

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

LUIZ CARLOS CAMBUIM MACHADO

**Nanocompósitos de polipropileno reforçados com celulose compatibilizada
com cera de abelha**

**SÃO CARLOS
2017**

LUIZ CARLOS CAMBUIM MACHADO

**Nanocompósitos de polipropileno reforçados com celulose compatibilizada
com cera de abelha**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

SÃO CARLOS
2017

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

C149n Cambuim Machado, Luiz Carlos
Nanocompósitos de polipropileno reforçados com
celulose compatibilizada com cera de abelha / Luiz
Carlos Cambuim Machado; orientador Antonio José Felix
de Carvalho. São Carlos, 2017.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2017.

1. Nanocompósitos. 2. Nanofibras. 3. Celulose. 4.
Polipropileno. 5. Cera de abelha. 6. Extrusão. I.
Título.

FORMULÁRIO PARA RELATÓRIO DE DEFESA DE TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

Nome: Luiz Carlos Cambuim Machado		Nº USP: 8004346
Orientador: Antonio José Felix de Carvalho		Nº USP:
Título do TCC: Nanocompósitos de polipropileno reforçados com celulose compatibilizada com cera de abelha		
Curso: Engenharia de Materiais e Manufatura		
Disciplina: SMM0325 - Trabalho de Conclusão		
Local da defesa:	Data de defesa: 09/06/2017	Hora da defesa: 08:00:00

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

Membros da Comissão Julgadora	Vínculo	Sigla Unidade	Nota
Antonio José Felix de Carvalho	SMM	EESC	9,5
Márcia Cristina Branciforti	SMM	EESC	9,0
Marcelo Aparecido Chinelatto	SMM	EESC	8,5

Média= 9,0		
Resultado final	<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado	<input type="checkbox"/> Reprovado

Eu, Ana M. G. Fabricio, lavrei o presente relatório que assino com os(as) senhores(as). São Carlos, 09/06/2017.

Márcia Cristina Branciforti	Marcelo Aparecido Chinelatto
-----------------------------	------------------------------

Antonio José Felix de Carvalho	<u>Ana M. G. Fabricio</u>
--------------------------------	---------------------------

*Aos meus pais, dos quais sempre
dependi e que um dia dependerão de
mim.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Antônio José Felix de Carvalho, por ter me apresentado ao meio científico e me guiado pelo mesmo.

Agradeço à Dra. Eliane Trovatti, por sempre tirar minhas dúvidas e por ser uma das maiores contribuintes desse trabalho.

Agradeço ao Ricardo Gomes, técnico do Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais, por sempre me ajudar a resolver as dificuldades técnicas durante a pesquisa. Agradeço também ao Wagner Correr, técnico responsável pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura, por seu amor pelo trabalho e disposição para ajudar a todos que precisam.

Agradeço a todos os colegas do Laboratório de Polímeros e Materiais de Fontes Renováveis, por tornar o laboratório um lugar confortável e agradável de trabalhar.

Agradeço a todos os meus amigos da universidade, por terem me apresentado um mundo de ideias, personalidades e emoções novas e por todo o crescimento pessoal ao longo desse tempo.

“[...] Divulgar a ciência – tentar tornar os seus métodos e descobertas acessíveis aos que não são cientistas – é o passo que se segue natural e imediatamente. Não explicar a ciência me parece perverso. Quando alguém está apaixonado, quer contar a todo mundo.[...]”

Carl Sagan (2006)

RESUMO

MACHADO, L. C. C. **Nanocompósitos de polipropileno reforçados com celulose compatibilizada com cera de abelha**. 2017. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Os compósitos de matrizes poliméricas reforçados com nanofibras de celulose têm ganhado cada vez mais visibilidade devido às boas propriedades da celulose, como a alta resistência à tração, baixa densidade, grande disponibilidade na natureza e, principalmente, sua biodegradabilidade. Porém, um dos desafios a serem vencidos é a baixa compatibilidade entre a matriz apolar e a fibra polar. Geralmente, as nanofibras tendem a se aglomerar, formando pontos concentradores de tensão e enfraquecendo o compósito final, resultado contrário ao desejado. Nesse trabalho, porém, a cera de abelha foi utilizada como compatibilizante e também uma combinação de cera de abelha com glicerol, com o objetivo de evitar com que as nanofibras se aglomerem e estejam dispersas por toda a matriz polimérica. O polímero escolhido como matriz foi o polipropileno, que possui boas propriedades mecânicas, químicas e térmicas. Se uma boa dispersão é promovida, obtém-se um compósito com propriedades semelhantes a do polipropileno puro, porém com menor peso e custo, além de substituir parte do polipropileno, um material não renovável, por celulose, um material de maior abundância e proveniente de fontes renováveis. Os compósitos foram produzidos pela extrusão do polímero com a fibra modificada. Foram realizados ensaios mecânicos e de análise no microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostraram que ocorreu formação de vários aglomerados de nanofibras, porém houve indícios de interação das fibras com a matriz.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Nanofibras. Celulose. Polipropileno. Cera de abelha. Extrusão.

ABSTRACT

MACHADO, L. C. C. **Polypropylene nanocomposites reinforced with beeswax compatibilized cellulose**. 2017. 53 pp. Monograph (Course Work Final) - São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2017.

Composites of polymeric matrices reinforced with cellulose nanofibers have increased their visibility due to good cellulose, as their high strength, low density, great availability in nature and, mainly, their biodegradability. Though, a challenge to beat is the low compatibility between the matrix, apolar, and polar fibers. Usually, nanofibers tend to form agglomerates, creating stress concentrating points and weakening the composite, unlike the desired. In this work, however, beeswax was used as compatibilizer and also a combination of beeswax and glycerol, aiming to avoid the fiber from agglomerating and being dispersed along the whole polymeric matrix. The polymer chosen for the matrix was polypropylene, which has good mechanical, chemical and thermal properties. If a good dispersion is promoted, the result is a composite with similar properties to the pure polypropylene, but lighter and cheaper, further replacing the polyolefin, a nonrenewable material, with cellulose, more abundant and originated from renewable sources. The composites were produced by the extrusion of the polymer with modified nanofibers. Tensile tests and scanning electronic microscopic analysis were performed. The results showed that occurred formation of several agglomerates of nanofibers, but there was evidence of interaction between fibers and matrix.

Keywords: Nanocomposites. Nanofibers. Cellulose. Polypropylene. Beeswax. Extrusion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de publicações anuais relacionados à nanofibra celulósica.....	20
Figura 2 – Hierarquia morfológica da fibra de celulose.....	21
Figura 3 – Misturador do tipo Cowles.....	23
Figura 4 – Ultra-Turrax.....	24
Figura 5 – Moinho de Facas.....	24
Figura 6 – Extrusora.....	25
Figura 7 – Molde para corte do corpo de prova.....	25
Figura 8 – Máquina de Ensaio Universal.....	25
Figura 9 – Imagem de MEV da suspensão de nanofibras de celulose.....	27
Figura 10 – FTIR da cera de abelha.....	28
Figura 11 – Medidas para utilização do Cowles, com D = 30 mm.....	29
Figura 12 – Béquer Nalgon utilizado na preparação da emulsão.....	30
Figura 13 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 1.....	33
Figura 14 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 2.....	34
Figura 15 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 3.....	35
Figura 16 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 4.....	36
Figura 17 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 5.....	37
Figura 18 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 6.....	38
Figura 19 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 7.....	39
Figura 20 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 8.....	40
Figura 21 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra de polipropileno puro.....	41
Figura 22 – Comparação entre a tensão média de escoamento das amostras.....	43
Figura 23 – Comparação entre o módulo de Young médio das amostras.....	43
Figura 24 – Imagem de microscopia da matriz sem reforço.....	45
Figura 25 – Imagem de microscopia da amostra 1, destacando regiões de aglomerados.....	45
Figura 26 – Imagem de microscopia da amostra 1, destacando a interface entre fibra e matriz.....	46
Figura 27 – Imagem de microscopia da amostra 2, sem a presença de fibras.....	46
Figura 28 – Imagem de microscopia da amostra 3, destacando região de aglomerado.....	47
Figura 29 – Imagem de microscopia da amostra 3, destacando a interface entre fibra e matriz.....	47
Figura 30 – Imagem de microscopia da amostra 4, destacando região de aglomerado.....	48

Figura 31 – Imagem de microscopia da amostra 4, destacando a interface entre fibra e matriz.....	48
Figura 32 – Imagem de microscopia da amostra 5, destacando região de aglomerado.....	49
Figura 33 – Imagem de microscopia da amostra 5, destacando a interface entre fibra e matriz.....	49
Figura 34 – Imagem de microscopia da amostra 6, destacando região de aglomerado.....	50
Figura 35 – Imagem de microscopia da amostra 6, destacando a interface entre fibra e matriz.....	50
Figura 36 – Imagem de microscopia da amostra 7, destacando regiões de aglomerados.....	51
Figura 37 – Imagem de microscopia da amostra 7, destacando a interface entre fibra e matriz.....	51
Figura 38 – Imagem de microscopia da amostra 8, destacando regiões de aglomerados.....	52
Figura 39 – Imagem de microscopia da amostra 8, destacando a interface entre fibra e matriz.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características Técnicas do PP H503	26
Tabela 2 – Proporções de compatibilizante e fibra de cada amostra	28
Tabela 3 – Massa de emulsão adicionada em cada amostra	30
Tabela 4 – Teor de água das amostras	31
Tabela 5 – Características das oito amostras	31
Tabela 6 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 1	33
Tabela 7 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 2	35
Tabela 8 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 3	36
Tabela 9 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 4	37
Tabela 10 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 5	38
Tabela 11 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 6	39
Tabela 12 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 7	40
Tabela 13 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 8	41
Tabela 14 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra de polipropileno puro	42
Tabela 15 – Comparação entre as propriedades mecânicas das amostras	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Equipamentos	22
4.2 Polipropileno	26
4.3 Nanofibras de Celulose	27
4.4 Cera de Abelha	27
4.5 Modificação das fibras	28
4.6 Extrusão	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1 Ensaio de Tração	33
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	44
6 CONCLUSÕES	53
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Segundo Mano (2000)

um compósito pode ser definido como uma classe de materiais heterogêneos, tanto na escala microscópica quanto na escala macroscópica; multifásicos, resultantes de uma combinação racional, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro, contínuo, o meio de transferência desse esforço (componente matricial ou matriz).

Uma combinação geralmente visada é a alta resistência mecânica combinada à baixa densidade; outra combinação que pode ser almejada é alta resistência mecânica aliada ao baixo custo do produto final. Outras possibilidades são a combinação de propriedades, como hidrofiliabilidade, hidrofobicidade, biodegradabilidade e renovabilidade, para alterar propriedades de materiais convencionais. Nesse trabalho, tenta-se produzir um compósito de polipropileno com nanofibras celulósicas provinda de polpa de eucalipto (do tipo Kraft).

O polipropileno é um polímero com ampla utilização na indústria, sendo aplicado na produção de embalagens, tampas, peças de interiores de veículos, brinquedos e em muitos outros produtos; isso se deve a sua boa processabilidade e facilidade para ser reciclável (já que é um polímero termoplástico), a sua baixa densidade (menor que 1 g/cm^3), resistência à maioria dos solventes e boa estabilidade a altas temperaturas (KARGER-KOCSIS, 1995)

Já a fibra celulósica é um material natural e biodegradável, derivado de fontes renováveis. É mais barata que fibras sintéticas, além de ser muito menos abrasiva à extrusora (BEG; PICKERING, 2008; PIMENTA et al, 2008). O eucalipto apresenta ainda a peculiaridade de ser facilmente cultivado em países de clima tropical, como o Brasil e crescer rapidamente. Soma-se a isso o fato de que, com o advento da nova era digital, o papel tem perdido seu espaço para monitores e visores eletrônicos; assim, muitas empresas, que possuem plantas industriais para o tratamento de polpa de celulose, querem direcionar a produção dessa polpa, antes usada na manufatura de papel, para outras aplicações (AGÊNCIA BRASIL, 2015; DEPARTAMENTO DE COMUNICAÇÃO SOCIAL – PUC RIO, 2015).

Porém, para que o compósito apresente melhor desempenho, deve haver boa adesão entre a fase matriz (polipropileno) e o reforço (nanofibra celulósica). Isso é dificultado pelo fato de o polipropileno ser pouquíssimo polar (apresentando uma característica quase apolar) e as fibras serem polares; assim, durante o processamento do material, ocorre a interação entre as fibras (por meio de Ligações de Hidrogênio), formando aglomerados e resultando em uma

má dispersão, que acabam por se tornar pontos concentradores de tensão que fragilizam o compósito (XIE et al; 2010).

Geralmente, para a resolução desse problema, usam-se agentes compatibilizantes, dentre os quais o mais usado para o polipropileno é o anidrido maleico. São produzidos copolímeros contendo o anidrido maleico, conhecido como MAPP (maleic anhydride modified polypropylene), que são adicionados à matriz polimérica (BEG; PICKERING, 2008; PIMENTA et al, 2008; THUMM; DICKSON, 2012; ICHAZO et al, 2001). Porém, esse processo acaba aumentando o custo do produto final, além de ser um processo complexo. Nesse trabalho, será pesquisada outra forma de compatibilização entre o polipropileno e a fibra, mais simples e barata, portanto, com maior viabilidade de aplicação industrial, que pretende servir de alternativa a “maleitização”. A compatibilização será feita por meio da cera de abelha e do glicerol.

A cera de abelha é uma parafina, formada por compostos como ácidos graxos, álcoois mono e bivalentes, além de muitas substâncias, ainda pouco conhecidas. A cera amolece a 35 °C e se funde a 63 °C, além de ser insolúvel em água; é produzida principalmente pelas abelhas operárias da colmeia (MUXFELDT, 1982). A escolha da cera de abelha se deve ao fato de, além de ela ser de origem natural como a celulose, possuir cadeias extensas (com alto número de carbonos), porém com grupos que podem interagir com as hidroxilas da celulose. Desse modo, espera-se que ela apresente afinidade com o polipropileno, mas interaja com as fibras também.

O glicerol é um subproduto da indústria do biodiesel, resultando de reações de transesterificação. Sua estrutura é formada por três carbonos, todos ligados a um grupo hidroxila, o que o torna solúvel em água (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA; 2011). Sua utilização no trabalho também advém do fato de possuir grupos que interagem com as fibras, de forma a recobri-las e impedir que reajam entre si, aglomerando-se.

Os compósitos de matriz polimérica podem ser produzidos a partir do processo de extrusão, como o caso do presente trabalho. A extrusão é um tipo de processamento no qual uma rosca mecânica ou parafuso sem fim propõe o material granulado, o qual é sucessivamente compactado, fundido e conformado na forma de uma carga contínua de fluido viscoso. A extrusão tem lugar à medida que essa massa fundida é forçada através de um orifício de uma matriz (CALLISTER JUNIOR, 2002). Uma particularidade do processo de extrusão é a presença do fluxo de contrapressão, fluxo devido ao gradiente de pressão ao longo do canal da rosca (MAINRICH, 2005); esse tipo de fluxo do material fundido provoca

uma maior homogeneização do material, aumentando a eficácia da mistura do material compósito.

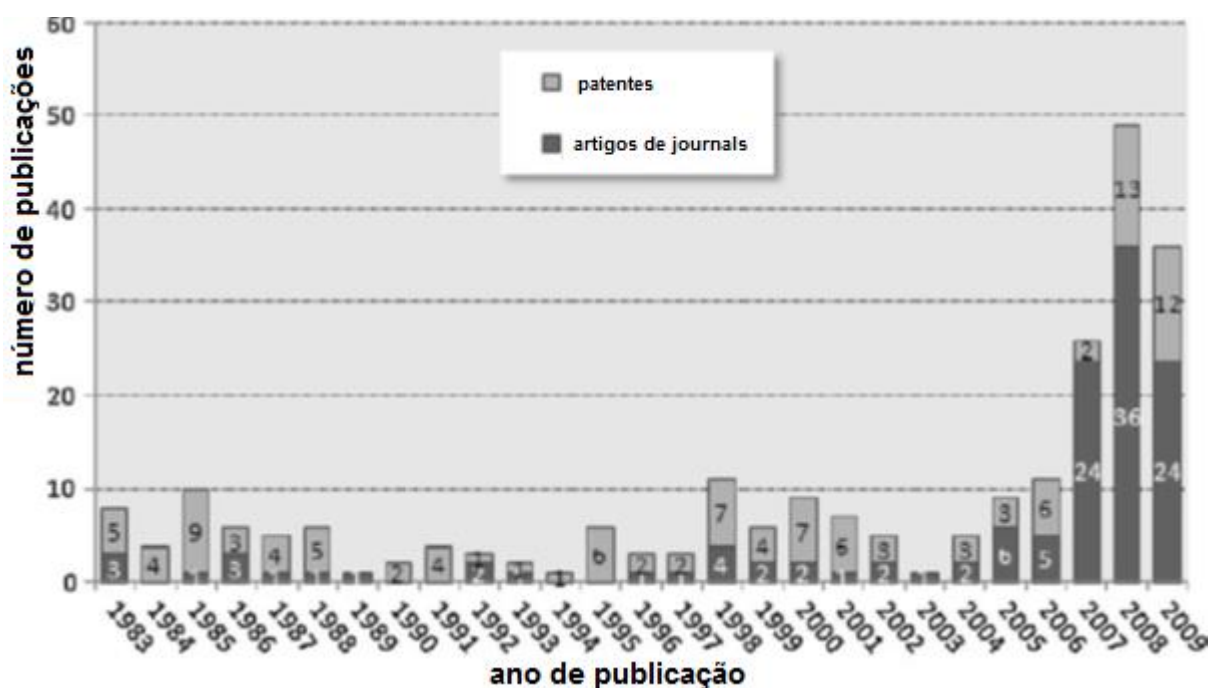
2 OBJETIVOS

O trabalho visa produzir um compósito de polipropileno e nanofibras de celulose, utilizando cera de abelha como compatibilizante, no qual as nanofibras encontrem-se muito bem dispersas, evitando a sua aglomeração.

Portanto, o objetivo principal do trabalho foi impedir que as nanofibras se aglomerassem e fossem dispersas de forma relativamente homogênea no interior da matriz de polipropileno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de fibras de celulose de dimensões nanométricas e suas aplicações em materiais compósitos tem ganhado crescente atenção devido à sua boa rigidez e resistência à tração, propriedades essas que se combinam com baixa densidade, biodegradabilidade e renovabilidade. A aplicação de nanofibras celulósicas no reforço de polímeros é um campo relativamente novo de pesquisa. Apesar de haver um crescimento nas atividades de publicação, o número de trabalhos ainda é modesto perto das publicações que tratam de cargas orgânicas e inorgânicas (como nanopartículas de argila) (SIRÓ; PLACKETT, 2010, p.459). Na Figura 1, vê-se o número anual de publicações, de 1983 a 2009, quando o termo “cellulose nanofibers” (nanofibras de celulose) foi inicialmente introduzido; os números foram obtidos utilizando-se o sistema de busca SciFinder Scholar, em sete de setembro de 2009, ao buscar o termo “cellulose nanofibers” e sinônimos como “nanofibrillar cellulose”, “microfibrillated cellulose” e “cellulose nanofibrils” (SIRÓ; PLACKETT, 2010, p.459).



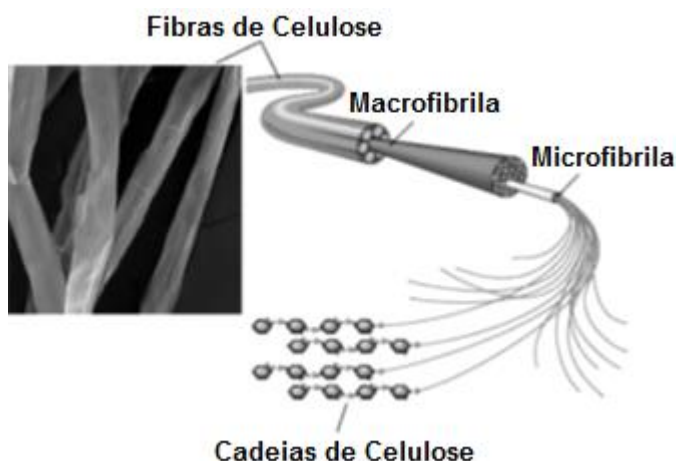
Fonte: SIRÓ; PLACKETT, 2010 - Modificada

Figura 1 – Número de publicações anuais relacionados à nanofibra celulósica

A extração mecânica de nanofibrilas de madeira data da década de 80, quando Herrick et al. (1983) e Turbak et al. (1983) produziram a nanofibra de celulose a partir da polpa de madeira, usando esforço mecânico cíclico em um homogeneizador de alta pressão. O processo de homogeneização resulta na desintegração da polpa da madeira e fornece um

material no qual as fibras expõem subestruturas nanofibrilares (ANDRESEN et al., 2006). O gel de nanofibras resultante consiste de redes de nanofibras fortemente emaranhadas e desordenadas. A polpa do tipo kraft branqueada têm sido frequentemente usada como material inicial para pesquisa na produção de nanofibra celulósica (BHATNAGAR; SAIN, 2005; IWAMOTO et al. 2005; JANARDHAN; SAIN, 2006; SAITO; ISOGAI, 2006, 2007; SAITO et al. 2006, 2007, 2009).

A produção de nanofibras nos dias atuais é geralmente por meio de um tratamento mecânico que consiste de refinamento e homogeneização sob altas pressões (NAKAGAITO; YANO, 2005; PÄÄKKÖ et al., 2007; STENSTAD et al., 2008). Usando um disco refinador, a suspensão de fibra diluída é forçada através do espaço entre o disco rotor e o estator. Esses discos têm superfícies equipadas com barras e ranhuras contra as quais as fibras são submetidas a tensões cíclicas. Esse processo causa modificações irreversíveis na fibra, aumentando seu potencial de ligação quando modificada sua morfologia e tamanho (NAKAGAITO; YANO, 2004). Após a homogeneização da suspensão de polpa celulósica, o procedimento é repetido diversas vezes, visando aumentar o grau de fibrilação (SIRÓ; PLACKETT, 2010, p.465). A hierarquia morfológica da fibra de celulose é apresentada na Figura 2.



Fonte: GANDINI, 2011 – Modificada

Figura 2 – Hierarquia morfológica da fibra de celulose

Nanocompósitos geralmente são materiais compostos por duas fases, com uma das fases possuindo ao menos uma das dimensões em escala nanométrica (entre 1 e 100 nm). As vantagens dos materiais nanocompósitos, em comparação com os compósitos convencionais, advêm de suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira mais elevadas para menor teor de reforço (isto é, menor que 5% em massa); além disso, eles superam os compósitos

convencionais no quesito reciclabilidade, transparência e densidade (OKSMAN et al., 2006; SORRENTINO et al., 2007).

Devido a sua abundância, biodegradabilidade e preço baixo, existe histórico significativo do uso de fibras celulósicas derivadas de plantas como reforços em materiais compósitos (BLEDZKI; GASSAN, 1999; SAHEB; JOG, 1999; EICHHORN et al., 2001; WAMBUA et al, 2003; JOHN; ANANDJIWALA, 2008; JOHN; THOMAS, 2008), porém o seu uso em escala nanométrica é relativamente recente. As propriedades de compósitos reforçados com fibras dependem de muitos fatores, como o tamanho da fibra, a adesão entre a fibra e a matriz, a fração volumétrica de fibra, a razão de aspecto da fibra e orientação da fibra (DUFRESNE et al. 2003). A porcentagem de fibras em um compósito é um fator crítico, uma vez que a aglomeração da fibra por meio de ligações de hidrogênio ocorre mais facilmente conforme aumenta sua presença no produto final (TSERKI et al., 2006; SÁNCHEZ-GARCÍA et al., 2008).

Alguns trabalhos têm sido publicados visando a dispersão de nanofibras em polímeros hidrofóbicos, como o PP e o PE, com resultados variados. Nos estudos de Wang e Sain (2007a, b), as nanofibras foram diretamente incorporadas (acima de 5% em massa) em matrizes de polietileno e polipropileno, usando um misturador do tipo Brabender e utilizando uma emulsão de acrilato de etileno como dispersante. Esse trabalho demonstrou que o recobrimento das nanofibras com o agente melhorou a dispersão nos polímeros. Como consequência, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP e PE foram ligeiramente melhoradas quando comparados as matrizes sem o reforço; no entanto, este resultado não foi considerado significativo. Cheng et al. (2007) fabricaram compósitos de polipropileno a partir de Lyocell e fibras de PP usando moldagem por compressão; foi também usada nanofibra comercial. No entanto, porosidades na matriz de polipropileno foram observadas, além de vazios na interface da fibra com a matriz de polipropileno, sugerindo baixo nível de adesão. Por outro lado, os ensaios de tração mostraram que os compósitos apresentaram módulo de Young e resistência à tração maiores que o polipropileno puro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos

A modificação foi feita com o auxílio de um misturador do tipo Cowles, adaptado de uma furadeira da empresa DWT, modelo GS06-27 LV (Figura 3), e de um Ultra-Turrax, da empresa IKA, modelo T25 digital (Figura 4); para uma das amostras, utilizou-se um moinho

de facas da empresa IKA, modelo MF 10 basic (Figura 5). As amostras foram processadas em uma extrusora, da empresa AX plásticos, modelo Ax 062 DCO (Figura 6), de rosca simples com diâmetro 16 mm e razão de aspecto $L/D = 40$, com três zonas de aquecimento e com banheira inox de resfriamento com água. As amostras foram cortadas utilizando-se um molde como o da Figura 7, seguindo a norma ASTM D638. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina de ensaio universal da empresa Instron, modelo 5969 (Figura 8).



Fonte: O autor

Figura 3 – Misturador do tipo Cowles



Fonte: O autor

Figura 4 – Ultra-Turrax



Fonte: O autor

Figura 5 – Moinho de Facas



Fonte: O autor

Figura 6 – Extrusora



Fonte: O autor

Figura 7 – Molde para corte do corpo de prova



Fonte: O autor

Figura 8 – Máquina de Ensaio Universal

4.2 Polipropileno

O polipropileno utilizado para a preparação dos compósitos foi o PP H503, da Braskem. O H503 é uma resina de polipropileno que apresenta baixo índice de fluidez, aditivada para uso geral. Indicada para moldagem por injeção e extrusão geral. O H503 apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, além de bom balanço entre rigidez e impacto (BRASKEM, 2012). Geralmente é utilizado para manufatura de utensílios e eletrodomésticos. Suas características técnicas estão na Tabela 1:

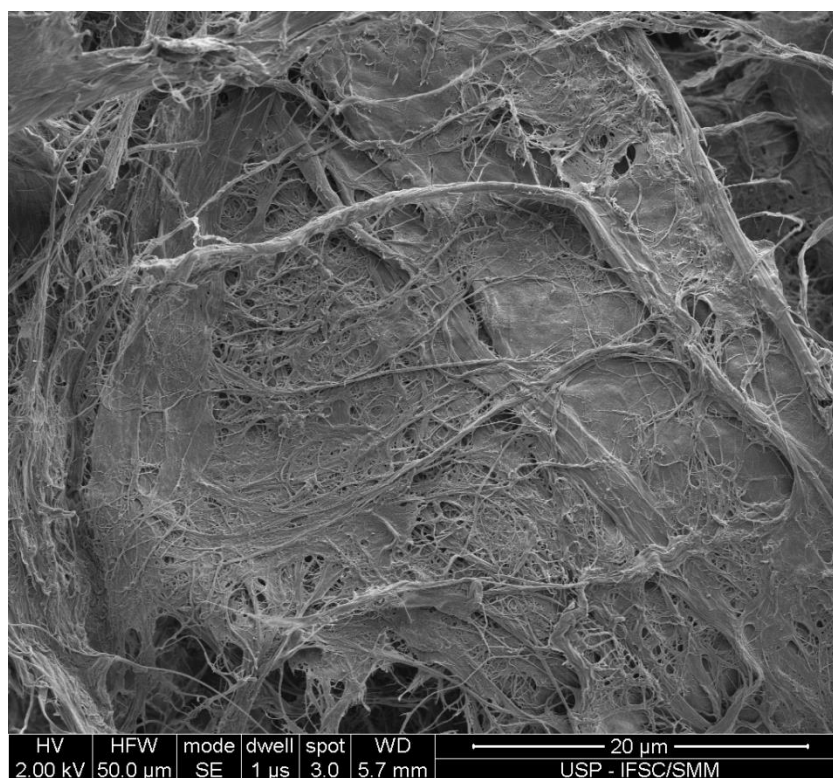
Tabela 1 – Características Técnicas do PP H503

Propriedades	Método ASTM	Valores	Unidades
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	3,5	g/10 min
Densidade	D 792	0,905	g/cm ³
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	1400	MPa
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	35	MPa
Alongamento no Escoamento	D 638	11	%
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	99	-
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	40	J/m
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	98	°C
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	55	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	155	°C

Fonte: BRASKEM, 2012

4.3 Nanofibras de Celulose

A nanofibra celulósica utilizada é do tipo Kraft, proveniente de polpa de eucalipto, cedida pela Suzano. A nanofibra celulósica é o produto da desfibrilação da celulose; esse processo é feito por um moinho que produz a fibrilação externa das fibras, descascando as camadas externas da parede celular e expondo as camadas mais internas (POTULSKI, 2014). A Figura 9 apresenta uma imagem de MEV das nanofibras.

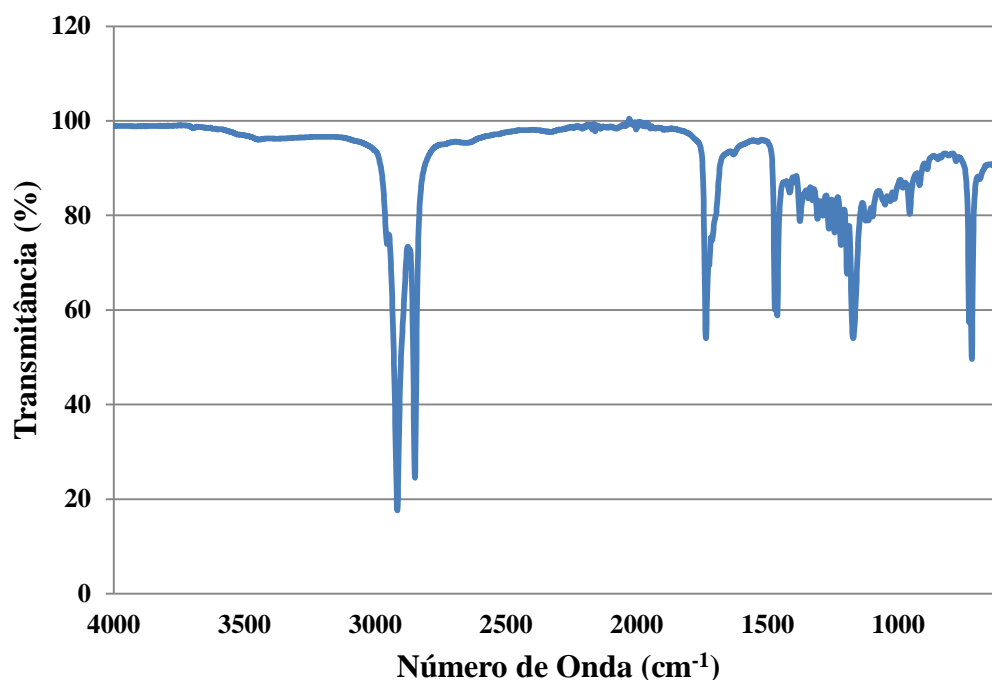


Fonte: LME – O autor

Figura 9 – Imagem de MEV das nanofibras de celulose

4.4 Cera de Abelha

A cera de abelha foi fornecida pela empresa C.H.O Indústria, com ponto de fusão entre 60 e 70 °C. A Figura 10 apresenta uma análise de FTIR da cera de abelha utilizada no trabalho.



Fonte: O autor

Figura 10 – FTIR da cera de abelha

Como podemos ver na Figura 10 o espectro mostra as bandas de absorção características da cera de abelhas em: 2916 e 2849 cm^{-1} (estiramento da ligação C-H); 1736 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O); 1473 cm^{-1} (dobramento da ligação C-H); 1173 cm^{-1} (estiramento da ligação C-O) e 719 cm^{-1} (torção da ligação C-H) (RIZZO, 2008, p.53).

4.5 Modificação das fibras

Os compósitos foram produzidos para apresentar massa final de 150 g, suficiente para os testes a que foram submetidos. Foram usadas duas proporções de nanofibras: 5% da massa total (ou 7,5 g de nanofibras) e 10% da massa total (ou 15 g de nanofibras). Para a modificação das fibras foram usadas três proporções de cera de abelha, todas com relação à quantidade de nanofibras: 1% de cera, 2,5% de cera e 5% de cera; também se preparou uma amostra com adição de glicerol na mesma quantidade da cera. A Tabela 2 apresenta as quantidades de compatibilizante e fibra para cada amostra preparada.

Tabela 2 – Proporções de compatibilizante e fibra de cada amostra

Amostra	Massa de Nanofibras (g)	Massa de Cera (g)	Massa de Glicerol (g)
Amostra 1	7,5	0,075	-
continua			

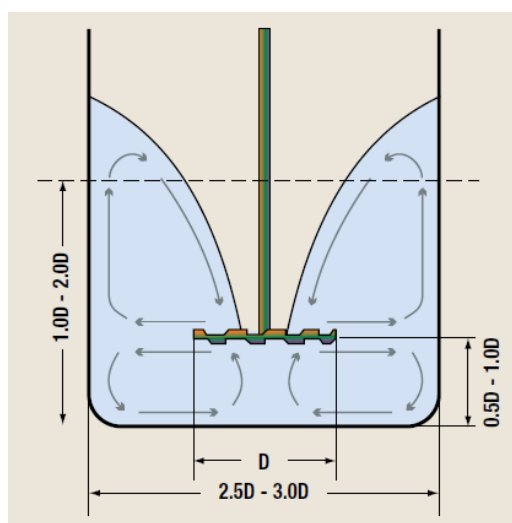
conclusão

Amostra	Massa de Nanofibras (g)	Massa de Cera (g)	Massa de Glicerol (g)
Amostra 2	7,5	0,1875	-
Amostra 3	7,5	0,375	-
Amostra 4	7,5	0,375	0,375
Amostra 5	15	0,15	-
Amostra 6	15	0,375	-
Amostra 7	15	0,75	-
Amostra 8	7,5	0,375	-

Fonte: O autor

As nanofibras utilizadas estavam na forma de suspensão, em uma quantidade de aproximadamente 1,54% em massa. Desse modo, para as amostras de 1 a 4 e 8, a massa de suspensão utilizada foi de 486,27 g, visando obter 7,5 g de massa seca de nanofibras; enquanto que para as amostras 5 a 7, a massa de suspensão utilizada foi de 972,55 g, visando obter 15 g de massa seca de nanofibras.

A emulsão de cera de abelha em água foi preparada no misturador do tipo Cowles. Para utilização do Cowles, as medidas da Figura 11 devem ser respeitadas para a promoção de um fluxo de mistura eficiente. Como o disco D do Cowles possui um diâmetro de 30 mm, optou-se pela utilização de um béquer de PP da Nalgon (Figura 12), com diâmetro de fundo de 88 mm (aproximadamente 2,93D). A quantidade de água utilizada foi de aproximadamente 150 mL de água, volume esse que possuía uma altura de aproximadamente 30 mm (ou D) e as pás do Cowles foram mantidas à distância de 15 mm do fundo do béquer (0,5D).



Fonte: BYK-Gardner (2016)

Figura 11 – Medidas para utilização do Cowles, com D = 30 mm



Fonte: NALGON, 2017

Figura 12 – Béquer Nalgon utilizado na preparação da emulsão de cera de abelha

A emulsão preparada deveria possuir o teor de 5% de cera de abelha. Desse modo, foi pesada a massa de 142,5 g de água (aproximadamente 142,5 mL) no béquer escolhido; essa massa de água foi aquecida até a temperatura de 90 °C (temperatura acima da temperatura de fusão da cera de abelha). Mediu-se também a massa de 7,5 g de cera de abelha, que foi adicionada à água já aquecida. Por último, adicionou-se a quantidade de 0,75 g de DBSS (surfactante) à mistura. Essa mistura foi levada ao Cowles e foi agitada por 1 minuto, à velocidade de 12000 rpm.

A emulsão então, após sua preparação, foi adicionada às suspensões de nanofibras conforme a Tabela 3, sempre lembrando que o teor de cera é de 5%. Após a adição da emulsão de cera, a suspensão foi levada a um homogeneizador. As amostras foram homogeneizadas por 5 minutos, à velocidade de 12000 rpm. Durante essa etapa, adicionou-se a quantidade de 0,375 g de glicerol à amostra 4. Após essa etapa, as amostras foram levadas para serem filtradas à vácuo, uma amostra por vez.

Tabela 3 – Massa de emulsão adicionada em cada amostra

Amostra	Massa de Cera Calculada (g)	Massa de Emulsão (g)
Amostra 1	0,075	1,5
Amostra 2	0,1875	3,75
Amostra 3	0,375	7,5
Amostra 4	0,375	7,5
Amostra 5	0,15	3
Amostra 6	0,375	7,5
Amostra 7	0,75	15
Amostra 8	0,375	7,5

Fonte: O autor

A última etapa da preparação das fibras foi a secagem das amostras na estufa. As amostras de 1 a 4 foram colocadas juntas na estufa; foram colocadas à temperatura de 85 °C e deixadas por um total de 3 horas e 30 minutos. As amostras restantes, de 5 a 7, foram também colocadas à temperatura de 85 °C e foram deixadas na estufa. A amostra 7 foi tirada após 4 horas, a amostra 5 após 5 horas e 50 minutos e a amostra 6 após 6 horas e 50 minutos. A amostra 8, última a ser seca, foi submetida a um tratamento de secagem diferente; foi colocada à temperatura de 85 °C por 3 horas, à 95 °C por 1 hora, à 105 °C por 1 hora, novamente à 85 °C por 1 hora e finalmente à 105 °C por 4 horas, totalizando 10 horas de secagem. Após a secagem das amostras, elas foram pesadas e calculou-se a quantidade de umidade em cada amostra, que pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4 – Teor de água das amostras

Amostra	Massa Total (g)	Aditivos (g)	Fibra (g)	Água (g)	Teor de Água (g)
Amostra 1	23,8	0,075	7,5	16,225	68,17%
Amostra 2	51,7	0,1875	7,5	44,0125	85,13%
Amostra 3	57,33	0,375	7,5	49,455	86,26%
Amostra 4	44,84	0,75	7,5	36,59	81,60%
Amostra 5	49,31	0,15	15	34,16	69,28%
Amostra 6	40,44	0,375	15	25,065	61,98%
Amostra 7	46,6	0,75	15	30,85	66,20%
Amostra 8	10,34	0,375	7,5	2,465	24,00%

Fonte: O autor

Após a secagem, para as amostras de 1 a 7, usou-se um processador convencional para separar mecanicamente o aglomerado de fibras formado; para a amostra 8, devido a sua baixa umidade, foi usado um moinho de facas para promover sua pulverização. Às amostras de 1 a 4 e 8 foram adicionados 142,5 g de PP (grânulos) para cada amostra, enquanto as amostras de 5 a 7 foram adicionados 135 g. A Tabela 5 mostra um resumo das características de cada amostra.

Tabela 5 – Características das oito amostras

Amostra	Fibras (g)	Cera (g)	Glicerol (g)	Polipropileno (g)
Amostra 1	7,5	0,075	-	142,5
Amostra 2	7,5	0,1875	-	142,5

continua

conclusão

Amostra	Fibras (g)	Cera (g)	Glicerol (g)	Polipropileno (g)
Amostra 2	7,5	0,1875	-	142,5
Amostra 3	7,5	0,375	-	142,5
Amostra 4	7,5	0,375	0,375	142,5
Amostra 5	15	0,15	-	135
Amostra 6	15	0,375	-	135
Amostra 7	15	0,75	-	135
Amostra 8	7,5	0,375	-	142,5

Fonte: O autor

4.6 Extrusão

Após a mistura dos grânulos com a nanofibra, as amostras foram extrudadas. A velocidade da rosca foi de 40 rpm e temperaturas de 185 °C (zona de alimentação), 190 °C (zona intermediária) e 195 °C (zona de saída) ao longo do barril da extrusora.

Em seguida, todas as amostras foram termoprensadas, à temperatura de 190 °C e carga de 7 tonelada-força por 10 minutos, para produção de corpos de prova. Foram utilizadas duas placas e um espaçador de 1 mm foi utilizado, produzindo assim placas de 1 mm de espessura.

Após a termoprensagem, essas placas foram cortadas com a utilização de uma matriz para a produção de corpos de prova para o ensaio de tração, seguindo a norma ASTM D638 (com exceção da espessura); foram cortados seis corpos de prova de cada amostra, sendo que o tipo de corpo de prova escolhido foi o tipo V e a velocidade do ensaio de 1 mm/min (ASTM, 2014).

Após o corte, o material restante foi fraturado de forma frágil, com a utilização de nitrogênio líquido, para a análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

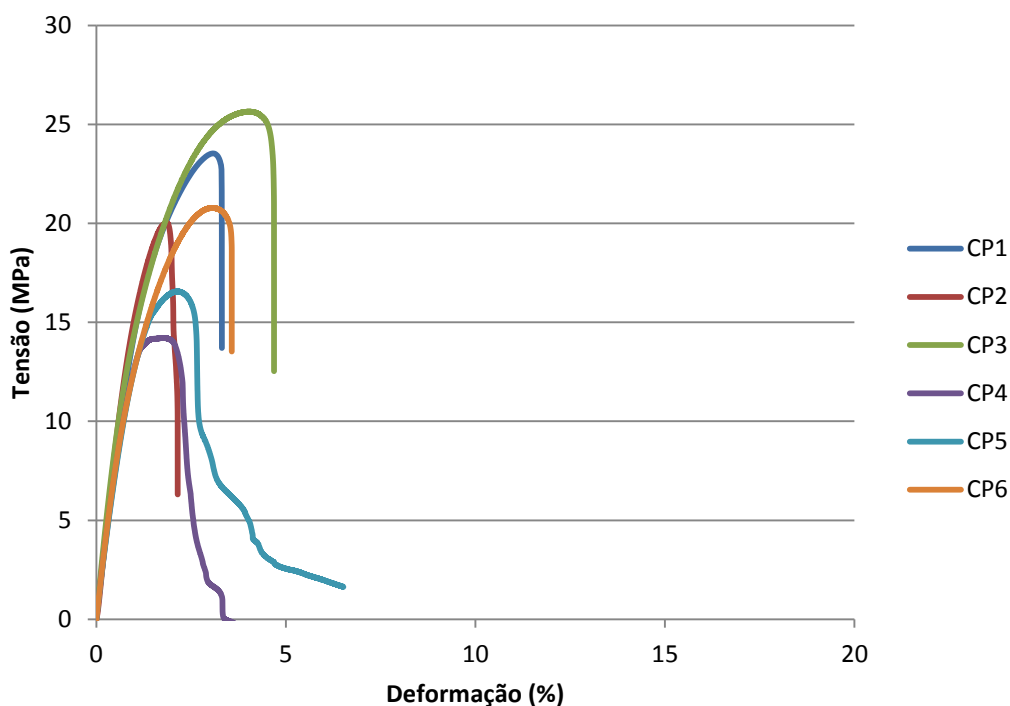
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como já mencionado, o objetivo do trabalho é fazer com que a fibra interaja em maior intensidade com o polipropileno do que entre si, de modo que haja boa interação fibra/matriz. Dessa forma, o método descrito focou em recobrir as nanofibras, de forma a isolá-las entre si, evitando as ligações de hidrogênio entre as fibras. Além disso, esperava-se que a fibra recoberta com a cera, que é apolar, interagisse melhor com o polipropileno, também apolar; nesse caso, a

matriz transfere de forma adequada os esforços mecânicos para a fibra. Por fim, visou-se diminuir a quantidade de umidade presente na fibra, fator que dificulta o processo de extrusão.

5.1 Ensaio de Tração

As Figuras de 13 a 21 apresentam os gráficos com o comportamento tensão-deformação observado no ensaio de tração para as oito amostras e para o polipropileno puro. As Tabelas de 6 a 14 apresentam os principais valores obtidos do ensaio.



Fonte: O autor

Figura 13 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 1

Tabela 6 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 1

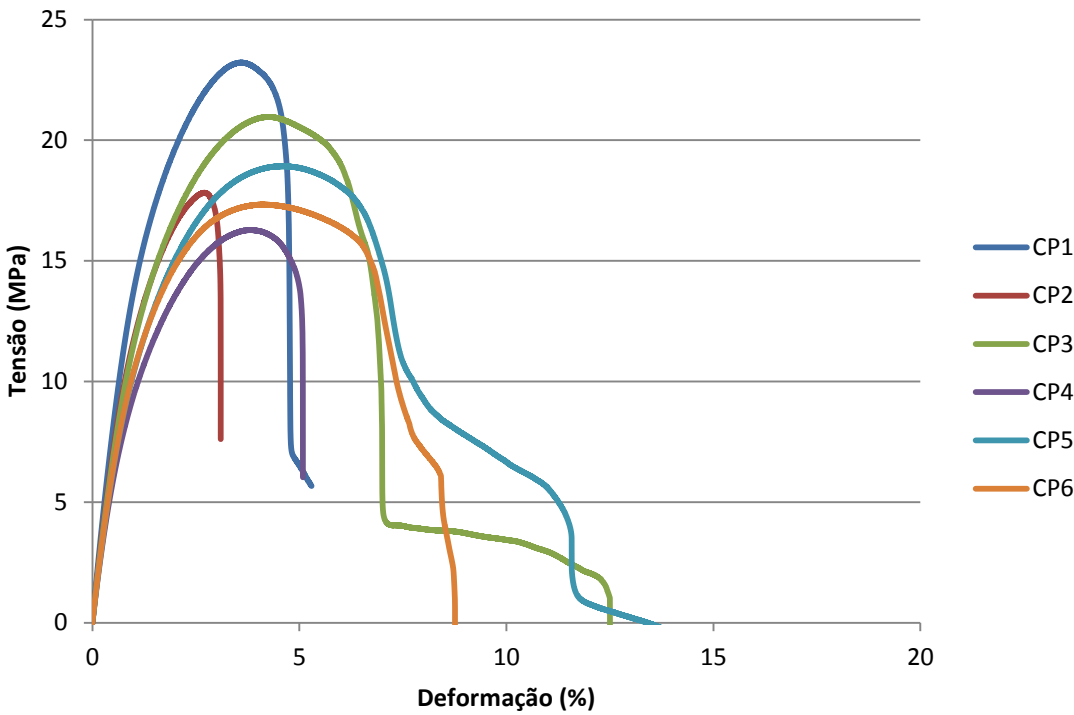
	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	23,531	1763,251	3,07151
2	20,035	1910,343	1,85094
3	25,647	1970,115	4,05372
4	14,213	1659,485	1,74845
5	16,562	1618,072	2,14598
6	20,784	1717,397	3,03576

continua

conclusão

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
6	20,784	1717,397	3,03576
Mínimo	14,213	1618,072	1,74845
Média	20,129	1773,111	2,65106
Mediana	20,409	1740,324	2,59087
Desvio-padrão	4,247	139,852	0,895

Fonte: O autor



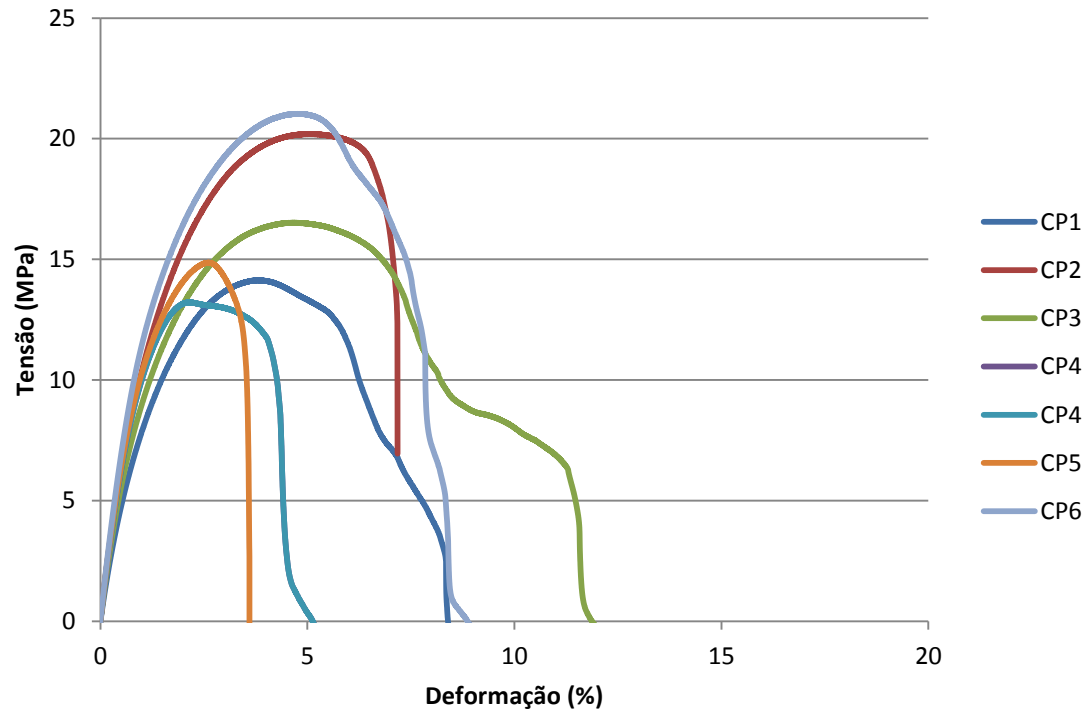
Fonte: O autor

Figura 14 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 2

Tabela 7 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 2

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	23,22	1797,203	3,58682
2	17,826	1612,035	2,70713
3	20,969	1541,353	4,23573
4	16,283	1414,161	3,82534
5	18,927	1469,553	4,5843
6	17,336	1479,499	4,1255
Máximo	23,22	1797,203	4,5843
Mínimo	16,283	1414,161	2,70713
Média	19,093	1552,301	3,84413
Mediana	18,376	1510,426	3,97542
Desvio-padrão	2,576	137,764	0,654

Fonte: O autor



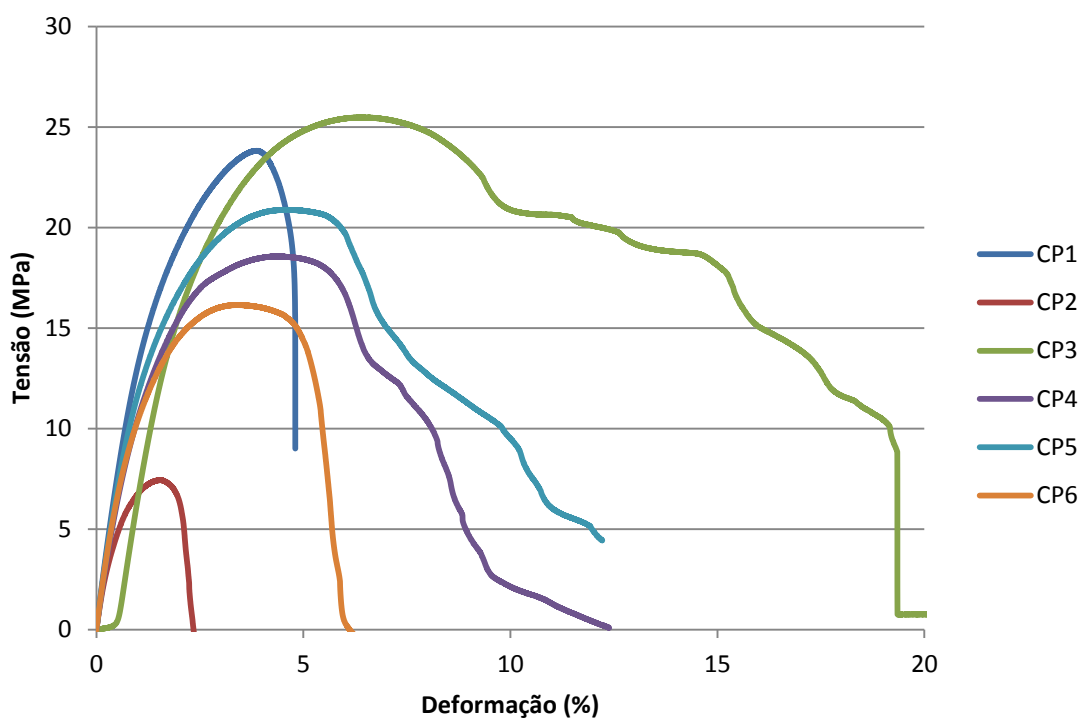
Fonte: O autor

Figura 15 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 3

Tabela 8 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 3

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	14,133	1160,17	3,82796
2	20,199	1435,866	5,11267
3	16,521	1331,777	4,68167
4	13,223	1500,813	2,14309
5	14,863	1526,482	2,61514
6	21,032	1573,21	4,75861
Máximo	21,032	1573,21	5,11267
Mínimo	13,223	1160,17	2,14309
Média	16,662	1421,386	3,85652
Mediana	15,692	1468,34	4,25481
Desvio- padrão	3,258	152,891	1,229

Fonte: O autor



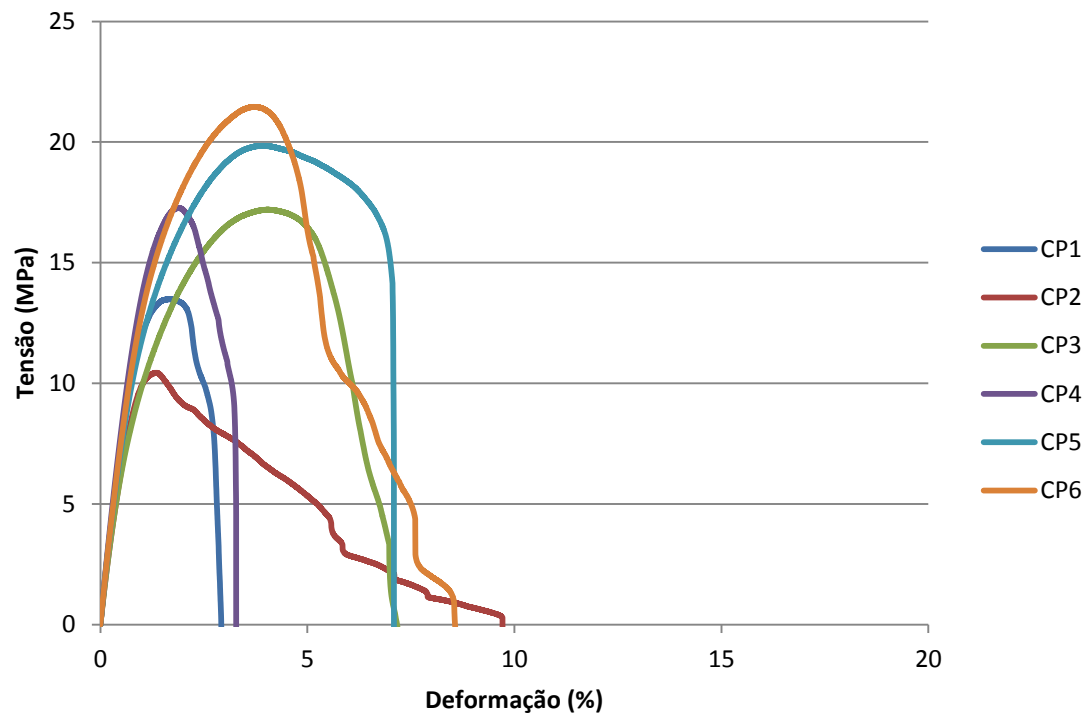
Fonte: O autor

Figura 16 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 4

Tabela 9 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 4

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	23,817	1674,881	3,86139
2	7,44	1360,688	1,5485
3	25,475	48,40901	6,45875
4	18,566	1463,687	4,33569
5	20,88	1575,541	4,51779
6	16,147	1559,477	3,35863
Máximo	25,475	1674,881	6,45875
Mínimo	7,44	48,40901	1,5485
Média	18,721	1280,447	4,01346
Mediana	19,723	1511,582	4,09854
Desvio-padrão	6,483	612,936	1,604

Fonte: O autor



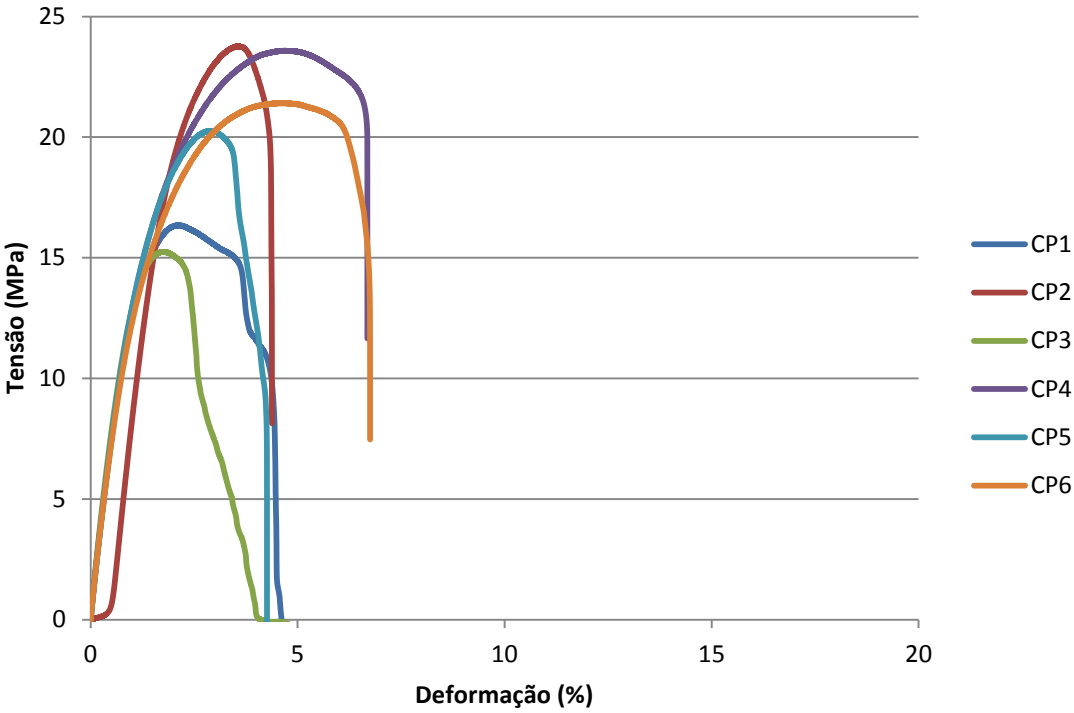
Fonte: O autor

Figura 17 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 5

Tabela 10 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 5

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	13,493	1732,528	1,62038
2	10,438	1522,148	1,36136
3	17,2	1504,017	4,02543
4	17,27	1769,698	1,87677
5	19,847	1696,345	3,93823
6	21,46	1704,675	3,69203
Máximo	21,46	1769,698	4,02543
Mínimo	10,438	1504,017	1,36136
Média	16,618	1654,902	2,75237
Mediana	17,235	1700,51	2,7844
Desvio-padrão	4,064	112,95	1,256

Fonte: O autor



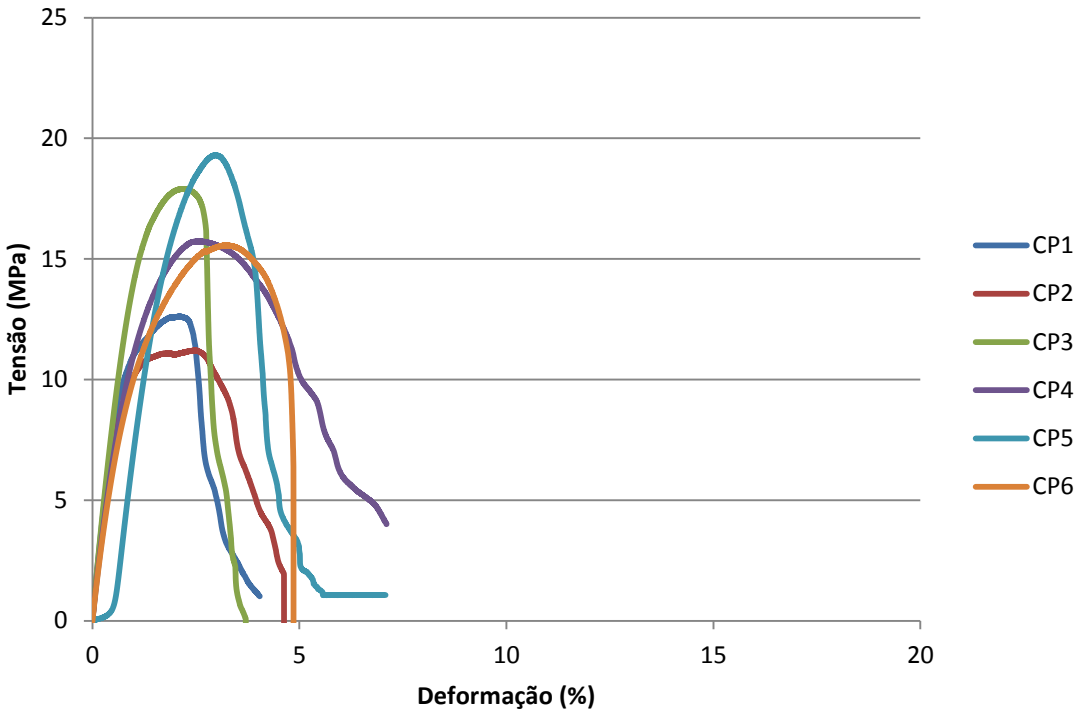
Fonte: O autor

Figura 18 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 6

Tabela 11 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 6

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	16,348	1682,708	2,15356
2	23,765	52,64146	3,5305
3	15,246	1781,305	1,71258
4	23,584	1650,8	4,69211
5	20,261	1661,622	2,88705
6	21,413	1648,267	4,59188
Máximo	23,765	1781,305	4,69211
Mínimo	15,246	52,64146	1,71258
Média	20,103	1412,891	3,26128
Mediana	20,837	1656,211	3,20877
Desvio-padrão	3,604	668,233	1,237

Fonte: O autor



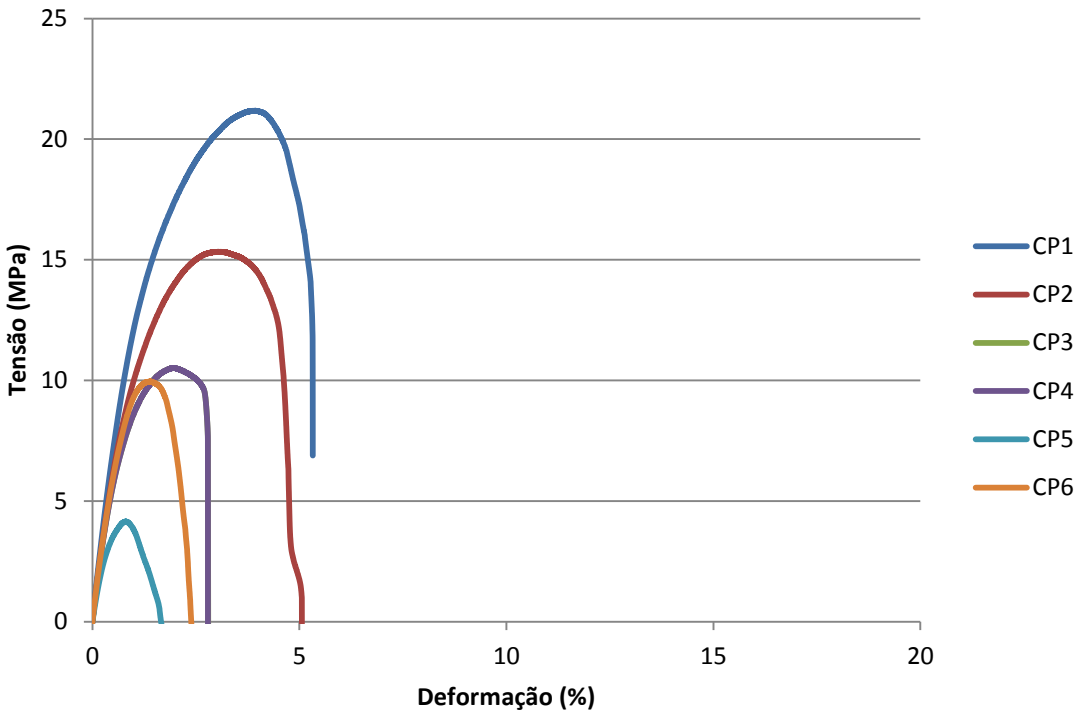
Fonte: O autor

Figura 19 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 7

Tabela 12 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 7

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	12,619	1825,227	2,10489
2	11,213	1718,452	1,83035
3	17,903	1876,169	2,14841
4	15,728	1567,254	2,57674
5	19,305	58,18943	2,97405
6	15,565	1496,127	3,22258
Máximo	19,305	1876,169	3,22258
Mínimo	11,213	58,18943	1,83035
Média	15,389	1423,57	2,47617
Mediana	15,646	1642,853	2,36258
Desvio-padrão	3,063	684,588	0,544

Fonte: O autor



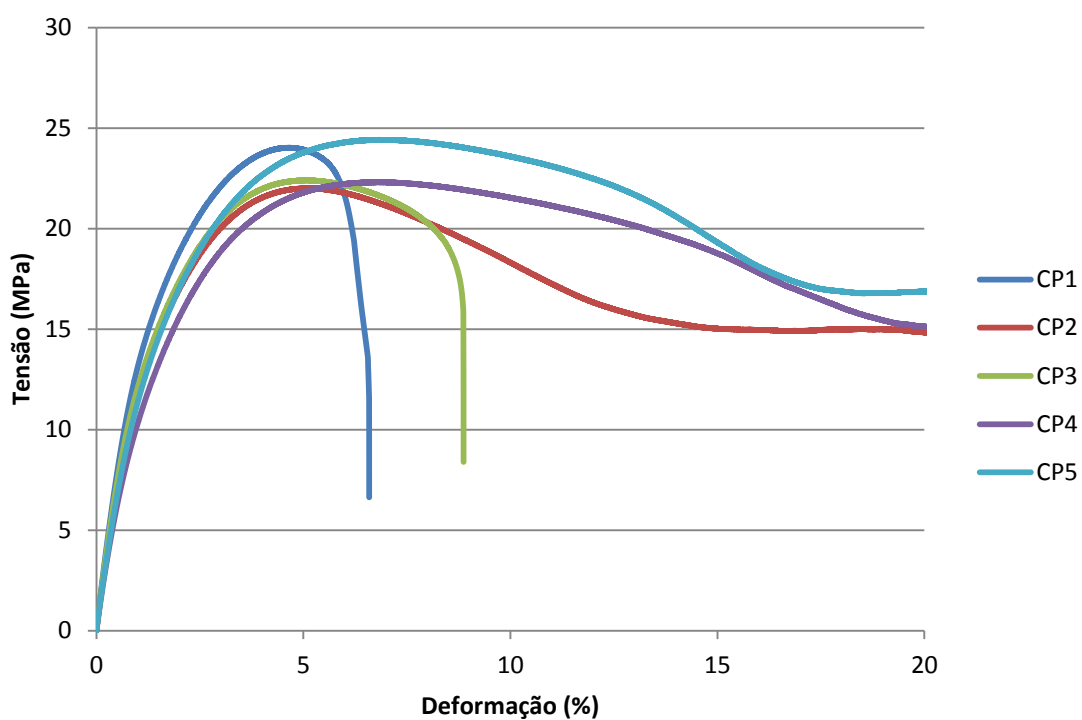
Fonte: O autor

Figura 20 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra 8

Tabela 13 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra 8

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	21,181	1587,532	3,93044
2	15,334	1477,453	3,02022
3	19,781	1676,094	2,92546
4	10,52	1466,489	1,9357
5	4,15	1046,973	0,78435
6	9,953	1447,859	1,38961
Máximo	21,181	1676,094	3,93044
Mínimo	4,15	1046,973	0,78435
Média	13,486	1450,4	2,33096
Mediana	12,927	1471,971	2,43058
Desvio-padrão	6,491	216,099	1,168

Fonte: O autor



Fonte: O autor

Figura 21 – Gráfico Tensão vs Deformação da amostra de polipropileno puro

Tabela 14 – Dados obtidos a partir do ensaio de tração da amostra de polipropileno puro

	Tensão de tração na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação no escoamento (%)
1	24,025	1762,975	4,65369
2	22,004	1606,496	5,07161
3	22,404	1674,073	5,04847
4	22,307	1448,761	6,85108
5	24,418	1507,79	6,81271
Máximo	24,418	1762,975	6,85108
Mínimo	22,004	1448,761	4,65369
Média	23,031	1600,019	5,68751
Mediana	22,404	1606,496	5,07161
Desvio-padrão	1,105	125,962	1,058

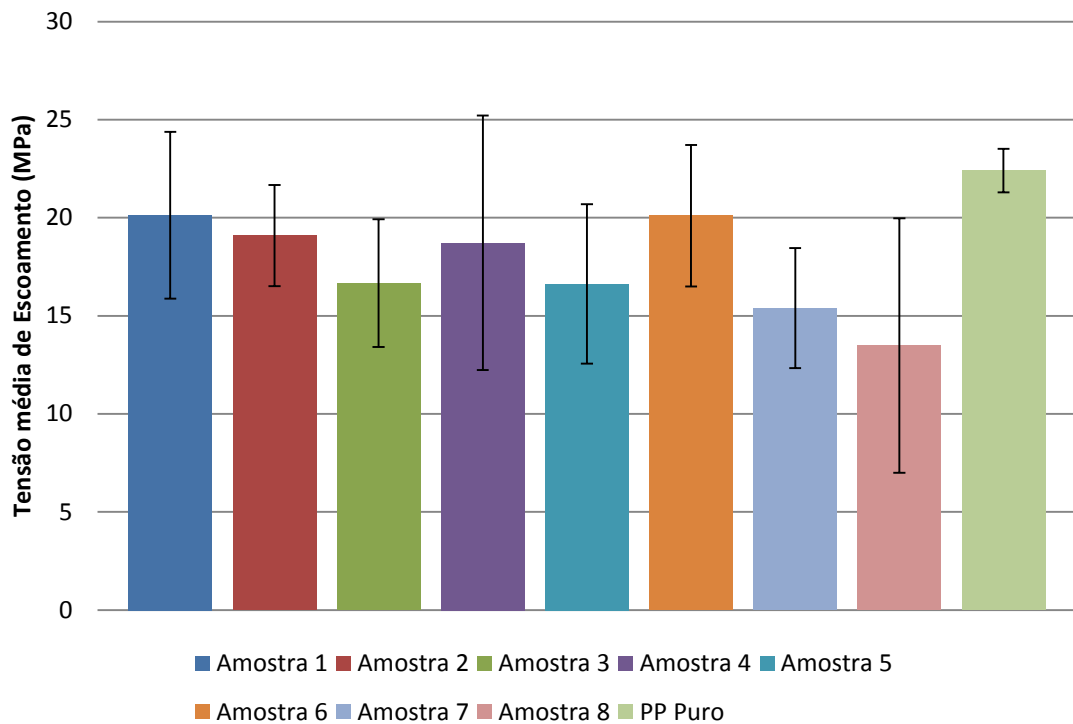
Fonte: O autor

A partir desses dados foi construída a Tabela 15, com os valores médios de cada amostra para a tensão de escoamento e o módulo de Young médio. Também foram construídos os gráficos das Figuras 22 e 23, para facilitar a comparação.

Tabela 15 – Comparação entre as propriedades mecânicas das amostras

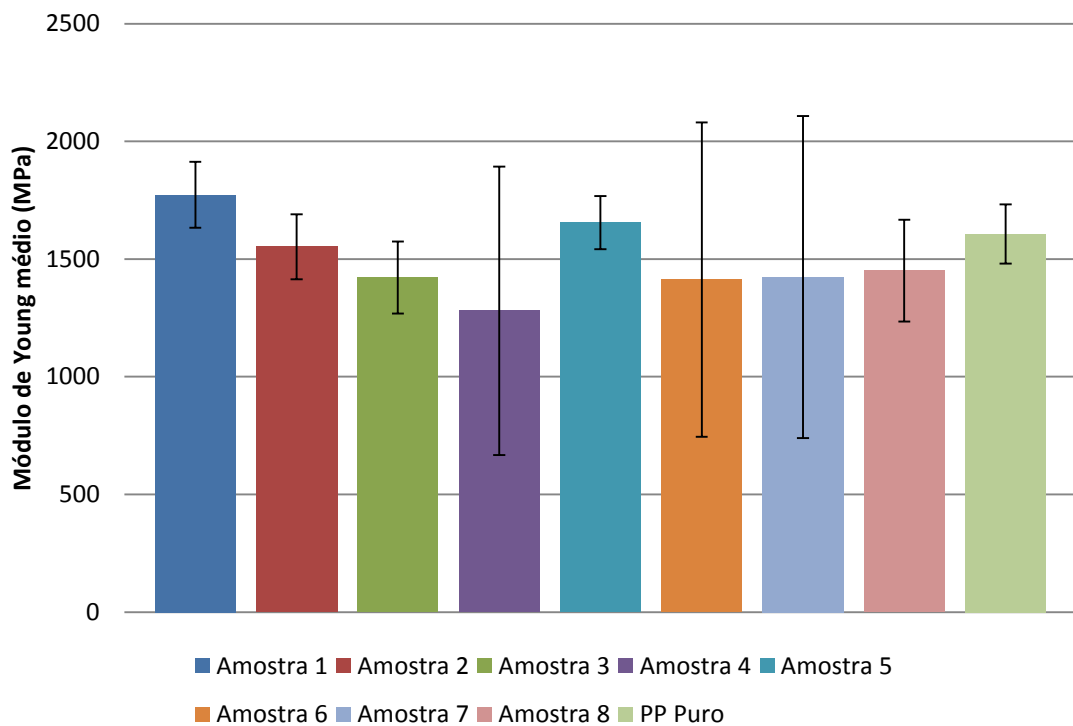
	Fibras (g)	Cera (g)	Tensão média escoamento (MPa)	Módulo de Young médio (MPa)
Amostra 1	7,5	0,075	20,129 ± 4,247	1773,111 ± 139,852
Amostra 2	7,5	0,1875	19,093 ± 2,576	1552,301 ± 137,764
Amostra 3	7,5	0,375	16,662 ± 3,258	1421,386 ± 152,891
Amostra 4	7,5	0,375	18,721 ± 6,483	1280,447 ± 612,936
Amostra 5	15	0,15	16,618 ± 4,064	1654,902 ± 112,95
Amostra 6	15	0,375	20,103 ± 3,604	1412,891 ± 668,233
Amostra 7	15	0,75	15,389 ± 3,063	1423,57 ± 684,588
Amostra 8	7,5	0,375	13,486 ± 6,491	1450,4 ± 216,099
PP Puro	-	-	22,404 ± 1,105	1606,496 ± 125,962

Fonte: O autor



Fonte: O autor

Figura 22 – Comparação entre a tensão média de escoamento das amostras



Fonte: O autor

Figura 23 – Comparação entre o módulo de Young médio das amostras

Analisando-se as Figuras 22 e 23, percebe-se que a dispersão dos dados é grande. Isso se dá pela presença de diversos aglomerados na amostra, que provocam o início da trinca

mais rapidamente. Além disso, devido às características do processamento, a orientação das nanofibras é aleatória, o que pode gerar diferenças de propriedades mecânicas entre corpos de prova de uma mesma amostra. Os corpos de prova do polipropileno puro apresentaram pouca dispersão dos resultados.

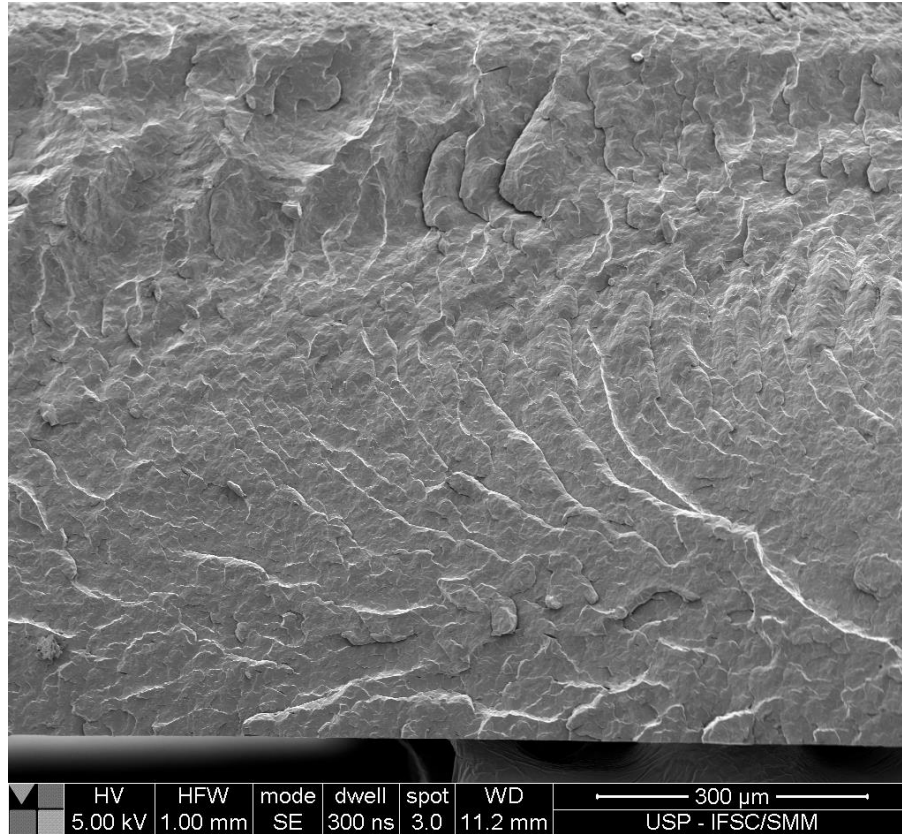
Pode-se observar que, dentro do intervalo de desvio-padrão, as amostras 1 e 4 apresentaram os maiores valores de tensão média de escoamento ($20,129 \pm 4,247$ MPa e $18,721 \pm 6,483$ MPa, respectivamente), apresentando valores maiores que o polipropileno puro. Para o módulo de Young médio, as amostras com melhores resultados foram as amostras 6 e 7 ($1412,891 \pm 668,233$ MPa e $1423,57 \pm 684,588$ MPa). Apesar desses resultados, não se pode dizer que essas amostras possuem propriedades mecânicas melhores que a matriz pura.

Se, por outro lado, os corpos de prova forem analisados isoladamente, pode-se observar que o corpo de prova 3 da amostra 1 e o corpo de prova 3 da amostra 4 apresentaram tensão de escoamento maiores do que as amostras de polipropileno puro, além do corpo de prova 1 da amostra 3, corpo de prova 1 da amostra 2, corpo de prova 1 da amostra 4 e corpos de prova 2 e 4 da amostra 6, que apresentaram tensão de escoamento próxima da matriz sem reforço; isso pode indicar que é possível, através do método, produzir compósitos com propriedades no mínimo semelhantes a da matriz sem reforço.

Por fim, não foi possível estabelecer relação entre as porcentagens de fibra e cera com as propriedades mecânicas.

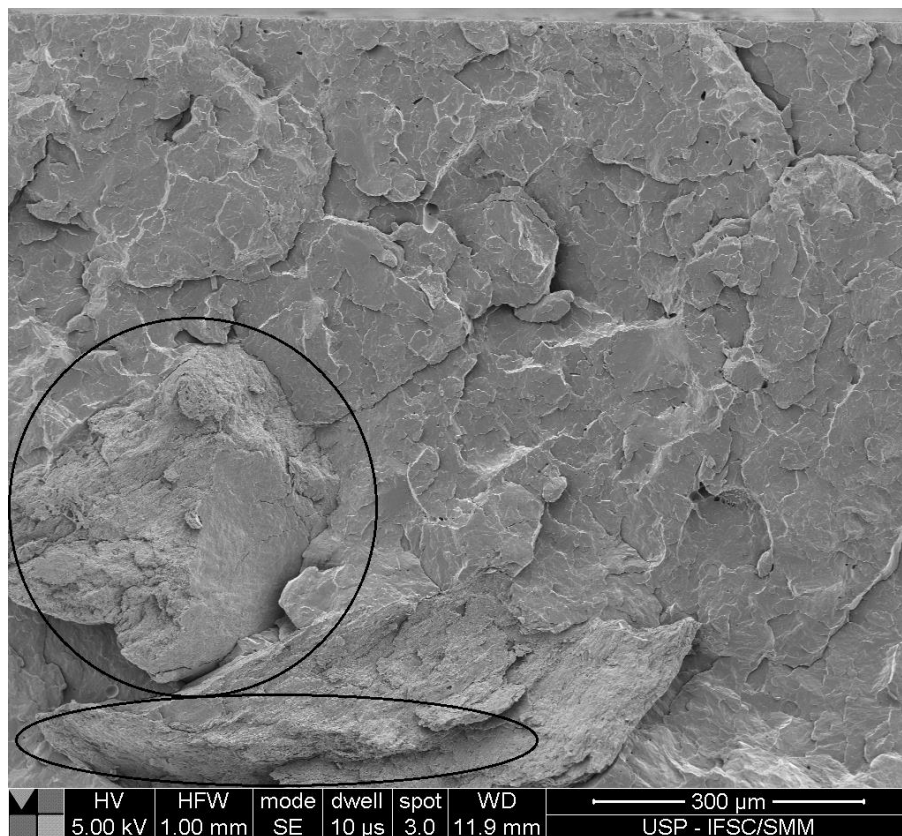
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram feitas análises no microscópio eletrônico de varredura, buscando analisar a interface entre a matriz e o reforço. O que se busca é que haja interação entre ambos, de forma que o compósito, quando submetido ao esforço mecânico, atue com as duas fases de forma sinérgica. Os resultados da análise do MEV podem ser visualizados nas Figuras de 22 a 39.



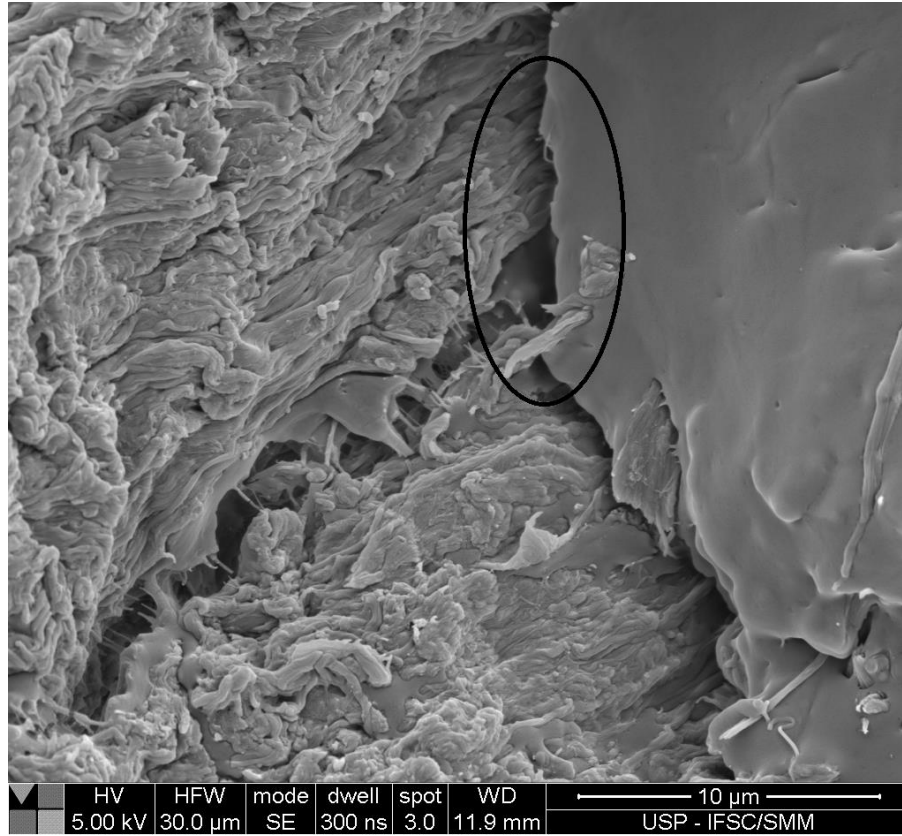
Fonte: LME – O autor

Figura 24 – Imagem de microscopia da matriz sem reforço



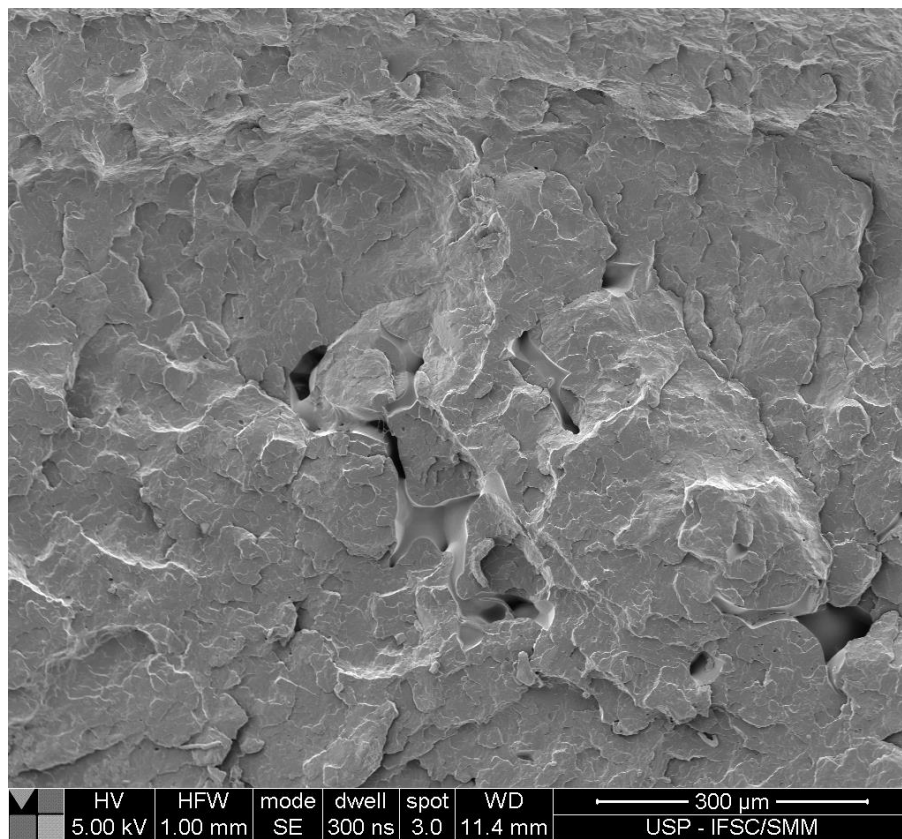
Fonte: LME – O autor

Figura 25 – Imagem de microscopia da amostra 1, destacando regiões de aglomerados



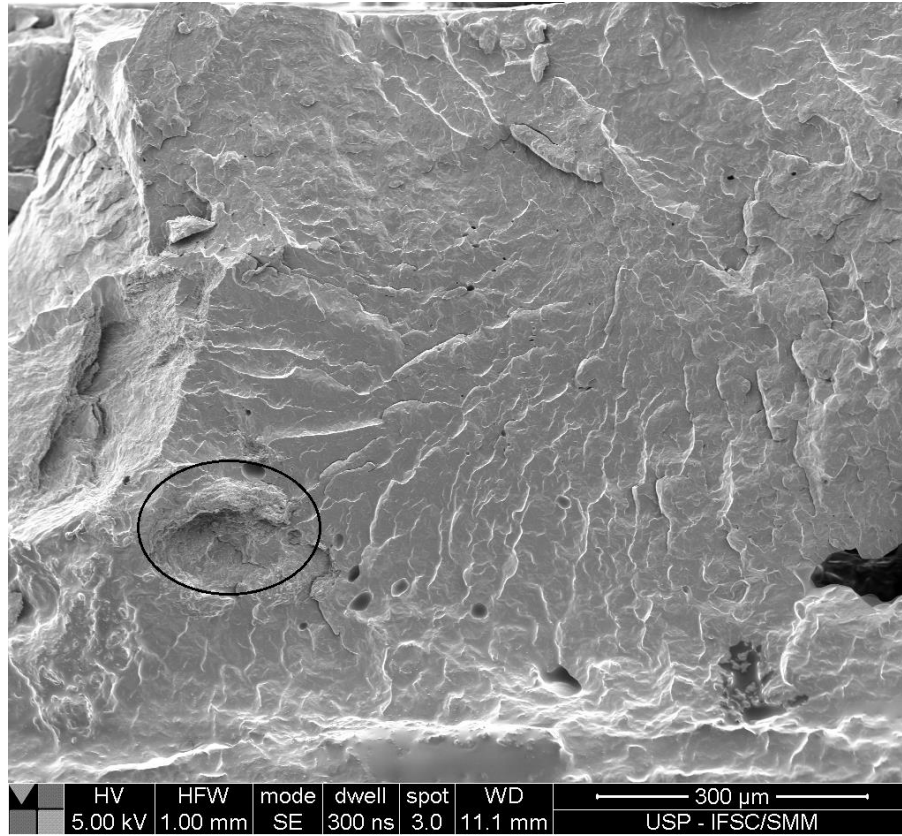
Fonte: LME – O autor

Figura 26 – Imagem de microscopia da amostra 1, destacando a interface entre fibra e matriz



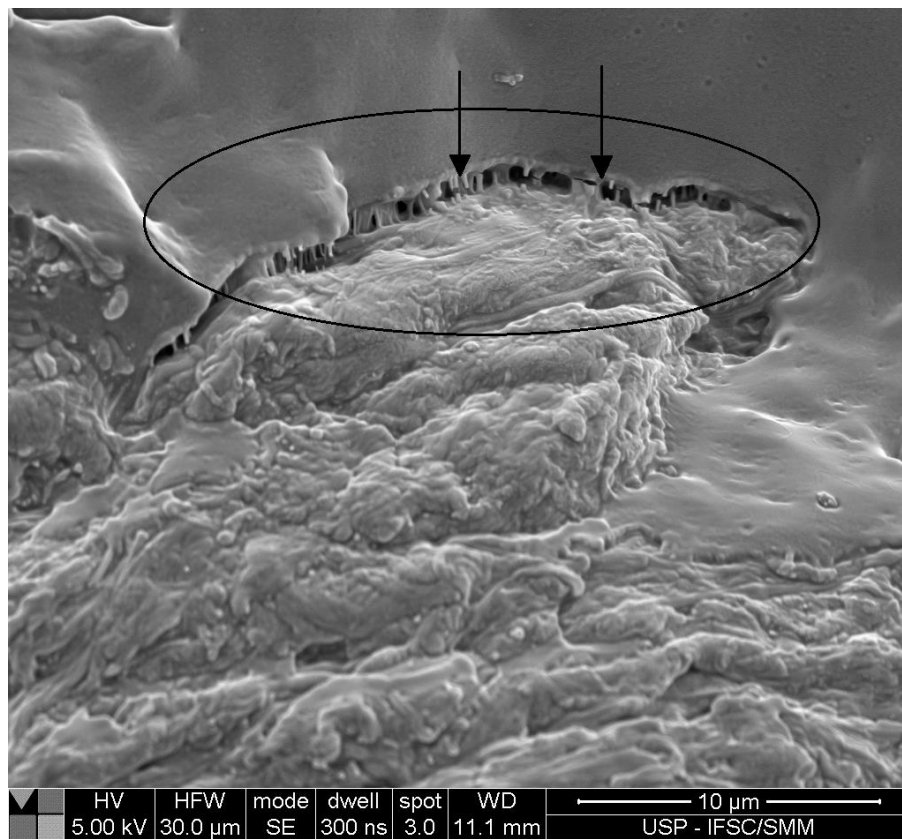
Fonte: LME – O autor

Figura 27 – Imagem de microscopia da amostra 2, sem a presença de fibras



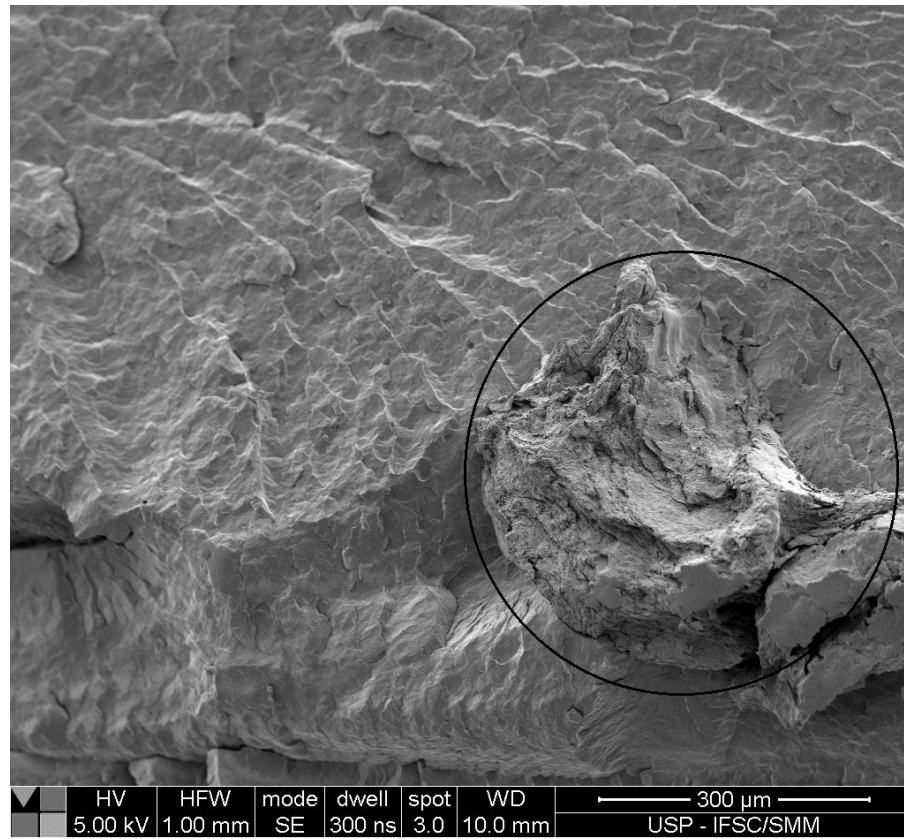
Fonte: LME – O autor

Figura 28 - Imagem de microscopia da amostra 3, destacando região de aglomerado



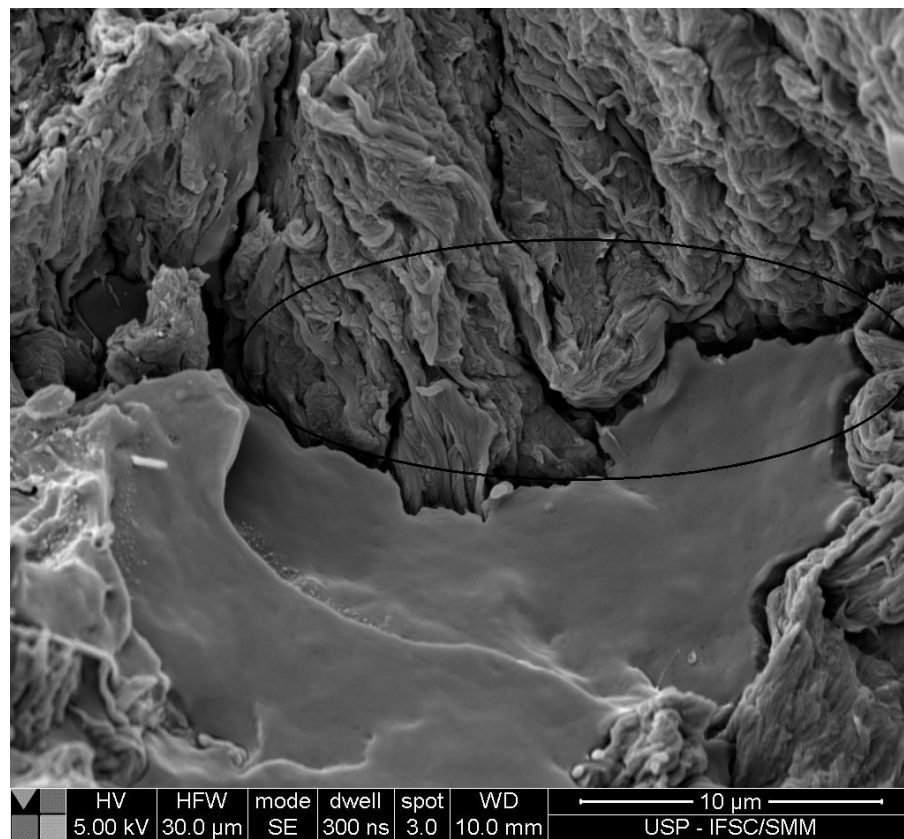
Fonte: LME – O autor

Figura 29 – Imagem de microscopia da amostra 3, destacando a interface entre fibra e matriz



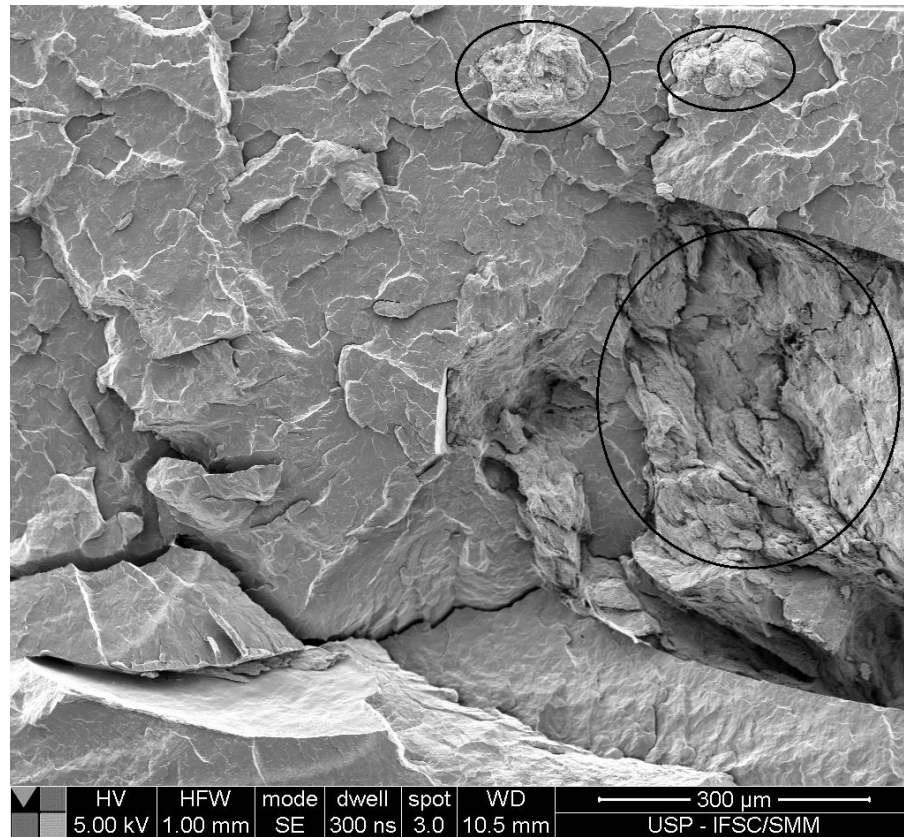
Fonte: LME – O autor

Figura 30 - Imagem de microscopia da amostra 4, destacando região de aglomerado



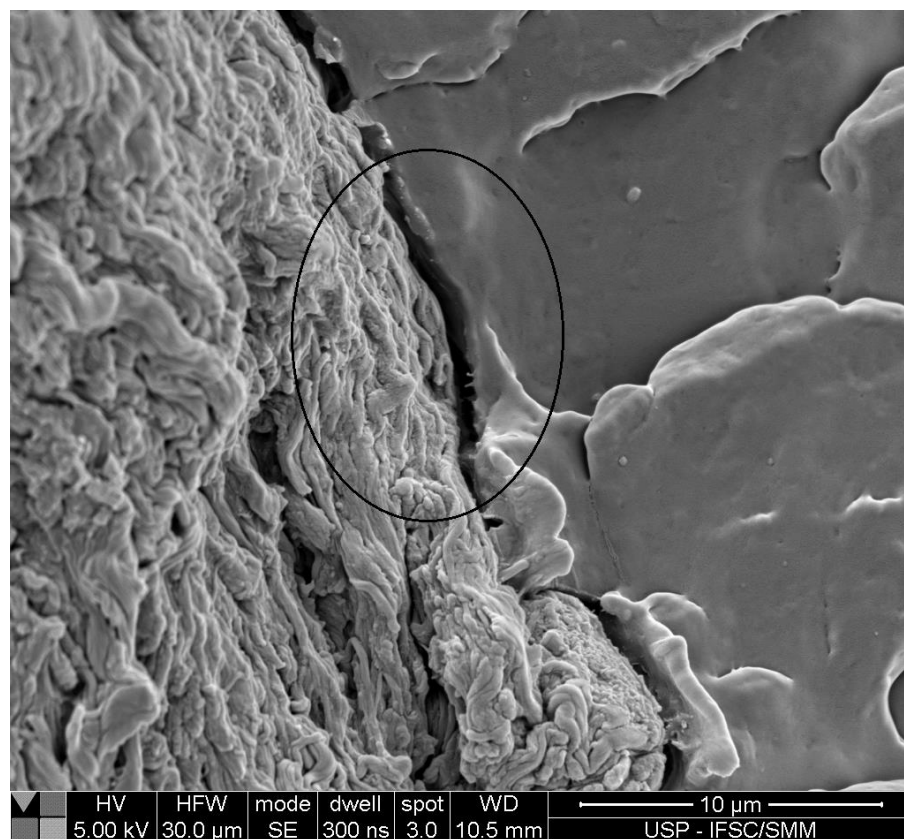
Fonte: LME – O autor

Figura 31 - Imagem de microscopia da amostra 4, destacando a interface entre fibra e matriz



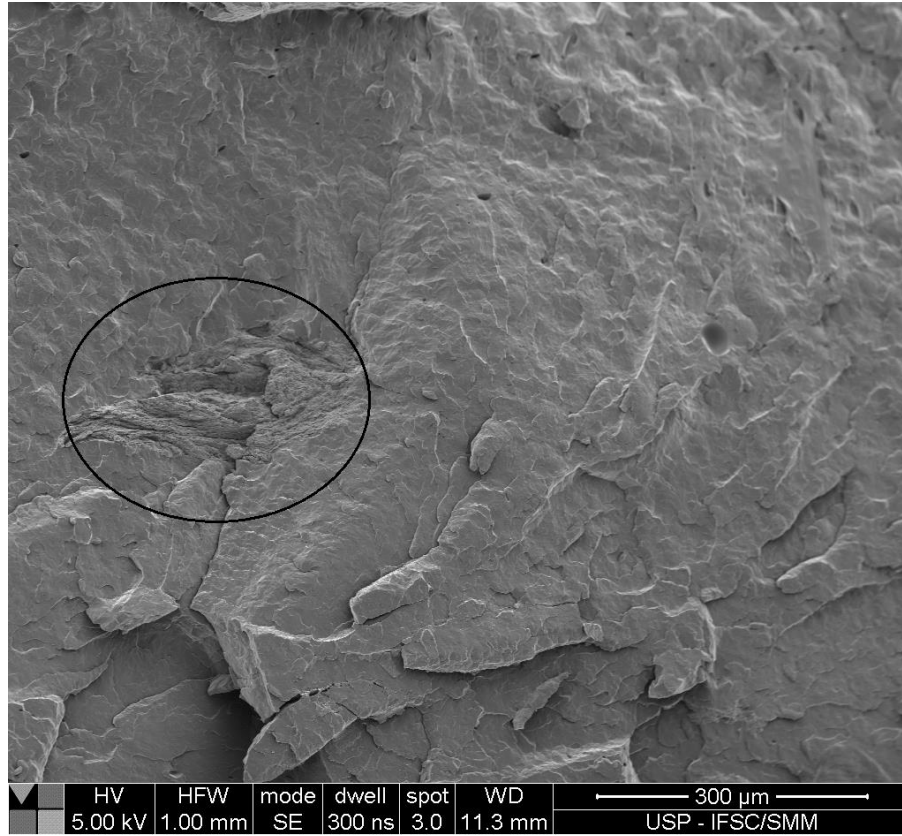
Fonte: LME – O autor

Figura 32 - Imagem de microscopia da amostra 5, destacando região de aglomerado



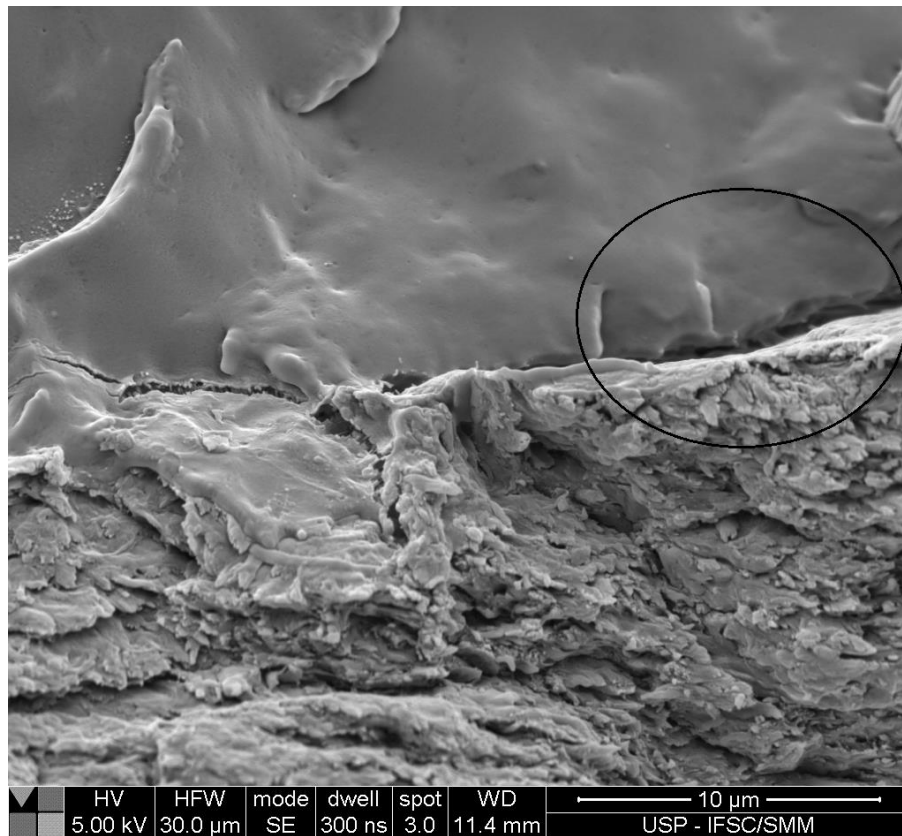
Fonte: LME – O autor

Figura 33 - Imagem de microscopia da amostra 5, destacando a interface entre fibra e matriz



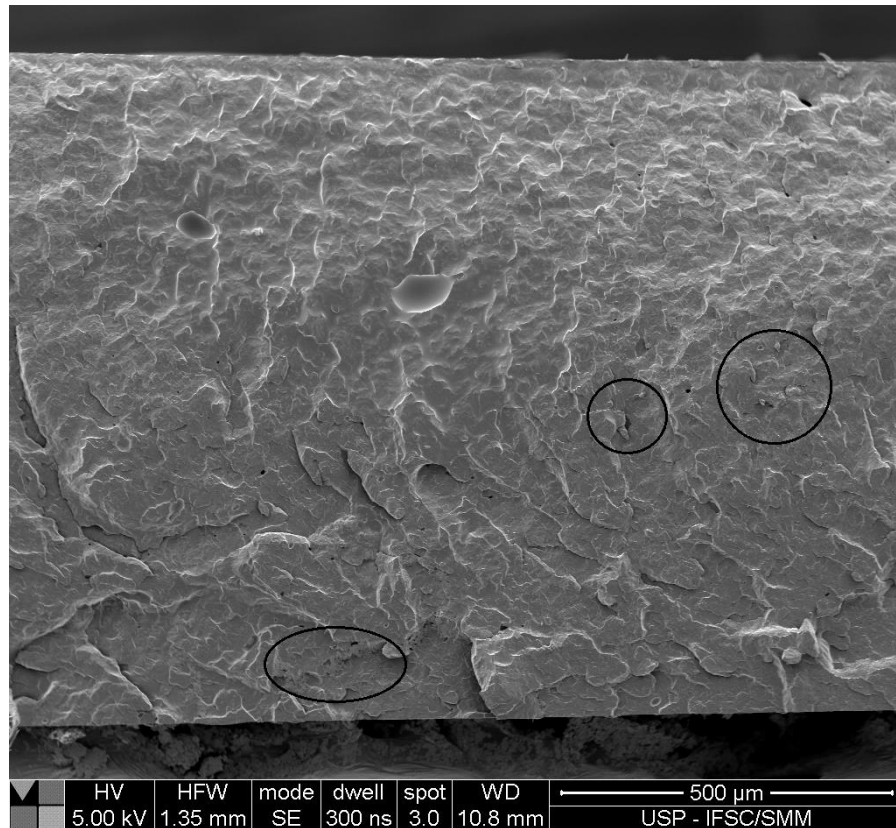
Fonte: LME – O autor

Figura 34 - Imagem de microscopia da amostra 6, destacando região de aglomerado



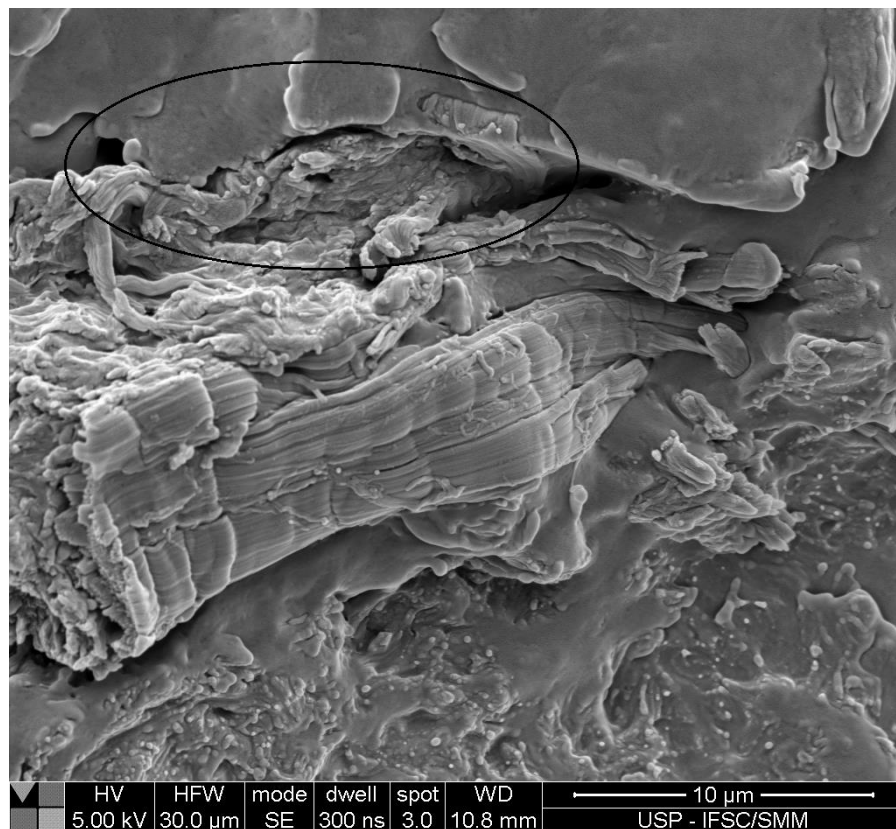
Fonte: LME – O autor

Figura 35 - Imagem de microscopia da amostra 6, destacando a interface entre fibra e matriz



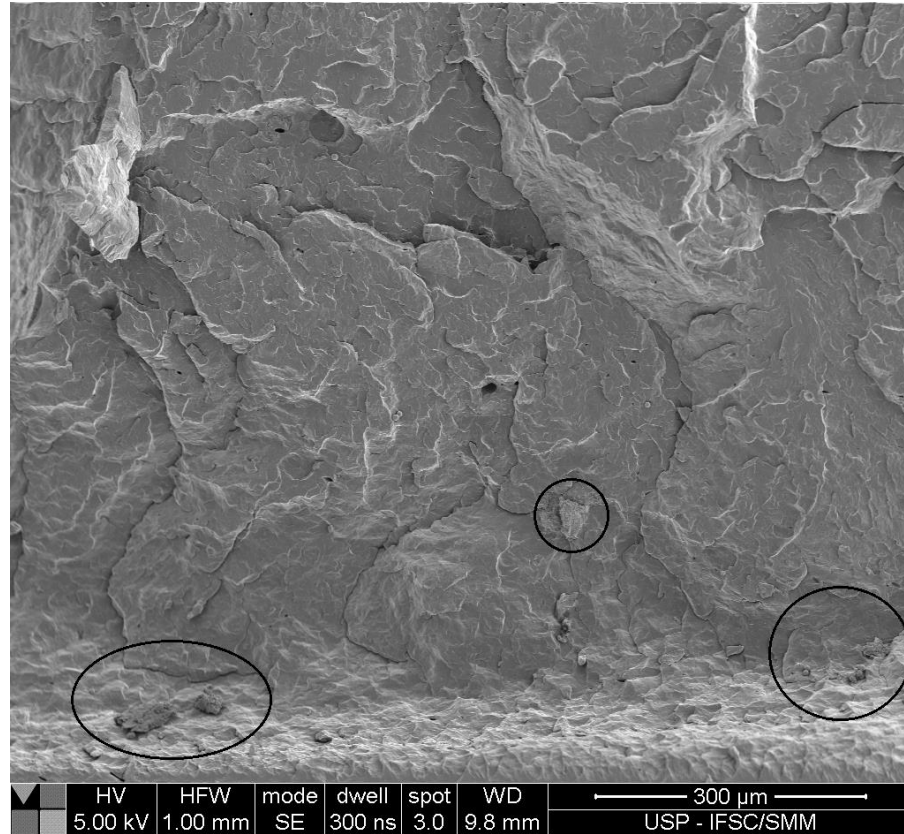
Fonte: LME – O autor

Figura 36 - Imagem de microscopia da amostra 7, destacando regiões de aglomerados



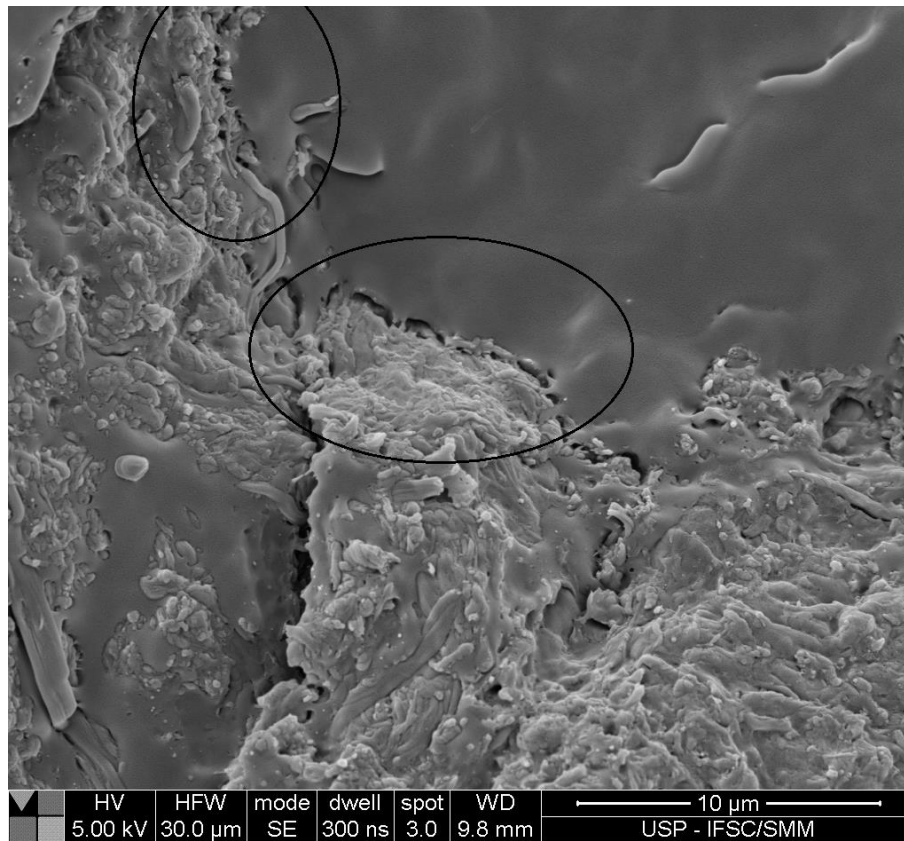
Fonte: LME – O autor

Figura 37 - Imagem de microscopia da amostra 7, destacando a interface entre fibra e matriz



Fonte: LME – O autor

Figura 38 - Imagem de microscopia da amostra 8, destacando regiões de aglomerados



Fonte: LME – O autor

Figura 39 - Imagem de microscopia da amostra 8, destacando a interface entre fibra e matriz

Conforme pode se observar, todas as amostras apresentaram aglomerados de fibras; é possível perceber, nas Figuras 29, 35 e 39 que há interação entre a fibra e o reforço. Para as outras amostras, porém as imagens mostram vazios em torno da região de nanofibras, mostrando que a adesão entre as fases não foi efetiva.

Não se pode dizer que as amostras 3, 6 e 8 possuem boa compatibilidade. O MEV possui uma análise pontual e a região escolhida para análise pode não representar a situação da região restante da amostra. De qualquer forma, com essas amostras, percebe-se que há indícios dessa compatibilização, mostrando que é viável a utilização da cera como modificador da fibra.

6 CONCLUSÕES

Embora em nenhum dos métodos utilizados tenha sido observada dispersão da nanofibra, foi possível notar que ocorreu certo nível de interação entre as fases para algumas amostras, o que demonstra o potencial do método. Percebem-se aglomerados de celulose em todos os compósitos extrudados, que acabam tornando-as frágeis. A diminuição da quantidade de água também facilitou o processo de extrusão, no entanto a amostra com menor teor de umidade não apresentou ganho significativo de propriedade mecânica. Por fim, a adesão entre as duas fases do compósito ainda deve ser melhorada e um compatibilizante mais eficiente deve ser encontrado.

Foram encontradas dificuldades durante o processo de extrusão, devido ao alto teor de umidade das amostras, que dificulta o processo de alimentação e produz bolhas; a dificuldade foi resolvida para a oitava amostra. Também se encontraram dificuldades para a realização do ensaio de tração, uma vez que as amostras apresentam propriedades anisotrópicas e os resultados encontrados foram bem dispersos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para os próximos trabalhos, sugere-se uma melhor investigação da cera de abelha como compatibilizante; uma proposta seria usá-la no estado fundido, ao invés de usá-la emulsionada. Sugere-se também analisar melhor o teor de água, utilizando amostras com umidades entre 5 e 10% em massa. Pode-se também estudar variações nos parâmetros de extrusão, visando melhorar o potencial dispersivo da extrusora, com o uso de telas, elementos dispersivos ou pelo reprocessamento. Ainda, como última sugestão, pode-se tentar diminuir a

quantidade de fibras, visando diminuir a quantidade de aglomerados e, conseqüentemente, a variabilidade de resultados.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA BRASIL. Apesar de crescimento de 350% nas vendas, livros digitais não chegam a 1% do faturamento das editoras. Disponível em: <<http://www.ebc.com.br/cultura/2013/09/apesar-de-crescimento-de-350-nas-vendas-livros-digitais-nao-chegam-a-1-do>>. Acesso em 02/05/2017.

ANDRESEN, M. et al. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, v. 13, n. 6, p. 665-677, 2006.

BEG, M.D.H., PICKERING, K.L., Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing. *Composites: Part A*, n.39 , p.1748, 2008.

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara Jaqueline Kerber; LIMA, Dênis Pires de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. 2011

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J.. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer science*, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

CALLISTER JUNIOR, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*; São Paulo: LTC, 2002, p.352.

CHENG, Q. et al. Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers. *Cellulose*, v. 14, n. 6, p. 593-602, 2007.

DEPARTAMENTO DE COMUNICAÇÃO SOCIAL – PUC RIO. No papel ou no tablet? As transformações no modo de ler. Disponível em: <<http://puc-riodigital.com.puc-rio.br/Jornal/Pais/No-papel-ou-no-tablet%3F-As-transformacoes-no-modo-de-ler-22894.html#.VL11XS5FY7Y>>. Acesso em 02/05/2017

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; PAILLET, M. Lignocellulosic flour-reinforced poly (hydroxybutyrate-co-valerate) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 8, p. 1302-1315, 2003.

EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of materials Science*, v. 36, n. 9, p. 2107-2131, 2001.

GANDINI, Alessandro. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chemistry*, v. 13, n. 5, p. 1061-1083, 2011.

ICHAZO, M. N. et al. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Composites Structure*, n.54, p.208, 2001

IWAMOTO, S. et al. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 81, n. 6, p. 1109-1112, 2005.

JANARDHMAN, S.; SAIN, M.M. Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach. *Bioresources*, v. 1, n. 2, p. 176-188, 2007.

JOHN, M.J.; ANANDJIWALA, R.D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer composites*, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.

JOHN, M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KARGER-KOCSIS, J.; Polypropylene: Structure, blends and composites; London: Chapman e Hall, 1995; vol. 2, p. IX – X.

MANO, E. B.. Polímeros como materiais de engenharia. Edgard Blücher, 2000.

MANRICH, S.; Processamento de Termoplásticos; São Paulo: Artliber, 2013; p.121-126.

MUXFELDT, Hugo. Apicultura para todos. 1970.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A*, v. 78, n. 4, p. 547-552, 2004.

NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 80, n. 1, p. 155-159, 2005

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites science and technology*, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006.

PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

PIMENTA, M.T.B. et al. Soda-Treated Sisal/Polypropylene Composites. *J Polym Environ*, n.39, p.35. Doi: 10.1007/s10924-008-0080-0.

RIZZO, M. M. Caracterização físico-química em materiais de esculturas de cera do Museu Alpino. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SAGAN, C. O mundo assombrado pelos demônios. São Paulo: Companhia de bolso, 2006. Cap.2.

SAHEB, D.N. et al. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in polymer technology*, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.

SAITO, T.; ISOGAI, A. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 289, n. 1, p. 219-225, 2006.

SAITO, T.; ISOGAI, A. Wet strength improvement of TEMPO-oxidized cellulose sheets prepared with cationic polymers. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 46, n. 3, p. 773-780, 2007.

SAITO, T. et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, v. 7, n. 6, p. 1687-1691, 2006.

SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, v. 8, n. 8, p. 2485-2491, 2007

SAITO, T. et al. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, v. 10, n. 7, p. 1992-1996, 2009.

SANCHEZ-GARCIA, M. D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 2, p. 235-244, 2008.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, v. 17, n. 3, p. 459, 2010

STENSTAD, P. et al. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, v. 15, n. 1, p. 35-45, 2008.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007.

THUMM, A., DICKSON, A. R., The influence of fibre length and damage on the mechanical performance of polypropylene/wood pulp composites. *Composites: Part A*, n.46, p.46. Doi: 10.1016/j.compositesa.2012.10.009.

TSERKI, V. et al. Development of biodegradable composites with treated and compatibilized lignocellulosic fibers. *Journal of applied polymer science*, v. 100, n. 6, p. 4703-4710, 2006.

TURBAK, A.F.; SNYDER, F.W.; SANDBERG, K.R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. In: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*; (United States). Vol. 37. United States: N. p., 1983

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *composites science and technology*, v. 63, n. 9, p. 1259-1264, 2003.

WANG, B.; SAIN, M. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polymer International*, v. 56, n. 4, p. 538-546, 2007a.

WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 11, p. 2521-2527, 2007b.

XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. Composites: Part A, n.41, p.806. Doi: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005