
Fonte: Próprio autor.

#### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O comportamento de decomposição térmica das fibras de bambu *in natura* e

pirolisadas a 160, 400 e 800 °C foi avaliado por termogravimetria. Os termogramas e as curvas da primeira derivada (DTG) são apresentados nas Figuras 24 e 25.

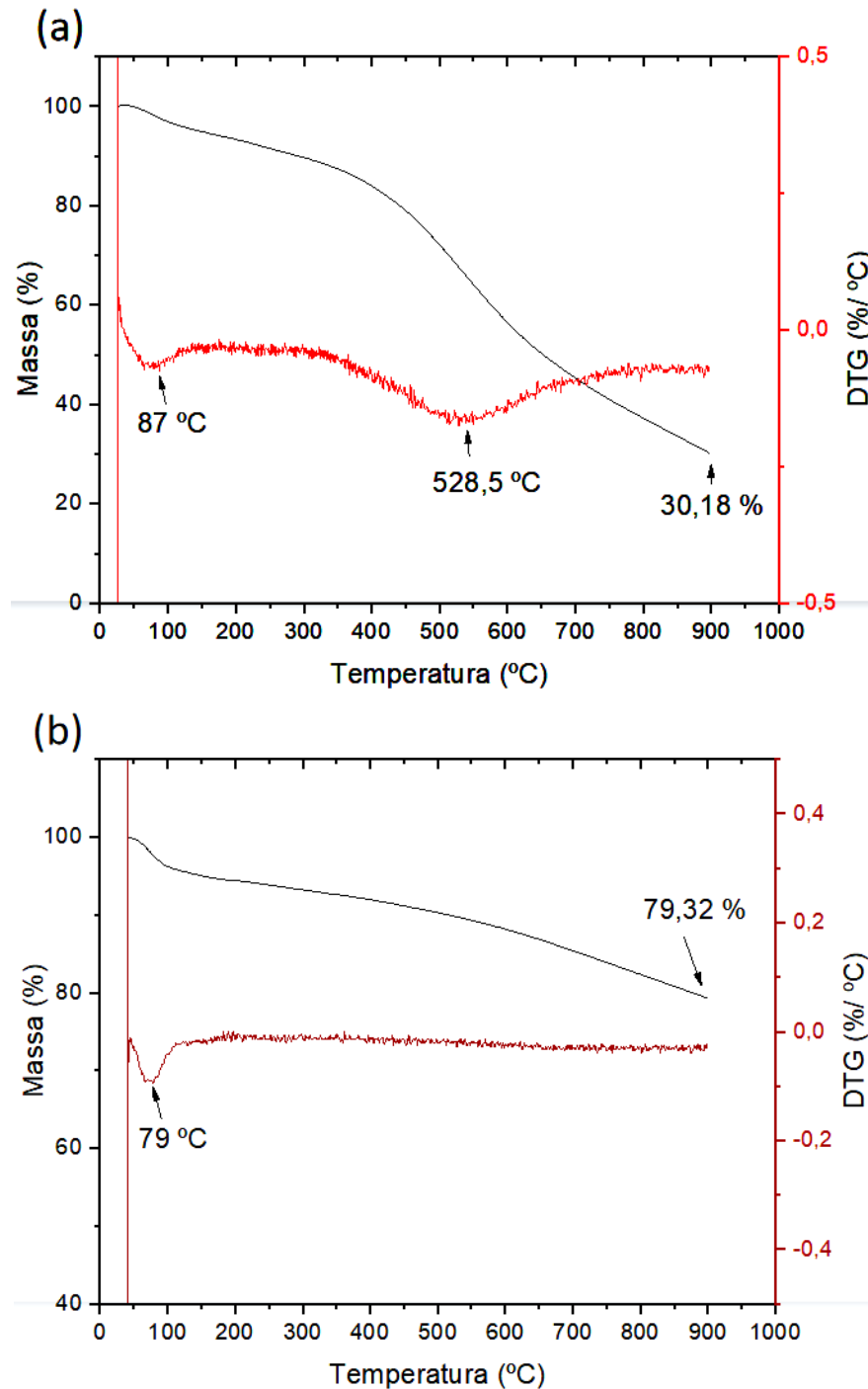
Figura 24 - Termograma e a primeira derivada (DTG) dos materiais: (a) Fibra *in natura* e (b) Fibra pirolisada a 160 °C



Fonte: Próprio autor.



Figura 25 - Termograma e a primeira derivada (DTG) dos materiais: (a) Fibra pirolisada a 400 °C e (b) Fibra pirolisada a 800 °C



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 24a, nota-se que a fibra de bambu *in natura* sofreu uma pequena perda de massa no início do aquecimento, denotado por um pico na curva de DTG em 74 °C

aproximadamente. Segundo Yang *et al.* (2007), esta primeira etapa de perda de massa pode ser principalmente devido à liberação de água e de compostos voláteis de baixa massa molar.

Há um segundo evento de perda de massa, o qual é marcado por um “ombro” na curva de DTG, cuja maior taxa de perda de massa ocorre em 227 °C aproximadamente. Este segundo evento pode ser relacionado a processos de decomposição envolvendo tanto a hemicelulose com a lignina, conforme previamente apresentado na Figura 8.

Já o intervalo de temperatura com o maior percentual de perda de massa (243 a 375 °C) apresenta dois picos na curva de DTG, sendo o primeiro em 299 °C, que corresponderia à maior taxa de decomposição da hemicelulose, e o segundo em 346 °C, que corresponderia à maior taxa de decomposição da celulose. Após este intervalo de temperatura, a perda de massa seria, majoritariamente, devido à degradação da lignina.

Após o término da análise a 900 °C da fibra de bambu *in natura*, o percentual de massa restante foi de 15,47 %.

O comportamento da curva de TGA da fibra de bambu *in natura* serviu de base para a definição das temperaturas que foram escolhidas para a pirólise das fibras. Deste modo, na pirólise em temperatura de 160 °C, a fibra encontra-se em uma condição em que a água e compostos voláteis de baixa massa molar são liberados. A temperatura de 400 °C corresponde à condição em que a principal etapa de perda de massa é finalizada, e em 800 °C, modificações estruturais da massa residual podem ocorrer, coincidindo com a liberação de compostos voláteis mais estáveis termicamente.

A Figura 24b mostra que a fibra de bambu pirolisada a 160 °C perdeu também um pequeno percentual em massa no início do aquecimento, o qual apresenta um pico na curva de DTG em 85 °C aproximadamente, que corresponderia principalmente à perda de água. Já a região com o maior percentual de perda de massa (239 a 374 °C) apresenta dois picos na curva de DTG, sendo o primeiro em 299 °C, que corresponderia à maior taxa de decomposição da hemicelulose, e o segundo em 346 °C, que corresponderia à maior taxa de decomposição da celulose. Após este intervalo de temperatura, a perda de massa seria, majoritariamente, devido à decomposição da lignina.

Após o término da análise a 900 °C da fibra de bambu pirolisada a 160 °C, o percentual de massa restante de biomassa foi de 19,02 %, que foi a maior diferença em comparação com as fibras *in natura*.

A Figura 25a mostra que a fibra de bambu pirolisada a 400 °C perdeu também um pequeno percentual em massa no início do aquecimento, o qual apresenta um pico na curva de

DTG em 87 °C aproximadamente. Já o segundo pico na curva de DTG foi em 528 °C, que corresponderia a uma maior taxa de decomposição da lignina.

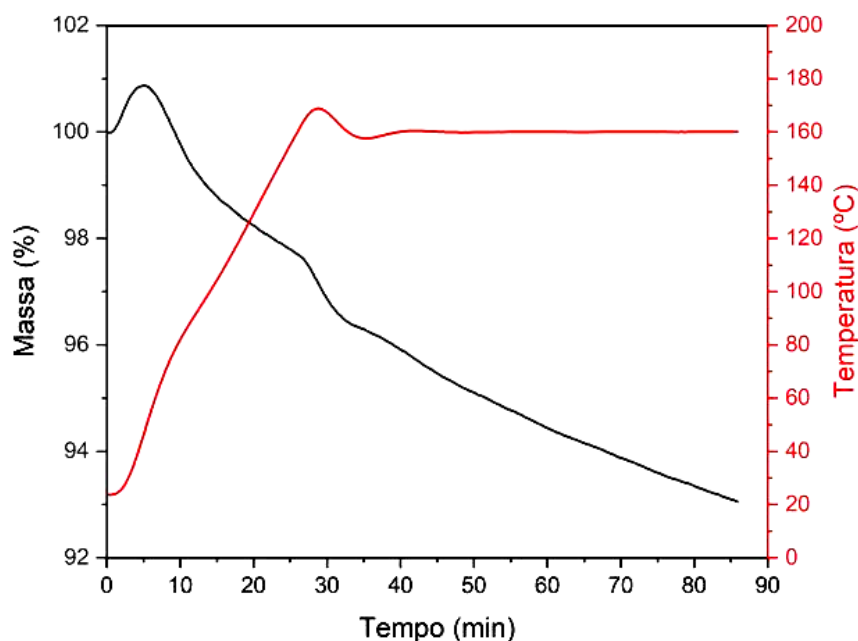
Após o término da análise a 900 °C da fibra de bambu pirolisada a 400 °C, o percentual de massa restante foi de 30,18%.

A Figura 25b mostra que a fibra de bambu pirolisada a 800 °C perdeu também um pequeno percentual em massa no início do aquecimento, o qual apresenta um pico na curva de DTG em 79 °C aproximadamente, que corresponderia principalmente à perda de umidade. Após este evento, houve uma perda gradual e contínua de massa, a qual corresponderia, majoritariamente, à decomposição da lignina.

Após o término da análise a 900 °C da fibra de bambu pirolisada a 800 °C, o percentual de massa restante foi de 79,32%.

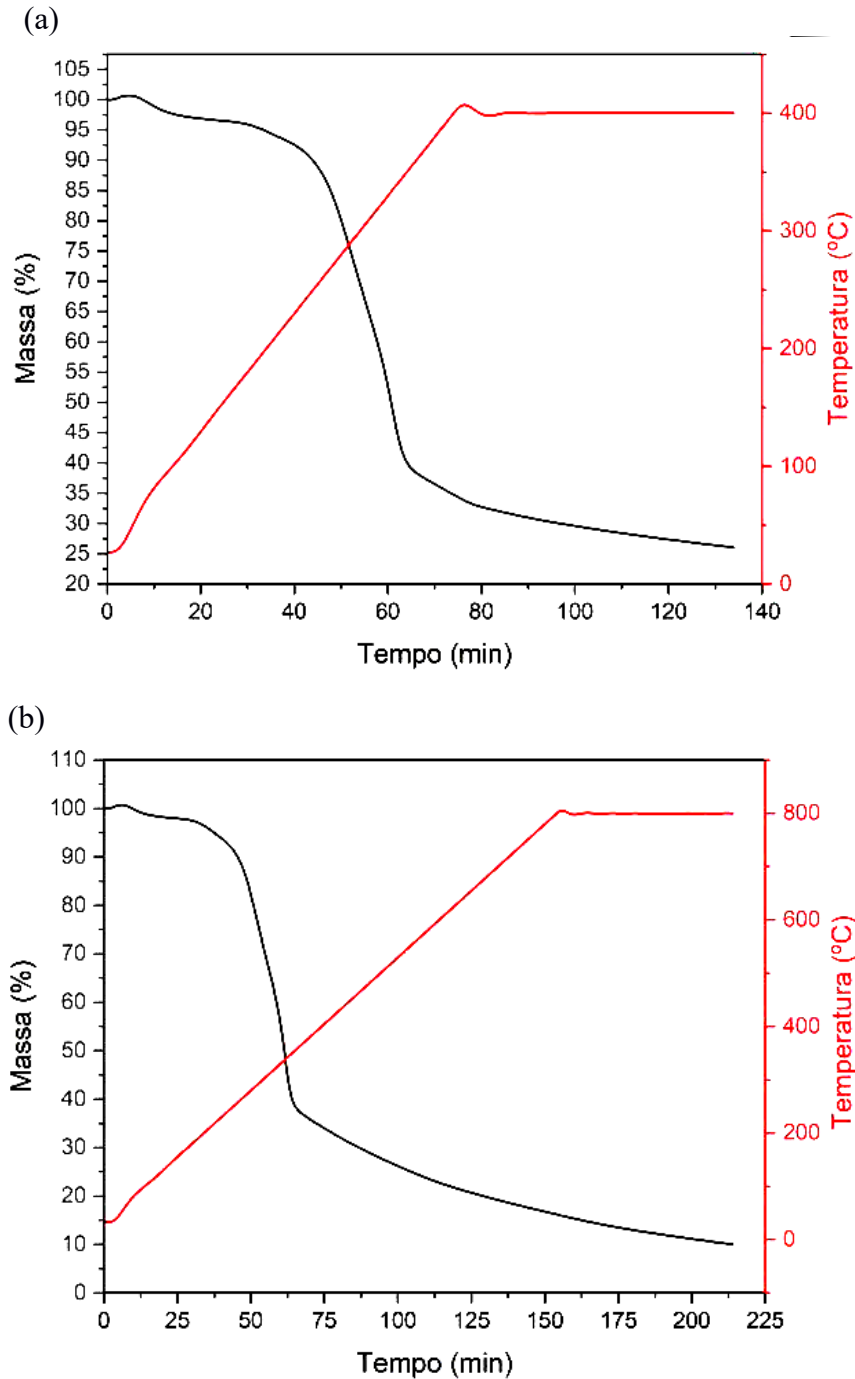
Foram realizadas também três análises termogravimétricas em amostras de bambu *in natura*, com rampa de aquecimento de 5 °C/min, com temperatura inicial de 30 °C até as temperaturas de 160, 400 e 800 °C, respectivamente, e isoterma de 60 minutos, conforme pode ser observado nas Figuras 26 e 27.

Figura 26 - Análises termogravimétricas de fibras de bambu até 160 °C com isoterma de 60 min



Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Análises termogravimétricas de fibras de bambu: (a) Até 400 °C com isoterma de 60 min e (b) Até 800 °C com isoterma de 60 min



Fonte: Próprio autor.

A Figura 26 mostra que a amostra perdeu 2,30% em massa desde o início da análise até o começo do isoterma em 160 °C. Pode-se verificar que a amostra perdeu, durante a isoterma em 160 °C por 30 min, aproximadamente 3% em massa quando comparado com a

massa inicial. Já, durante os 30 min restantes, ela perdeu 1,66% em massa, mostrando uma tendência de queda na velocidade de perda de massa.

A Figura 27a mostra que a amostra perdeu 65,25% em massa desde o início da análise até o começo do isoterma em 400 °C. Pode-se verificar que a amostra perdeu, durante a isoterma em 400 °C por 30 min, 5,65% em massa quando comparado com a massa inicial. Já, durante os 30 min restantes, ela perdeu 3,04% em massa, mostrando também uma tendência de queda na velocidade de perda de massa.

A Figura 27b mostra que a amostra perdeu 83,79% em massa desde o início da análise até o começo do isoterma em 800 °C. Pode-se verificar que a amostra perdeu, durante a isoterma em 800 °C por 30 min, aproximadamente 3,62% em massa quando comparado com a massa inicial. Já, durante os 30 min restantes, ela perdeu 2,58% em massa, mostrando também uma tendência de queda na velocidade de perda de massa.

O percentual das massas restantes das amostras ao final das análises termogravimétricas nas temperaturas de 160, 400 e 800 °C, e sob tempo de isoterma de 30 min e de 1h, estão discriminadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Massas residuais das fibras de bambu sob determinadas temperaturas e tempo de isoterma: (a) Pirolisada a 160 °C; (b) Pirolisada a 400 °C e (c) Pirolisada a 800 °C

Fibras	Massa residual (%)				
	160 °C	400 °C	800 °C	30 min de isoterma	1h de isoterma
a	97,70	--	--	94,71	93,05
b	96,42	34,75	--	29,10	26,06
c	97,88	34,34	16,21	12,59	10,01

Fonte: Próprio autor.

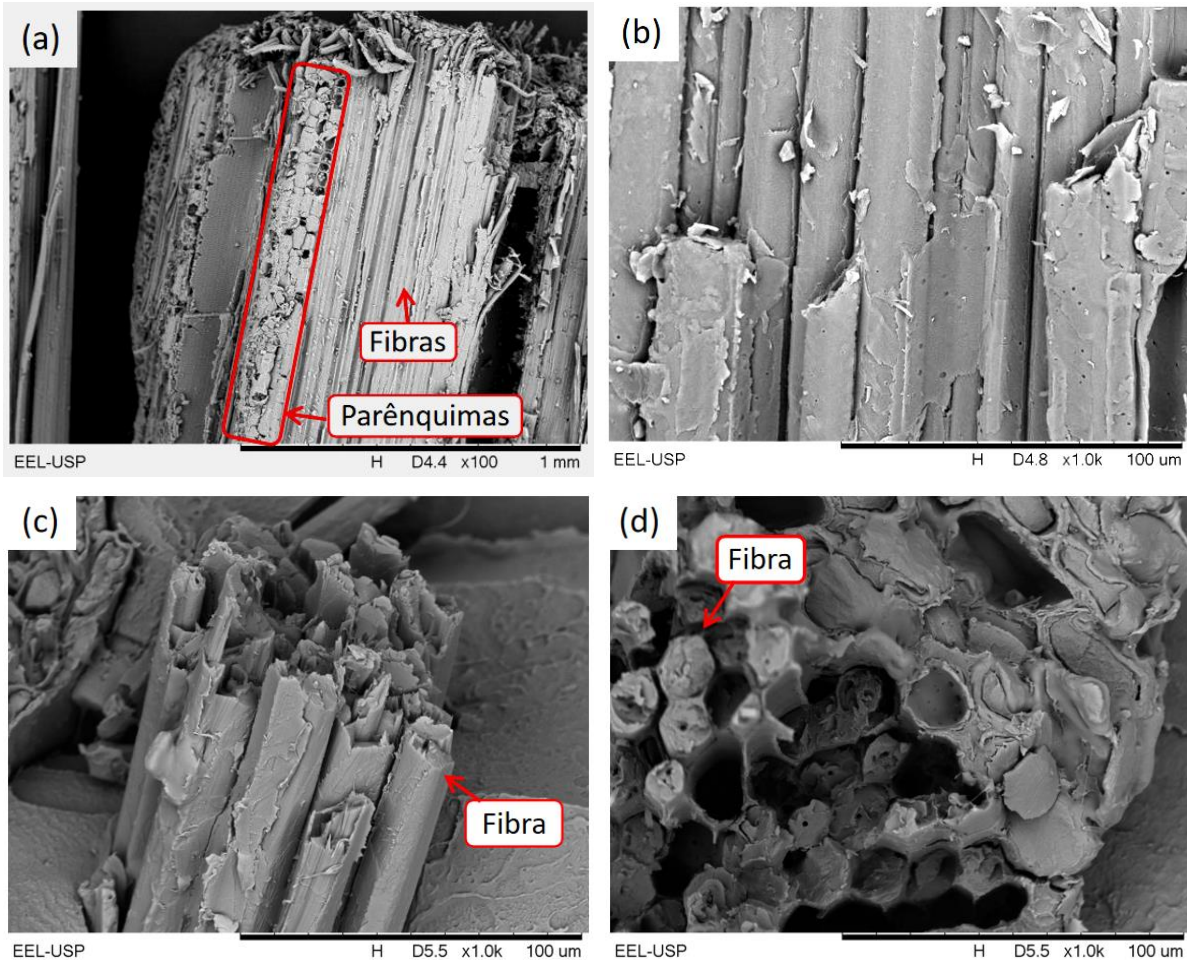
Vale a pena ressaltar que os resultados dos percentuais de massas residuais após as pirólises (apresentados no item 4.2) nas temperaturas de 160 e 400 °C foram próximos dos percentuais obtidos na análise termogravimétrica, mas o percentual de massa residual obtido a 800 °C, com a isoterma de 30 min foi quase a metade do percentual obtido no forno. Este efeito pode ser resultado direto do volume de material utilizado em cada equipamento. Na análise de TGA, a quantidade de amostra utilizada é pequena e permite que o processo de decomposição térmica possa atingir um estágio mais avançado, principalmente considerando a decomposição de estruturas mais estáveis termicamente. Por outro lado, no forno, o volume de material é maior, e fatores como processos relacionados à troca de calor e difusão de

voláteis podem ser diferentes e poderiam demandar de tempo adicional para acontecer quando comparados com os processos que ocorrem durante a análise de TGA.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO BAMBU

As micrografias de MEV foram obtidas das fibras de bambu moídas e utilizadas na produção dos compósitos. As Figuras 28 a 31 apresentam as imagens de MEV das fibras de bambu *in natura* e pirolisados a 160, 400 e 800 °C, respectivamente. Vale a pena informar que as fibras moídas de bambu são compostas pelas estruturas mostradas no item 2.2 (feixe de fibras; células parenquimáticas; bainha de esclerênquima; floema e vaso de metaxilema).

Figura 28 - Micrografias de fibras de bambu *in natura*: (a) Perfil longitudinal com ampliação de 100x; (b) Perfil longitudinal com ampliação de 1000x; (c) Perfil transversal com ampliação de 1000x e (d) Perfil transversal com ampliação de 1000x

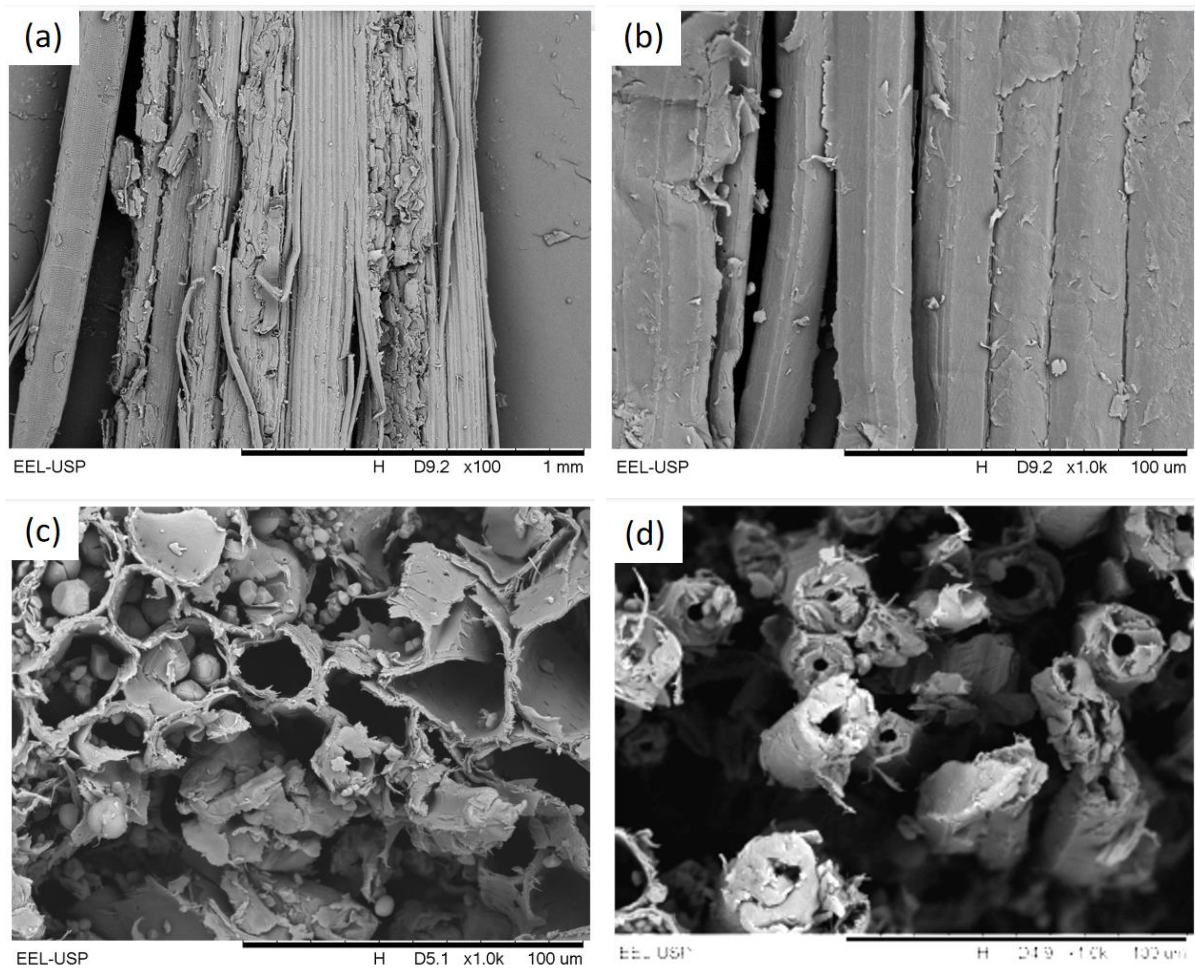


Fonte: Próprio autor.



Na Figura 28a, é possível observar a região parenquimática e o feixe de fibras celulósicas presentes nas fibras de bambu *in natura* utilizadas neste projeto. Já a Figura 28b mostra em destaque o perfil longitudinal das fibras de bambu *in natura*, no qual pode-se observar que a sua superfície é relativamente lisa. Por outro lado, nas Figuras 28c e 28d, pode-se observar a seção transversal destas fibras, a qual é relativamente circular ou hexagonal com cantos arredondados.

Figura 29 - Micrografias de fibras de bambu pirolisadas a 160 °C: (a) Perfil longitudinal com ampliação de 100x; (b) Perfil longitudinal com ampliação de 1000x; (c) Perfil transversal com ampliação de 1000x e (d) Perfil transversal com ampliação de 1000x

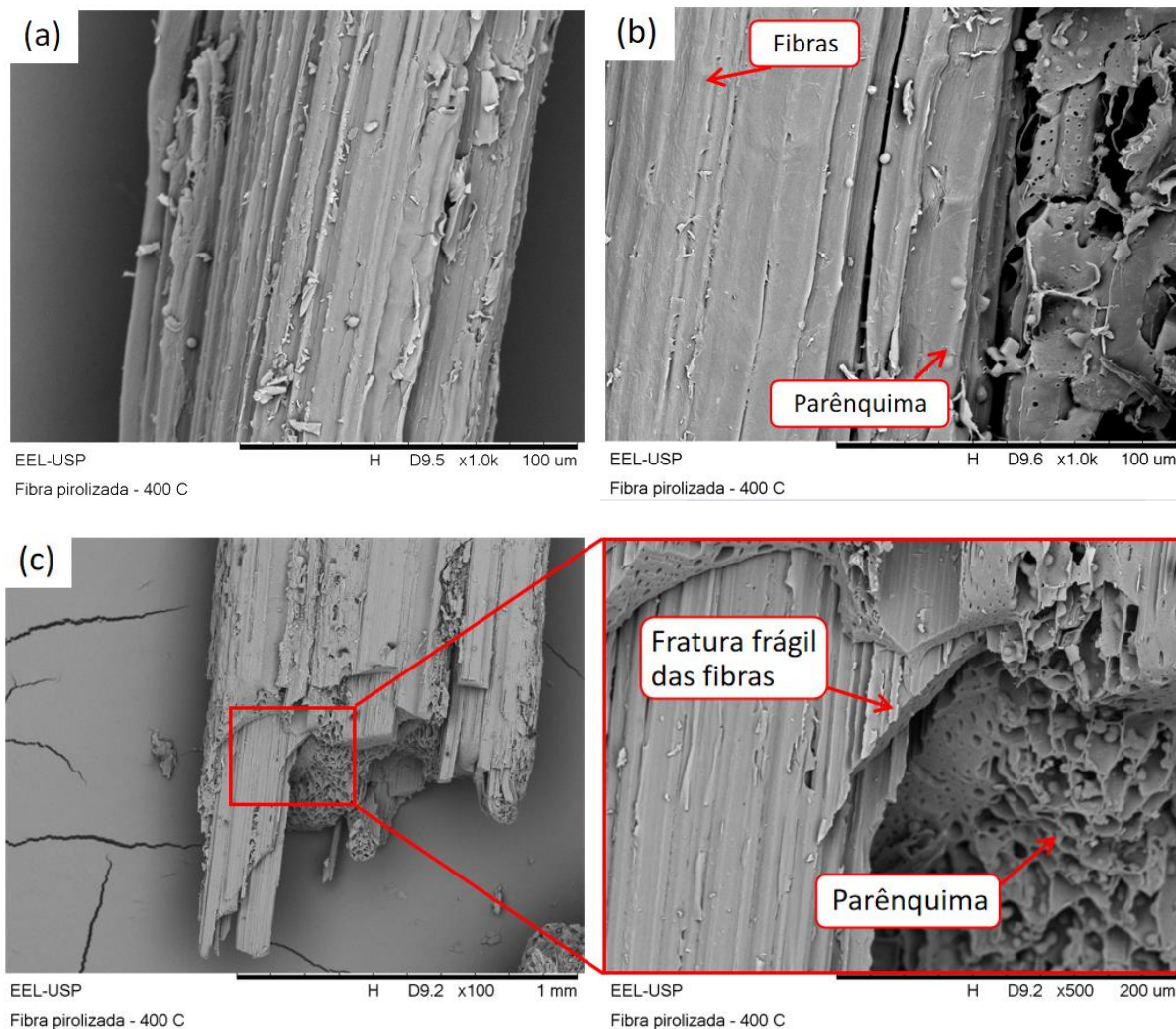


Fonte: Próprio autor.

A Figura 29a mostra o perfil longitudinal de uma fibra de bambu pirolisada a 160 °C, na qual pode-se observar a região parenquimática e o feixe de fibras celulósicas. Já a Figura 29b mostra em destaque o perfil longitudinal das fibras de bambu pirolisadas a 160 °C, notando-se que a sua superfície é relativamente lisa.

Por outro lado, na Figura 29c, observa-se a seção transversal da região parenquimática, com a presença de muitos grânulos de amido, permitindo constatar que a pirólise a 160 °C não foi suficiente para consumir os grânulos de amido. Já a Figura 29d mostra a seção transversal das fibras, as quais continuam relativamente circulares.

Figura 30 - Micrografias das fibras de bambu pirolisados a 400 °C: (a) Perfil longitudinal com ampliação de 1000x; (b) Perfil longitudinal com ampliação de 1000x; (c) Perfil longitudinal com ampliação de 100x e destaque da região fraturada com ampliação de 500x



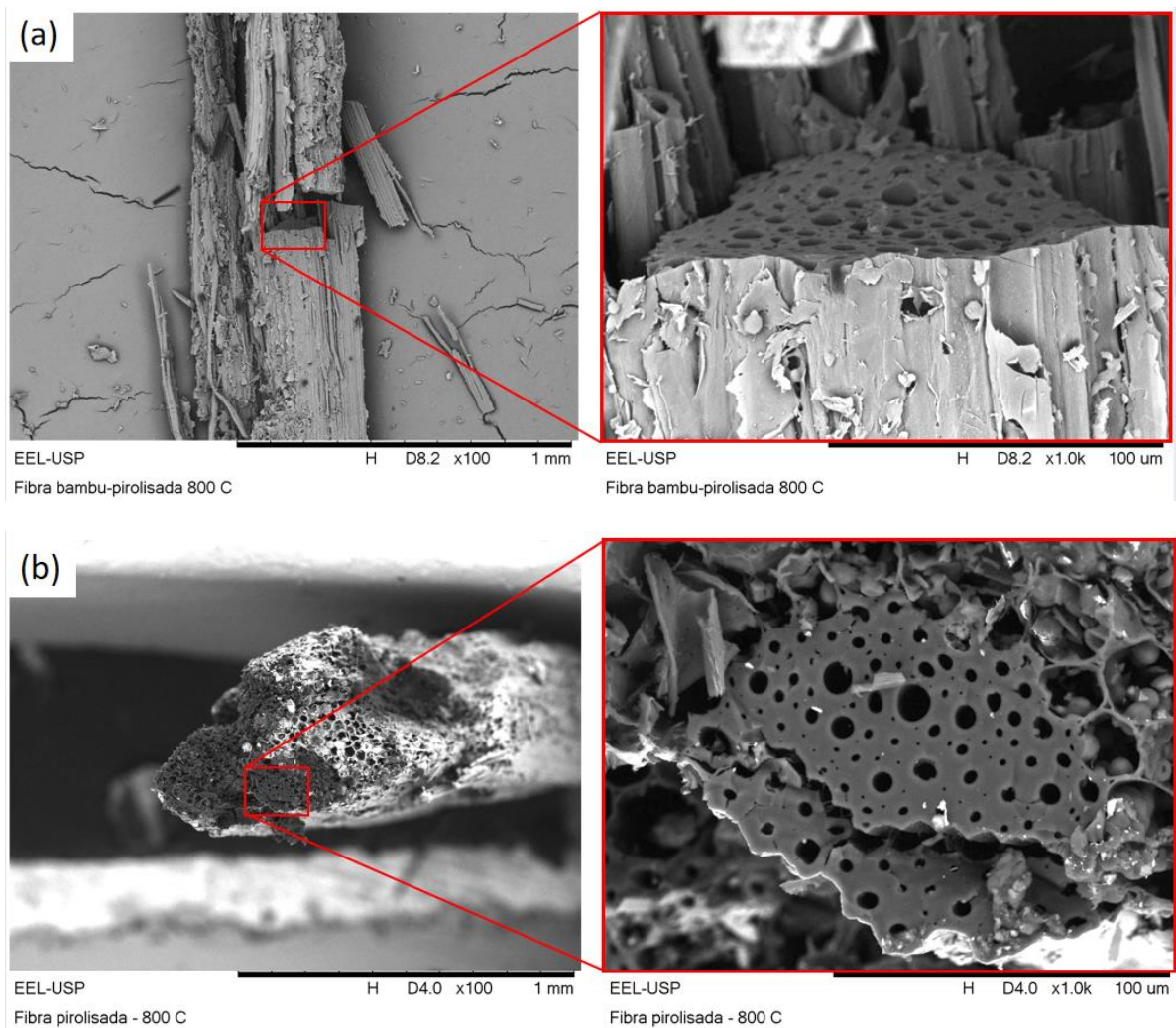
Fonte: Próprio autor.

A Figura 30a mostra o perfil longitudinal de uma fibra de bambu pirolisado a 400 °C, em que se observa o que parece ser um feixe de fibras com ranhuras. Tais ranhuras podem ser vestígios de paredes de parênquimas fraturados. Já a Figura 30b mostra em destaque o perfil longitudinal de uma região com fibras, as quais apresentam uma superfície relativamente lisa e também uma região com parênquimas intactos e fragmentados (abertos).



Por outro lado, a Figura 30c mostra a extremidade de uma fibra, da qual se deu destaque para a fratura frágil de um feixe de fibras, aparentando a ocorrência de uma “densificação” do feixe de fibras. A Figura 30c apresenta também uma região parenquimática, que possivelmente tenha sofrido fratura frágil também. Tanto a fratura frágil das fibras como dos parênquimas, e a “densificação” do feixe de fibras são consequências da pirólise a 400 °C.

Figura 31 - Micrografias das fibras de bambu pirolisados a 800 °C: (a) Perfil longitudinal com ampliação de 100x e detalhe da região fraturada com ampliação de 1000x e (b) Perfil transversal com ampliação de 100x e destaque para feixe de fibras com ampliação de 1000x



Fonte: Próprio autor.

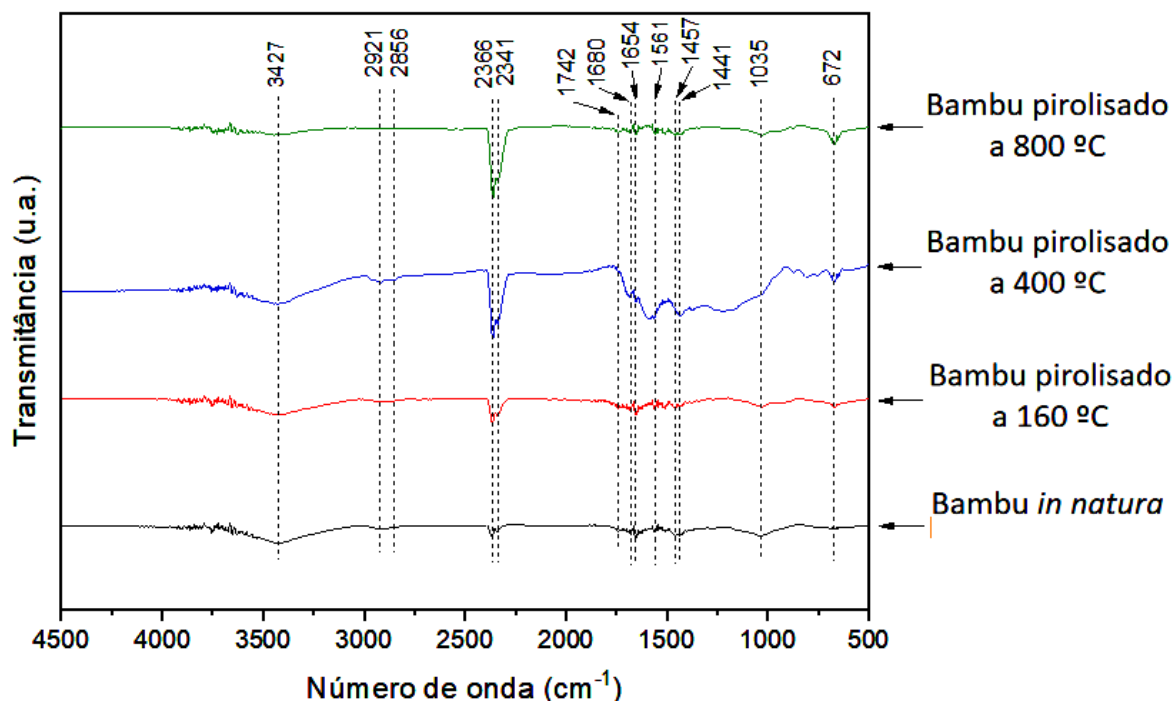
No perfil longitudinal de uma fibra de bambu pirolisado a 800 °C (Figura 31a), pode-se observar também em destaque a fratura frágil no feixe de fibras. Já a Figura 31b mostra a seção transversal de uma fibra, a qual possui destaque para uma região em que se pode

observar um feixe de fibras “densificado”, a poligonização da seção transversal destas, com um formato hexagonal, e a presença de diâmetros relativamente maiores de lúmen em várias fibras deste feixe com relação ao diâmetro externo das mesmas fibras. Pode-se observar também parênquimas contendo ainda grânulos de amido, podendo-se inferir que houve regiões em que os grânulos de amido foram preservados do processo de decomposição ou que sofreram carbonização. Vale ressaltar que a face aparentemente plana contendo o feixe de fibras e parênquimas sugere a ocorrência de fratura frágil nas fibras e nas paredes dos parênquimas como consequência da pirólise a 800 °C.

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As fibras *in natura* e pirolisadas a 160, 400 e 800°C foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), tendo sido gerados espectros, os quais são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Espectros de FTIR das fibras de bambu *in natura* e pirolisadas a 160°C, a 400°C e a 800°C



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 11, são apresentadas as atribuições das bandas de infravermelho aos grupos químicos correspondentes e em quais classes de compostos orgânicos podem ser encontrados.

Tabela 11 - Correlação entre as frequências de vibração no infravermelho e os grupos funcionais

Frequência de estiramento ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Composto
3650-3200	Largo e forte, estiramento do grupo hidroxila (O-H)	Álcoois
2940-2840	Banda (estiramento: C-H)	Grupos metil e metileno
2366, 2341	Estiramento assimétrico (C=O)	CO <sub>2</sub>
1700-1500	Largo, grupos amina (N-H) e (estiramento: carbonila (C=O)) Bandas em 1595 e 1509 $\text{cm}^{-1}$ (vibração: anel aromático)	Aldeídos conjugados e ácidos carboxílicos (para a carbonila)
1734, 1383 e 1251	Bandas com forte absorção (estiramento: C=O), (flexão simétrica: CH <sub>3</sub> ) e (estiramento: C-O)	Grupo acetila
1331	Grande absorbância (vibração: C-C e C-O)	
1453, 1401, 1385, 1235 e 1237	Pequenas bandas (flexão: C-H e C-O ou OH)	hemiceluloses
1170-1000	Banda com máximo em 1045 $\text{cm}^{-1}$ (flexão: C-OH) Banda em 1160 $\text{cm}^{-1}$ (estiramento: C-O e C-O-C) e (flexão: O-H) Banda em 1116 $\text{cm}^{-1}$ (estiramento: C-C)	Típico de arabinoxilana
1100-1000	Estiramento dos éteres (C-O-C), ou Si-O-Si	Lignina
950-700	Pequena banda em 899 $\text{cm}^{-1}$ (grupo C-1 ou frequência de anel) indicativo da ligação $\beta$ -glicosídica em hemiceluloses. Pequenos picos em 778 e/ou 793 $\text{cm}^{-1}$ são característicos dos $\alpha$ -anômeros em cadeias laterais	Região anomérica
800-700	Absorção de C=O e Si-O-Si	
700-600	Deformação do anel fora-do-plano ou fraca vibração de oscilação de -CH <sub>2</sub>	
500-400	Anéis de benzeno e oscilação fora-do-pano do grupo Si-O-Si	

Fonte: Adaptado de (PATTNAIK *et al.*, 2018; XIAO; SONG; SUN, 2017; MICHELIN *et al.*, 2018; JOUIAD *et al.*, 2015; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Foi observada uma banda de absorção na região de 3427  $\text{cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída a vibrações de estiramento de grupos hidroxila (O-H) livre ou ligado intermolecularmente e também do grupo hidroxila fenólico, os quais estão presentes em carboidratos, assim como na lignina e também na molécula de água, podendo ser observado que o espectro da fibra pirolisada a 800 °C apresentou a menor intensidade desta banda em comparação com os dos outros materiais, o que pode ser atribuído à saída de água e às transformações crescentes que aconteceram com os polissacarídeos, como é o caso do amido,

da celulose e da hemicelulose, além da lignina, conforme a temperatura de pirólise era aumentada (MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015; MORÁN *et al.*, 2008; USMAN *et al.*, 2015).

Foram observadas em todos os materiais duas bandas fracas na região de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas podem ser atribuídas a vibrações de estiramento C-H simétrico e assimétrico dos alcanos e das alquilas dos grupos alifáticos, os quais estão presentes na celulose e na hemicelulose. Estas bandas também podem ser atribuídas ao estiramento C-H de grupos metilênicos alifáticos, os quais podem ser originados de ácidos graxos presentes na lignina. A presença destas bandas sugere que, mesmo com o aumento da temperatura de pirólise, a lignina, a celulose e/ou a hemicelulose, ainda estejam presentes nas fibras pirolisadas, inclusive a 800 °C (MORÁN *et al.*, 2008; USMAN *et al.*, 2015; BOERIU *et al.*, 2004).

Foram encontradas duas bandas em 2341 e 2366  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico C=O do  $\text{CO}_2$ . É observável uma tendência de aumento na intensidade destas bandas com o aumento da temperatura de pirólise. O trabalho de Jouiad *et al.* (2015) mostra um comportamento semelhante quando comparadas as amostras *in natura* com os respectivos biocarvões. Pode-se inferir que esta tendência se deva a uma crescente adsorção de  $\text{CO}_2$  pelas amostras com o aumento da temperatura de pirólise.

Foi observada uma banda na região de 1715 a 1765  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a vibrações de estiramento C=O de éster, cetona e carbonila (presente no ácido 4-O-metil-D-glucurônico, o qual está presente na hemicelulose de bambus), e também vibração no anel aromático, presente na lignina. No entanto, não é possível observar uma nítida alteração na intensidade destas bandas conforme a temperatura de pirólise é aumentada (YANG *et al.*, 2007; MORÁN *et al.*, 2008; ELNOUR *et al.*, 2019; XIAO; SONG; SUN, 2017; USMAN *et al.*, 2015).

Na região de 1705 a 1720  $\text{cm}^{-1}$ , fracas bandas podem ser encontradas, as quais podem estar relacionadas ao estiramento de carbonila/carboxila. Enquanto uma banda em 1680  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser encontrada, que pode estar associado ao estiramento do conjugado carbonila/carboxila, conforme o trabalho de Boeriu *et al.* (2004). Foi encontrada também uma banda em 1654  $\text{cm}^{-1}$ , que poderia ser atribuída ao estiramento do C=O em grupos carbonila conjugados presentes na lignina, conforme o trabalho de Michelin *et al.* (2018).

Foram observadas bandas na região de 1561  $\text{cm}^{-1}$ , as quais não possuem uma nítida alteração na intensidade destas conforme a temperatura da pirólise é aumentada. Estas bandas

poderiam ser atribuídas a vibrações de grupos aromáticos C=C e C=O (quinonas), que podem ser atribuídas à lignina (TINTI *et al.*, 2015; KURIAN *et al.*, 2015).

Foram observadas bandas na região de 1441 a 1457  $\text{cm}^{-1}$ , as quais podem ser atribuídas a vibrações de estiramento de grupos aromáticos C=C, vibrações aromáticas, as quais podem ser atribuídas à lignina. Estas bandas, por outro lado, não possuem uma clara alteração com o aumento da temperatura de pirólise, tornando-se necessária a realização de novas análises para se confirmar este comportamento (TINTI *et al.*, 2015).

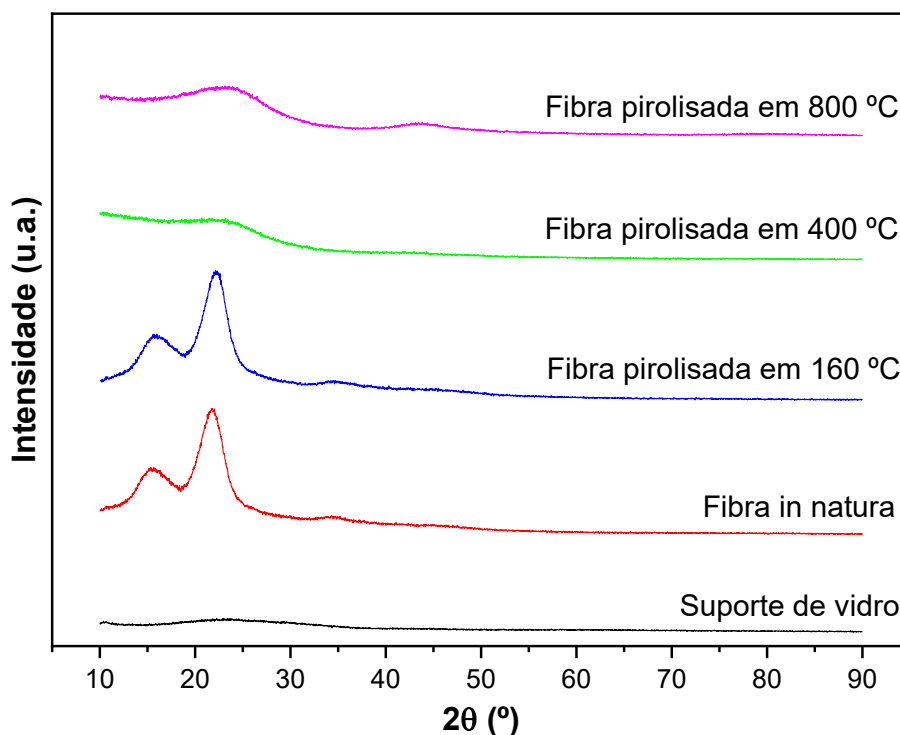
Foi observada uma banda em 1035  $\text{cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída a vibrações de estiramento de grupos C-O de ésteres, éteres, álcoois e ácidos carboxílicos (os quais estão presentes em polissacarídeos), e vibração do grupo C-H, presente na celulose. Corroborando mais uma vez com a inferência de que até mesmo as fibras pirolisadas a 800 °C ainda conteriam celulose (e talvez hemicelulose também) em sua estrutura (FERREIRA *et al.*, 2017; MORÁN *et al.*, 2008; TINTI *et al.*, 2015; USMAN *et al.*, 2015).

Vale a pena informar que a banda em 1035  $\text{cm}^{-1}$  também está associada a uma deformação de C-H aromático (presente na lignina), assim como estiramento de C-O, C-C e flexão de C-OH em polissacarídeos (BOERIU *et al.*, 2004).

Foi observada uma banda na região de 675  $\text{cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída, conforme o trabalho de Pattnaik *et al.* (2018), a vibrações de deformação do anel fora-do-plano ou fraca vibração de oscilação de  $-\text{CH}_2$ . O fato de esta banda nas fibras pirolisadas a 400 e a 800 °C ser maior que nas fibras *in natura* e pirolisadas a 160 °C pode ser devido ao aumento no percentual de compostos aromáticos em virtude da provável maior degradação dos polissacarídeos (hemicelulose e celulose) em comparação com a degradação da lignina.

#### 4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas do suporte de vidro utilizado na contenção das fibras, das fibras de bambu *in natura* e pirolisadas são apresentados na Figura 33.

Figura 33 - Difratoograma do suporte de vidro e das fibras de bambu *in natura* e pirolisadas

Fonte: Próprio autor.

Os resultados do difratograma mostram que as fibras sofrem alteração estrutural de picos característicos da celulose nas fibras *in natura* e pirolisada a 160 °C para picos referentes a uma estrutura composta por planos de grafeno nas fibras pirolisadas a 400 e 800 °C, o que condiz com os trabalhos de Keiluweit *et al.* (2010) e Pusceddu *et al.* (2017).

Pode-se observar também na fibra pirolisada a 800 °C, que um segundo pico (43,84 °) passa a ser perceptível, o que poderia estar relacionado, segundo o trabalho de Ristiani *et al.* (2022), à diminuição de grupos funcionais oxigenados e também de defeitos. A relação de todos os picos identificados nas fibras é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 - Ângulos dos picos encontrados nas amostras de fibras de *in natura* e pirolisadas a 160, 400 e 800 °C

Amostra	Ângulos 2θ dos picos encontrados (°)		
<i>In natura</i>	15,32	21,78	34,3
Pirolisada a 160 °C	15,58	22,16	34,7
Pirolisada a 400 °C	21,8	---	---
Pirolisada a 800 °C	23,1	43,84	---

Fonte: Próprio autor.

#### 4.7 ANÁLISE BET DAS FIBRAS

A área superficial, o tamanho e o volume de poros de certos materiais (quando nas medidas certas e com as superfícies funcionalizadas) possibilitam a estas aplicações de grande importância, como é o caso da adsorção de gases tóxicos (p. ex.: fosgênio, gás cloro, e outros), compostos tóxicos (p. ex.: metais pesados, pesticidas, fármacos, corantes, fenóis e etc.), uso em catálise, armazenamento de hidrogênio, além do uso em armazenamento eletrolítico de energia, entre outros. Vale a pena destacar que fibras de carbono com muitos poros não são desejáveis para fins estruturais, mas para as aplicações supra citadas, uma elevada área superficial é desejável. A área superficial relativa e o volume de poros relativo de alguns materiais porosos podem ser observados na Tabela 13 (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; YASSINE *et al.*, 2019; OGALE; ZHANG; JIN, 2016; POULOSE *et al.*, 2018).

Tabela 13 - Área superficial relativa e volume de poros relativo em materiais porosos

Material	Área superficial relativa (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros relativo (cm <sup>3</sup> /g)	Fonte
Tamareira <i>in natura</i> picada	1,004	0,0047	ELNOUR <i>et al.</i> , 2019
Tamareira pirolisada 300 °C	2,040	0,0057	ELNOUR <i>et al.</i> , 2019
Tamareira pirolisada 400 °C	5,535	0,0055	ELNOUR <i>et al.</i> , 2019
Tamareira pirolisada 700 °C	249,130	0,0308	ELNOUR <i>et al.</i> , 2019
Manta de fibra de carbono de lignina (carbonizada a 2000 °C)	~8,2 a 37,4	0,0018 a 0,0151	TENHAEFF <i>et al.</i> , 2013
Broto de alho moído e pirolisado a 600 °C	7,70	0,084	LI <i>et al.</i> , 2019
Broto de alho moído, pirolisado, atacado (HCl) e lavado	56,26	0,116	LI <i>et al.</i> , 2019
Broto de alho moído, pirolisado, atacado, ativado (KOH sob 800 °C por 2h), atacado novamente (HCl) e lavado	2659	1,42	LI <i>et al.</i> , 2019

Fonte: Adaptado de (ELNOUR *et al.*, 2019; TENHAEFF *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2019).

A medição da área superficial específica dos materiais pode ser realizada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio gasoso em -196 °C sob pressões relativas ( $P/P_0$ ), sendo utilizada a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para se obter a área superficial específica de cada material. As amostras passam por um processo de degaseificação inicial



para evitar erros na medição pela presença de gases adsorvidos antes da análise. O volume de nitrogênio gasoso adsorvido a cada pressão parcial é medido a partir da condutividade elétrica em virtude da composição do gás de saída no material em estudo. Após esta etapa, o nitrogênio é dessorvido da amostra por meio do aquecimento desta (ELNOUR *et al.*, 2019; RODRIGUES, 2008).

Na Tabela 14 são apresentados os resultados da área superficial relativa e do volume de poros relativo das fibras de bambu pirolisadas.

Tabela 14 - A área superficial relativa e o volume de poros relativo das fibras de bambu pirolisadas

Temperatura de pirólise	Área superficial relativa (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros relativo (cm <sup>3</sup> /g)
160 °C	4,486	1,348
400 °C	8,633	2,625
800 °C	11,917	3,593

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que o aumento da temperatura de pirólise de 160 para 400 °C quase que dobrou a área superficial relativa (~1,924x) e o volume de poros relativo também (~1,947x). Pode-se observar também que a pirólise a 800 °C quase que triplicou a área superficial relativa (~2,656x) e o volume de poros relativo (~2,66x) em comparação com as mesmas propriedades das fibras pirolisadas a 160 °C. O aumento da área superficial relativa e do volume de poros relativo com o aumento da temperatura de pirólise deve-se à liberação de água e de compostos de baixa massa molar, além da decomposição crescente da hemicelulose, celulose e da lignina conforme a temperatura de pirólise é aumentada, corroborando com os trabalhos de Li *et al.* (2019) e Elnour *et al.* (2019).

#### 4.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Na espectroscopia de impedância e admitância, são sondados nos materiais analisados os processos de relaxação (p. ex.: distorções de rede; polarização de eletrodo; rearranjo de dipolo e condução elétrica e iônica), ao se medir a resposta na forma de corrente alternada sob aplicação de uma frequência variada da tensão (VON HAUFF, 2019).

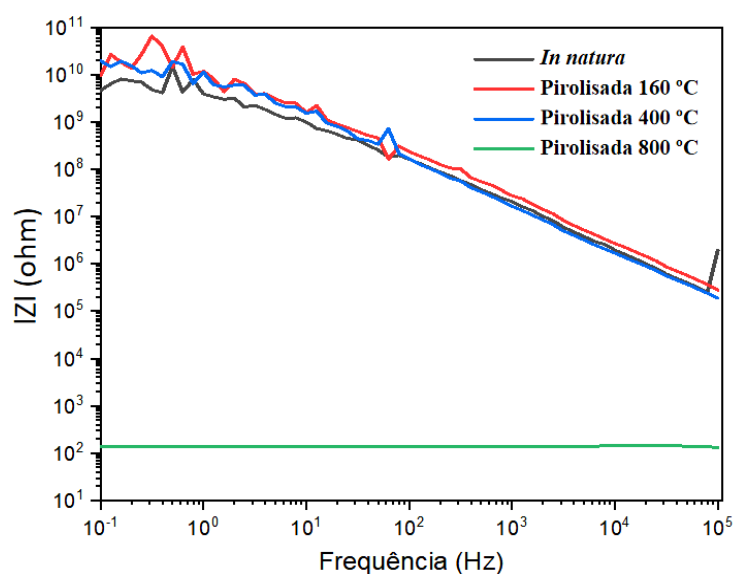
A resistência é um parâmetro que precisa ser estendido para além dos resistores, quando se utiliza um circuito com corrente alternada (AC), pois capacitores e indutores

também oferecem oposição ao fluxo de carga ou corrente sob tensão alternada. A oposição que estes dispositivos oferecem à corrente alternada é chamada de reatância. Enquanto na resistência de um resistor, a energia é dissipada na forma de calor, na reatância, a energia é armazenada periodicamente na forma de campos elétricos ou magnéticos sem perdas por calor. A impedância, por outro lado, é a oposição total oferecida pelo dispositivo ou circuito ao fluxo de corrente alternada a uma dada frequência. Ela é representada por uma grandeza complexa no diagrama de Argand-Gauss na forma de vetor, e é composta por uma componente real  $Z'$  e por uma componente imaginária  $Z''$  (CHINAGLIA *et al.*, 2008; ABREU, 2008).

A espectroscopia de impedância (EI) tem sido muito utilizada nas últimas décadas para estudar sistemas eletroquímicos e dispositivos de estado sólido. Ela é uma técnica capaz de medir as propriedades elétricas de dispositivos e materiais sólidos ou líquidos a partir da impedância  $Z^*(\omega)$ . Ela é definida pela razão da tensão entre duas portas elétricas de uma amostra e a corrente resultante através das portas.

No presente estudo, a modificação estrutural das fibras por meio da pirólise pode levar a mudanças em propriedades elétricas do material. Os espectros de impedância das fibras *in natura* e pirolisadas a 160, 400 e 800 °C são apresentados na Figura 34. Já a Figura 35 mostra o ângulo  $\varphi$  do fator de dissipação em função da variação da frequência de varredura da tensão para as fibras *in natura* e pirolisadas a 160, 400 e 800 °C.

Figura 34 - Espectro de impedância (diagrama de Bode) das amostras de fibras *in natura* e pirolisadas

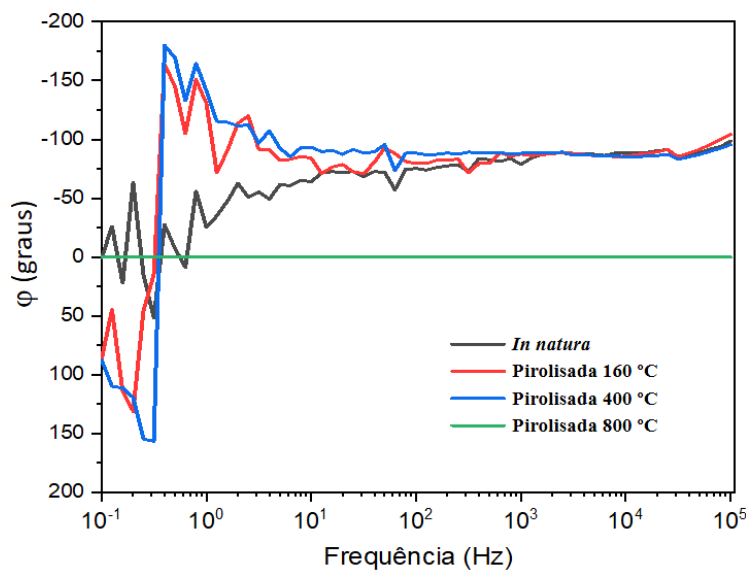


Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que as fibras *in natura* e pirolisadas a 160 e 400 °C apresentam uma queda no módulo da impedância de um valor na escala de  $10^{10}$  ohm sob uma frequência de oscilação da tensão de 0,1 Hz, para um valor na escala de  $10^5$  ohm sob uma frequência de oscilação de tensão de  $10^5$  Hz. Este comportamento mostra que as fibras *in natura*, pirolisadas a 160 e 400 °C não possuem uma estrutura condutora, apesar das transformações ocorridas nas fibras pirolisadas a 160 e 400 °C.

As fibras pirolisadas a 800 °C, por outro lado, apresentaram um valor do módulo de impedância praticamente constante ao longo de toda a varredura de frequência de oscilação de tensão. Este comportamento mostra que as fibras *in natura*, de uma estrutura isolante, composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, ao serem pirolisadas a 800 °C, tornaram-se condutoras por se transformarem em uma estrutura de carbono do tipo ‘não-grafitizado’. Para complementar os resultados do diagrama de Bode, a Figura 35 mostra o ângulo do fator de dissipação em função da frequência da tensão para as fibras *in natura* e pirolisadas.

Figura 35 - Ângulo do fator de dissipação em função da frequência da tensão para as amostras de fibras *in natura* e pirolisadas



Fonte: Próprio autor.

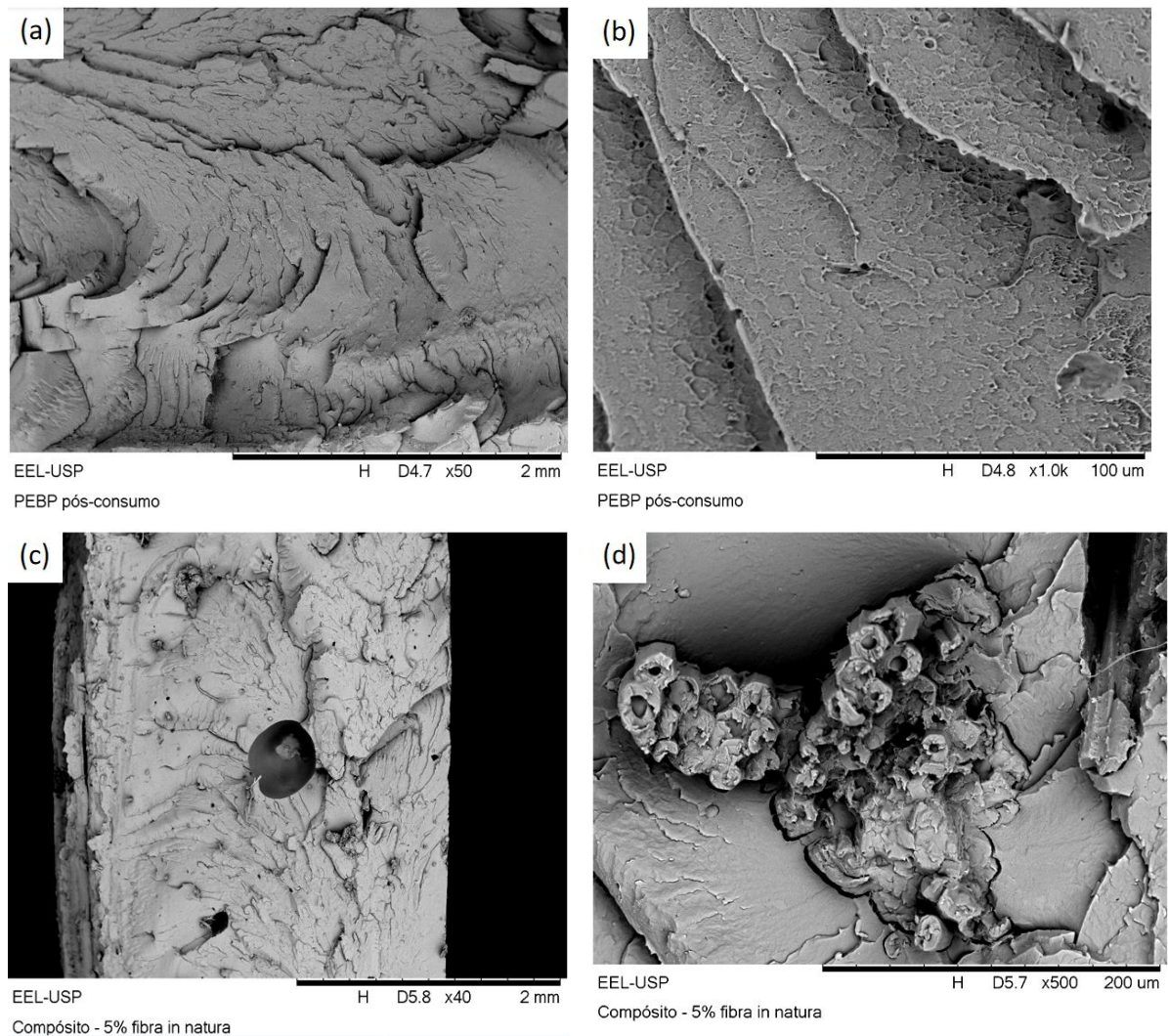
Pode-se constatar, a partir das Figuras 34 e 35, que as fibras *in natura* e pirolisadas a 160 e 400 °C apresentam um comportamento capacitivo. Já as fibras pirolisadas a 800 °C apresentam um comportamento condutor, podendo ser utilizadas na produção de eletrodos para baterias e de eletrodos para capacitores de dupla camada, por exemplo, tanto por serem

condutoras como por serem porosas, conforme os trabalhos de Tenhaeff *et al.* (2013) e Pan *et al.* (2021).

#### 4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS COMPÓSITOS

Na Figura 36, são apresentadas as micrografias da superfície de fratura de amostras de PEBD pós-consumo sem reforço e de compósito reforçado com 5% em massa de fibra de bambu *in natura*.

Figura 36 - Micrografias da superfície de fratura: (a - b) PEBD pós-consumo e (c-d) Compósito com 5% em massa de fibra *in natura*



Fonte: Próprio autor.

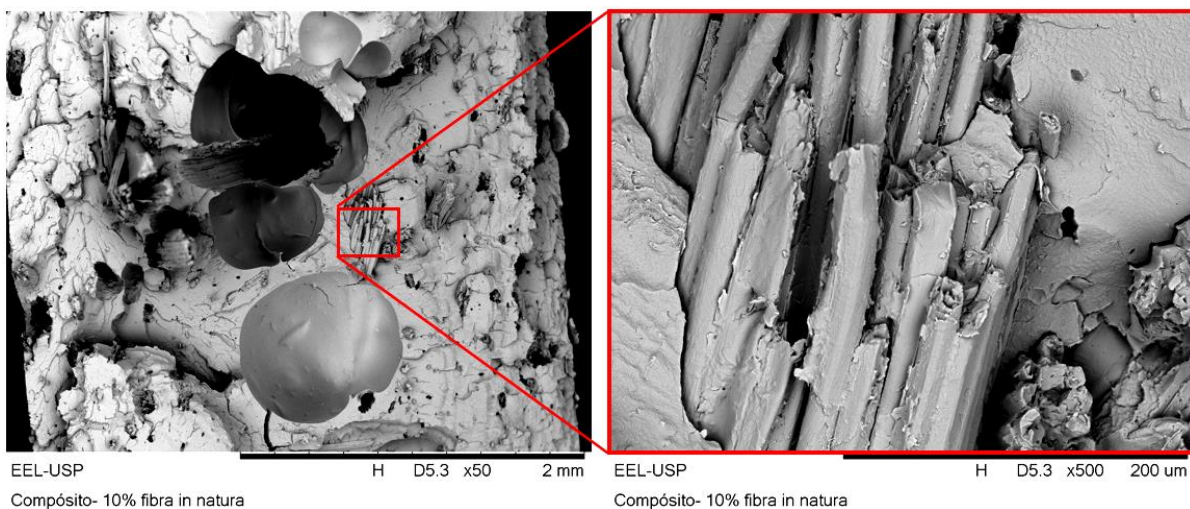
A Figura 36a mostra a aparente inexistência de poros no PEBD pós-consumo sem reforço, além de uma superfície composta de várias facetas de clivagem (comportamento de

fratura frágil) em virtude da amostra ter sido congelada em nitrogênio líquido. Já a Figura 36b mostra uma ampliação maior da superfície de fratura em que se observa, além de facetas de clivagem, serrilhados microscópicos, que se pode supor que sejam causados por deformação plástica.

A Figura 36c, por outro lado, mostra a presença de poro na matriz de PEBD pós-consumo no compósito reforçado com 5% em massa de fibra *in natura*, enquanto a Figura 36d mostra o reforço em destaque, assim como a interface entre a matriz e o reforço, a qual apresenta um vazio, podendo-se constatar que o reforço não possui compatibilidade com a matriz.

A Figura 37 mostra a superfície de fratura de uma amostra de compósito de PEBD pós-consumo reforçado com 10% em massa de fibra de bambu *in natura*.

Figura 37 - Micrografia da superfície de fratura do compósito com 10% em massa de fibra *in natura*



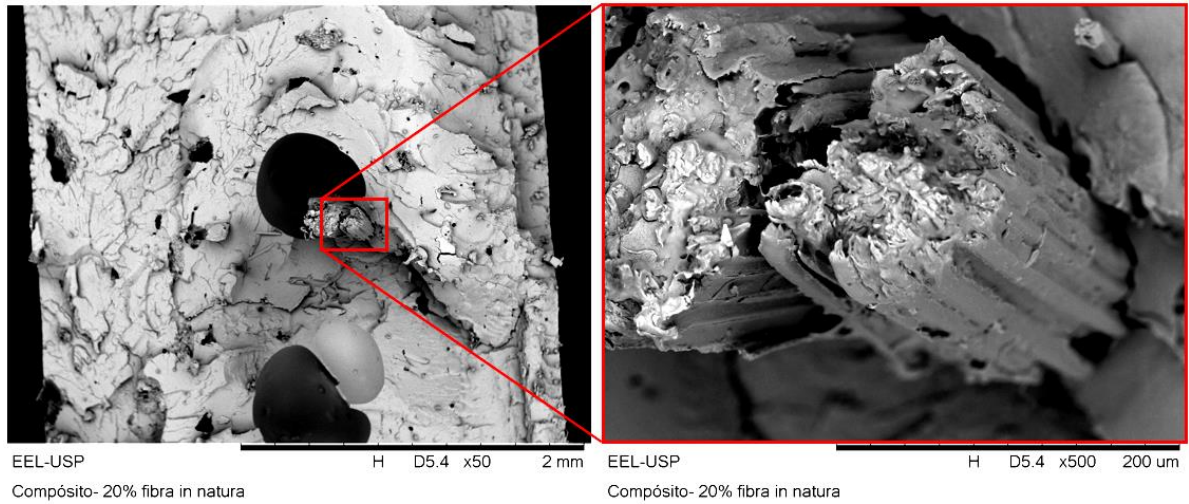
Fonte: Próprio autor.

Nota-se no compósito com 10% em massa de fibra *in natura* um número maior de poros que a micrografia da amostra de compósito com 5% em massa de fibra *in natura*, os quais diminuem a carga que o material consegue suportar por diminuir a área de distribuição de carga. Além disso, há a falta de compatibilidade entre a matriz e o reforço, a qual pode ser constatada pelo espaço vazio entre a fibra e a matriz na região em destaque.

A Figura 38 mostra a superfície de fratura de uma amostra de compósito de PEBD pós-consumo reforçado com 20% em massa de fibra de bambu *in natura*.



Figura 38 - Micrografia da superfície de fratura do compósito com 20% em massa de fibra *in natura* e destaque para região com fibra em evidência

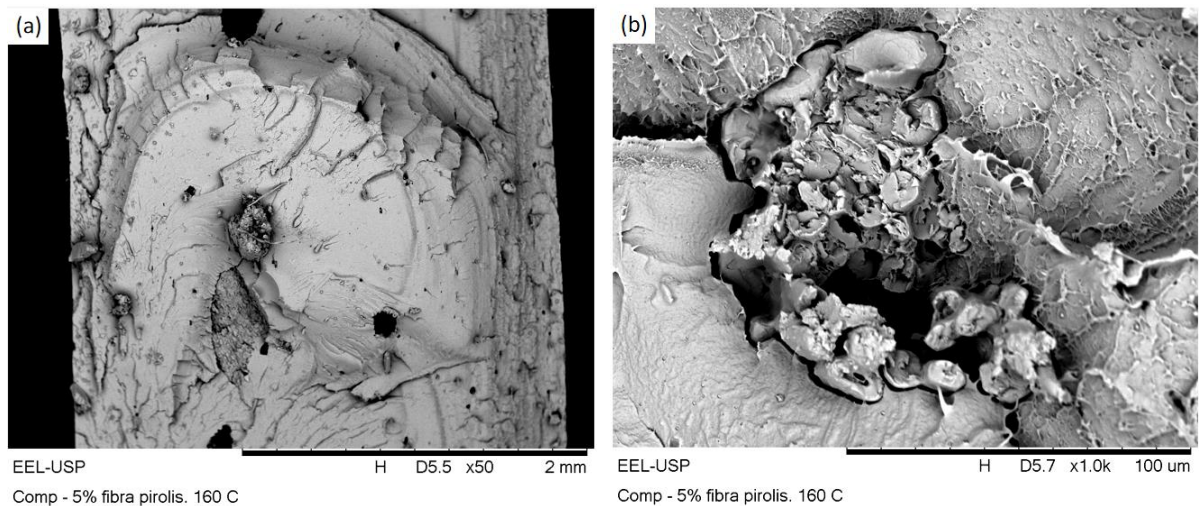


Fonte: Próprio autor.

Verifica-se também no compósito com 20% em massa de fibra *in natura* a presença de poros. Além disso, há o destaque para a interface entre o reforço e matriz, a qual apresenta também um espaço vazio. Desta forma, pode-se inferir que este compósito terá maior número de pontos de concentração de tensão, os quais diminuem a resistência do material mediante a aplicação de carga.

A Figura 39 apresenta a micrografia da superfície de fratura de uma amostra de compósito de PEBD pós-consumo reforçado com 5% em massa de fibra de bambu pirolisada a 160 °C.

Figura 39 - Micrografias da superfície de fratura do compósito com 5% em massa de fibra pirolisada a 160 °C: (a) Panorama geral e (b) Região com fibra em destaque



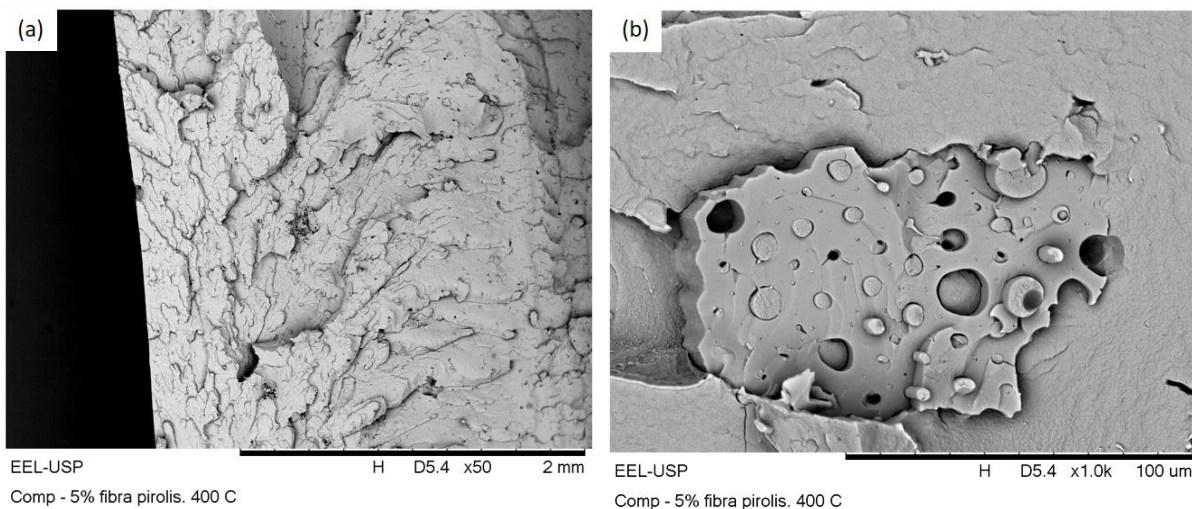
Fonte: Próprio autor.

A Figura 39a mostra a aparente inexistência de poros na amostra de compósito de PEBD pós-consumo reforçado com 5% em massa de fibra de bambu pirolisada a 160 °C. Nota-se também a existência de pontos escuros que podem ser decorrentes de regiões de arrancamento de fibras por não possuírem um formato esférico característico de poros.

A Figura 39b mostra em destaque a interface entre a matriz e o reforço, podendo-se observar um espaço vazio entre eles, o qual pode atuar como concentrador de tensão. Observa-se ainda serrilhados microscópicos, os quais pode-se supor que tenham sido causados por deformação plástica da matriz de PEBD.

Na Figura 40, encontram-se as micrografias da superfície de fratura de amostra do compósito de PEBD pós-consumo reforçado com 5% em massa de fibra de bambu pirolisada a 400 °C.

Figura 40 - Micrografias da superfície de fratura do compósito com 5% em massa de fibra pirolisada a 400 °C: (a) Panorama geral e (b) Região com fibra em destaque



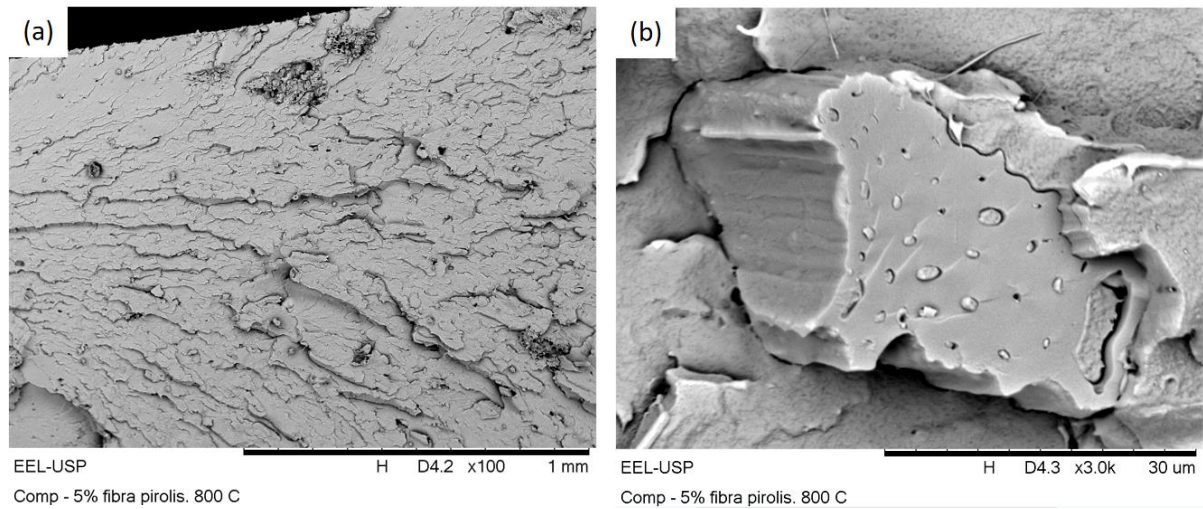
Fonte: Próprio autor.

A Figura 40a mostra a aparente inexistência de poros na amostra de compósito de PEBD pós-consumo reforçado com 5% em massa de fibra pirolisada a 400 °C, o que é um aspecto positivo, considerando que os poros afetam de forma deletérea a resistência do material sob a aplicação de esforço mecânico. Já a Figura 40b mostra uma matriz aparentemente com melhor adesão ao reforço que os compósitos reforçados com fibra *in natura* e com fibra pirolisada a 160 °C. Pode-se supor que muitos dos orifícios presentes no reforço tenham sido preenchidos com a matriz de PEBD.

Na Figura 41, são apresentadas as micrografias da superfície de fratura de amostra do compósito de PEBD pós-consumo reforçado com 5% em massa de fibra pirolisada a 800 C.



Figura 41 - Micrografias da superfície de fratura do compósito com 5% em massa de fibra pirolisada a 800 °C: (a) Panorama geral e (b) Região com fibras em destaque



Fonte: Próprio autor.

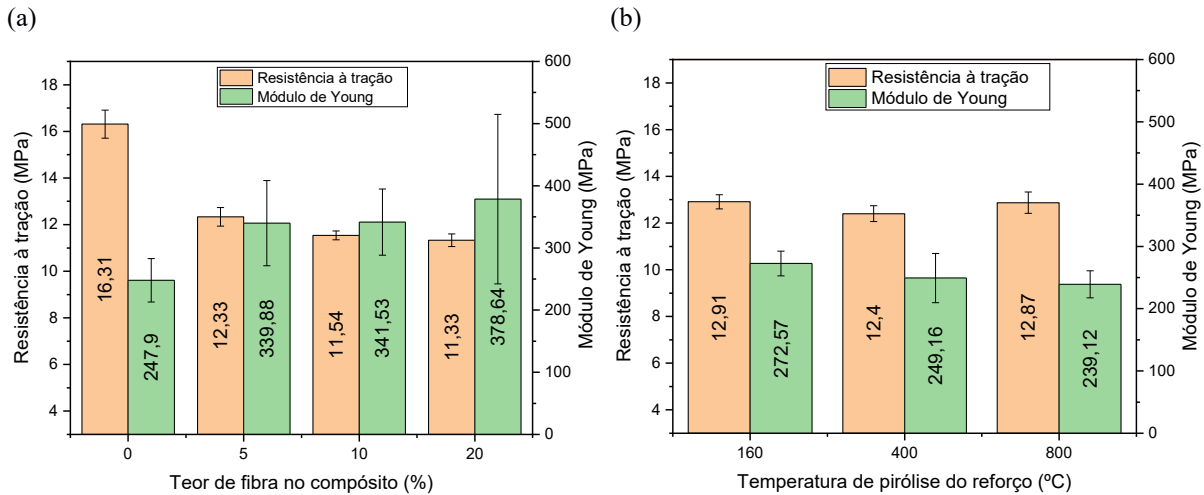
A Figura 41a mostra a aparente inexistência de poros na amostra de compósito de PEBD pós-consumo reforçado com 5% em massa de fibra pirolisada a 800 °C, parecendo ser uma das consequências da pirólise da fibra de bambu para o compósito. Levando em conta este quesito, pode-se supor que o tratamento de pirólise no reforço seja benéfico para o compósito.

Já a Figura 41b mostra uma matriz aparentemente com melhor adesão ao reforço que os compósitos reforçados com fibra *in natura* e com fibra pirolisada a 160 °C, mas, mesmo assim, a adesão da matriz ao reforço não é perfeita por ainda ser possível observar um espaço vazio entre a matriz e o reforço.

#### 4.10 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os resultados da resistência à tração e do módulo de Young do PEBD pós-consumo e dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e com 5% em massa de fibras pirolisadas são apresentados nas Figuras 42 e 43. Vale informar que foram ensaiados 5 corpos-de-prova de cada tipo de compósito.

Figura 42 - Resistência à tração e módulo de Young dos materiais: (a) PEBD e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas



Fonte: Próprio autor.

A Figura 42a mostra que a resistência à tração do PEBD diminui em torno de 25% com relação ao compósito com 5% em massa de fibra *in natura* e que também ocorre uma diminuição progressiva para os demais compósitos com o aumento do percentual de fibra *in natura*. Este comportamento pode ser devido à diminuição de área para distribuir a carga devido à menor compatibilidade entre a fibra e a matriz, aumentando assim a carga aplicada sobre a matriz de PEBD, e diminuindo, por consequência, a resistência do compósito com o aumento do percentual de fibra *in natura*. Por outro lado, o módulo de Young apresentou o comportamento inverso, em que o maior módulo foi o do reforçado com 20% em massa de fibra *in natura*. Este comportamento pode ser devido às fibras *in natura* agirem como barreira para a deformação plástica do PEBD sob aplicação de carga.

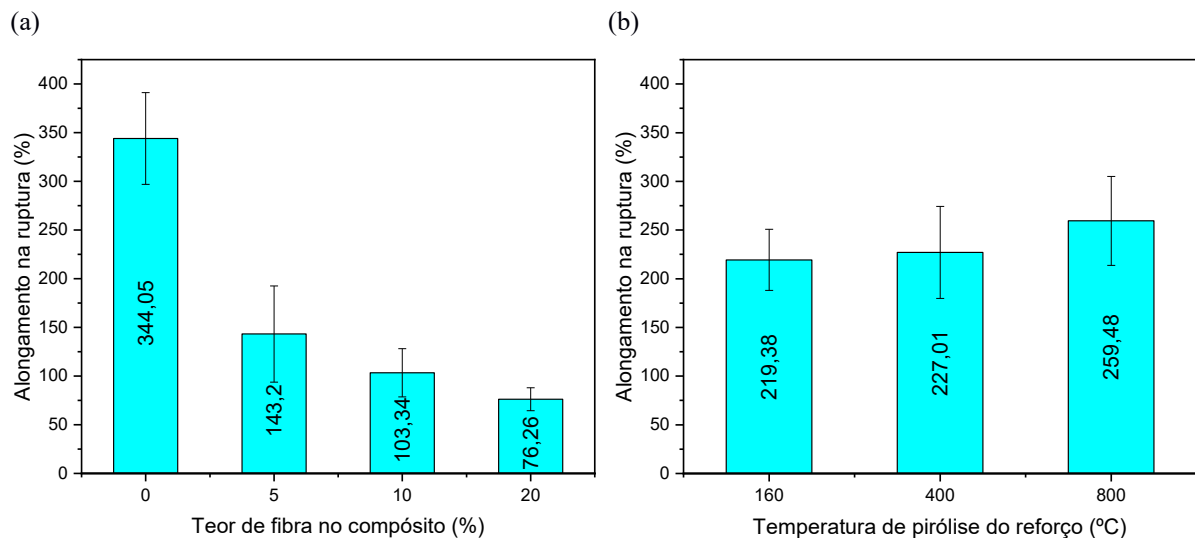
A Figura 42b mostra que os compósitos reforçados com fibras pirolisadas apresentaram resistências à tração em média maiores que a do compósito reforçado com 5% em massa de fibra *in natura* (5% maior para o compósito reforçado com 5% em massa de fibras pirolisadas a 160 °C; 0,6% maior para o compósito reforçado com 5% em massa de fibras pirolisadas a 400 °C, o que não é significativo, e 4% maior para o compósito reforçado com 5% em massa de fibras pirolisadas a 800 °C). Este comportamento de aumento na resistência à tração dos compósitos reforçados com fibras pirolisadas em comparação com o reforçado com 5% em massa de fibra *in natura* pode ser devido à maior compatibilidade entre as fibras pirolisadas e a matriz de PEBD.

Por outro lado, os módulos de Young dos compósitos reforçados com 5% em massa de fibras pirolisadas foram menores que o do compósito reforçado com 5% em massa de fibra

*in natura*. Vale a pena destacar que houve queda no módulo de Young dos compósitos reforçados com 5% em massa de fibras pirolisadas conforme a temperatura de pirólise era aumentada. Vale a pena ressaltar que o compósito reforçado com 5% em massa de fibras pirolisadas a 800 °C apresentou a média do módulo de Young menor até mesmo do PEBD pós-consumo puro. Este resultado é coerente com a hipótese de que as fibras pirolisadas causam um efeito de plastificação da matriz de PEBD, conforme será discutido nos resultados das análises de DMTA (Seção 4.13).

A Figura 43 mostra o alongamento na ruptura do PEBD pós-consumo e dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e com 5% em massa de fibras pirolisadas.

Figura 43 - Alongamento na ruptura dos materiais: (a) PEBD e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas



Fonte: Próprio autor.

A Figura 43a mostra que o alongamento na ruptura apresentou uma grande queda (de mais de 50%) com relação ao valor inicial com o acréscimo de fibra *in natura* à matriz de PEBD pós-consumo. Este comportamento pode ser devido às fibras *in natura* agirem como barreira para a deformação plástica da matriz de PEBD.

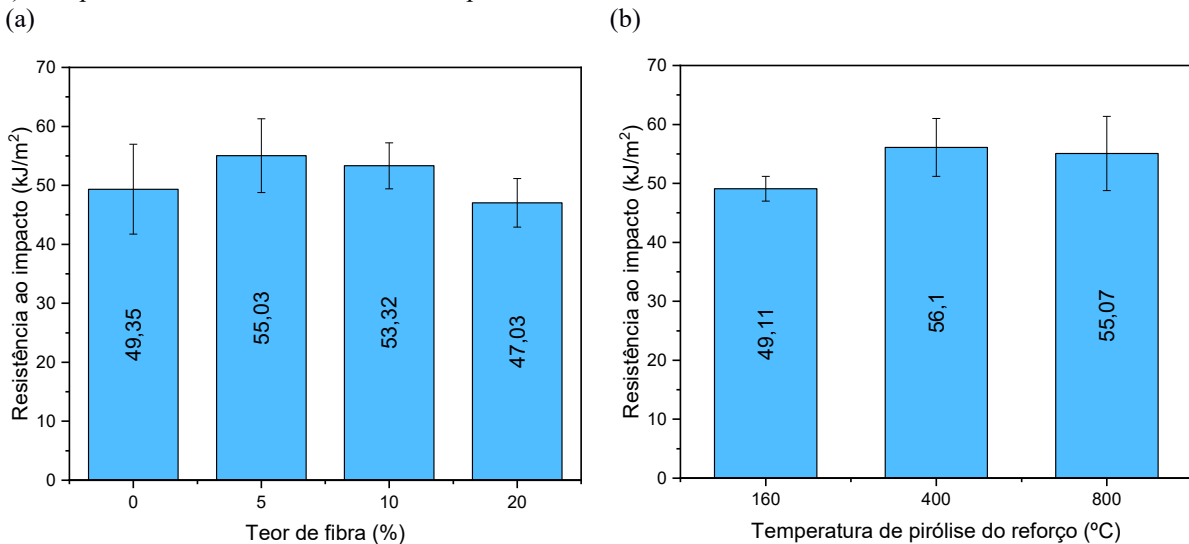
Por outro lado, o alongamento na ruptura nos compósitos com fibras pirolisadas apresentou um aumento no valor com o aumento da temperatura de pirólise quando comparado com o valor obtido para o compósito reforçado com 5% em massa de fibra *in natura*, diminuindo assim a diferença com relação ao alongamento na ruptura do PEBD pós-consumo isolado. Nesta situação, o efeito de plastificação gerado pela presença da fibra pirolisada pode ter causado uma compensação no efeito de redução de alongamento na

ruptura devido a indução de defeitos que normalmente são verificados em compósitos com fibras naturais.

#### 4.11 ENSAIO DE IMPACTO IZOD

Os resultados de resistência ao impacto dos corpos-de-prova das amostras de PEBD pós-consumo e dos compósitos com fibras *in natura* e 5% em massa de fibras pirolisadas podem ser observados na Figura 44.

Figura 44 - Resistência ao impacto dos materiais: (a) PEBD pós-consumo e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas



Fonte: Próprio autor.

A Figura 44a mostra que a resistência ao impacto apresentou um pico em 55,03 kJ/m<sup>2</sup>, para o compósito reforçado com 5% em massa de fibra *in natura*, e o segundo maior valor foi de 53,32 kJ/m<sup>2</sup>, para o compósito com 10% em massa de fibra *in natura*. Mas, a resistência ao impacto alcança um valor menor que a do PEBD pós-consumo no compósito reforçado com 20% em massa de fibra *in natura*. Entretanto, não se pode considerar que há diferença significativa entre os resultados, uma vez que se verifica a ocorrência de interposição do desvio-padrão das medidas.

A partir da Figura 44b, pode-se observar que a média da resistência ao impacto para os compósitos reforçados com 5% em massa de fibra pirolisada a 160 °C foi 10,76% menor que a média da resistência ao impacto dos compósitos com 5% em massa de fibra *in natura*. Pode-se inferir que este comportamento foi devido às fibras pirolisadas a 160 °C terem ficado mais

rígidas que as fibras *in natura*, além de não ter havido melhora significativa na compatibilidade entre a matriz e o reforço, conforme pode ser observado na Figura 39b, tornando assim os compósitos menos resistentes ao impacto.

Por outro lado, os compósitos reforçados com 5% em massa de fibra pirolisada a 400 °C apresentaram uma média do valor de resistência ao impacto 1,94% maior que a dos compósitos com 5% em massa de fibra *in natura*. Pode-se inferir que esta melhora (insignificante, quando comparada com a média da resistência ao impacto do compósito reforçado com 5% em massa de fibras *in natura*; mas significativa, quando comparada com o compósito reforçado com 5% em massa de fibra pirolisada a 160 °C), foi devido ao balanceamento entre o aumento da rigidez das fibras pirolisadas a 400 °C com o aumento da compatibilidade entre a fibra e a matriz, conforme pode ser observado na Figura 40b.

Já os compósitos reforçados com 5% em massa de fibra pirolisada a 800 °C apresentam uma média da resistência ao impacto 0,07% maior que a dos compósitos reforçados com 5% em massa de fibra *in natura*. Este aumento insignificante pode ser devido às fibras pirolisadas a 800 °C possuírem maior rigidez quando comparadas com as fibras *in natura*.

Por outro lado, a resistência ao impacto do compósito reforçado com 5% em massa de fibras pirolisadas a 800 °C foi maior que a do compósito reforçado com 5% em massa de fibras pirolisadas a 160 °C devido à maior compatibilidade com a matriz de PEBD, conforme a Figura 41b mostra.

#### 4.12 ENSAIO DE DUREZA SHORE A

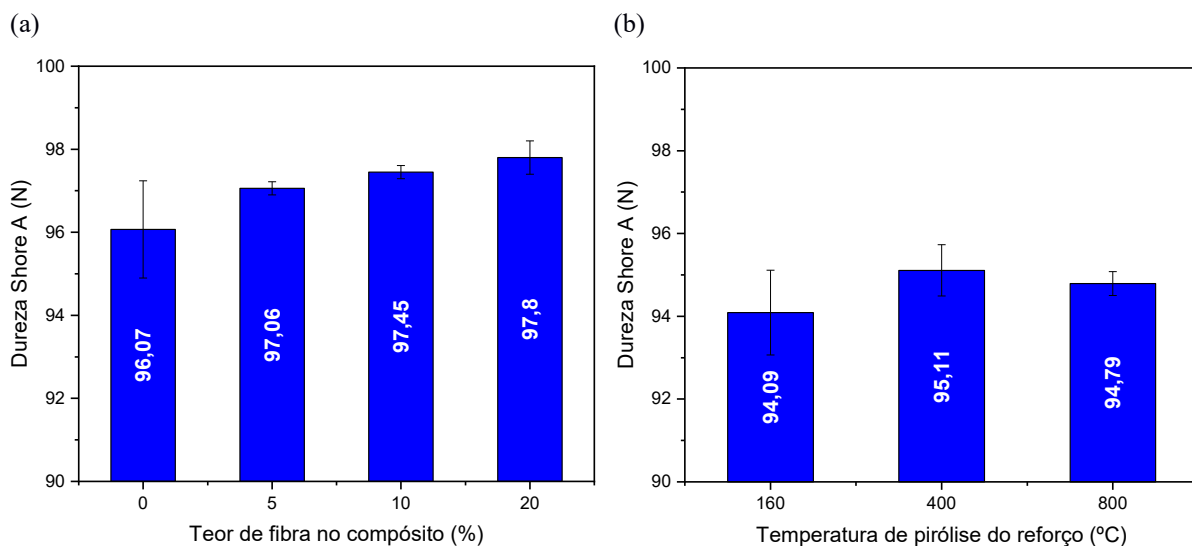
Foram feitas 3 medições da dureza Shore A em 5 corpos-de-prova de PEBD pós-consumo e dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e pirolisadas. Os resultados do ensaio de dureza Shore A no PEBD pós-consumo isolado e nos compósitos reforçados com fibras *in natura* e com 5% em massa de fibras pirolisadas são apresentados na Tabela 15 e na Figura 45.

Tabela 15 - Resultados do ensaio de dureza Shore A do PEBD pós-consumo e dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e pirolisadas

Amostra	Dureza Shore A (N)
PEBD pós-consumo	96 ± 1
Compósito de PEBD com 5% em massa de fibra <i>in natura</i>	97,1 ± 0,2
Compósito de PEBD com 10% em massa de fibra <i>in natura</i>	97,4 ± 0,2
Compósito de PEBD com 20% em massa de fibra <i>in natura</i>	97,8 ± 0,4
Compósito de PEBD com 5% em massa de fibra pirolisada a 160 °C	94 ± 1
Compósito de PEBD com 5% em massa de fibra pirolisada a 400 °C	95,1 ± 0,6
Compósito de PEBD com 5% em massa de fibra pirolisada a 800 °C	94,8 ± 0,3

Fonte: Próprio autor.

Figura 45 - Dureza Shore A dos materiais: (a) PEBD e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas.



Fonte: Próprio autor.

Conforme pode ser observado, com o aumento do percentual de fibra no compósito, a dureza Shore A aumentou levemente. Já os compósitos reforçados com fibras pirolisadas apresentaram valores de dureza Shore A menores que a do PEBD pós-consumo isolado. Pode-se observar também que, dentre os compósitos reforçados com fibras pirolisadas, o reforçado com fibra pirolisada a 400 °C foi o que apresentou maior dureza, seguido pelo compósito reforçado com 5% em massa de fibra pirolisada a 800 °C. Este comportamento mostra que as fibras pirolisadas tenacificaram o PEBD pós-consumo, reforçando a afirmação de que as fibras pirolisadas plastificaram a matriz polimérica.

#### 4.13 ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA) DOS COMPÓSITOS

As curvas do fator de perda (tangente  $\delta$ ), do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e do módulo de perda ( $E''$ ) das amostras de PEBD, dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e dos reforçados com 5% em massa de fibras pirolisadas podem ser observadas nas Figuras 46 a 48.

Figura 46 - Curvas de fator de perda ( $\tan \delta$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas

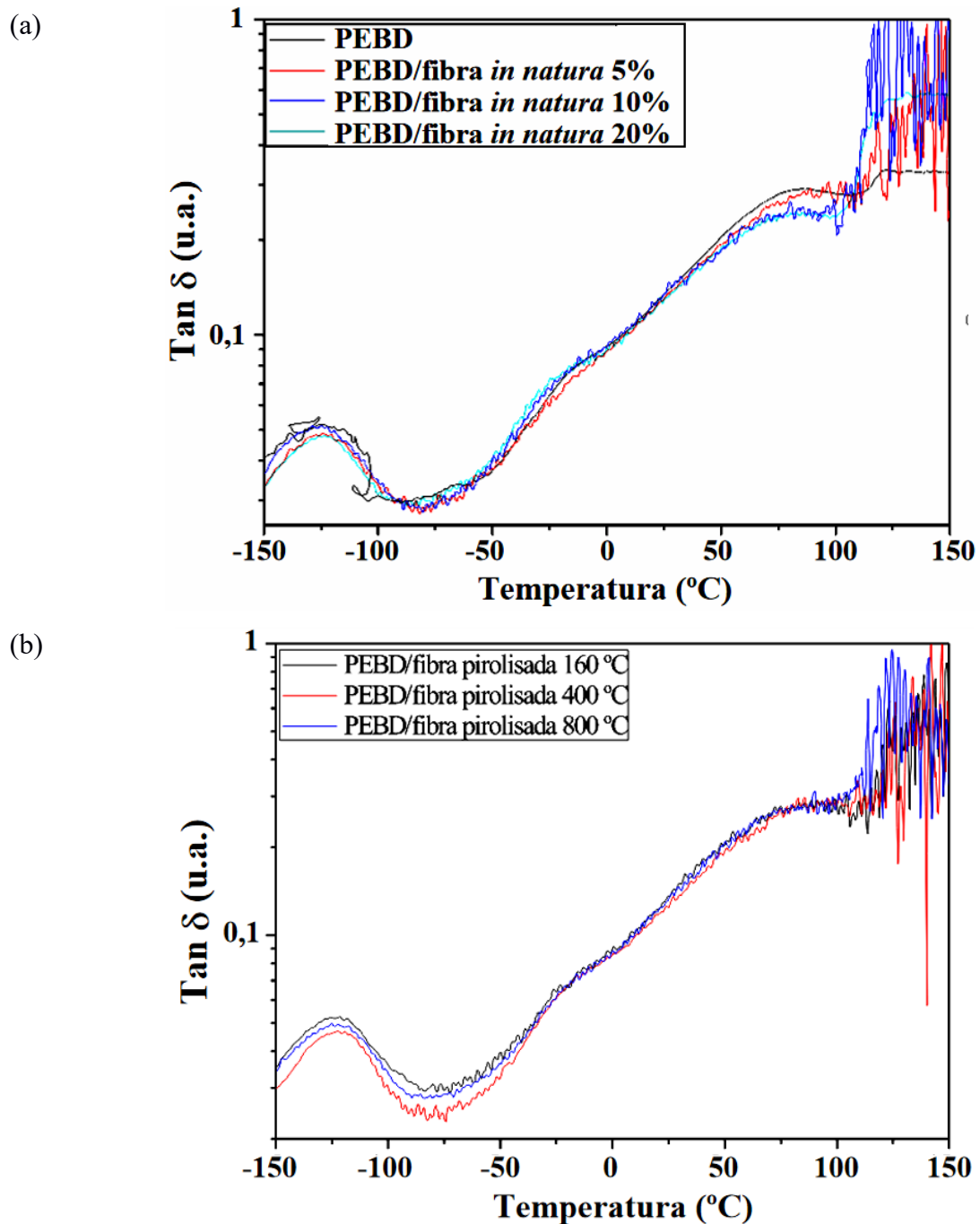
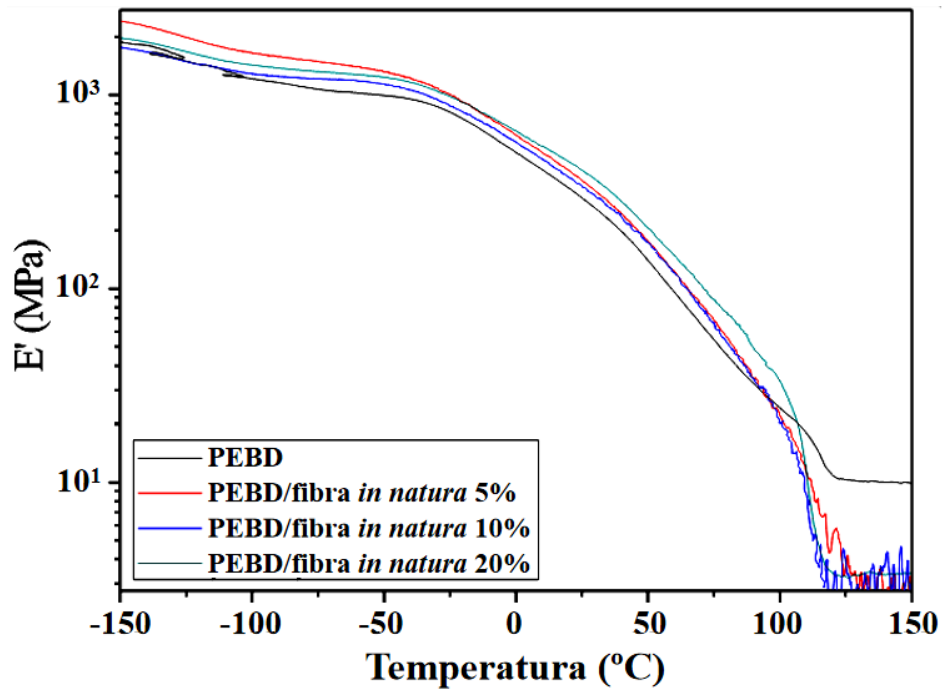


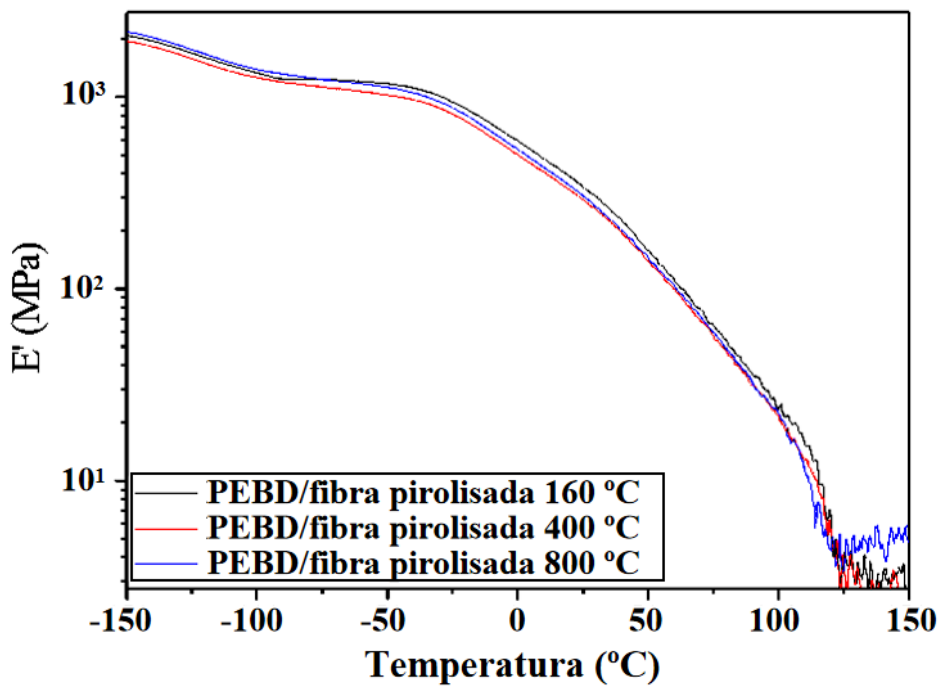


Figura 47 - Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas

(a)

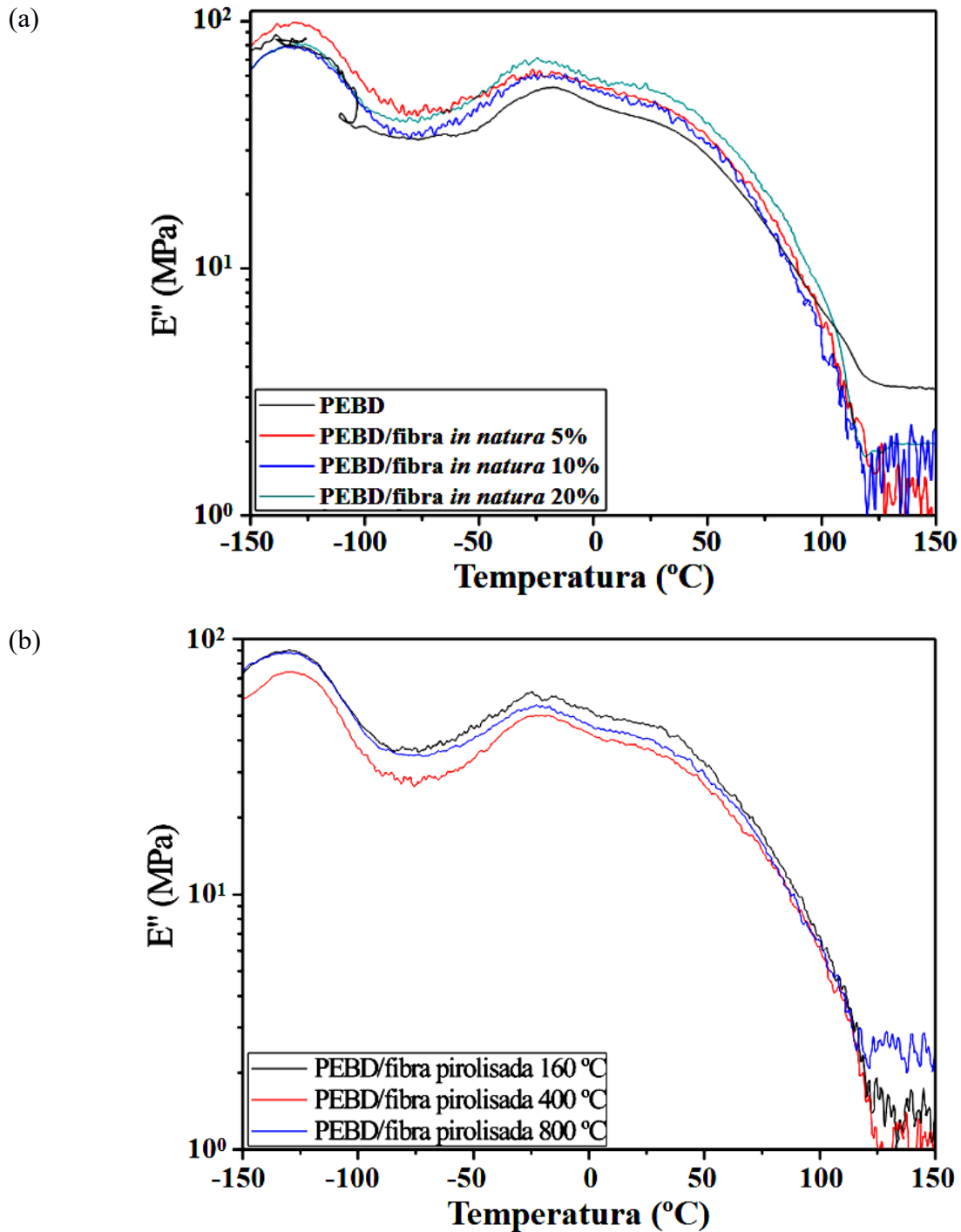


(b)



Fonte: Próprio autor.

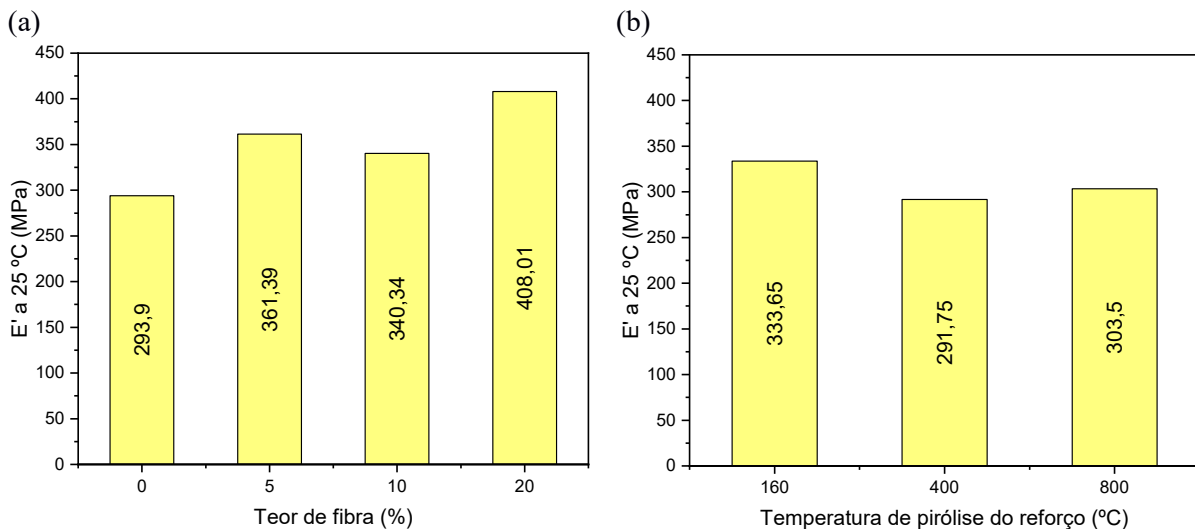
Figura 48 - Curvas de módulo de perda ( $E''$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas



-129 °C aproximadamente. Já a temperatura de relaxação referente às ramificações do PEBD foi observada em -18 °C aproximadamente.

A Figura 49 apresenta os valores de módulo de armazenamento a 25 °C das amostras de PEBD pós-consumo e dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e dos reforçados com 5% em massa de fibras pirolisadas.

Figura 49 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 25 °C: (a) PEBD puro e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas

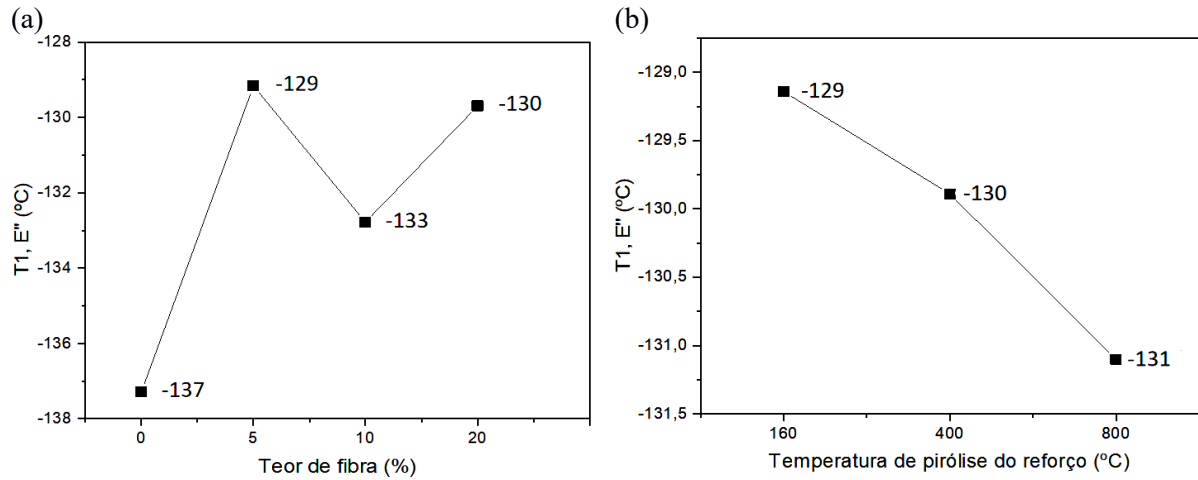


Fonte: Próprio autor.

A Figura 49a mostra que o aumento do percentual de fibras *in natura* no compósito provocou uma tendência de aumento no módulo de armazenamento do compósito. Já a Figura 49b mostra que, com o aumento da temperatura de pirólise, o módulo de armazenamento tendeu a diminuir quando comparado com o compósito reforçado com o mesmo percentual de fibra (5% em massa) *in natura*. Isto pode indicar que a fibra pirolisada exerça um efeito de plastificação sobre a matriz de PEBD, o que é plausível, uma vez que compostos à base de carbono inorgânico como o grafite e o grafeno possuem propriedades de lubrificantes.

A Figura 50 mostra um comparativo das temperaturas da primeira transição ( $T_1$ ) obtidas a partir do módulo de perda ( $E''$ ) das amostras de PEBD pós-consumo e dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e com 5% em massa de fibras pirolisadas.

Figura 50 - Transição 1 (T1) a partir do módulo de perda ( $E''$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas



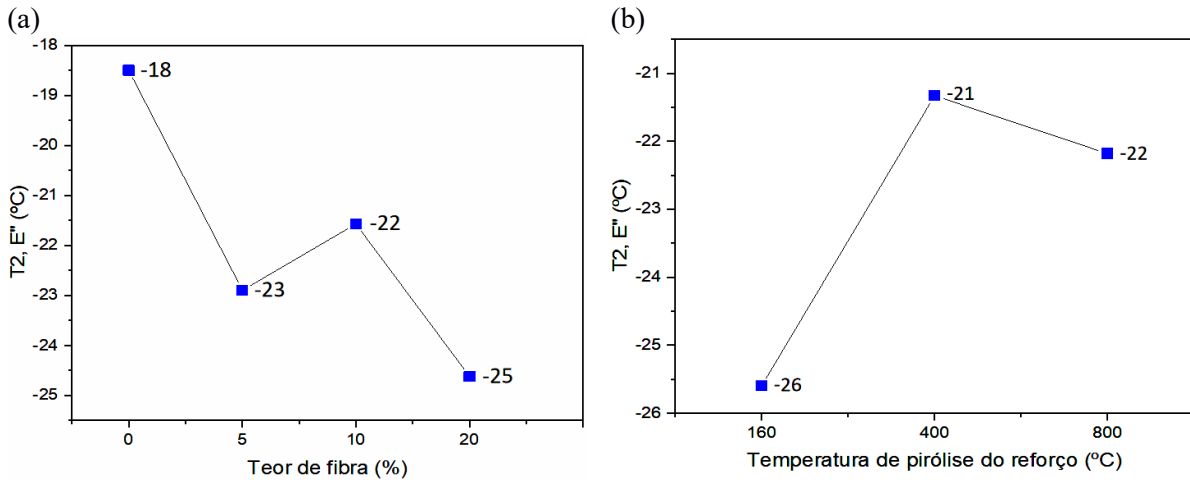
Fonte: Próprio autor.

A Figura 50a mostra que a temperatura de transição 1 apresentada pelo módulo de perda ( $E''$ ) aumenta de  $-137$  °C para uma média de  $-131$  °C para os compósitos reforçados com 5, 10 e 20% em massa de fibra *in natura*. Já a Figura 50b mostra uma baixa tendência de diminuição da temperatura de transição com o aumento da temperatura de pirólise do reforço, de  $-129$  °C para  $-131$  °C, perfazendo uma diferença de 2%. Estes resultados são condizentes com as respostas de módulo de armazenamento  $E'$  dos materiais apresentados na Figura 49, uma vez que o aumento do teor de fibras *in natura* nos compósitos deve resultar na restrição da mobilidade das cadeias do PEBD, causando aumento na  $T_g$  e do módulo  $E'$ .

Por outro lado, a redução na  $T_g$  à medida que aumenta a temperatura de pirólise das fibras é outra evidência clara de um efeito de plastificação da matriz de PEBD causada pela fibra pirolisada.

A Figura 51 mostra um comparativo das temperaturas da segunda transição ( $T2$ ) obtidos a partir do módulo de perda ( $E''$ ) das amostras de PEBD pós-consumo, dos compósitos reforçados com fibras *in natura* e dos reforçados com 5% em massa de fibras pirolisadas.

Figura 51 - Transição 2 (T2) a partir do módulo de perda ( $E''$ ): (a) PEBD puro e compósitos com fibras *in natura* e (b) Compósitos com 5% em massa de fibras pirolisadas



Fonte: Próprio autor.

A Figura 51a mostra que a temperatura de transição 2 apresentada pelo módulo de perda ( $E''$ ) diminuiu de  $-18$  °C para uma média de  $-23$  °C para os compósitos reforçados com 5, 10 e 20% em massa de fibra *in natura*. Já a Figura 51b mostra uma pequena tendência de aumento da temperatura de transição com o aumento da temperatura de pirólise do reforço (de  $160$  °C para  $800$  °C), de  $-26$  °C para  $-22$  °C, perfazendo uma diferença de aproximadamente 15%.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho foram importantes para se conhecer melhor as fibras de bambu maduro da espécie *Dendrocalamus asper in natura* e tratadas termicamente por pirólise mediante os parâmetros utilizados e também para conhecer o comportamento dos compósitos de matriz de PEBD pós-consumo produzidos com estas fibras mediante os ensaios de impacto, tração, dureza e DMTA.

A partir dos resultados obtidos por MEV, pode-se inferir que a interligação entre a biomassa pirolisada e a matriz foi maior com o aumento da temperatura de pirólise em virtude de as fibras apresentarem um aumento na área superficial conforme a temperatura de pirólise é aumentada, o que foi confirmado pelos resultados da análise de área superficial e volume de poros pela técnica BET.

A partir do ensaio de tração, pôde-se observar que houve queda na resistência à tração com o aumento do percentual de fibra *in natura*. Em contrapartida, houve aumento no módulo de Young das mesmas amostras com o aumento do percentual de fibra. Por outro lado, houve aumento na resistência à tração nos compósitos reforçados com 5% em massa de fibras pirolisadas em comparação com os compósitos reforçados com 5% em massa de fibra *in natura*, podendo-se inferir que a resistência à tração do compósito aumente com o aumento do percentual em massa de fibra pirolisada em virtude também da maior compatibilidade entre as fibras pirolisadas e a matriz de PEBD pós-consumo, a qual foi observada por meio das micrografias obtidas por MEV.

Além disso, foi constatado também uma tenacificação dos compósitos reforçados com 5% em massa de fibras pirolisadas quando comparados com a média do módulo de Young dos compósitos reforçados com 5% em massa de fibra *in natura*, fazendo das fibras pirolisadas candidatas para agentes tenacificantes em compósitos poliméricos.

Os resultados obtidos por FTIR mostraram que os parâmetros de pirólise utilizados promoveram a decomposição da celulose, da hemicelulose e da lignina por meio do achatamento dos picos na região de  $3429\text{ cm}^{-1}$ , na região de  $2800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ , de  $1042\text{ cm}^{-1}$ , além de um aumento na concentração relativa de compostos aromáticos, presentes na lignina, em virtude do aumento da intensidade do pico na região de  $675\text{ cm}^{-1}$ .

Pôde-se observar também que, até mesmo as fibras pirolisadas a  $800\text{ °C}$  continuam perdendo massa quando submetidas a análises termogravimétricas, podendo-se inferir que sua estrutura ainda pode sofrer modificações em temperaturas mais elevadas.

As fibras pirolisadas também apresentaram aumento na área superficial e no volume de poros com o aumento da temperatura de pirólise.

Vale a pena destacar que as fibras *in natura*, de uma estrutura composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, ao serem pirolisadas a 160, ainda mantiveram uma estrutura relativamente semelhante, mas, ao serem pirolisadas a 400 e 800 °C, tiveram a sua estrutura transformada, semelhando-se a estruturas de grafeno, conforme pode ser observado nos difratogramas, apesar de as fibras pirolisadas a 400 °C ainda possuírem possivelmente certas impurezas e defeitos. E este resultado é corroborado pela espectroscopia de impedância, em que se pôde observar um comportamento condutor nas fibras pirolisadas a 800 °C.

A pirólise controlada de fibras de bambu tem se mostrado eficaz para a modificação de suas propriedades, o que deve também se refletir em novas opções de reforço para compósitos poliméricos com fibras vegetais.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Pirólise das fibras de bambu em temperaturas maiores para avaliar mudanças microestruturais, morfológicas, propriedades físicas, além da sua utilização como reforço ou aditivo em compósitos de matriz polimérica
- Confeção de compósitos com fibras pirolisadas em maiores percentuais em massa de reforço (10, 20 e 30%)
- Estudo do uso das fibras pirolisadas como agente tenacificante em polímeros rígidos.
- Estudo da capacidade de adsorção das fibras pirolisadas
- Estudo das aplicações elétricas das fibras pirolisadas a 800 °C e/ou em temperaturas maiores
- Estudo da pirólise em forno mufla das amostras cobertas por areia fina
- Estudo econômico da pirólise para a sua melhor aceitação pelo mercado
- Estudo da toxidez dos resíduos da pirólise
- Estudo de utilização dos resíduos condensáveis da pirólise

**REFERÊNCIAS**

ABBAS, A. S.; MOHAMED, F. A. Production and Evaluation of Liquid Hydrocarbon Fuel from Thermal Pyrolysis of Virgin Polyethylene Plastics. **Iraqi Journal Of Chemical And Petroleum Engineering**, Baghdad, v. 16, n. 1, p. 21-33, mar. 2015. Disponível em: <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=99238>. Acesso em: 27 maio 2020.

ABREU, M. M. S. P. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

ABREU, M. M. S. P. **Preparação e caracterização de compósitos híbridos de talco e resina epóxi-anidrido**. 2013. 111 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

AGUINSATAN, R. G.; RAZAL, R. A.; CARANDANG, M. G.; PERALTA, E. K. Site influence on the morphological, physical and mechanical properties of giant bamboo (*Dendrocalamus Asper*) in Bukidnon province, Mindanao, Philippines. **Journal of Tropical Forest Science**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 99–107, 2019.

ASTM INTERNATIONAL **ASTM-D638-14**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2015.

ASTM INTERNATIONAL **ASTM-D256-10** □ **1**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2010.

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: **A review of recent research**, v. 79, p. 115–128, 2015.

ARSÈNE, M. A.; BILBA, O. K.; SOBOYEJO, A. B. O.; SOBOYEJO, W. O. Chemically and thermally treated vegetable fibers for reinforcement of cement-based composites. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, n. 2, p. 214-227, 2007.

ASHBY, M. F.; JOHNSON, K. **Materials and Design: The Art and Science of Material Selection in Product Design**, 3rd. ed. Kidlington, UK: Butterworth-Heinemann, 2013.

BAMBOO PHYLOGENY GROUP. An updated tribal and subtribal classification of the Bamboos (Poaceae: Bambusoideae). **The Journal of the American Bamboo Society**, v. 24, n. 1, p. 1-10, 2012.

BARSOUKOV, E; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. [s. l.] John Wiley & Sons, 2005.

BENGTSSON, A.; HECHT, P.; SOMMERTUNE, J.; EK, M.; SEDIN, M.; SJÖHOLM, E. Carbon Fibers from Lignin–Cellulose Precursors: Effect of Carbonization Conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 17, p. 6826–6833, 15 abr. 2020.

BENINI, K. C. C. C.; BROCKS, T.; MONTORO, S. R.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Effect of fiber chemical treatment of nonwoven coconut fiber/ epoxy composites adhesion obtained by RTM process. **Polymer Composites**, v. 38, n. 11, p. 2518-2527, 2017.

BERNDSSEN, R. S.; KLITZKE, R. J.; BATISTA, D. C.; NASCIMENTO, E. M.; OSTAPIV, F. Mechanical resistance of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) part 2: Axial tensile strength, hardness and wear resistance. **Floresta**, v. 44, n. 3, p. 505 - 514, 2014.

BERTEL (Caieiras). Bertel Indústria Metalúrgica Ltda. **Tabela de abertura ABNT/ ASTM/ TYLER**. 2011. Disponível em: <http://www.bertel.com.br/tabela%20de%20abertura.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2020.

BHAT, A. H.; DASAN, Y. K.; KHAN, I.; SOLEIMANI, H.; USMANI, A. Application of nanocrystalline cellulose: processing and biomedical applications: Processing and biomedical applications. **Cellulose-reinforced Nanofibre Composites**, [s. l.], p. 215-240, 2017.

BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, n. 1-2, p. 61–73, dez. 1996.

BOERIU, C. G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R. J. A.; VAN DAM, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 205–218, set. 2004.

BRANDT, A.; GRÄSVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 550-583, mar. 2013.

BRASIL. Lei nº 12.484, de 8 de setembro de 2011. **Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao Cultivo do Bambu**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 set. 2011.

CANDELIER, K.; THÉVENON, M. F.; PÉTRISSANS, A.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P.; PÉTRISSANS, M. Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review. **Annals of Forest Science**, [s. l.], v. 73, n. 3, p. 571-583, 24 fev. 2016.

CATTO, A. L.; STEFANI, B. V.; RIBEIRO, V. F.; SANTANA, R. M. C. Influence of coupling agent in compatibility of post-consumer HDPE in thermoplastic composites reinforced with eucalyptus fiber. **Mat. Res.**, v. 17, supl. 1, p. 203-209, 2014.

CERESANA. **Polyethylene LDPE Market Report**. 2020. Disponível em: <https://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyethylene-ldpe/>. Acesso em: 16 abr. 2020.

CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504.1–4504.9, dez. 2008.

COLLA, W. A. **Efeito do tratamento térmico nas características físicas e mecânicas do bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro)**. 2010. 97 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2010.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DEHGHAN, M.; FAEZIPOUR, M.; AZIZI, M.; HOSSEINABADI, H. Z.; BARI, E.; NICHOLAS, D. D. Assessment of physical, mechanical, and biological properties of bamboo plastic composite made with polylactic acid. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 599-619, 2019.

DELUCIS, R.; CALADO, V.; d'ALMEIDA, J. R.; AMICO, S. C. Carbon fibers from sustainable resources. In: THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; KESSLER, M. R (eds.). **Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry**, Hoboken, John Wiley & Sons, 2017. v. 1.

DOU, X.; HASA, I.; SAUREL, D.; VAALMA, C.; WU, L.; BUCHHOLZ, D.; BRESSER, D.; KOMABA, S.; PASSERINI, S. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. **Materials Today**, v. 23, p. 87–104, mar. 2019.

DUMANLI, A. G.; WINDLE, A. H. Carbon fibres from cellulosic precursors: a review. **Journal Material Science**, v. 47, p. 4236–4250, 2012.

EBIOBAMBU. **Construção em bambu e fechamento em pau a pique, em Araruama, Rio de Janeiro**. 2017. 1 fotografia. Disponível em: <https://www.ebiobambu.com.br/obras?lightbox=dataItem-j6co4c72>. Acesso em: 07 dez. 2023.

ELMRABET, R.; ELHARFI, A.; ELYOUBI, M.s.. Study of properties of polyethylene and cement mixtures. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], p. 1-4, abr. 2020.

ELNOUR, A. Y.; ALGHYAMAH, A. A.; SHAIKH, H. M.; POULOSE, A. M.; AL-ZAHRANI, S. M.; ANIS, A.; AL-WABEL, M. I. Effect of Pyrolysis Temperature on Biochar Microstructural Evolution, Physicochemical Characteristics, and Its Influence on Biochar/Polypropylene Composites. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 1149, 18 mar. 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/6/1149/htm>. Acesso em: 26 maio 2020.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Pesticide Fact Sheet: furfural** [documento online]. Washington, D.C.: EPA, 2006. Disponível em:

[https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/registration/fs\\_PC-043301\\_01-Sep-06.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-043301_01-Sep-06.pdf). Acesso em: 01 jul. 2023.

FAGERNÄS, L.; KUOPPALA, E.; TIILIKKALA, K.; OASMAA, A. Chemical Composition of Birch Wood Slow Pyrolysis Products. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 2, p. 1275–1283, 2 fev. 2012.

FAO. World bamboo resources - A thematic study prepared in the framework of the Global Forest Resources Assessment 2005. Rome: FAO, 2007. 73 p.

FÁVARO, S. L.; PEREIRA, A. G. B.; FERNANDES, J. R.; BARON, O.; SILVA, C. T.; MOISÉS, M. P.; RADOVANOVIC, E. Outstanding Impact Resistance of Post-Consumer HDPE/Multilayer Packaging Composites. **Materials Sciences And Applications**, [s. l.]: Scientific Research Publishing, Inc., v. 08, n. 01, p. 15-25, 2017.

FERREIRA, S. R.; LIMA, P. R. L.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Influência dos ciclos molhagem-secagem em fibras de sisal sobre a aderência com matrizes de cimento Portland. **Revista Matéria**, v. 17, n. 2, p. 1024-1034, 2012.

FERREIRA, S. R.; SILVA, F. A.; LIMA, P. R. L.; TOLEDO FILHO, R. D. Effect of hornification on the structure, tensile behavior and fiber matrix bond of sisal, jute and curauá fiber cement based composite systems. **Construction And Building Materials**, [s. l.], v. 139, p. 551-561, maio 2017.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Polyethylene Market Size, Share, Trends, Analysis Report**. 2022. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polyethylene-pe-market-101584>. Acesso em: 09 nov. 2022.

FRANCISCO, Papa. **Carta Encíclica Laudato Si** – Sobre o Cuidado da Casa Comum. Vaticano, 2015.

FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 209, n. 1097, p. 196–218, 23 out. 1951.

FU, X.; LU, W.; CHUNG, D. D. L. Improving the strain -sensing ability of carbon fiber-reinforced cement by ozone treatment of the fibers. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 2, p. 183–187, 1998.

GHAVAMI, K.; MARINHO, A. B. Propriedades físicas e mecânicas do colmo inteiro do bambu da espécie *Guadua angustifolia*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, n.1, p. 107-114, 2005.

GIBSON, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. **The Journal of Royal Society Interface**, v. 9, n. 76, p. 2749-2766, 8 ago. 2012.

GIRIJAPPA, Y. G. T.; RANGAPPA, S. M.; PARAMESWARANPILLAI, J.; SIENGCHIN, S. Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review. **Frontiers In Materials**, [s. l.], v. 6, n. 226, p. 1-14, 27 set. 2019.

GRAND VIEW RESEARCH. Bamboos Market Size Worth \$98.3 Billion By 2025 | CAGR: 5.0%. 2019. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-bamboos-market>. Acesso em: 07 mar. 2020.

GRILLO, C. C. **Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade provenientes de uma cooperativa de catadores na forma de madeira plástica**. 2016. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena. 2016.

GUPTA, A. K.; PALIWAL, D. K.; BAJAJ, P. Acrylic Precursors for Carbon Fibers. **Journal of Macromolecular Science, Parte C**, v. 31, n. 1, p. 1–89, 1 fev. 1991.

HAGNER, M.; KUOPPALA, E.; FAGERNÄS, L.; TIILIKKALA, K.; SETÄLÄ, H. Using the Copse snail *Arianta arbustorum* (Linnaeus) to Detect Repellent Compounds and the Quality of wood Vinegar. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, n. 1, p. 53-60, 2015.



HERNANDEZ-MENA, L.; PECORA, A.; BERALDO, A. Slow pyrolysis of bamboo biomass: analysis of biochar properties. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 37, p. 115-120, 2014.

HU, Q.; YANG, H.; XU, H.; WU, Z.; LIM, C. J.; BI, X. T; CHEN, H. Thermal behavior and reaction kinetics analysis of pyrolysis and subsequent in-situ gasification of torrefied biomass pellets. **Energy Conversion and Management**, v. 161, p. 205-214, 2018.

HUANG, X. Fabrication and properties of carbon fibers. **Materials**, v. 2, p. 2369-2403, 2009.

IMANE, B. M.; ASMA, A.; FOUAD, C. S.; MOHAMED, S. Weathering Effects on the Microstructure Morphology of Low Density Polyethylene. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 195, p. 2228–2235, jul. 2015.

ISHIDA, O.; KIM, D. Y.; KUGA, S.; NISHIYAMA, Y.; BROWN, R. M. Microfibrillar carbon from native cellulose. **Cellulose**, v. 11, p. 475-480, 2004.

JAVADIAN, A.; SMITH, I. F. C.; SAEIDI, N.; HEBEL, D. E. Mechanical Properties of Bamboo Through Measurement of Culm Physical Properties for Composite Fabrication of Structural Concrete Reinforcement. **Frontiers In Materials**, [s. l.], v. 6, p. 1-18, 13 fev. 2019. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00015/full>. Acesso em: 05 jun. 2020.

JOUIAD, M.; AL-NOFELI, N.; KHALIFA, N.; BENYETTOU, F.; YOUSEF, L. F. Characteristics of slow pyrolysis biochars produced from rhodes grass and fronds of edible date palm. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 183–190, jan. 2015.

JURKIEWICZ, K.; PAWLYTA, M.; BURIAN, A. Structure of Carbon Materials Explored by Local Transmission Electron Microscopy and Global Powder Diffraction Probes. **Journal of Carbon Research**, v. 4, n. 4, p. 68, 19 dez. 2018.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, I. U. H.; JAWAID, M.; ZAIDON, A.; HERMAWAN, D.; HADI, Y. S. Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. **Materials and Design**, v. 42, p. 353–368, 2012.

KHAN, A.; JAGDALE, P.; CASTELLINO, M.; ROVERE, M.; JEHangIR, Q.; MANDRACCI, P.; ROSSO, C.; TAGLIAFERRO, A. Innovative functionalized carbon fibers from waste: How to enhance polymer composites properties. **Composites: Part B**, v. 139, p. 31-39, 2018.

KISTIAIAH, N.; KIRAN, C. U.; REDDY, G. R.; RAO, M. S. Mechanical characterization of hybrid composites: A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 14, p. 1364–1372, 8 jul. 2014.

KLEINHANS, H.; SALMÉN, L. Development of lignin carbon fibers: Evaluation of the carbonization process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 38, 15 jun. 2016.

KLEINHENZ, V.; MIDMORE, D. J. Aspects of Bamboo Agronomy. **Advances in Agronomy**, v. 74, p. 99-153, 2001.

KOENIG, C. R.; MÜLLER, D. H.; THOBEN, K. -D. Acoustical Parameters of Automotive Interiors using Hybrid Fleeces basing on natural fibres. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 123, n. 5, p. 3675–3675, maio 2008.

KOLTZENBURG, S.; MASKOS, M.; NUYKEN, O. **Polymer Chemistry**. Translation: Karl Hughes. Berlin: Springer, 2017. 584 p.

KURIAN, J. K.; GARIEPY, Y.; ORSAT, V.; RAGHAVAN, G. S. V. Microwave-assisted lime treatment and recovery of lignin from hydrothermally treated sweet sorghum bagasse. **Biofuels**, [s. l.], v. 6, n. 5-6, p. 341-355, 2 nov. 2015.

KUSHWAHA, P. K.; KUMAR, R. Influence of chemical treatments on the mechanical and water absorption properties of bamboo fiber composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 1, p. 73–85, 2011.

LAMBOO TECHNOLOGIES. **Structural beams of glue-laminated bamboo used at an Illinois airport**. 2016. 1 fotografia. Disponível em: <https://continuingeducation.bnppmedia.com/courses/lamboo-technologies/sustainable-envelopes-with-structural-engineered-bamboo/3/>. Acesso em: 9 dez. 2023.

LIESE, W.; TANG, T. K. H. Properties of the Bamboo Culm. In: LIESE, W.; KÖHL, M. (Eds.). **Bamboo. Tropical Forestry**. Switzerland: Springer, 2015. v. 10. p. 227-256.

LOPES, J. de O.; GARCIA, R. A.; DE SOUZA, N. D. Infrared spectroscopy of the surface of thermally-modified teak juvenile wood. **Maderas, Cienc. tecnol.**, v. 20, n. 4, p. 737-746, out. 2018. Disponível em: [https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-221X2018000400737&lng=es&nrm=iso](https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2018000400737&lng=es&nrm=iso). Acesso em: 22 maio 2020.

LOURENÇO, A.; PEREIRA, H. Compositional Variability of Lignin in Biomass. In: POLETTO, M. (Ed.). **Lignin - Trends and Applications**. Rijeka: Intechopen, 2018. Cap. 3. p. 66-98. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/compositional-variability-of-lignin-in-biomass>. Acesso em: 12 maio 2020.

LUCAS, S. *Dendrocalamus asper*. set. 2009. 1 fotografia. Disponível em: <https://www.flickr.com/photos/worldbamboo/4809816348/>. Acesso em: 09 dez. 2023.

MAGALHÃES, T.; DOS SANTOS, V.; GAUSS, C.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Conventional and microwave-assisted thermal treatment of *Dendrocalamus asper* bamboo. **Academic Journal of Civil Engineering**, v. 35, n. 2, p. 116-119, 21 jun. 2017.

MAHAMAD, M. N.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. **Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.]: Elsevier BV, v. 102, p.274-280, ago. 2015.

MALANIT, P. **The Suitability of *Dendrocalamus asper* Backer for Oriented Strand Lumber**. 2009. 139 f. Thesis (Doctoral of Science) - Doctoral Course in Natural Sciences, Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Sciences, University of Hamburg, Hamburgo, 2009.

MARSH, H. A tribute to Philip L. Walker. **Carbon**; 29(6): 703-704. 1991. Disponível em: <https://coek.info/pdf-a-tribute-to-philip-l-walker-.html>. Acesso em: 12 nov. 2022.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. [s. l.] Elsevier, 2006.

MATSUMOTO, T. Mesophase pitch and its carbon fibers. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 1553–1562, 1 jan. 1985.

MEHMOOD, C. T.; QAZI, I. A.; HASHMI, I.; BHARGAVA, S.; DEEPA, S. Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) modified with dye sensitized titania and starch blend using *Stenotrophomonas pavanii*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 113, p. 276-286, set. 2016.

MICHELIN, M.; LIEBENTRITT, S.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A. Lignin from an integrated process consisting of liquid hot water and ethanol organosolv: physicochemical and antioxidant properties: Physicochemical and antioxidant properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 120, p. 159-169, dez. 2018.

MOGNON, F. **Avaliação comportamental do crescimento, biomassa e estoque de carbono em espécies de bambu**. 2015. 80 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

MOON, R. J.; SCHUENEMAN, G. T.; SIMONSEN, J. Overview of Cellulose Nanomaterials, Their Capabilities and Applications. **JOM**, v. 68, n. 9, p. 2383-2394, 2016.

MOKHOTHU, T. H.; JOHN, M. J. Bio-based coatings for reducing water sorption in natural fibre reinforced composites. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 13335, 2017.

MOLEFI, J. A.; LUYT, A. S.; KRUPA, I. Comparison of the influence of copper micro- and nano-particles on the mechanical properties of polyethylene/copper composites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 82–88, jan. 2010.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, [s. l.]: Springer Science and Business Media LLC, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.

MORENO, D. D. P. **Blendas de rejeitos pós-industriais de filmes multicamadas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e poliamida (PA6)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena 2015.

MURAGE, H. **Mass propagation of bamboo, and its adaptability to waste water gardens.** 2009. 246 p. Thesis (Doctor of Philosophy) - Jomo Kenyatta University Of Agriculture And Technology, 2009.

NEVSKY, A.; KUDYAKOV, K.; DANKE, I.; KUDYAKOV, A.; KUDYAKOV, V. Improvement of cement concrete strength properties by carbon fiber additives. *In: Advanced Materials in Technology and Construction, 2015, Tomsk, AIP Conference Proceedings [...]* Tomsk: AIP, 2016. p. 70005.

NETHERLANDS AGENCY. (Org.). **Bamboo - Analyzing the potential of bamboo feedstock for the biobased economy.** Utrecht: Wageningen UR, Food & Biobased Research, 2013. 32 p. Disponível em: <https://english.rvo.nl/sites/default/files/2013/12/Bamboo%20report%20AgNL%20format%20June%202013.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2020.

NEWCOMB, B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 91, p. 262–282, dez. 2016.

NGUYEN, D. M.; DO, T. V. V.; GRILLET, A. C.; THUC, H. H.; THUC, C. N. H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 115, p. 257-265, 2016.

NOVOCONTROL TECHNOLOGIES. 2022. **Impedance Measurement.** Disponível em: [https://www.novocontrol.de/php/intro\\_imp\\_spectr.php](https://www.novocontrol.de/php/intro_imp_spectr.php). Acesso em: 14 nov. 2022.

NOVOTNÝ, Č.; MALACHOVÁ, K.; ADAMUS, G.; KWIECIEŃ, M.; LOTTI, N.; SOCCIO, M.; VERNEY, V.; FAVA, F. Deterioration of irradiation/high-temperature pretreated, linear low-density polyethylene (LLDPE) by *Bacillus amyloliquefaciens*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 132, p. 259-267, 2018.

OGALE, A. A.; ZHANG, M.; JIN, J. Recent advances in carbon fibers derived from biobased precursors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 45, 6 maio 2016.

ONÉSIPPE, C.; TORO, F.; BILBA, K.; DELVASTO, S.; ARSÈNE, M. A. Influence of Fibers Weight Fraction and Nature of Fibers on Thermal and Mechanical Properties of

Vegetable Fibers / Cement Composites. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS*, 11., 2008, Istanbul, **Proceedings...** Istanbul: DBMC, 2008. p. 11-14.

OUENSANGA, A.; PICARD, C. Thermal degradation of sugar cane bagasse. **Thermochimica Acta**, v. 125, p. 89–97, mar. 1988.

PAN, Z.; YANG, J.; KONG, J.; LOH, X. J.; WANG, J.; LIU, Z. “Porous and Yet Dense” Electrodes for High-Volumetric-Performance Electrochemical Capacitors: Principles, Advances, and Challenges. **Advanced Science**, v. 9, n. 4, p. 2103953, 18 nov. 2021.

PATEL, R. M.. 2 - Polyethylene. *In: WAGNER, John R.. **Multilayer Flexible Packaging***. 2. ed. [s. l.]: William Andrew Publishing, 2016. Cap. 1. p. 17-34.

PATTNAIK, D.; KUMAR, S.; BHUYAN, S. K.; MISHRA, S. C. Effect of carbonization temperatures on biochar formation of bamboo leaves. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 338, p. 1-6, mar. 2018. IOP Publishing. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/338/1/012054/pdf>. Acesso em: 13 abr. 2020.

PAVIMÉTRICA. **Tabela de Peneiras 8X2"**: aro e tela em aço inox. 2015. Disponível em: [https://www.pavimetrica.com.br/solos-granulometria?lightbox=dataItem-jjx6wqhs\\_\\_item1](https://www.pavimetrica.com.br/solos-granulometria?lightbox=dataItem-jjx6wqhs__item1). Acesso em: 14 jun. 2020.

PHYTOREM. **The bambou-assainissement**. 2012. Disponível em: <http://en.phytorem.com/The-Bambou-Assainissement-R>. Acesso em: 31 jan. 2018.

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites: Part A**, v. 83, p. 98–112, 2016.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 109, n. 12, p. 6712-6728, 2009.

POULOSE, A. M.; ELNOUR, A. Y.; ANIS, A.; SHAIKH, H.; AL-ZAHRANI, S. M.; GEORGE, J.; AL-WABEL, M. I.; USMAN, A. R.; OK, Y. S.; TSANG, D. C. W.; SARMAH, A. K. Date palm biochar-polymer composites: An investigation of electrical, mechanical, thermal and rheological characteristics. **Science Of The Total Environment**, [s. l.], v. 619-620, p. 311-318, abr. 2018.

PRATES, E. M. B. **Morfologia Externa e Anatomia do Colmo de Dendrocalamus asper (Poaceae: Bambusoideae) em Duas Localidades no Distrito Federal, Brasil**. 2013.84p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília – UnB, Brasília/DF, 2013.

PUSCEDDU, E.; MONTANARO, A.; FIORAVANTI, G.; SANTILLI, S. F.; FOSCOLO, P. U.; CRISCUOLI, I.; RASHI, A.; MIGLIETTA, F. Comparison between Ancient and Fresh Biochar Samples, A Study on The Recalcitrance of Carbonaceous Structures During Soil Incubation. **International Journal of New Technology and Research**, [s. l.], v. 3, p. 39-46, march 2017.

RALPH, J.; LAPIERRE, C.; BOERJAN, W. Lignin structure and its engineering. **Current Opinion In Biotechnology**, [s. l.], v. 56, p. 240-249, abr. 2019.

RESTREPO-FLÓREZ, J. -M.; BASSI, A.; THOMPSON, M. R. Microbial degradation and deterioration of polyethylene – A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 88, p. 83-90, 2014.

REZA, M. S.; YUN, C. S.; AFROZE, S.; RADENAHMAD, N.; BAKAR, M. S. A.; SAIDUR, R.; TAWEEKUN, J.; AZAD, A. K. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. **Arab Journal Of Basic And Applied Sciences**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 208-238, 1 jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>. Acesso em: 23 maio 2020.

RISTIANI, D.; ASIH, R.; ASTUTI, F.; BAQIYA, M. A.; KAEWHAN, C.; TUNMEE, S.; NAKAJIMA, H.; SOONTARANON, S.; DARMINTO. Mesostructural study on graphenic-based carbon prepared from coconut shells by heat treatment and liquid exfoliation. **Heliyon**, v. 8, n. 3, p. e09032, mar. 2022.



RODRIGUES, Liana Álvares. **Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

ROUSSAK, O. V.; GESSER, H. D. Polymers and Plastics. In: ROUSSAK, O. V.; GESSER, H. D. **Applied Chemistry: A Textbook for Engineers and Technologists**. 2. ed. [s. l.]: Springer, 2013, p. 191–217.

ROSLAN, S. A. H.; RASID, Z. A.; HASSAN, M. Z. Bamboo reinforced polymer composite - A comprehensive review. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 344, p. 1-10, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/344/1/012008/pdf>. Acesso em: 13 abr. 2020.

SCHUTYSER, W.; RENDERS, T.; BOSSCHE, G. Van den.; BOSH, S. Van den.; KOELEWIJN, S. F.; ENNAERT, T.; SELS, B. F. Catalysis in Lignocellulosic Biorefineries: The Case of Lignin Conversion. In: SELS, B.; VOORDE, M. Van de (ed.). **Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection**. [s. l.]: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. p. 537-584.

SILVERSTEIN; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio De Janeiro: Ltc, 2006.

SOUZA, K. S. G.; ROCHA, A. B. C.; MARTINS, A. P. S.; FILHO, R. D. T. Reinterpretation of Vernacular Constructive Process with the use of Soil-Cement- Sisal Fiber Mortar and a Bamboo Framework. **Non-conventional Materials And Technologies**, Millersville, v. 7, p. 7-19, 30 out. 2018.

SUTILI, F. J. **Bioengenharia de solos no âmbito fluvial do sul do Brasil**. 2007. 94 p. Tese (Doutorado) – Universidade Rural de Viena, Viena, 2007.

SAVASTANO JÚNIOR, H. **Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo**. 2000. 144 p. Tese (Livre-Docência) – Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2000.

SEIXAS, M. **Round pole bamboo structures in Brazil**. 2019. Seminar on High Value Added Bamboo Application for ITTO Member Countries. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/336813786\\_Brazilian\\_Technical\\_Report\\_on\\_the\\_2019\\_Seminar\\_on\\_High-value\\_Added\\_Bamboo\\_Application\\_for\\_ITTO\\_Member\\_Countries\\_BAMBOO\\_STRUCTURES\\_IN\\_BRAZIL](https://www.researchgate.net/publication/336813786_Brazilian_Technical_Report_on_the_2019_Seminar_on_High-value_Added_Bamboo_Application_for_ITTO_Member_Countries_BAMBOO_STRUCTURES_IN_BRAZIL). Acesso em: 08 abr. 2020.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 3, p. 283-305, 1982.

SILVA, R. M. da; RIBEIRO, N. P.; RODRIGUES, C. da S.; PELVINE, R. A.; RONDON, J. N.; CEREDA, M. P. Behavioral characterization and alternative control methods of the Bamboo borer [Dinoderus minutus Fabricius (Coleoptera: Bostrichidae)]. **Idesia**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 5-12, jun. 2019.

SZCZYGIELSKA, A.; BURIAN, A.; DUBER, S.; DORE, J. C.; HONKIMAKI, V. Radial distribution function analysis of the graphitization process in carbon materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 328, n. 1, p. 231–236, 4 out. 2001.

TENHAEFF, W. E.; RIOS, O.; MORE, K.; MCGUIRE, M. A. Highly Robust Lithium Ion Battery Anodes from Lignin: An Abundant, Renewable, and Low-Cost Material. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 1, p. 86–94, 9 ago. 2013.

TINTI, A.; TUGNOLI, V.; BONORA, S.; FRANCIOSO, O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. **Journal of Central European Agriculture**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 1-22, 2015.

TOMBOLATO, A. F. C.; GRECO, T. M.; PINTO, M. M. Dez espécies de bambus exóticos mais comuns no paisagismo no Brasil. **Revista Brasileira de Horticultura Ornamental**, v. 18, n. 2, p. 105-114, 201

TRIBEDI, P.; SIL, A. K. Low-density polyethylene degradation by Pseudomonas sp. AKS2 biofilm. **Environmental Science And Pollution Research**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 4146-4153, 15 dez. 2012.

KIRAN, C. U.; REDDY, G. R.; DABADE, B. M.; RAJESHAM, S. Tensile Properties of Sun Hemp, Banana and Sisal Fiber Reinforced Polyester Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, n. 10, p. 1043–1050, jul. 2007.

USMAN, A. R. A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGE, M.; OK, Y. S.; AHMAD, M.; AHMAD, M.; ELFAKI, J.; ABDULAZEEM, S. S.; AL-WABEL, M. I. Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 115, p. 392-400, 2015.

VALE, A. T. do; MOREIRA, A. C. de O.; MARTINS, I. S. Avaliação do Potencial Energético de Bambusa vulgaris em Função da Idade. **Floresta e Ambiente**, [s. l.], v. 24, p. 1-9, 17 jul. 2017.

VENKATESHWARAN, N.; ELAYAPERUMAL, A.; JAGATHEESHWARAN, M. S. Effect of fiber length and fiber content on mechanical properties of banana fiber/epoxy composite. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 19, p. 1621–1627, out. 2011.

VON HAUFF, E. Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 18, p. 11329–11346, 28 mar. 2019.

XIAO, L-P.; SONG, G-Y.; SUN, R-C. (2017) Effect of Hydrothermal Processing on Hemicellulose Structure. In: RUIZ, H. A.; HEDEGAARD, T. M.; TRAJANO, H. (Ed.) **Hydrothermal Processing in Biorefineries: Production of Bioethanol and High Added-Value Compounds of Second and Third Generation Biomass**. [s. l.]: Springer, 2017. p 45–94.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 110, n. 6, p. 3552-3599, 9 jun. 2010.

ZHANG, D.; HE, M.; QIN, S.; YU, J. Effect of fiber length and dispersion on properties of long glass fiber reinforced thermoplastic composites based on poly(butylene terephthalate). **RSC Advances**, v. 7, n. 25, p. 15439–15454, 2017.

ZHANG, Q.; KHAN, M. U.; LIN, X.; CAI, H.; LEI, H. Temperature varied biochar as a

reinforcing filler for high-density polyethylene composites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 175, p. 1-7, out. 2019.

ZHOU, G.; LIU, Y.; HE, L.; GUO, Q.; YE, H. Microstructure difference between core and skin of T700 carbon fibers in heat-treated carbon/carbon composites. **Carbon**, v. 49, n. 9, p. 2883–2892, ago. 2011.

YAN, L.; KASAL, B.; HUANG, L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. **Composites Part B**, v. 92, p. 94-132, 2016.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p.1781-1788, 2007.

YASSINE, W.; ZYADE, S.; AKAZDAM, S.; ESSADKI, A.; GOURICH, B.; LEFT, D. B. A study of olive mill waste water removal by a biosorbent prepared by olive stones. **Mediterranean Journal of Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 420–434, 13 jul. 2019.

WEGST, U. G. K.; BAI, H.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P.; RITCHIE, R. O. Bioinspired structural materials. **Nature Materials**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 23-36, 26 out. 2014.

WI, S. G.; LEE, D-S.; NGUYEN, Q. A.; BAE, H-J. Evaluation of biomass quality in short-rotation bamboo (*Phyllostachys pubescens*) for bioenergy products. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2017.

WIEDMAN, G.; DRUMOND, P. M. (Org.). **Bambus no Brasil: da biologia à tecnologia**. Rio de Janeiro: Ich, 2017. 655 p. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/165714/1/26392.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2020.

WYMAN, C. E.; YANG, B. Cellulosic biomass could help meet California's transportation fuel needs. **California Agriculture**. Davis, p. 185-190. out. 2009. Disponível em: <https://escholarship.org/uc/item/4m52w8p8>. Acesso em: 09 abr. 2020.