

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

LARISSA GABRIEL

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E
FIBRAS DE ABACAXI UTILIZANDO AGENTES DE ACOPLAMENTO DE FONTES
RENOVÁVEIS**

CAXIAS DO SUL

2020

LARISSA GABRIEL

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E
FIBRAS DE ABACAXI UTILIZANDO AGENTES DE ACOPLAMENTO DE FONTES
RENOVÁVEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade de Caxias do Sul, para o curso de Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Matheus Poletto e coordenação da Profa. Dra. Eliena Jonko.

CAXIAS DO SUL

2020

LARISSA GABRIEL

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO E FIBRAS DE ABACAXI UTILIZANDO AGENTES DE
ACOPLAMENTO DE FONTES RENOVÁVEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade de Caxias do Sul, para o curso de Engenharia Química.

Aprovado em

Banca Examinadora

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr. Tomás Augusto Polidoro
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul – UCS

RESUMO

A preservação e a recuperação do meio ambiente são questões que vêm sendo abordadas há muito tempo, fazendo com que sejam investigados novos materiais e métodos sustentáveis. Desta forma matérias-primas de fontes naturais e renováveis, são consideradas alternativas para criação de novos materiais com apelo ecológico. As fibras naturais surgem como substitutas para as fibras sintéticas, pois além de apresentarem baixo custo, baixa abrasividade, baixa toxicidade, são renováveis. No presente trabalho, as fibras da coroa do abacaxi in natura foram secas e tratadas em solução alcalina com o objetivo de avaliar a eficiência deste tratamento, feito por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria. Após este tratamento foram desenvolvidos compósitos poliméricos de polipropileno reforçados com a fibra tratada com teor de 20% em massa. Foram testados agentes de acoplamento de fonte renovável, o ácido hexanóico e o ácido hexanodióico e também o agente comercialmente utilizado, PPGAM, todos com teor de incorporação de 2% em massa. Os compósitos foram analisados por meio de termogravimetria e ensaios mecânicos. A realização deste trabalho evidenciou que o tratamento alcalino removeu extrativos de baixa massa molar, compostos amorfos, compostos que fazem parte da hemicelulose, além de também melhorar a estabilidade térmica da fibra. Para os compósitos, ensaios mecânicos realizados indicaram que a inserção da fibra acarretou em um aumento de aproximadamente 12% na resistência à flexão e cerca de 61% no módulo de flexão quando comparados ao polímero puro. Contudo, a resistência ao impacto diminuiu para a amostra sem tratamento, tendo em vista que a fibra possui baixa compatibilidade com a matriz. Porém, quando adicionam-se os agentes de acoplamento, é possível observar que as propriedades avaliadas também aumentam, devido ao aumento da adesão entre a fibra e a matriz provocada pelos agentes de acoplamento. Por outro lado, resistência ao impacto diminuiu com a adição dos agentes de acoplamento, provavelmente devido à formação de interações entre fibra e matriz, o que acarretou em maior rigidez do compósito. O compósito com ácido hexanóico apresentou um aumento na temperatura onde a perda de massa corresponde a 5%, de cerca de 5°C. Isto indica que a adição deste agente de acoplamento aumenta a estabilidade térmica do material. O ácido hexanodióico apresentou resultados similares ao agente de acoplamento comercial, o PPGAM, com um aumento de cerca de 20% no módulo de flexão ao ser comparada com a amostra sem agente de acoplamento, já o ácido hexanóico pode ter degradado durante o processamento e sua adição reduziu as propriedades mecânicas do compósito.

Palavras-chave: Fibras da coroa do abacaxi. Fibras naturais. Polipropileno. Agentes de Acoplamento.

ABSTRACT

The preservation and recovery of the environment are issues that have been addressed for a long time, causing new materials and sustainable methods to be investigated. In this way, raw materials from natural and renewable sources are considered alternatives for the creation of new materials with ecological appeal. Natural fibers appear as substitutes for synthetic fibers, because in addition to being low cost, low abrasiveness, low toxicity, they are renewable. In the present work, the fresh pineapple crown fibers were dried and treated in an alkaline solution in order to evaluate the efficiency of this treatment, carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry. After this treatment, polymeric polypropylene composites were developed, reinforced with the treated fiber with a content of 20% by weight. Coupling agents from renewable sources, hexanoic acid and hexanedioic acid, as well as the commercially used agent, PPgAM, were tested, all with an incorporation content of 2% by mass. The composites were analyzed using thermogravimetry and mechanical tests. This work showed that the alkaline treatment removed extracts of low molar mass, amorphous compounds, compounds that are part of hemicellulose, in addition to also improving the thermal stability of the fiber. For the composites, mechanical tests carried out indicated that the insertion of the fiber resulted in an increase of approximately 12% in the flexural strength and about 61% in the flexural modulus when compared to the pure polymer. However, the impact resistance decreased for the untreated sample, considering that the fiber has low compatibility with the matrix. However, when coupling agents are added, it is possible to observe that the evaluated properties also increase, due to the increased adhesion between the fiber and the matrix caused by the coupling agents. On the other hand, impact resistance decreased with the addition of coupling agents, probably due to the formation of interactions between fiber and matrix, which resulted in greater rigidity of the composite. The hexanoic acid composite showed an increase in temperature where the loss of mass corresponds to 5%, of about 5°C. This indicates that the addition of this coupling agent increases the thermal stability of the material. Hexanedioic acid showed similar results to the commercial coupling agent, PPgAM, with an increase of about 20% in the flexural modulus when compared to the sample without coupling agent, whereas hexanoic acid may have degraded during processing and its addition reduced the mechanical properties of the composite.

Keywords: Pineapple crown fibers. Natural fibers. Polypropylene. Coupling Agents.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Principais polímeros termoplásticos consumidos no Brasil em 2018, em percentual.....	15
FIGURA 2 – Configurações do PP.....	17
FIGURA 3 – Classificação dos diferentes tipos de fibras	18
FIGURA 4 – Estrutura molecular da celulose	19
FIGURA 5 – Estrutura molecular da hemicelulose	19
FIGURA 6 – Estrutura molecular da lignina.....	20
FIGURA 7 – Abacaxi.....	23
FIGURA 8 – Esquema demonstrativo do comportamento do PPAM na interface de compósitos contendo fibras naturais.....	26
FIGURA 9 – Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.....	28
FIGURA 10 – Fluxograma do tratamento da coroa do abacaxi.....	31
FIGURA 11 – Fluxograma de processamento do compósito.....	32
FIGURA 12 – Espectros na região do infravermelho ($4000-500\text{ cm}^{-1}$) das fibras da coroa do abacaxi sem tratamento e após o tratamento	35
FIGURA 13 – Curvas termogravimétricas (a) e de DTG (b) das fibras da coroa do abacaxi sem tratamento e após o tratamento.....	37
FIGURA 14 – Curvas termogravimétricas do PP puro e dos compósitos desenvolvidos.....	41

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Classificação dos polímeros segundo sua origem	13
QUADRO 2 – Comportamento mecânico e estrutura do material polimérico	14
QUADRO 3 – Vantagens e desvantagens da utilização das fibras naturais em compósitos	21
QUADRO 4 – Comparação entre as propriedades das fibras naturais e sintéticas.....	22
QUADRO 5 – Amostras processadas.....	33
QUADRO 6 – Principais bandas de absorção observadas nas fibras da coroa do abacaxi.....	36

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades físico-químicas dos ácidos carboxílicos (Temperatura de fusão T _m e temperatura de ebulição T _b).....	30
TABELA 2 – Temperaturas associadas à degradação térmica e teor de cinzas a 800°C para as fibras estudadas.....	38
TABELA 3 – Propriedades mecânicas da matriz e dos compósitos desenvolvidos...	39
TABELA 4 – Propriedades térmicas dos compósitos.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
TGA	Termogravimetria
PP	Polipropileno
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PVC	Policloreto de vinila
PEBD	Poliétileno de baixa densidade
PEBDL	Poliétileno de baixa densidade linear
PET	Poliétileno tereftalato
PS	Poliestireno
EPS	Poliestireno expandido
EVA	Acetato de vinila
PPAM	Polipropileno modificado com anidrido maleico
PPgMA	Polipropileno grafitizado com anidrido maleico
ASTM	American Society for Testing and Materials
MPa	Mega Pascal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVO GERAL	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	MATERIAIS POLIMÉRICOS	13
2.1.1	Polímeros	13
2.1.2	Polipropileno	16
2.2	FIBRAS	17
2.2.1	Fibras Sintéticas e naturais	17
2.2.1.1	Fibras da coroa do abacaxi.....	22
2.3	TRATAMENTO DAS FIBRAS	23
2.4	AGENTES DE ACOPLAMENTO	24
2.4.1	Agentes de acoplamento naturais	26
2.5	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	MATERIAIS	30
3.2	TRATAMENTO DA FIBRA	30
3.3	PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS	32
3.4	EXTRUSÃO.....	33
3.5	INJEÇÃO.....	33
3.6	CARACTERIZAÇÃO	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	35
4.1.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
4.1.2	Termogravimetria (TGA)	36
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS.....	39
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS COMPÓSITOS	40
5	CONCLUSÕES	43

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Há muito tempo aborda-se a questão da preservação e recuperação do meio ambiente, fazendo com que se invista em pesquisas que envolvam novos materiais e métodos em direção à perspectiva sustentável. Desta forma, buscam-se matérias-primas de fontes naturais, renováveis e polímeros biodegradáveis, consideradas alternativas para desenvolvimento de materiais com apelo ecológico.

As fibras sintéticas, como por exemplo: fibra de vidro e fibra de aramida, juntamente aos agentes compatibilizantes ainda são bastante utilizadas em materiais compósitos, porém possuem maior custo e densidade ao serem comparadas com as naturais. As fibras vegetais surgem como uma alternativa a substituição das fibras sintéticas, pois além de apresentarem baixo custo, baixa abrasividade, baixa toxicidade, são oriundas de fontes renováveis.

Alguns tratamentos superficiais nas fibras naturais, existem para aumentar a adesão entre fibra/matriz melhorando assim as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos reforçados com estas fibras.

As fibras de abacaxi são geradas em grande escala no Brasil e a maior parte delas são descartadas. Dessa forma, as mesmas são consideradas uma alternativa para reforços em materiais compósitos.

Portanto, este trabalho avaliará a eficiência do tratamento alcalino nas fibras da coroa do abacaxi, por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TGA). Agentes de acoplamentos de fontes renováveis também foram testados. As propriedades dos compósitos de polipropileno reforçados com as fibras tratadas foram analisadas por meio de termogravimetria e ensaios de tração.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de óleos vegetais como agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno reforçado com fibras da coroa do abacaxi.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos propostos para este trabalho foram:

- a) caracterizar as propriedades químicas e térmicas das fibras da coroa do abacaxi;
- b) verificar se a utilização de ácido hexanóico e ácido hexanodióico melhora a adesão interfacial do compósito;
- c) caracterizar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos desenvolvidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

2.1.1 Polímeros

Polímeros, de acordo com Spinacé e De Paoli (2005), são macromoléculas definidas de acordo com seu tamanho, com suas relações inter e intramoleculares, e sua estrutura química. As macromoléculas são constituídas de ligações covalentes, de alta massa molar e que não necessita de uma unidade repetitiva em sua estrutura (NUNES E LOPES 2014).

Uma das maneiras de categorizá-los é pela sua origem. Os polímeros naturais são aqueles presentes na natureza, por exemplo: a seda, a celulose e as fibras de algodão. Por outro lado, os sintéticos necessitam de reações de polimerização como, por exemplo: polipropileno (PP), o polietileno (PE), e o poli (cloreto de vinila) (PVC) (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Conforme Cardarelli (2008, p.692) os polímeros são classificados conforme Quadro 1:

Quadro 1- Classificação dos polímeros segundo sua origem.

Macromoléculas	Origem	Grupos
Polímeros	Natural	Polipeptídios, proteínas, polinucleotídeos
		Polissacarídeos
		Gomas e resinas
		Elastômeros
	Sintética	Elastômeros
		Termoplásticos
		Termofixos

Fonte: Adaptado de Cardarelli, 2008.

Nos últimos tempos, o homem vem criando formas de garantir e melhorar seu estilo de vida. Conforme Nunes e Lopes (2014), a maioria das alterações realizadas, se dá devido à utilização de materiais poliméricos. A importância destes materiais é tanta, que se considera que, no futuro, esta seja considerada a Idade dos Polímeros.

Os materiais poliméricos possuem uma larga utilização, devido ao seu baixo custo e suas boas propriedades mecânicas. A mobilidade molecular que fomenta as propriedades mecânicas dos polímeros está ligada à natureza das macromoléculas, pela massa molar, pela presença de ramificações, cargas, aditivos, entre outros aspectos (Wasilkoski, 2006).

De acordo com Wasilkoski (2006), os polímeros possuem uma estrutura macromolecular que lhes possibilita características próprias, em relação às suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. Tendo em vista que os polímeros vêm substituindo cada vez mais outros materiais, é fundamental que apresentem um bom desempenho mecânico.

Em relação ao comportamento mecânico e à estrutura, o material polimérico pode ser classificado conforme Quadro 2.

Quadro 2- Comportamento mecânico e estrutura dos materiais poliméricos.

Comportamento	Estrutura geral	Exemplo
Termoplástico	Cadeias lineares flexíveis (ramificadas ou não)	Polietileno
Termofixo	Rede tridimensional rígida (as cadeias podem ser lineares ou ramificadas)	Poliuretanos
Elastômeros	Termoplásticos ou termofixos ligeiramente reticulados, consistem em moléculas com efeito mola importante	Borracha natural

Fonte: ASKELAND e WRIGHT (2014)

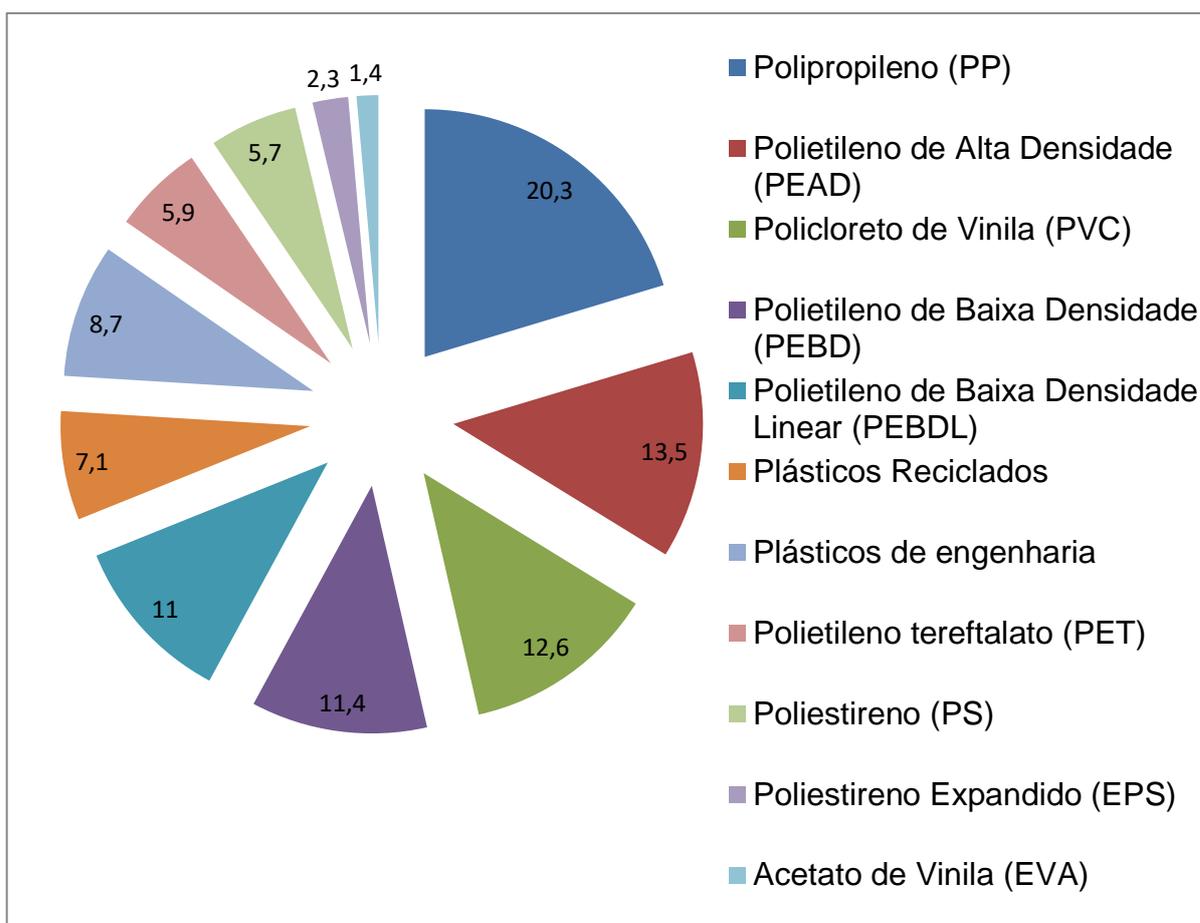
Segundo Askeland e Wright (2014) os polímeros termoplásticos são facilmente reciclados, uma vez que apresentam cadeias que podem ser desentrelaçadas com a aplicação de tensão. De estrutura amorfa ou parcialmente cristalina, os termoplásticos, quando são aquecidos, modificam-se facilmente e se liquefazem, adquirindo assim a forma de inúmeros objetos.

Os termofixos ao serem comparados aos termoplásticos são mais resistentes, porém mais frágeis, também não é possível fundi-los, pois ao aplicar calor eles começam a se decompor. Desta forma, seu reprocessamento se torna difícil tendo em vista a ligação cruzada. Enquanto isso, os elastômeros são materiais que podem

suportar deformações elásticas de cerca de 200%, pois suas cadeias poliméricas são como molas que se deformam de forma reversível.

A Figura 1 mostra as principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2018.

Figura 1- Principais polímeros termoplásticos consumidos no Brasil em 2018, em percentual.



Fonte: Adaptado de PERFIL, 2018.

O principal polímero termoplástico consumido no Brasil é o PP, que representa 20,3% do consumo nacional, seguido do PEAD (13,5%), PVC (12,6), PEBD (11,4%) e PEBDL (11%). Demais polímeros somam 31,2% do volume total, como é o caso de PET, PS, EPS e EVA (PERFIL, 2018).

2.1.2 Polipropileno

De acordo com Trombini (2004), o PP é um polímero de grande importância devido às suas propriedades específicas como sua alta temperatura de fusão, baixa densidade e alta resistência química. Ele permite a produção de compósitos com cargas, agentes de reforço e outros materiais.

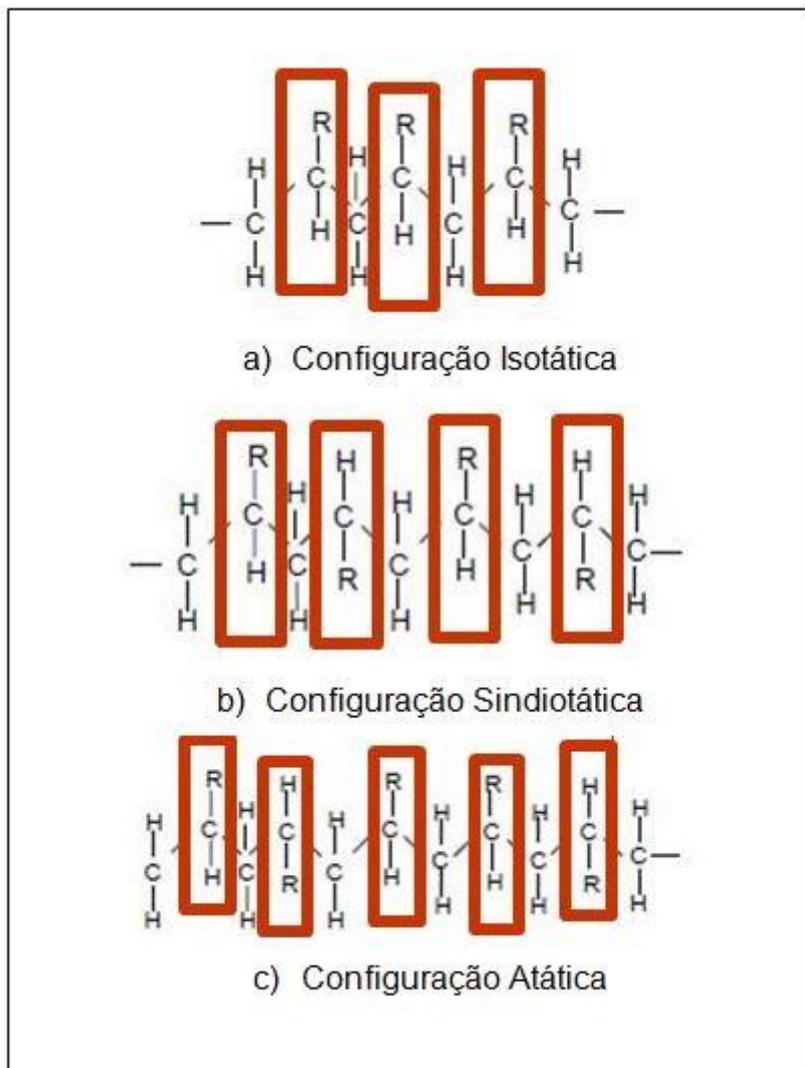
Segundo Nunes e Lopes (2014), o PP é caracterizado, por sua origem, como polímero sintético e obtido por meio de reações de polimerização. A reação de obtenção envolve a polimerização do propeno, normalmente com elevada massa molecular (ROSA, 2007).

Conforme Dalpiaz (2006) o PP, apresenta uma estrutura pouco polar e quase quimicamente inerte, assim sujeito à dissolução somente por solventes apolares. Possui baixa densidade ao ser comparado com outros polímeros, sendo que, comercialmente, é um dos termoplásticos mais utilizados, existindo em abundância e com preço relativamente baixo quando comparado a outras poliolefinas.

De acordo com Moore (1996), o PP pode apresentar três diferentes tipos de configurações, sendo elas isotática, sindiotática e atática ilustradas na Figura 2.

- a) Isotática: é a estrutura do polipropileno comercial, apresentando todos os grupos metila em sua cadeia. Estes grupos estão posicionados do mesmo lado, tornando possível que o PP cristalize.
- b) Sindiotática: os grupos metila da estrutura estão alternados entre os lados da cadeia polimérica.
- c) Atática: nesta estrutura os grupos metila encontram-se distribuídos de forma aleatória. Desta maneira não possuem tenacidade e nem cristalinidade, sendo um polímero amorfo.

Figura 2 – Configurações do Polipropileno



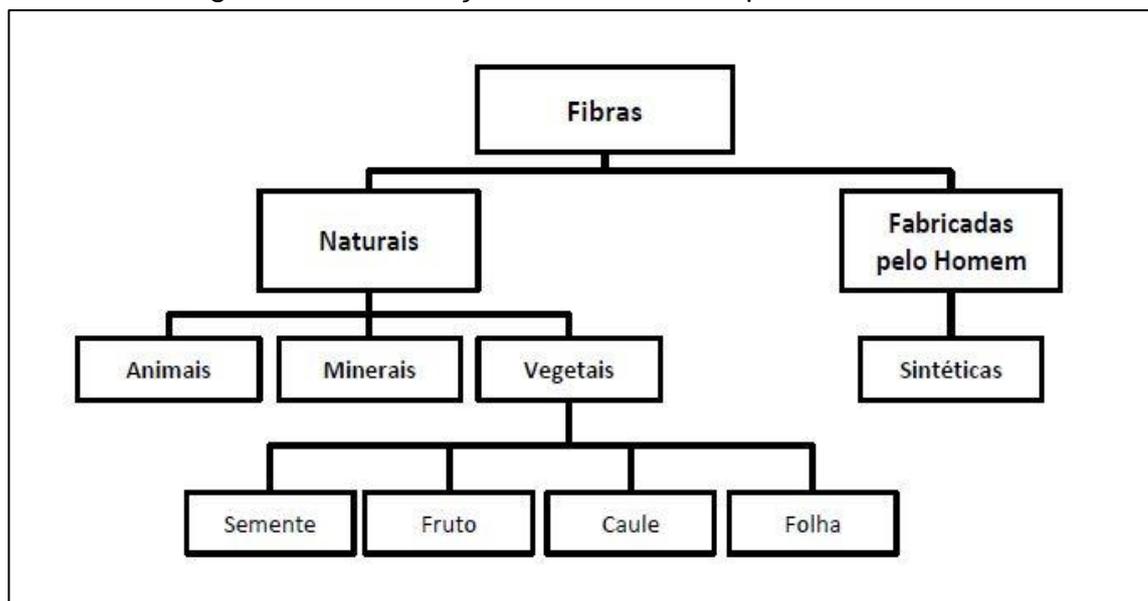
Fonte: Autora (2019)

2.2 FIBRAS

2.2.1 Fibras Sintéticas e naturais

O tipo de fibra escolhida para ser utilizada em compósitos influencia nas propriedades finais do mesmo. As fibras podem ser divididas em dois grupos, como é apresentado na Figura 3. Um dos grupos é constituído por fibras naturais que são criadas pela natureza e, no outro, as fabricadas pelo homem (CASTRO, 2013).

Figura 3- Classificação dos diferentes tipos de fibras



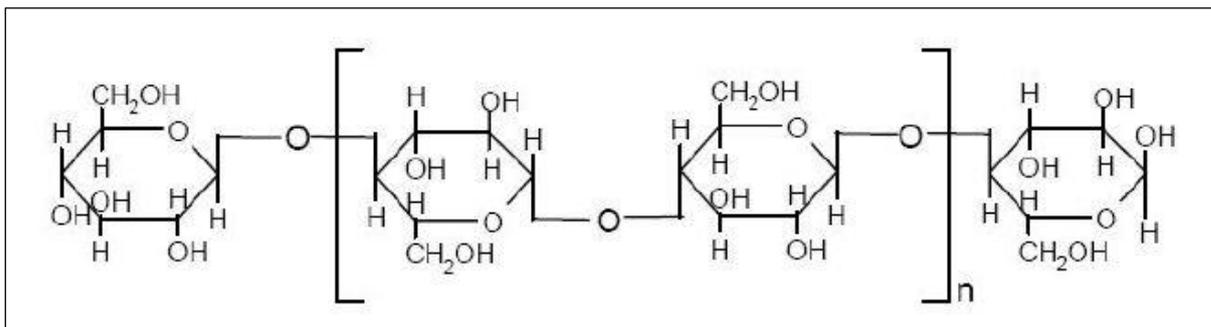
Fonte: Castro (2013)

A fibra oriunda de fontes naturais vem cada vez mais sendo empregada em diversas aplicações por diferentes civilizações. Diferentes produtos são elaborados com fibras naturais: bolsas, mantas, cordas. Nos últimos anos começaram a ser estudadas e aplicadas em compósitos poliméricos, como reforço (SILVA, 2010).

As fibras podem ser classificadas de acordo com sua origem natural: obtidas a partir de fonte animal, mineral ou vegetal ou sintéticas: obtidas de fibras orgânicas ou inorgânicas. As fibras naturais são utilizadas como reforço ou até substituto completo em componentes. A utilização deste tipo de fibra auxilia no desenvolvimento de países subdesenvolvidos. Desta forma, a utilização de fibras naturais vem sendo tendência em novos produtos e processos (GOMES, 2015).

As fibras naturais, conforme Ramamoorthy, Skrifvars e Persson (2015), são compostas principalmente por celulose, hemicelulose e a lignina. Estes três compostos são a base da constituição de materiais lignocelulósicos e indicam as propriedades físicas da fibra, de forma parcial. A estrutura química da celulose é apresentada na Figura 4.

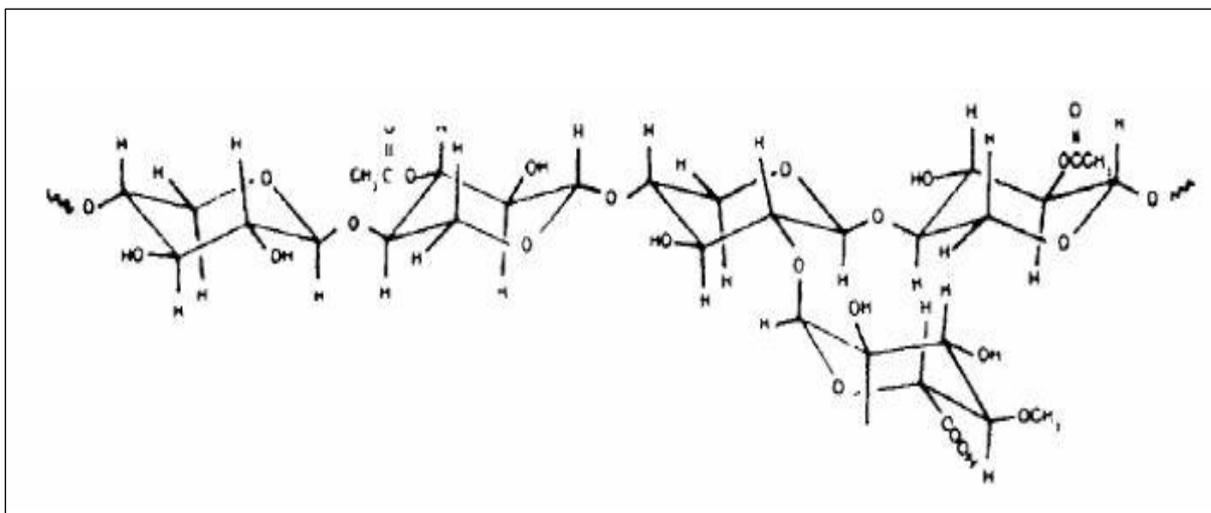
Figura 4- Estrutura molecular da celulose



Fonte: Hon (2000)

Hon (2000) cita que a celulose é o elemento fundamental de todas as plantas. Formada por cadeias repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$), como mostra a Figura 4, em que cada unidade repetida possui três grupos hidroxila, que formam ligações hidrogênio inter e intra-molecular, tornando a celulose hidrofílica. A hemicelulose é associada à celulose e é hidrofílica, naturalmente hidrolisada por ácido e solúvel em álcali. Na Figura 5 apresenta-se a estrutura molecular da hemicelulose.

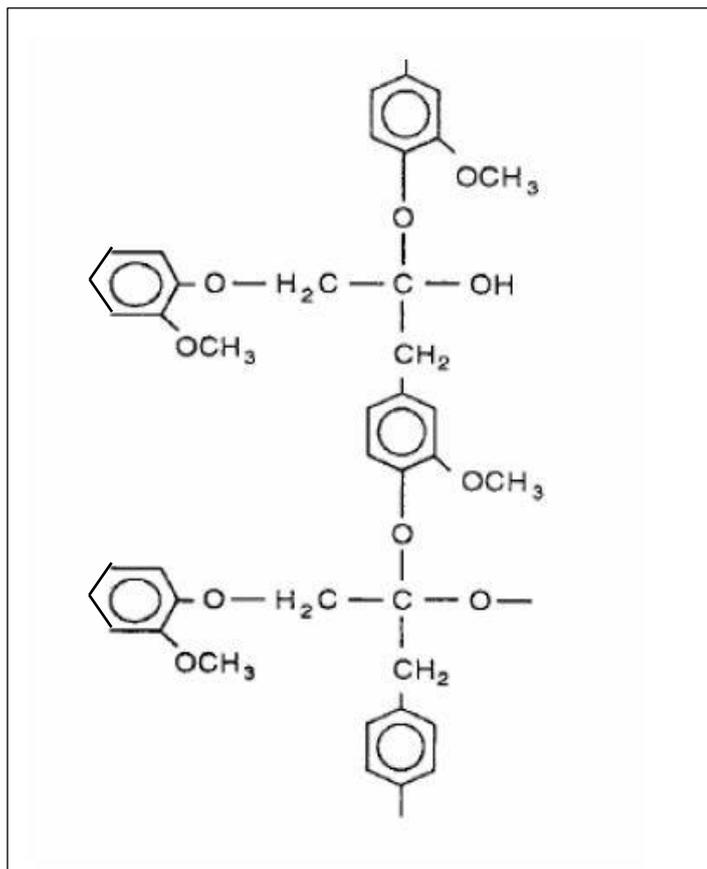
Figura 5- Estrutura molecular da hemicelulose



Fonte: MONDARDO (2006).

A lignina de acordo com Correia (2011) pode ser definida como um biopolímero tridimensional. A lignina é hidrofóbica, amorfa, altamente ramificada e também é portadora de variados grupamentos funcionais tal qual compostos alifáticos e aromáticos. Na Figura 6 a estrutura química da lignina é mostrada.

Figura 6- Estrutura molecular da lignina.



Fonte: MONDARDO (2006)

De acordo com Hujuri et al. (2008), as fibras provenientes do petróleo vêm sofrendo uma elevação no seu custo, fazendo com que a utilização de fibras naturais aumente e ganhe importância em todo o mundo. Porém, as fibras naturais possuem uma desvantagem por possuírem uma fraca ligação entre fibra natural (hidrofílica) e o polímero (hidrofóbica), que ocorre devido à diferença entre suas naturezas químicas.

No entanto, as fibras naturais vêm ganhando espaço como reforço em compósitos poliméricos devido ao seu baixo custo, origem renovável e biodegradabilidade. O Quadro 3 explana as vantagens e desvantagens da utilização destas fibras (Silva, 2010).

Quadro 3- Vantagens e desvantagens da utilização das fibras naturais em compósitos.

Vantagens	Desvantagens
Biodegradabilidade Atoxicidade Reciclabilidade Baixo custo de produção Menor abrasividade Menor desgaste nos equipamentos Proveniente de fontes renováveis Baixo consumo de energia para sua produção Promoção de trabalho e renda na área rural	Baixa temperatura de utilização Grande variabilidade nas propriedades mecânicas Baixa estabilidade dimensional Alta sensibilidade das condições do solo à época de colheita Seções transversais de geometria complexa e não uniforme

Fonte: Adaptado de SILVA (2010)

Devido a estas diversas vantagens elencadas no quadro 3, as fibras naturais vêm sendo utilizadas em uma série de setores da indústria, desde as indústrias aeroespaciais e automotivas e até mesmo de construção civil. As fibras naturais, além de apresentarem ganhos ambientais, também favorecem os aspectos econômicos e sociais, gerando empregos no setor agrícola, uma vez que o Brasil é um dos maiores potenciais em biomassa no mundo (RAMIRES, 2010). O Quadro 4 apresenta a comparação entre as fibras naturais e sintéticas.

Quadro 4- Comparação entre as propriedades das fibras naturais e sintéticas.

Aspectos	Propriedade	Fibras Naturais	Fibras sintéticas
Técnico	Propriedades mecânicas	Moderado	Alto
	Sensibilidade à umidade	Alto	Baixo
	Sensibilidade térmica	Alto	Baixo
De meio ambiente	Recurso	Infinito	Limitado
	Produção	Baixo	Alto
	Reciclabilidade	Boa	Moderado

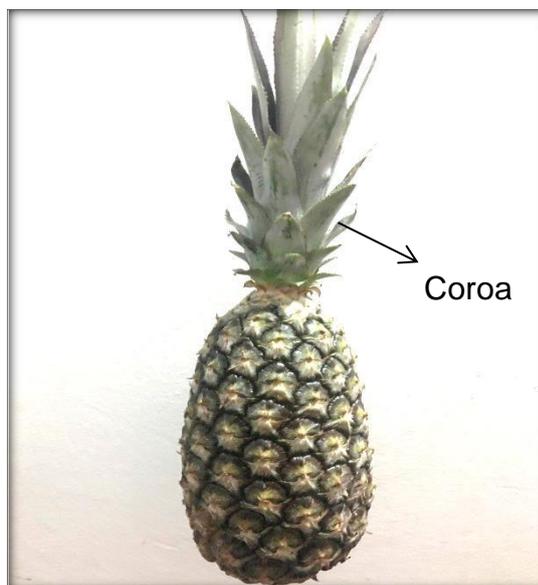
Fonte: adaptado de SANJAY et al. (2016).

De acordo com Ramires (2010), as fibras naturais, além de ganharem destaque por sua biodegradabilidade e por serem uma alternativa econômica, são leves, possuem baixa densidade e não representam riscos para saúde, pois são consideradas neutras, no que se relaciona à quantidade de produção de gás carbônico quando são queimadas ou decompostas. Indústrias como a Volkswagen e Mercedes vêm investindo nos últimos anos em pesquisas que introduzem fibras naturais em compósitos a fim de empregarem no revestimento do teto de automóveis e na tampa interna do porta-malas, em substituição as fibras de vidro.

2.2.1.1 Fibras da coroa do abacaxi

O abacaxi, ilustrado na Figura 7, é uma fruta considerada não-climatérica. Assim, ela deve estar no ponto de amadurecimento para seu consumo, pois após retirar o abacaxi do pé ele se torna incapaz de amadurecer e diminui a sua taxa respiratória (DANTAS, 2010).

Figura 7- Abacaxi



Fonte: Autora (2019).

Com produção aproximada de 1,7 milhões de toneladas da fruta, o Brasil encontra-se entre os maiores produtores mundiais de abacaxi (IBGE, 2018). As fibras do abacaxi, assim como a maioria das fibras naturais, são compostas por celulose, lignina e hemicelulose (SAWPAN, PICKERING, FERNYHOUGH, 2012).

As fibras da coroa do abacaxi são geradas em grandes quantidades, por serem resíduos excedentes do processamento fruta, na qual são descartadas e não possuem utilidade econômica. Sendo que, no Brasil, o abacaxi é uma das frutas mais produzidas e consumidas (MARCON et al. 2009). Podem-se considerar devido ao alto teor de celulose, que as fibras da coroa do abacaxi melhoram propriedades mecânicas. Portanto ao serem utilizadas como reforços em compostos poliméricos tendem a melhorar as propriedades mecânicas do mesmo.

2.3 TRATAMENTO DAS FIBRAS

Conforme Correia (2011), uma das maiores barreiras encontradas para o uso de fibras naturais em compósitos de matriz poliméricas é a baixa compatibilidade fibra/matriz. Isso está relacionado pela matriz polimérica possuir um caráter hidrofóbico enquanto que as fibras possuem um caráter hidrofílico. Alguns tratamentos superficiais tanto químicos que ocasionam mudanças na estrutura lignocelulósica,

quanto físicos que não alteram a composição química superficial da fibra, são utilizados para melhorar a adesão fibra/matriz.

No trabalho desenvolvido por Marcon et al. (2009), foram estudadas fibras da coroa do abacaxi tratadas com hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 10 e 15% m/v. A análise destas modificações mostrou que o tratamento na concentração de 10% m/v é mais eficiente, resultando em um aumento na cristalinidade das fibras, aparecimento de superfície rugosa e aparecimento de poros. Desta forma, espera-se que, ao introduzir no compósito as fibras modificadas aumentem a adesão fibra/matriz e, conseqüentemente, aumentem a resistência mecânica do material. Fernandes et al. (2009) citam que o tratamento alcalino auxilia na remoção de impurezas, bem como auxilia na mudança da morfologia das fibras.

Fernandes et al. (2009), também estudaram a modificação química das fibras da coroa de abacaxi utilizando tratamento alcalino com solução de NaOH à 10% m/v. O tratamento mostrou-se eficiente, nos resultados um aumento de cerca de 10% no índice de cristalinidade das fibras, bem como um aumento em torno de 4,5% na temperatura de degradação, o que indica o aumento da estabilidade térmica das fibras em função da remoção de compostos de baixa massa molar, tais como óleos, ceras e graxas.

2.4 AGENTES DE ACOPLAMENTO

De acordo com Mondardo (2006), compatibilizantes ou agentes de acoplamento como são chamados, são compostos químicos que têm grupos polares e grupos apolares, para que possam interagir com os grupos hidroxila das fibras naturais e com os hidrocarbonetos das cadeias poliméricas. Os compatibilizantes que são mais consumidos no mercado são os que contêm anidridos, isocianatos e as poliolefinas modificadas com compostos fenólicos.

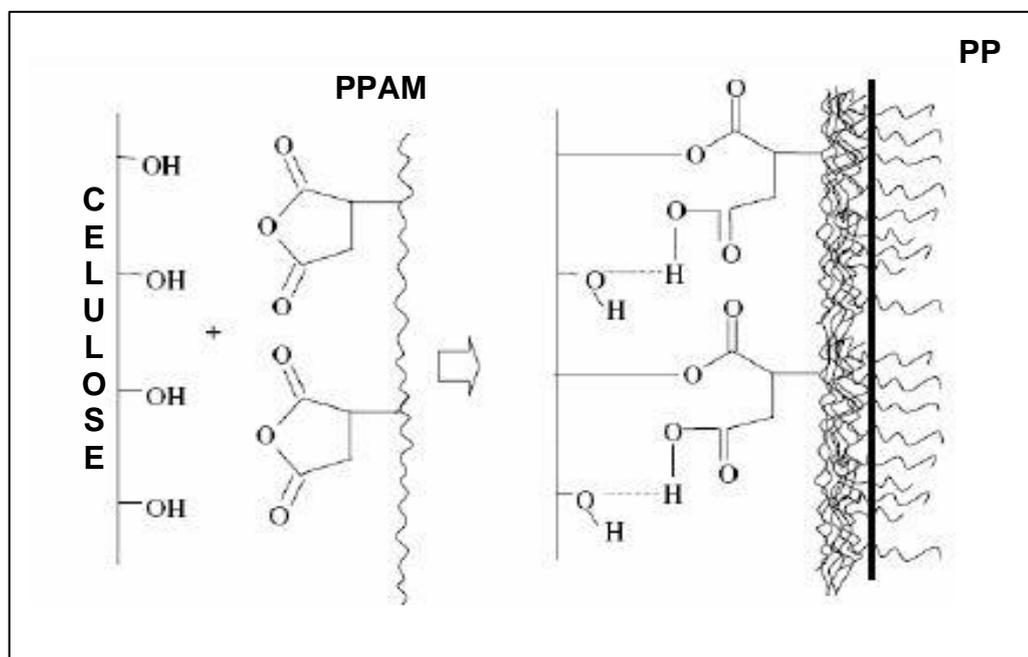
As fibras naturais possuem um caráter hidrofílico de caráter polar que resulta em uma incompatibilidade com a maioria das matrizes poliméricas que são hidrofóbicas e possuem caráter apolar. Assim, estas características reduzem a capacidade de reforço das fibras, necessitando de um agente de acoplamento que promova maior interação fibra-matriz (SANTOS, 2007). As cadeias do compatibilizante devem ser longas o suficiente para permitir a construção de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica (ROSA, 2007).

Os agentes de acoplamento são importantes nos compósitos uma vez que os mesmos intensificam as ligações interfaciais entre a matriz e suas cargas. Sem estes agentes muitas interações não seriam possíveis, visto que uma boa adesão é necessária a fim de que a matriz polimérica possa transferir as forças de tensão aplicadas sobre o material para as fibras de reforço (LOKENS GARD, 2013).

Um dos métodos mais utilizados para promover a interação entre as fibras naturais e a matriz termoplástica é a introdução de poliolefinas modificadas (SANTOS, 2007). Sua estrutura atua como ligante, permitindo assim uma melhor união entre a superfície da fibra e a matriz, formando uma região de interface fibra/matriz.

Um dos agentes de acoplamento comercialmente utilizados é o polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM). Este compatibilizante possui grupos funcionais que são capazes de interagir ou até reagir com os grupos hidroxilas das fibras naturais entrelaçando com a longa cadeia do PP, melhorando assim a interface fibra/matriz. Os agentes de acoplamento são introduzidos em compósitos para resultar um melhor resultado nas propriedades mecânicas do material. A Figura 8 mostra um esquema da interação na interface fibra/matriz com o uso de PPMA em materiais compósitos.

Figura 8- Esquema demonstrativo do comportamento do polipropileno modificado com anidrido maleico na interface de compósitos contendo fibras naturais.



Fonte: Santos (2007).

2.4.1 Agentes de acoplamento naturais

De acordo com Redighieri (2006), diversos compostos químicos vêm sendo utilizados como agentes de acoplamento, para melhorar a interface fibra-matriz, como por exemplo, o Epolene-43 (polipropileno modificado com anidrido maleico), que é o mais utilizado na confecção de compósitos. As poliolefinas mais utilizadas são o polipropileno e o polietileno de alta densidade. A poliolefina funcionalizada e as hidroxilas da fibra naturais criam interações que podem melhorar o problema da baixa compatibilidade entre os materiais, visto que o anidrido maleico reage com a superfície polar da fibra natural, e a parte polimérica com a matriz, dessa maneira podendo aumentar as propriedades mecânicas como tração e flexão.

Apesar de muito utilizadas, as poliolefinas funcionalizadas possuem alto custo, de difícil obtenção e são derivadas do petróleo, não sendo assim biodegradáveis. A procura de fontes renováveis para os agentes compatibilizantes surgem os ácidos carboxílicos, que podem substituir os agentes de origem sintética, tendo em vista que os ácidos são biodegradáveis, podem ser de origem vegetal ou animal e possuem estrutura química compatível (MARTINS, 2015).

Como já estudado por Poletto, Zattera e Santana (2014), a incorporação de fibras de madeira tratadas com diferentes ácidos carboxílicos como agentes de acoplamento, mostrou a melhora na adesão interfacial da fibra-matriz, e também aumentou a estabilidade térmica de compósitos de PP reforçados com pó de madeira. Os ácidos utilizados foram o hexanóico, octanóico, decanóico e dodecanóico. O ácido octanóico apresentou melhor estabilidade térmica. Os autores também constataram que o efeito da adição dos óleos naturais sobre as propriedades mecânicas do compósito foi similar ao PPgMA (polipropileno grafitizado com anidrido maleico).

Os ácidos carboxílicos, de acordo com Martins (2015), são encontrados facilmente na natureza, em plantas ou animais. Estes possuem dois grupos funcionais: carbonila (-CO) e hidroxila (-OH) gerando assim a carboxila -COOH ou -CO₂H. Este grupo pode agir como doador/receptor de hidrogênio. A cadeia carbônica destes ácidos é a parte de caráter apolar, e a carboxila é a parte polar. Utilizados em diferentes aplicações, estes ácidos são incorporados em diferentes materiais de diversos setores: alimentos, medicamentos, entre outros.

2.5 MATERIAIS COMPÓSITOS

De acordo com a ASTM D3878-16 material compósito é aquele constituído de dois ou mais materiais insolúveis entre si, e quando combinados formam um material de engenharia útil que apresenta algumas propriedades características que seus constituintes não possuem.

Conforme dizem Levy Neto e Pardini (2018), essa é uma classe bastante abundante e extensiva, compreendendo desde polímeros reforçados com fibras naturais, concretos estruturais, e materiais híbridos. Entre as características marcantes dos compósitos está a variabilidade quanto às propriedades químicas, físicas e mecânicas, obtidas através de diferentes combinações de matriz e reforço.

Segundo Gomes (2015) os materiais compósitos formam uma grande família de materiais heterogêneos e multifásicos, que podem ou não ser poliméricos. Em geral, os compósitos são empregados como materiais para engenharia, que são formados por reforços variáveis, distribuídos em uma matriz.

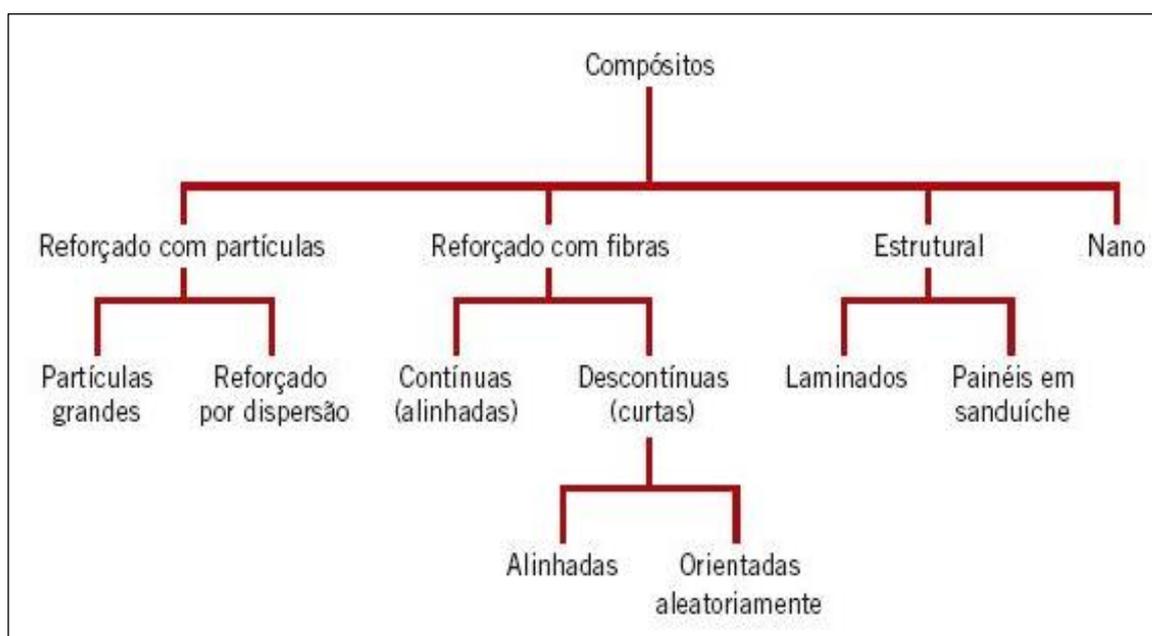
Os reforços para compósitos são fibras contínuas ou particuladas, que são os elementos que suportam de forma efetiva o carregamento mecânico. A utilização de fibras naturais para um compósito tem por objetivo reduzir o custo da matriz e que a

mesma atue como uma carga renovável, pois as mesmas possuem menores propriedades mecânicas ao serem comparadas com as fibras sintéticas (LEVY NETO; PARDINI, 2018).

Os compósitos são formados em fases, uma delas -a matriz- que pode ser de três tipos: cerâmica, polimérica ou metálica. A matriz é normalmente um material contínuo que envolve a fase dispersa. Por sua vez, a fase dispersa são as cargas geralmente na forma de partículas ou fibras. A junção de fatores como geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e a compatibilidade interfacial criam as propriedades do compósito (GOMES, 2015).

Os materiais compósitos podem ser classificados em quatro principais divisões: reforçados com partículas, reforçados com fibras, estruturais e nanocompósitos como mostrado na Figura 9.

Figura 9- Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos poliméricos



Fonte: Callister (2002)

Quando são unidos dois ou mais tipos de reforços, são chamados compósitos híbridos. Nestes compósitos é possível variar a proporção de reforços, assim modificando suas propriedades e aumentando sua gama de aplicação (ARAÚJO et al., 2007).

De acordo com Barros (2006), compósitos híbridos podem ser desenvolvidos a partir da junção de fibras naturais e sintéticas em uma matriz polimérica. A combinação da fibra de vidro com as fibras naturais é considerada uma boa alternativa, pois as fibras de vidro são impermeáveis e, desta forma, criam uma barreira de absorção de umidade, melhorando as propriedades mecânicas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

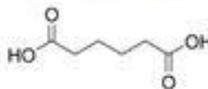
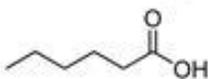
3.1 MATERIAIS

O PP homopolímero foi fornecido pela Braskem, indústria química e petroquímica, grade H 103, com índice de fluidez igual a 40g/10min (230°C/2,16 kg).

As coroas de abacaxis que foram utilizadas são oriundas do descarte da Agroindústria Produtos Coloniais Gabriel, situada no município de Monte Belo do Sul, RS.

Os óleos (agentes de acoplamento) utilizados são o ácido hexanóico ($C_6H_{10}O_2$) e ácido hexanodióico ($C_6H_{10}O_4$), com pureza de 99%, ambos fornecidos pela Sigma Aldrich. Também foi utilizado um agente de acoplamento comercial PPAM, fornecido pela Chemtura Ltda de nome comercial Polybond 3200.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos ácidos carboxílicos (Temperatura de fusão T_m e Temperatura de ebulição T_b)

Ácido	Fórmula empírica	Estrutura	$T_m(^{\circ}C)$	$T_b(^{\circ}C)$
Hexanodióico	$C_6H_{10}O_4$		152	337
Hexanóico	$C_6H_{12}O_2$		-3	205

Fonte: McMurry (2011)

3.2 TRATAMENTO DA FIBRA

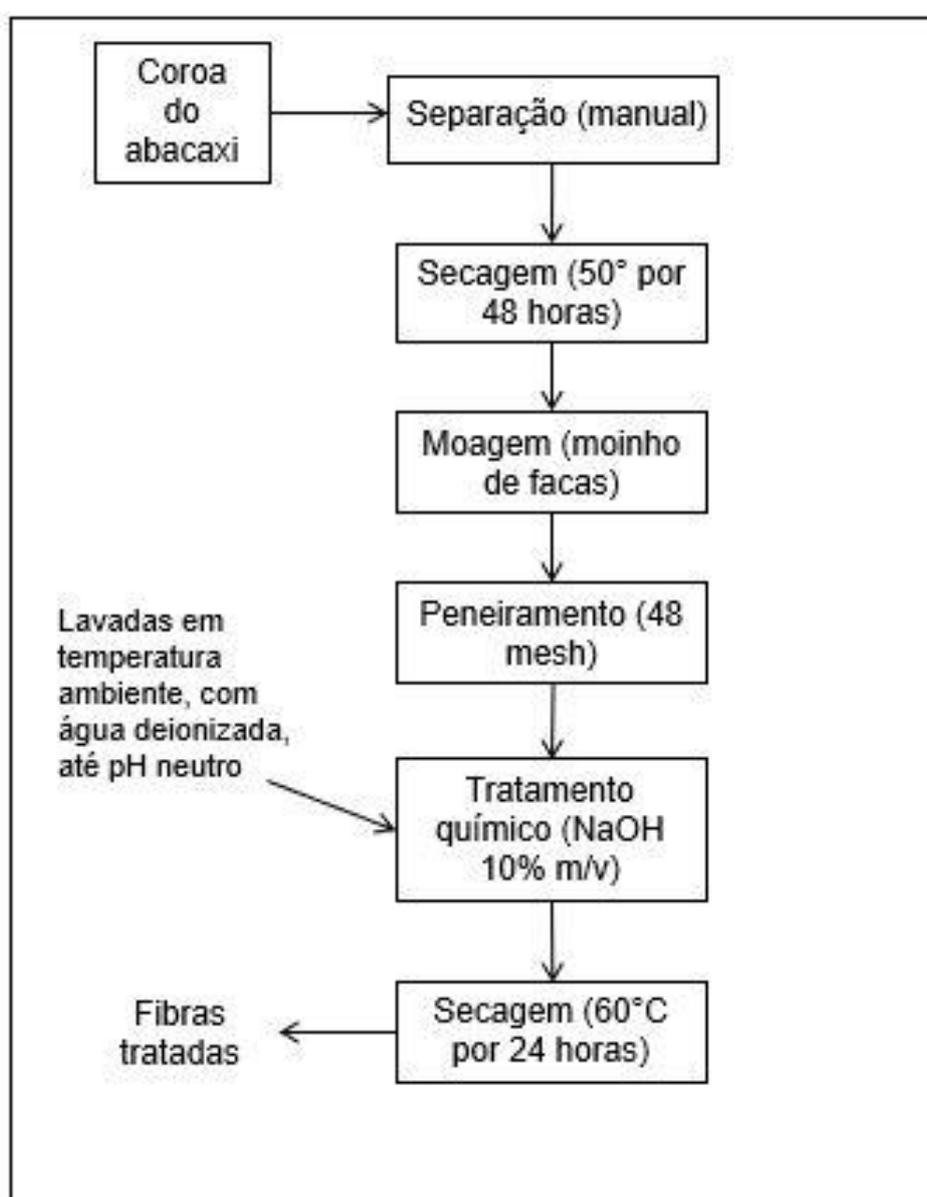
A coroa do abacaxi passou por uma separação manual, a fim de retirar as “folhas” da mesma. Após a retirada das “folhas”, as mesmas foram secas em uma estufa a 50°C por 48 horas, a fim de remover a umidade. Em seguida, as mesmas foram submetidas à moagem em um moinho de facas Primotecnica, modelo P1001, no Laboratório de Polímeros da UCS (LPOL). Depois da moagem, as “folhas” sofreram um peneiramento com o auxílio de uma peneira de 48 mesh.

Posteriormente, as fibras com granulometria menor que 48 mesh foram submetidas a um tratamento com solução alcalina de NaOH 10% m/v à temperatura ambiente por 1 hora. Na sequência, as fibras foram lavadas em temperatura ambiente

com água deionizada com o propósito de remover todas as impurezas e as substâncias solúveis oriundas do tratamento físico, até pH neutro. Por fim, as fibras tratadas obtidas foram secas em estufa a 60°C por 24 horas. Utilizaram-se estufas do Laboratório de Polímeros da UCS, fabricante Quimis Aparelhos Científicos Ltda, modelo B252.

O fluxograma apresentado na Figura 10 representa as etapas do tratamento da coroa do abacaxi na obtenção da fibra.

Figura 10 – Fluxograma do tratamento da coroa do abacaxi

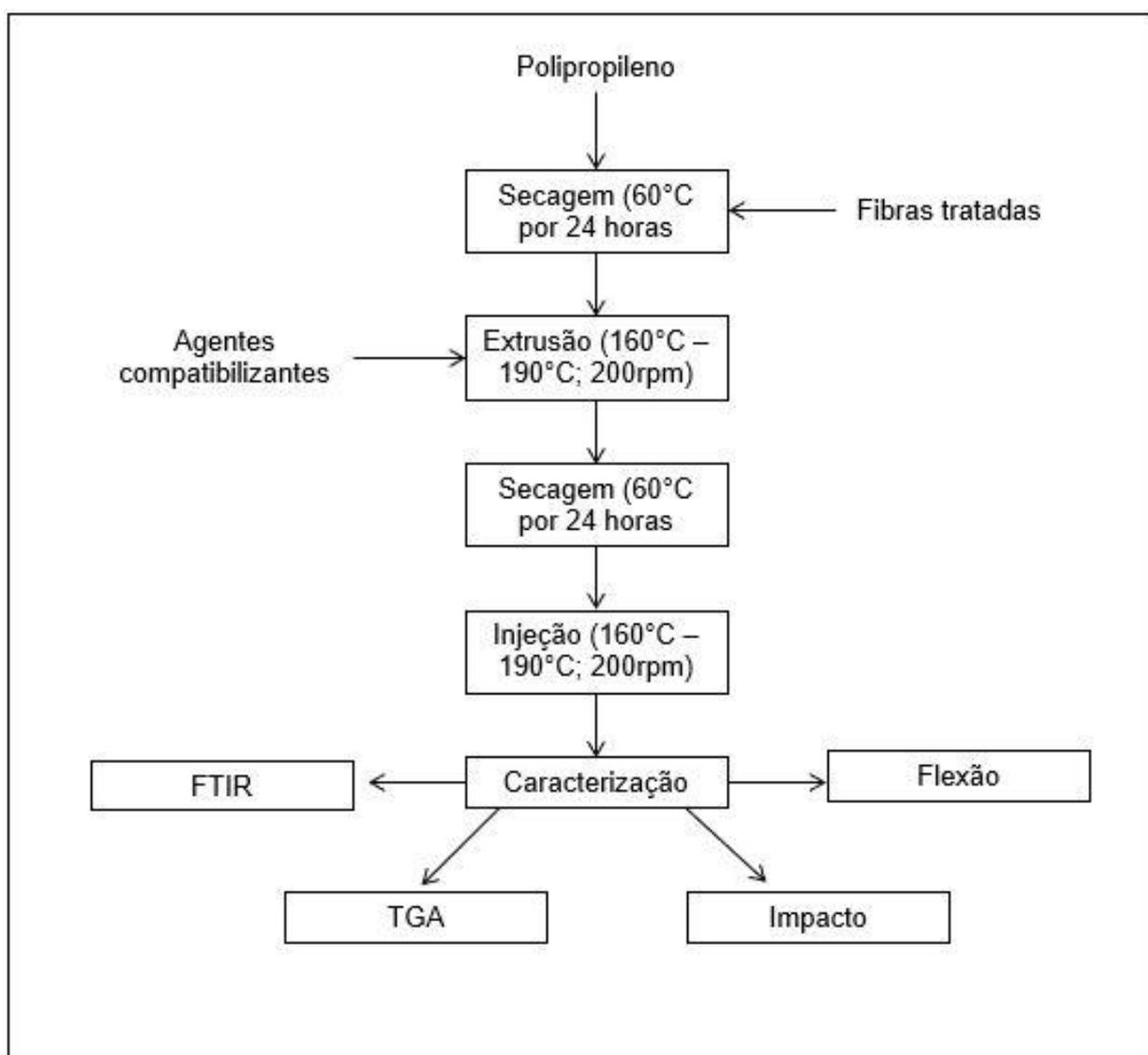


Fonte: Autora (2019).

3.3 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS

O processamento do compósito foi realizado com 20% de fibra e 2% de agente de acoplamento ambos em massa. Este processamento ocorreu em várias etapas, conforme o fluxograma apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma de processamento do compósito.



Fonte: Autora (2019).

Foram processadas quatro amostras com diferentes composições conforme apresentadas no Quadro 5.

Quadro 5 - Amostras processadas

Amostra	Polímero	Fibra	Agente de acoplamento
PP/FIBRA	Polipropileno	Coroa do abacaxi	N/A
PP/FIBRA/Ac. Hexanóico	Polipropileno	Coroa do abacaxi	PPAM
PP/FIBRA/Ac. Hexanodióico	Polipropileno	Coroa do abacaxi	Ácido hexanóico
PP/FIBRA/PPgAM	Polipropileno	Coroa do abacaxi	Ácido hexanodióico

Fonte: Autora (2019).

3.4 EXTRUSÃO

O PP foi previamente seco em estufa a 60°C por 24 horas. Os materiais foram extrusados em extrusora dupla-rosca, modelo COR- 20-32-LAB, corrotacional com L/D = 32 e D = 20 mm, do fabricante MH Equipamentos, localizada no Laboratório de Polímeros da UCS. O agente de acoplamento foi misturado manualmente às fibras e, logo após, o PP foi adicionado. A mistura do polímero, fibras e agente de acoplamento foi adicionada a extrusora no primeiro segmento do barril com auxílio de um dosador volumétrico. As temperaturas utilizadas nas diferentes zonas de aquecimento tiveram o seguinte perfil: 80°C; 160°C; 160°C; 170°C; 170°C; 175°C, 180°C; 185°C; 185°C; 190°C; e com temperatura do fundido igual a 190°C. A rotação da rosca foi de 200 rpm.

3.5 INJEÇÃO

Os corpos de prova para a caracterização dos compósitos desenvolvidos foram obtidos por injeção em injetora modelo LHS 150-80, fabricante Himaco Hidráulicos e Máquinas Ltda. O perfil de temperatura foi de 180°C, 180°C e 170°C nas três diferentes zonas de aquecimento e potência de 30% no bico de injeção. A velocidade de rotação da rosca foi de 100 rpm e temperatura do molde de 40°C. A pressão de injeção foi mantida em 65 MPa, a pressão de recalque foi de 28 MPa e a velocidade de injeção foi de 60% da velocidade máxima de injeção. Foram confeccionados corpos de prova para realização de ensaios de flexão e impacto, segundo as normas ASTM D790-03 e ASTM D256-04.

3.6 CARACTERIZAÇÃO

As amostras para os ensaios mecânicos de flexão e impacto foram previamente acondicionadas no LPOL a temperatura de 23°C e umidade relativa do ar de 50% por um período de 48 horas. Os testes foram efetuados sob as mesmas condições de temperatura e umidade.

Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a ASTM D790-03 em máquina universal de ensaios EMIC DL3000, em cinco corpos de prova. A velocidade de ensaio utilizada foi de 1,5 mm.min⁻¹. Os ensaios de resistência ao impacto Izod, sem entalhe, foram executados em equipamento CEAST Resil 25 com martelo de 1J, conforme a ASTM D256-04, em dez corpos de prova.

A análise termogravimétrica (TGA) para o PP, fibra da coroa do abacaxi e aos compósitos foi realizada com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, com faixa de temperatura de 23-600°C, em N₂ a um fluxo de 50mL.min⁻¹. A massa de cada amostra foi de aproximadamente 10 mg.

Com o intuito de avaliar o efeito do tratamento químico nas fibras de abacaxi, utilizou-se a técnica de FTIR para as amostras de fibra *in natura* e tratadas. A análise realizou-se no LPOL em um equipamento Nicolet IS10- Termo Scientific e o resultado obtido através da média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

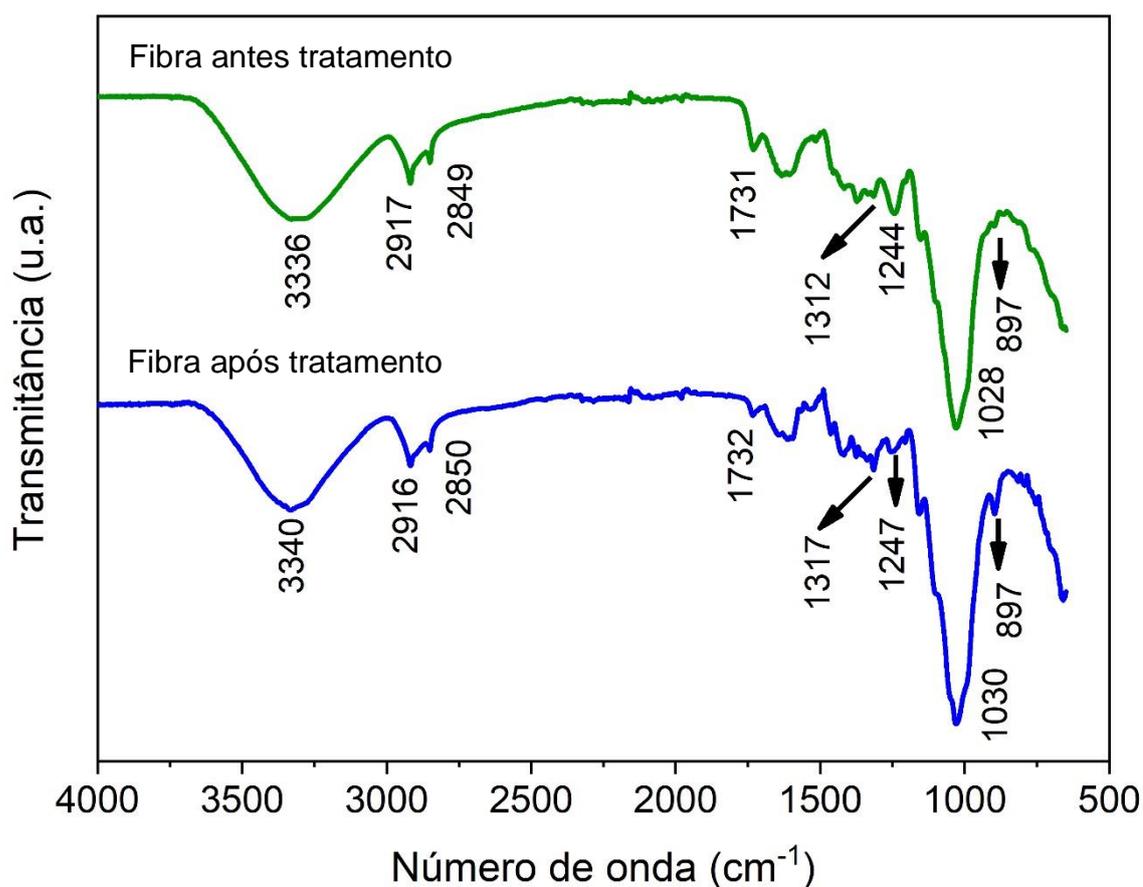
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

4.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O efeito do tratamento alcalino nas fibras pode ser analisado por meio dos grupos funcionais que elas apresentam nos espectros obtidos na região do infravermelho para as fibras de abacaxi *in natura* e tratadas. A Figura 12 apresenta os espectros de infravermelho das fibras da coroa do abacaxi antes e após o tratamento alcalino.

Figura 12- Espectros na região do infravermelho ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) das fibras da coroa do abacaxi antes e após o tratamento



Fonte: Autora (2019)

No Quadro 6, observam-se as principais bandas nos espectros de FTIR para as fibras da coroa do abacaxi antes do tratamento.

Quadro 6- Principais bandas de absorção observadas nas fibras da coroa do abacaxi

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibrações	Fonte
3336	O-H deformação axial	Polissacarídeos
2917	C-H estiramento simétrico	Polissacarídeos
1731	C=O estiramento	Xilanas
1028	C-O-C estiramento assimétrico	Celulose

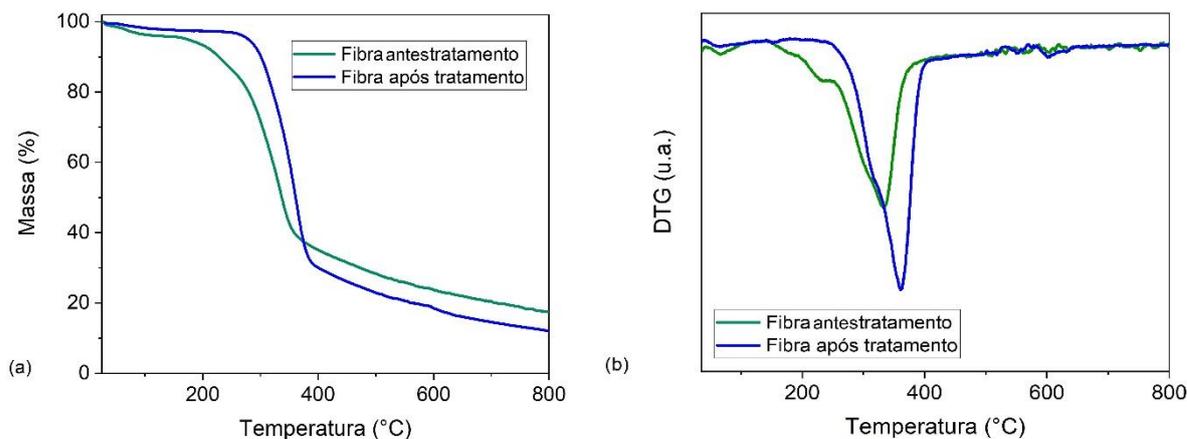
Fonte: Adaptado de MULINARI (2008)

Foi possível observar para a amostra de fibra, após o tratamento alcalino, uma redução das bandas em 2916 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹, que são associadas a grupamentos -CH₃ e -CH₂. O tratamento alcalino pode remover extrativos que são compostos de baixa massa molar, tais como, óleos e ceras que possuem em sua estrutura grupamentos -CH₃ e -CH₂. Lavoratti et al. (2017), também realizou o tratamento alcalino com teores de 2, 5 e 10% de NaOH em fibras de buriti. Os autores também observaram na análise de FTIR que o tratamento com 10% em massa de NaOH removeu compostos amorfos como ceras óleos e sujidades. Também ocorreu uma redução da banda em 1731 cm⁻¹ associada aos grupos carbonila (C=O) presentes na hemicelulose. O tratamento alcalino, a princípio, parece ter removido os compostos que fazem parte da hemicelulose, tais como xilose e arabinose. Beltrami, Scienza e Zattera (2013) também evidenciaram a remoção da hemicelulose de fibras de curauá tratadas com hidróxido de sódio.

4.1.2 Termogravimetria (TGA)

Com propósito de analisar a atuação do tratamento químico com NaOH nas propriedades térmicas das fibras, foi realizada a termogravimetria das fibras de abacaxi. A Figura 13 (a) demonstra as curvas termogravimétricas das fibras antes e após o tratamento, enquanto que a Figura 13(b) apresenta a curva da primeira derivada (DTG) das fibras.

Figura 13- Curvas termogravimétricas (a) e de DTG (b) das fibras da coroa do abacaxi antes e após o tratamento



Fonte: Autora (2019).

Na Figura 13(a) pode-se observar que, na fibra tratada, ocorreu um aumento da estabilidade térmica em comparação à fibra não tratada, dado o deslocamento da curva termogravimétrica para temperaturas mais elevadas. Observam-se nas curvas de DTG a presença de diferentes estágios de perda de massa. Próximo a 100°C, foi observado o primeiro estágio, que está relacionado com a perda de água presente na amostra. Um segundo evento pode ser observado em 235°C e 312°C na forma de um ombro (T Ombro) respectivamente, que ocorre pela degradação da hemicelulose remanescente nas amostras. O terceiro evento de perda de massa está associado com a degradação da celulose que situa-se em 336°C para a fibra sem tratamento e, a fibra tratada esse evento foi deslocado para uma temperatura de pico (T pico) de 365°C, evidenciando o aumento da estabilidade térmica da fibra após o tratamento alcalino.

Tabela 2- Temperaturas associadas a degradação térmica e teor de cinzas a 800°C para as fibras estudadas

AMOSTRAS	T_{5% PD} (°C)	T ombro (°C)	T pico (°C)	Teor de cinzas (%) (800 °C)
Fibra sem tratamento	174	235	336	17,5
Fibra após tratamento	279	312	365	12,1

Fonte: Autora (2019).

Ao serem analisados os valores de 5% de perda de massa de 5% (Tabela 2) para ambas as fibras pode-se observar que houve um aumento na temperatura de 105°C após o tratamento com NaOH. Verifica-se, desta forma, que o tratamento químico melhorou a estabilidade térmica da fibra, provavelmente pela remoção de compostos de baixa massa molar, conforme discutido na seção anterior. Para a amostra sem tratamento a degradação inicia em 174°C, que é muito próxima a temperatura de processamento do compósito, que chega a 190°C. Desta forma, ao processar o compósito já irá acontecer a degradação da fibra, o que poderia comprometer o desenvolvimento de compósitos com a fibra sem tratamento.

De acordo com Silvério et al. (2006), os extrativos são compostos que não fazem parte da constituição da parede celular das fibras naturais, tais como resinas, terpenos, ácidos graxos que são moléculas que se degradam facilmente em baixas temperaturas. É possível observar que estes compostos de baixa massa molar, como extrativos, foram removidos, aumentando assim a temperatura de degradação das fibras após tratamento.

Fernandes et al (2009), efetuaram o tratamento com NaOH com 10% (m/v), em fibras naturais, provenientes da coroa do abacaxi. Ao realizar a análise termogravimétrica verificaram que o pico de degradação do material aumenta de 249°C para 261°C com o tratamento, o que representa um aumento de 12°C na estabilidade térmica das fibras.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

Os resultados dos ensaios mecânicos estão expostos na Tabela 3. Nesta tabela estão apresentados as médias e desvios padrão da resistência ao impacto, deformação, resistência de flexão e o módulo de flexão para cada compósito obtido pela utilização da matriz de PP e fibra da coroa do abacaxi como reforço, utilizando diferentes agentes de acoplamento.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas da matriz e dos compósitos desenvolvidos

Amostras	Deformação (%)	Resistência a flexão (MPa)	Módulo de flexão (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PP	6,41 ± 0,27	26,43 ± 1,49	933,9 ± 108,5	129,50 ± 14
PP/FIBRA	4,70 ± 0,37	29,67 ± 0,52	1536 ± 65,84	74,67 ± 3,71
PP/FIBRA/ÁC.				
Hexanóico	4,76 ± 0,37	29,98 ± 0,99	1530 ± 81,96	62,97 ± 2,82
PP/FIBRA/ÁC.				
Hexanodióico	4,08 ± 0,21	34,14 ± 0,63	1872 ± 128,3	55,74 ± 3,80
PP/FIBRA/PPgAM	5,06 ± 0,27	36,88 ± 0,57	1760 ± 76,63	69,21 ± 4,32

Fonte: Autora (2019).

A inserção das fibras da coroa do abacaxi na matriz de PP acarreta em um aumento tanto na resistência à flexão quanto do módulo de flexão. O aumento na resistência à flexão é de aproximadamente 12%, enquanto que o módulo de flexão aumenta cerca de 61%. As fibras naturais são mais rígidas que a matriz, e assim podem ocasionar aumento da rigidez do compósito (RESENDE, OLIVEIRA E MULINARI, 2011).

Por outro lado, tanto a deformação quanto a resistência ao impacto da amostra PP/FIBRA diminuem, quando comparado ao PP. Esse comportamento pode estar associado a maior rigidez do compósito, como explicado anteriormente. No entanto, conforme Resende, Oliveira e Mulinari (2011), esse fato pode também ser causado pela baixa compatibilidade entre a fibra do abacaxi e a matriz polimérica (baixa adesão fibra/matriz) o que impede a transferência de esforços da matriz para as fibras de reforço.

É possível observar que quando os agentes de acoplamento são adicionados ocorre um aumento tanto da resistência à flexão quanto do módulo de flexão. A adição de ácido hexanodióico, como agente de acoplamento, acarreta em um aumento de aproximadamente 15% na resistência à flexão, quando comparado a amostra PP/FIBRA. O aumento da resistência à flexão provavelmente é provocado pela melhora na interação fibra/matriz, que é consequência das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas das fibras e os grupos carboxílicos do ácido hexanodióico.

A utilização de ácido hexanodióico também proporciona um aumento de aproximadamente 20% no módulo de flexão, possivelmente ocasionado pela melhor adesão entre a carga de reforço e a matriz. Observa-se que o compósito no qual foi adicionado o ácido hexanóico apresentou valores de resistência à flexão e módulo de flexão muito semelhantes a amostra sem agente de acoplamento. Provavelmente o ácido hexanóico pode ter degradado durante as etapas de processamento, visto que a temperatura de processamento do compósito (190°C) foi muito próxima a temperatura de degradação do ácido (205°C) (MCMURRY, 2011).

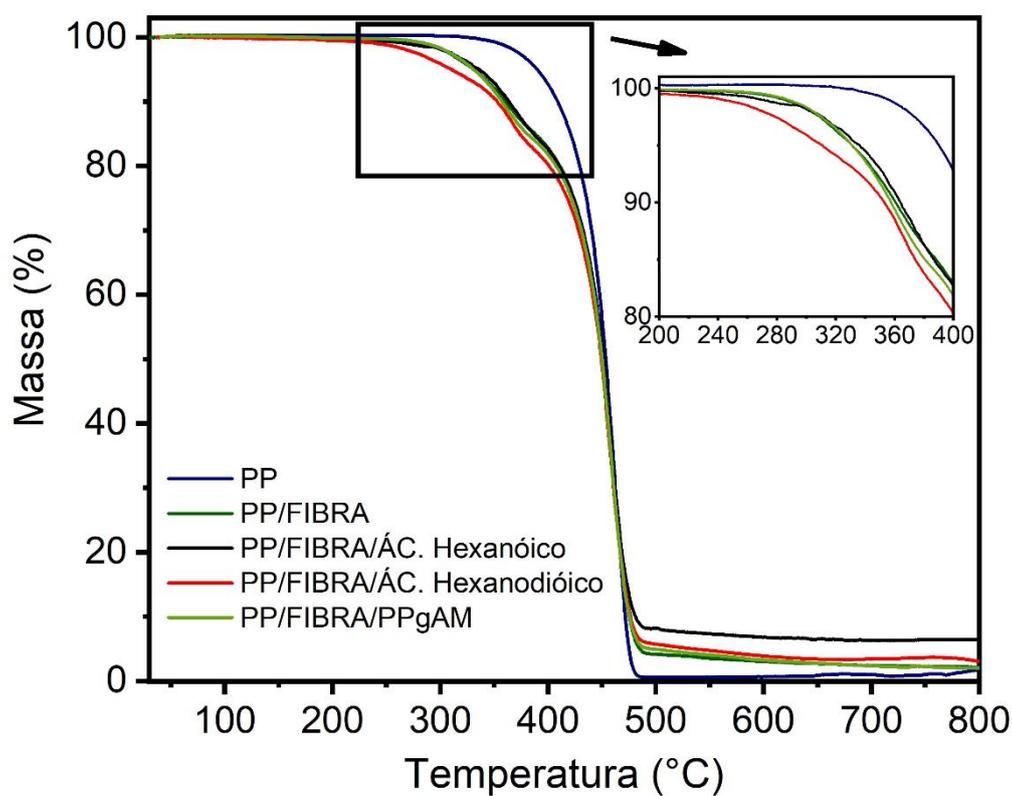
No entanto, a resistência ao impacto diminuiu com a adição dos diferentes tipos de agentes de acoplamento, quando comparada a amostra PP/FIBRA. Segundo Poletto et al. (2012), ao aumentar a adesão fibra/matriz os agentes de acoplamento reduzem a mobilidade das cadeias da matriz polimérica, aumentando, desta forma, a rigidez do compósito, reduzindo assim a resistência ao impacto.

De maneira geral, a utilização de ácido hexanodióico gerou compósitos com propriedades mecânicas similares às obtidas com o uso de PPgAM. Enquanto que, a adição de ácido hexanóico provavelmente gerou a volatilização do ácido durante o processamento, o que pode contribuir para a redução das propriedades mecânicas avaliadas.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS COMPÓSITOS

A análise termogravimétrica ilustra o comportamento termogravimétrico obtido para o polipropileno puro e para os compósitos reforçados com fibras da coroa do abacaxi com e sem a adição de agentes de acoplamento, conforme pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Curvas termogravimétricas do PP puro e dos compósitos desenvolvidos



Fonte: Autora (2019).

Ao serem analisadas as curvas de TGA observou-se que o PP puro é termicamente mais estável, apresentando perda de massa a partir dos 340°C ocorrendo em uma única etapa, mostrando uma maior estabilidade que compósitos. O processo de degradação inicia-se em cerca de 230°C para os compósitos, isto ocorreu em função da degradação das fibras da coroa do abacaxi, que atuaram acelerando a degradação.

Comparou-se o PP puro com o compósito reforçado com a fibra da coroa do abacaxi. Observou-se que, ao adicionar a fibra pura, ocorreu a diminuição na estabilidade apresentando perda de massa a partir de 270°C, devido à presença das fibras que são menos estáveis. Nos compósitos, o processo de degradação passou a se desenvolver em duas etapas distintas. A primeira associada à fibra natural e, a segunda, ao material polimérico.

A Tabela 4 exibe a temperatura onde a perda de massa corresponde a 5%, T_i , as temperaturas de pico, T_{pico1} e T_{pico2} , e o teor de cinzas a 800°C. Para o PP puro a

decomposição ocorre em uma única etapa, e seu máximo é encontrado em 464°C, revelando maior estabilidade que os compósitos, seu teor de cinzas é de 1,8%, mostrando que as cadeias de polímero se transformam em compostos voláteis, mesmo na ausência de oxigênio (SANTOS,2007).

Tabela 4- Propriedades térmicas dos compósitos

	T _{i 5 % PD} (°C)	T _{Pico 1} (°C)	T _{Pico 2} (°C)	Teor de cinzas (%) (800 °C)
PP	390	-----	464	1,8
PP/FIBRA	331	364	460	2,1
PP/FIBRA/ÁC. Hexanóico	336	366	458	6,4
PP/FIBRA/ÁC. Hexanodióico	310	368	457	3
PP/FIBRA/PPgAM	331	361	460	2

Fonte: Autora (2019).

O compósito com ácido hexanóico apresentou um aumento de cerca de 5 °C na T_i ao ser comparado com o compósito sem agente de acoplamento. De acordo com Poletto, Zattera e Santana (2014), este comportamento pode indicar que a adição de ácido hexanóico aumenta a estabilidade térmica do material, indicando um maior recobrimento da fibra pela matriz polimérica. A adição do ácido hexanodióico reduziu a estabilidade térmica do compósito. O PPgAM não ocasionou nenhuma alteração na T_i.

A T_{pico1} e a T_{pico2} estão relacionadas com a degradação da celulose existente na fibra da coroa do abacaxi e a degradação do PP, respectivamente. A T_{pico1} teve seus valores aumentados com a adição dos agentes de acoplamento, desta vez o melhor resultado ficou para o ácido hexanodióico, seguido do ácido hexanóico. O PPgAM apresentou uma redução na T_{pico1}. A T_{pico2} teve seus valores diminuídos. O teor de cinzas, por sua vez, revelou um grande aumento com a adição do ácido hexanóico, que pode estar relacionado com a presença de compostos inorgânicos formados durante o processo de tratamento da fibra com a solução alcalina e que não foram removidos com as sucessivas lavagens com água.

5 CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados obtidos nas análises da fibra da coroa do abacaxi, observou-se através de FTIR, que o tratamento alcalino foi eficiente. Esta técnica demonstrou diminuição na intensidade de algumas bandas que são características de extrativos, compostos amorfos e hemicelulose.

Analisou-se estas fibras também por meio de termogravimetria, onde observou-se que, ao tratar a fibra da coroa do abacaxi com hidróxido de sódio, ocorre um aumento de cerca de 105°C na estabilidade térmica, ao ser comparada com a fibra não tratada.

Os compósitos por sua vez foram analisados por suas propriedades mecânicas, onde constatou-se que a inserção das fibras na coroa do abacaxi em PP, aumenta a resistência e o módulo de flexão em 12 e 61% respectivamente. Em relação à deformação e resistência ao impacto, ambas diminuem, pois a fibra possui baixa compatibilidade com a matriz. Ao serem adicionados os agentes de acoplamento, observou-se que a resistência e módulo de flexão também aumentam ao comparar com o PP puro. Para a amostra contendo ácido hexanodióico é possível observar um aumento de 15% na resistência à flexão e 20% no módulo de flexão ao comparar com o PP/FIBRA. A resistência ao impacto diminuiu com a adição dos diferentes tipos de agentes de acoplamento, pois ao aumentar a adesão fibra/matriz, a mobilidade das cadeias poliméricas é reduzida com a adição dos agentes de acoplamento, aumentando a rigidez e diminuindo a resistência ao impacto. Em comparação ao agente de acoplamento comercial (PPgAM) a adição de ácido hexanodióico ocasionou compósitos com propriedades mecânicas similares, enquanto o ácido hexanóico reduziu as propriedades mecânicas avaliadas, por provavelmente ter gerado a volatilização do ácido durante o processamento.

A análise termogravimétrica dos compósitos evidenciou para a amostra com ácido hexanóico um aumento na temperatura onde a perda de massa corresponde à 5%, de cerca de 5°C, isto indica que a adição deste agente de acoplamento aumenta a estabilidade térmica do material. A T_{pico1} teve seu valor elevado com a adição dos agentes de acoplamento, o maior aumento foi no ácido hexanodióico.

A utilização de agentes de acoplamento oriundos de fontes renováveis, é uma opção de substituição aos agentes de acoplamento de origem sintética, melhorando

a adesão fibra-matriz, além de aumentar a estabilidade térmica do compósito. Estes ácidos carboxílicos são facilmente encontrados na natureza, e podem ser utilizados em diversos setores. As coroas do abacaxi compõem-se por celulose, lignina e hemicelulose, são geradas e descartadas em grande quantidade por serem excedentes da fruta e não possuírem nenhuma utilidade econômica, tornando-se de grande importância a sua utilização.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Existem outras análises que podem ser realizadas com a finalidade de caracterizar com maior detalhamento os compósitos desenvolvidos, tais como:

- a) a realização de análises de MEV com intuito de avaliar a adesão na interface;
- b) absorção de umidade para verificar o comportamento desses materiais em ambientes ricos em umidade;
- c) análise dinâmico-mecânica (DMA) a fim de observar como esses compósitos se comportam em aplicações que envolvem variação da temperatura e da frequência.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, L. G.; COSTA, A. F.; DIAS, M. B.; FELIPE, R. C. T. S. Comparação entre as propriedades mecânicas de um compósito híbrido formado por um tecido reciclado de PET/Fibra de vidro e/ poliéster com um compósito constituído por poliéster/ fibras de vidro E. In Congress: **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**, 2007.
- ARIB, R.M.N.; SAPUAN, S.M.; AHMAD, M. M. H. M.; PARIDAH, M.T.; KHAIRUL Z. H. M. D. Mechanical properties of pineapple leaf fiber reinforced polypropylene composites. *Materials & Design*, v.27, p. 391-396, 2006.
- ASKELAND, Donald R.; WRIGHT, Wendelin J. **Ciência e engenharia dos materiais**, 3 ed. São Paulo, SP: Cengage Learning, 2014.
- BARROS, A. R. F.; AQUINO, E. M. F.; RODRIGUES, L. P. S.; DA SILVA, R. V. Laminados compósitos a base de fibras naturais e sintéticas: Efeito de condições ambientais adversas. In Congress: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006.
- BENINI, K.C.C.C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibras da casca de coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.
- CALLIESTER, Willian D. Jr.; **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução**. Editora LTC, Livros Técnicos e Científicos S. ARJ, p 318-382, 2002.
- CARDARELLI, F. *Materials handbook: a concise desktop reference*. 2.ed. London: Springer, 2008.
- CASTRO, Bruno F.M. **Estudo e caracterização mecânica de compósitos reforçados com fibras naturais**. Tese de mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2013.
- CORREIA, Edvaldo Amaro Santos. **Compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras vegetais de abacaxi e sisal**. 2011. 113 f. Tese (Doutorado) – Curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2011.
- COSTA, P. Plástico para toda obra. **Ecologia e Desenvolvimento**, v35, p. 25-27, 1994.
- DA SILVA, Humberto Sartori Pompeo. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DALPIAZ, Giovani. **Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno**. 2006. 236 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

DANTAS, S. C. M. **Desidratação de polpas de frutas pelo método foam-mat**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte, 2010.

ESMERALDO, M, A. **Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal /natural. Dissertação**. Dissertação (Mestrado em Química inorgânica) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará, 2006.

FERNANDES, Rafael I.M.; MULINARI, Daniella R.; CARVALHO, Kelly C.C.; CONEJO, Luíza S.; VOORWALD, Herman J. C.; CIOFFI, Maria O.H.; Estudo da modificação química nas fibras provenientes da coroa de abacaxi. In **Anais** do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros Unesp, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2009.

GOMES, Maycon De Almeida. Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de folhas de abacaxizeiro (PALF). 2015. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro de ciência e Tecnologias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos Dos Goytacases, Rio de Janeiro, 2015.

HON, D.N.S. Wood and cellulosic chemistry. New York: Marcel Dekker, 2000.

HUJURI, Ujwala; CHATTOPADHAY, Sanjay K.; UPPALURI, Ramagopal; GHOSHAL, Aloke K.; Effect of maleic anhydride grafted polypropylene on the mechanical and morphological properties of chemically modified short-pineapple-leaf-fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 1507–1516 (2008).

LAVORATTI, Alessandra; ROMANZINI, Daiane; AMICO, Sandro; ZATTERA, Ademir. Influence of Fibre Treatment on the Characteristics of Buriti and Ramie Polyester Composites. *Polymers and Polymer Composites*, Vol. 25, 247-256. (2017).

LEVY NETO, Flamínio; PARDINI, Luiz Claudio. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**, 2. ed. rev. e ampl. São Paulo, SP: Blucher, 2018.

LOKENS GARD, Erik. **Plásticos Industriais: Teoria e aplicações**. 5 ed. São Paulo, SP: Cengage Learning, 2013.

MARCON, J.; MULINARI, D. R.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. Estudo da modificação da fibra proveniente da coroa de abacaxi para a formação de compósitos poliméricos. In **Anais** do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros Unesp, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2009.

MARTINS, Andréa B. **Efeito de ácidos carboxílicos em blendas de polipropileno e amido termoplástico**. 2015. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MCMURRY, J.; Química Orgânica, 7ª ed. Combo, Cengage Learning, São Paulo, 2011.

MONDARDO, Fábio Hauschild. **Compósitos de polipropileno e farinha de madeira**. 2006. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MOORE, E.P. **Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing**, 1st edition, Hanser Gardner Publications, NY.1996.

NUNES, Edilene de Cássia Dutra; LOPES, Fábio Renato Silva. **Polímeros: conceitos, estrutura molecular, classificação e propriedades**. 1. ed. São Paulo, SP: Érica, 2014.

PERFIL 2018. Indústria brasileira de transformação de material plástico. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/08/perfil-2018-web.pdf>>. Acesso em: 20 setembro 2019.

POLETTTO, Matheus; JUNGES, Janaína; ZATTERA, Ademir J.; SANTANA Ruth M.C. **Compósitos de polipropileno reciclado com pó de madeira: efeito da adição de compatibilizantes oriundos de fontes renováveis**. 2012. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente.

POLETTTO, Matheus.; ZATTERA, Ademir J.; SANTANA Ruth M.C. **Efeito de óleos naturais na estabilidade térmica e na cinética de degradação de compósitos de PPr/pó de madeira**. 2014. 21º CBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

RAMAMOORTHY, Sunil Kumar; SKRIFVARS, Mikael; PERSSON, Anders **A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers**, Polymer Reviews, 107-162, 2015.

RAMIRES, Elaine Cristina. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

RESENDE, Juliana M.; OLIVEIRA, Franciny L.; MULINARI, Daniella R.; Avaliação de compósitos híbridos para aplicações em Engenharia. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, n.15, 2011.

RIDIGHIERI, Karla Isabel. **Estudo de compositos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2006.

ROSA, Simone M. L. **Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com casca de arroz**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais (PPGEM). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

SANJAY, M.R., ARPITHA, G.R., NAIK, L.L., GOPALAKRISHNA, K. and YOGESHA, B. (2016) **Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview**. *Natural Resources*, 7, 108-114

SANTOS, Evelise F. **Efeito de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

SANTOS, Evelise F.; MORESCO, Mauro; ROSA, Simone M.L.; NACHTIGALL, Sônia M.B. **Extrusão de compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: efeito da temperatura e agentes de acoplamento**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 20, núm. 3, 2010, pp. 215-220 Associação Brasileira de Polímeros. São Paulo, Brasil.

SILVA, S. P. S. **Desenvolvimento de Compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; VELOSO, D. P. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 109-116, 2006.

SOBCZAK, L.; LANG, R. W.; HAIDER, A. Polypropylene composites with natural fibers and wood – General mechanical property profiles. **Composites Science and Technology**, v72, p.550-557, 2012.

SPINACÉ, M. A. D. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 65-72, 2005.

TROMBINI, Rejane Cristina. **Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chama**. 2004. Tese de doutorado. Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

WASILKOSKI, C. M. **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. 2006. PhDthesis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia-PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

_____. ASTM D3878: Standard terminology for composite materials. United States, 2016.