

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DE
COMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) REFORÇADOS
COM FIBRAS DE CURAUÁ**

VITOR MAGALINI ZAGO DE SOUSA

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. SANDRA MARIA DA LUZ

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 037A/2016
BRASÍLIA/DF: 08/2016**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

VITOR MAGALINI ZAGO DE SOUSA

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DE
COMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) REFORÇADOS
COM FIBRAS DE CURAUÁ**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA
FACULDADE UnB GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE
DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA
ENGENHARIA.**

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. SANDRA MARIA DA LUZ

BRASÍLIA/DF

2016

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DE
COMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) REFORÇADOS
COM FIBRAS DE CURAUÁ

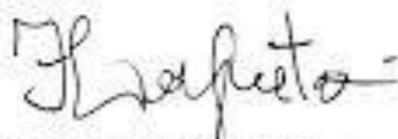
VITOR MAGALINI ZAGO DE SOUSA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.

APROVADA POR:



Prof. Dr. Sandra Maria da Luz (UnB-FGA)
Orientadora



Prof. Dr. Flaminio Levy Neto (UnB-FT)
Examinador externo


Prof. Dr. Daniel Montei-ro Rosa (UnB-FT)
Examinador interno

BRASÍLIA, 12 DE AGOSTO DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Vitor Magalini Zago de Sousa

Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de Polihidroxitirato (PHB) reforçados com fibras de curauá, Distrito Federal, 2016, 106 f. (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2016). Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Publicação FGA.DM – 037A/2016. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. PHB

2. Curauá

3. Caracterização lignocelulósica

4. Compósitos biodegradáveis

I. FGA/FT/UnB

II. Mestre (FGA.DM – 037A/2016)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SOUSA, V. M. Z. (2016). Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de Polihidroxitirato (PHB) reforçados com fibras de curauá. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia, Publicação FGA.DM – 037A/2016, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, 106 f.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Vitor Magalini Zago de Sousa

TÍTULO: Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de Polihidroxitirato (PHB) reforçados com fibras de curauá.

GRAU: Mestre

ANO: 2016

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Vitor Magalini Zago de Sousa

QE 19 Conjunto H Casa 11 – Guará II

CEP: 71050-083 Brasília, Distrito Federal – Brasil

vitormagalinizago@gmail.com

Dedico este trabalho à minha família, em especial à minha noiva Janaíne.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- Primeiramente a Deus, pelo dom da vida;
- À minha família, em especial aos meus pais Doralice e Renato, pelo amor, compreensão, carinho e por sempre me incentivar todos os dias;
- À minha noiva Janaíne, por toda a dedicação, parceria, incentivo, amor e cumplicidade;
- Aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado durante toda essa jornada;
- Aos meus colegas de laboratório, em especial Rosineide, Mariana e Luiz, pela ajuda e apoio;
- À minha orientadora Sandra Luz, pela paciência e sabedoria para me guiar no caminho da ciência durante todos esses anos;
- Aos professores da Faculdade UnB-Gama, pela ajuda e disposição;
- Aos técnicos da Universidade de Brasília que auxiliaram nos ensaios;
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Departamento de Materiais, ao LAPOL (Laboratório de Materiais Poliméricos), em especial ao professor Sandro Campos Amico, por disponibilizar a estrutura da universidade para que fosse realizado o processamento e ensaios mecânicos dos compósitos.
- Aos alunos do professor Sandro Amico: Stéphanie, Allan, Tiane, Clarissa, Maikson, Valter, pela ajuda na operação dos equipamentos do LAPOL.
- À Universidade de Caxias do Sul, em especial ao professor Ademir Zattera, por disponibilizar a estrutura da universidade para realizar o processamento dos compósitos.
- À CAPES, pelo apoio financeiro e pela bolsa que possibilitou a realização do trabalho.
- Ao DPP/UnB pelo auxílio financeiro em apresentações de congresso e visitas à UFRGS e a UCS.
- À FAPDF, pelo apoio financeiro em apresentações de congresso e visitas à UFRGS e UCS.

RESUMO

Sousa, V. M. Z. Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de Polihidroxibutirato (PHB) reforçados com fibras de curauá, 2016, 106 f., Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) – Faculdade UnB Gama/Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2016.

Os esforços mundiais hoje se voltam para a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais industriais. Os materiais compósitos desempenham papel muito importante no desenvolvimento de novos materiais, pois eles possibilitam a união de características diferentes em um material mais avançado e funcional. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais vegetais ganham destaque nesse cenário. Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de compósitos de polihidroxibutirato (PHB), um polímero biodegradável, reforçado com fibras de curauá quimicamente tratadas, a fim de obter satisfatório ganho em resistência mecânica e resistência térmica. Duas rotas de tratamentos para as fibras foram utilizadas: lavagem com água quente, lavagem com hipoclorito de sódio, seguidos os dois de mercerização em solução alcalina de hidróxido de sódio. Os compósitos foram processados por extrusão e moldados por injeção para os ensaios mecânicos, com duas concentrações de fibra: 10 e 20% em massa. Avaliou-se a composição lignocelulósica das fibras, a cristalinidade por Difração de Raios-X (DRX), o comportamento térmico por Análise Termogravimétrica (TGA) e a morfologia das fibras foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram realizados ensaios de tração, flexão e impacto Izod nos compósitos produzidos e foram avaliados o módulo de elasticidade, limite de ruptura e limite de resistência em tração e flexão e resistência ao impacto. O comportamento térmico e a cristalinidade dos compósitos foram avaliados por TGA e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), respectivamente, a morfologia da superfície de fratura e qualidade do processamento foram avaliados por MEV. Os resultados indicaram que a fibra lavada com hipoclorito e mercerizada apresentou o maior teor de alfacelulose (71%) e conseqüente cristalinidade (74,56%). A lavagem com hipoclorito diminuiu a estabilidade térmica para 200°C, enquanto que a lavagem com água não alterou essa propriedade. A mercerização trouxe estabilidade térmica para as duas amostras lavadas, mostrando que o tratamento com hipoclorito de sódio é muito severo a fibra. Os compósitos processados por extrusão e moldagem por injeção apresentaram as

mesmas propriedades térmicas, com cristalinidade semelhante em torno de 30% e temperatura de fusão em torno de 175°C, salvo pelas diferenças por conta do volume de fibras no compósito. O compósito curauá lavado com água e mercerizado (20% m/m)/PHB em massa mostrou o maior aumento de propriedades mecânicas: no ensaio de tração o módulo foi 58% maior comparado ao PHB puro, no ensaio de flexão o módulo foi 68% maior comparado ao PHB puro e a resistência ao impacto Izod foi 54% maior em comparação ao PHB puro. Houve boa adesão desse tipo de fibra na matriz polimérica, apesar da dispersão irregular, ambos observados por MEV. Os compósitos com fibra *in natura* apresentaram praticamente as mesmas propriedades (módulo de elasticidade e limite de resistência) do polímero puro, indicando que esse tipo de reforço não é adequado para melhoramento de propriedades do polímero. Da mesma forma, os compósitos reforçados com fibras de curauá lavadas com hipoclorito de sódio e mercerizadas não apresentaram resultados significativos nos ensaios mecânicos, sendo que aumentaram no máximo em 10% o módulo de elasticidade e o limite de resistência em comparação ao PHB, evidenciando que o tratamento superficial mais simples é mais eficiente em melhorar a adesão entre o PHB e a fibra de curauá.

Palavras-chave: PHB, Curauá, Ensaio mecânico, TGA, Compósitos Biodegradáveis, Caracterização lignocelulósica.

ABSTRACT

Global effort has been dedicated to research and development of new engineering materials. Composites materials play crucial role on said development, since through their union scientists have been able to amalgamate several different attributes in one more advanced compound. Polymer matrix composites reinforced with vegetal fibers are notably set apart in this scenario. As such, this study goal is to investigate and elucidate mechanic, thermal and morphologic aspects of polyhydroxybutyrate (PHB) - a biodegradable polymer, reinforced with chemically processed curauá (*Ananas erectifolius*) fibers, with the intent of obtaining significant increase in mechanic and thermal resistance. Two different methods were employed during the fibers' treatment: hot water washing and sodium hypochlorite washing, both processes being followed by mercerization with alkaline solution of sodium hydroxide. The composites were processed by extrusion and injection molded for the mechanic essays, with two different fiber concentrations: 10 and 20 %wt. The project evaluated the lignocellulosic composition of the fibers, the crystallinity by XRD method, the thermal behavior by TGA method and fiber morphology by SEM. Tensile, flexural and Izod impact tests were conducted in the resulting composites. Furthermore, the elasticity modulus, rupture and resistance limits were evaluated for said composite families. The composite's thermal behavior and crystallinity were analyzed by TGA and DSC methods, respectively; fracture's surface morphology and processing quality were analyzed by SEM method. The results indicated that the fiber washed with hypochlorite and mercerized displayed the highest levels of alphacellulose and thus crystallinity. Hypochlorite washing hindered the thermal stability, while the hot water washing hasn't altered said property. Mercerizing both samples brought thermal stability, showing that the treatment process done with sodium hypochlorite was exceedingly harsh to the fiber. Composites that underwent extrusion processing and injection molding displayed the same thermal properties, except for the final volume of fibers in the composite. The PHB composite, reinforced with curauá fibers, washed with hot water and mercerized with 20 %wt. showed the best result regarding mechanic performance, both in Izod impact resistance, tensile and flexural tests. There was significant adherence of that particular fiber on the polymer matrix, in spite of irregular dispersion, both properties observed with SEM. The composites with in natura fibers showed practically the same

properties as the pure composite, indicating that particular kind of reinforcement is not the most adequate for the improvement of the polymer properties. Equally, the composites reinforced with curauá fiber washed with sodium hypochlorite and mercerized did not display any significant results in mechanic essays, indicating that the superficial treatment is much more effective in improving the adherence between the PHB and the curauá fiber.

Keywords: PHB, curauá, Mechanical tests, TGA, Biodegradable Composites, Lignocellulosic characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação dos tipos de fibras e classificação das fibras naturais quanto a origem e exemplos.	4
Figura 2 - Modelo de estrutura da parede celular da célula vegetal. Adaptado de Fengel e Wegener (1989) [8].	6
Figura 3 - Estrutura molecular da celulose [8].	7
Figura 4 - Plantação de curauá (a) e as fibras extraídas das folhas já processadas (b).	10
Figura 5 - Classificação dos polímeros biodegradáveis quanto a sua origem.	13
Figura 6 - Classificação dos materiais compósitos quanto ao tipo de reforço e à disposição do reforço dentro da matriz.	14
Figura 7 – Fórmula química estrutural dos PHAs, PHB e PHBV.	16
Figura 8 - Fluxograma básico do estudo realizado.	21
Figura 9 - Dimensões dos corpos de prova dos ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto Izod.	26
Figura 10 - Esquema do ensaio de flexão mostrando o vão utilizado para o ensaio: 51 mm.	27
Figura 11 - Fibras de curauá in natura (a), fibras de curauá lavadas com água e mercerizadas (b) e fibras de curauá lavadas com NaClO e mercerizadas.	32
Figura 12 - Difratogramas das fibras de curauá avaliadas.	34
Figura 13 – Diâmetro: a) da fibra de curauá e b) da fibrila.	35
Figura 14 - Micrografias das fibras de curauá in natura com ampliações de a) 500x e b) 1000x.	36
Figura 15 - Micrografias das fibras de curauá tratadas: a) CA com aumento de 1000x, b) CA com aumento de 500x, c) CH com aumento de 1000x, d) CH com aumento de 500x.	37
Figura 16 - Micrografias das fibras de curauá tratadas: a) CAN com aumento de 500x, b) CAN com aumento de 1000x, c) CHN com aumento de 500x, d) CHN com aumento de 1000x.	39
Figura 17 - Compósitos moídos para injeção: a) PHB/CIN 10%, b) PHB/CIN 20%, c) PHB/CAN 10%, d) PHB/CAN 20%, e) PHB/CHN 10%, f) PHB/CHN 20%.	42

Figura 18 - Corpos de prova de tração dos compósitos produzidos: A – PHB, B – PHB/Curauá in natura 10% m/m, C – PHB/Curauá in natura 20% m/m, D – PHB/Curauá lavado com água e mercerizado com NaOH 10% m/m, E – PHB/Curauá lavado com água e mercerizado com NaOH 20% m/m, F – PHB/Curauá lavado com NaClO e mercerizado com NaOH 10% m/m, G – PHB/Curauá lavado com NaClO e mercerizado com NaOH 20% m/m.....	44
Figura 19 - Curvas típicas de ensaio de tração dos compósitos e do PHB.....	45
Figura 20 - Módulo de elasticidade em tração do PHB e dos compósitos.	49
Figura 21 - Limites de ruptura e resistência à tração do PHB e compósitos.	51
Figura 22 - Curvas típicas do ensaio de flexão para os compósitos e PHB.	52
Figura 23 - Módulo de elasticidade em flexão do PHB e dos compósitos.....	56
Figura 24 - Limites de ruptura e resistência à flexão do PHB e dos compósitos.....	57
Figura 25 - Resistência ao impacto Izod do PHB e dos compósitos.	59
Figura 26 - Curvas TGA e DTG da fibra de curauá in natura e das fibras tratadas...	60
Figura 27 - Curvas TGA e DTG para PHB e compósitos.	63
Figura 28 - Curvas DSC para PHB e compósitos.....	65
Figura 29 - Micrografias da superfície dos corpos de prova de tração fraturados: PHB com aumento de 50x (a) e 100x (b).	67
Figura 30 - Micrografias da superfície dos corpos de prova de tração fraturados: PHB/CIN 10% com aumento de 50x (a) e 100x (b); PHB/CIN 20% com aumento de 50x (c) e 100x (d).	68
Figura 31 - Micrografias da superfície dos corpos de prova de tração fraturados: PHB/CAN 10% com aumento de 50x (a) e 100x (b); PHB/CAN 20% com aumento de 50x (c) e 100x (d).	69
Figura 32- Micrografias da superfície dos corpos de prova de tração fraturados: PHB/CHN 10% com aumento de 50x (a) e 100x (b); PHB/CHN 20% com aumento de 50x (c) e 100x (d).	70
Figura 33 - Micrografias da superfície do corpo de prova de tração fraturado: PHB/CIN 10% com aumento de 500x (a) e 1000x (b); PHB/CIN 20% com aumento de 500x (c) e 1000x (d).	72
Figura 34 - Micrografias do corpo de prova de tração fraturado: PHB/CAN 10% com aumento de 500x (a) e 1000x (b); PHB/CAN 20% com aumento de 500x (c) e 1000x (d).....	73

Figura 35 - Micrografias do corpo de prova de tração fraturado: PHB/CHN 10% com aumento de 500x (a) e 1000x (b); PHB/CHN 20% com aumento de 500x (c) e 1000x (d).....75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição lignocelulósica (em massa) de algumas fibras naturais vegetais utilizadas como material de engenharia [7,14].	9
Tabela 2 - Parâmetros da moldagem por injeção dos corpos de prova dos compósitos.	25
Tabela 3 - Caracterização química das fibras de curauá in natura e tratadas (em % m/m).	31
Tabela 4 - Índice de cristalinidade calculado para as fibras de curauá pelo método de Segal et al. [53].	34
Tabela 5 - Propriedades térmicas de DSC do PHB e dos compósitos de PHB reforçados com proporções variáveis (% m/m) de fibras lignocelulósicas.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM: American Society for Testing and Materials

CA: fibra de curauá lavada com água quente

CAN: fibra de curauá lavada com água quente e mercerizada com hidróxido de sódio 5% m/v

CEAPAC: Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária, Santarém, Pará, Brasil

CH: fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio 2% v/v

CHN: fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio 2% v/v e mercerizada com hidróxido de sódio 5% m/v

CIN: fibra de curauá *in natura*

CP: corpo de prova

DRX: difração de raio-x

DSC: calorimetria diferencial exploratória

DTG: análise termogravimétrica derivada

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FGA: Faculdade UnB Gama

FT: Faculdade de Tecnologia

HV: hidroxivalerato

MEV: microscopia eletrônica de varredura

PHAs: polihidroxialcanoatos

PHB: polihidroxitirato

PHB/CAN 10%: compósito de PHB reforçado com fibra de curauá lavada com água quente e mercerizada com hidróxido de sódio 5% m/v com concentração de 10% em massa

PHB/CAN 20%: compósito de PHB reforçado com fibra de curauá lavada com água quente e mercerizada com hidróxido de sódio 5% m/v com concentração de 20% em massa

PHB/CHN 10%: compósito de PHB reforçado com fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio 2% v/v e mercerizada com hidróxido de sódio 5% m/v com concentração de 10% em massa

PHB/CHN 20%: compósito de PHB reforçado com fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio 2% v/v e mercerizada com hidróxido de sódio 5% m/v com concentração de 20% em massa

PHB/CIN 10%: compósito de PHB reforçado com fibra de curauá *in natura* com concentração de 10% em massa

PHB/CIN 20%: compósito de PHB reforçado com fibra de curauá *in natura* com concentração de 20% em massa

PHBV: Polihidroxibutirato-co-valerato

TGA: análise termogravimétrica

UnB: Universidade de Brasília

LISTA DE SÍMBOLOS

%m/m: concentração percentual massa por massa

%m/v: concentração percentual massa por volume

%v/v: concentração percentual volume por volume

%X_c: percentual de cristalinidade

ΔH: variação de entalpia

ΔH_f: entalpia de fusão

ΔH^o_r: entalpia de fusão teórica

β-(1-4): ligações glicosídicas

μm: micrômetro

°C: grau Celsius (unidade de temperatura)

bar: unidade de pressão

cm³: centímetro cúbico (unidade de volume)

g: grama

g/mol: grama por mol (unidade de peso molecular)

GPa: giga Pascal

h: hora

H₂SO₄: ácido sulfúrico

J: Joule

J/g: unidade de energia específica

kN: quilo Newton

kV: quilo Volt

L/D: razão comprimento/diâmetro da rosca

mg: miligrama

min: minuto

mL: mililitro

mm: milímetro

MPa: mega Pascal

N: nitrogênio

N₂: gás nitrogênio

NaClO: hipoclorito de sódio

nm: nanômetro

NaOH: hidróxido de sódio

O: oxigênio

P.A.: reagente de grau analítico

rpm: rotações por minuto

S: enxofre

T_d: temperatura de degradação

T_g: temperatura de transição vítrea

T_f: temperatura de fusão

W: Watt

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 FIBRAS NATURAIS VEGETAIS: CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	4
2.2 FIBRA DE CURAUÁ: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	9
2.3 POLÍMEROS E APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA .	11
2.4 POLIHIDROXIBUTIRATO: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	15
2.5 INTERAÇÃO REFORÇO-MATRIZ EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	16
2.6 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS.....	18
2.7 COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS.....	19
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	21
3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	21
3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DE CURAUÁ.....	22
3.3 CARACTERIZAÇÃO LIGNOCELULÓSICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ	23
3.4 DETERMINAÇÃO DA CRISTALINIDADE DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	24
3.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ	25
3.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ.....	26

3.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR TGA E DSC DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ.....	28
3.8 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ E DOS COMPÓSITOS FRATURADOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ E AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE POR DRX	30
4.1.1 Composição química.....	30
4.1.2 Avaliação da cristalinidade das fibras por DRX.....	33
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ	35
4.2.1 Influência dos tratamentos químicos na morfologia das fibras	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CURAUÁ.....	40
4.3.1 Processamento dos compósitos.....	40
4.3.2 Ensaio de tração	44
4.3.3 Ensaio de flexão.....	51
4.3.4 Ensaio de impacto Izod	57
4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CURAUÁ.....	59
4.4.1 Avaliação do comportamento térmico do PHB, das fibras e dos compósitos.....	59
4.4.2 Avaliação da cristalinidade dos compósitos por DSC	64
4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CURAUÁ.....	67
4.5.1 Caracterização da qualidade do processamento dos compósitos	67
4.5.2 Caracterização da adesão superficial entre fibra e matriz.....	71
5 CONCLUSÕES	76
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	77

ANEXO 1.....78
REFERÊNCIAS.....79

1 INTRODUÇÃO

Os esforços mundiais hoje se voltam para a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais de uso industrial. Os materiais compósitos desempenham um papel muito importante no desenvolvimento de novos materiais, pois eles possibilitam a união de características diferentes em um material funcional. O desenvolvimento desse tipo de material remete aos mais antigos tempos, sendo desenvolvidos de maneira intuitiva e seguindo o progresso da humanidade. Nos dias de hoje, além dos materiais compósitos, existe uma grande variedade de materiais industriais para as mais diversas aplicações como os metais, as cerâmicas e os polímeros.

Dentro dos materiais industriais, os materiais poliméricos ganharam grande destaque com o crescimento da indústria do petróleo. A produção de materiais mais leves frente aos metais proporcionou aos polímeros grande destaque na indústria. Os polímeros sintéticos causaram uma revolução em todos os segmentos da indústria, substituindo uma grande quantidade de materiais por materiais mais leves, principalmente mais baratos, do ponto de vista da fabricação, como observado na substituição de telhas de barro por telhas de policloreto de vinila (PVC), por exemplo. A indústria automotiva é um grande exemplo de vasta aplicação dos polímeros. Antigamente, grande parte dos componentes automotivos era feita completamente, ou parcialmente, com materiais metálicos, o que proporcionava uma peça pesada, por vezes de difícil manuseio e manutenção. Com o advento dos polímeros sintéticos, cerca de 30% de todos os componentes automotivos foram substituídos por polímeros, mantendo a resistência térmica e resistência mecânica, aumentando ainda a eficiência da peça substituída. Foram os polímeros que proporcionaram as mais modernas tecnologias que são desenvolvidas atualmente nos motores dos automóveis, visto que hoje componentes que sempre foram essencialmente metálicos, como coletores de escapamento, estão sendo substituídos por peças feitas em material polimérico, devido à redução de peso para o aumento da eficiência dos motores.

Dentro dessa mesma ótica, os compósitos de matriz polimérica também ganharam destaque como materiais de aplicação industrial. O desenvolvimento da indústria aeronáutica e principalmente da indústria aeroespacial, no período pós-

guerra, alavancou a utilização dos compósitos de matriz polimérica como material de engenharia. Assim como no começo da utilização dos polímeros sintéticos, os compósitos poliméricos buscam reduzir ainda mais o peso das estruturas e aumentar a resistência frente à temperatura e esforços mecânicos, por exemplo. A indústria aeroespacial e automobilística foram as maiores beneficiadas por esse tipo de material, sendo há algum tempo a principal fonte de inovações e pesquisas nessa área. Após um século de utilização dos polímeros sintéticos e compósitos poliméricos de origem sintética, esses estão sendo substituídos por polímeros ainda mais modernos e que possuem o viés da biodegradabilidade. Pensar em biodegradabilidade nos dias de hoje é quase obrigatório.

A preocupação com questões ambientais só tem aumentado, com leis extremamente rigorosas para a fabricação e descarte de produtos industrializados. Nesse contexto, a utilização de produtos naturais e biodegradáveis tem ganhado força. O reforço de compósitos de matriz polimérica com fibras sintéticas vem sendo substituído por fibras naturais, de origem animal, mineral ou vegetal. Dentre as fibras naturais, as fibras vegetais são as mais utilizadas atualmente. As fibras vegetais podem ter origem em resíduos agroindustriais, como as fibras de bagaço de cana-de-açúcar e de coco, ou ainda podem ser oriundas de plantios específicos para esse fim, como é o caso das fibras de curauá e sisal. As fibras provenientes de resíduos agroindustriais são interessantes do ponto de vista de reutilização de um material residual, porém a utilização de fibras produzidas para reforçar materiais é mais interessante, pois elas possuem propriedades em geral superiores às fibras oriundas de resíduos agroindustriais, como propriedades mecânicas e térmicas.

Um dos principais desafios na área dos compósitos de matriz polimérica é promover a boa compatibilização entre a matriz polimérica e o reforço de fibra vegetal. Nesse sentido, diversos estudos buscam avaliar diferentes técnicas de tratamento desses materiais para a produção de compósitos que tenham comportamento mecânico superior aos polímeros, com estrutura ainda mais leve com a presença das fibras vegetais e ainda sejam biodegradáveis. Tendo esse objetivo em mente, este trabalho apresenta um estudo das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de compósitos de polihidroxibutirato (PHB), um polímero biodegradável, reforçado com fibras de curauá quimicamente tratadas, a fim de obter satisfatório ganho em

resistência mecânica e resistência térmica, além de promover a utilização de um material biodegradável.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do estudo é obter e caracterizar a morfologia e o comportamento mecânico e térmico de compósitos de PHB reforçados com fibras de curauá *in natura* e tratadas quimicamente.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de atingir o objetivo geral deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Obter fibras de curauá tratadas com água quente e hipoclorito de sódio em duas rotas de tratamento distintas;
- Caracterizar a composição química, morfologia e propriedades térmicas (estabilidade térmica, resíduo, temperatura de degradação) das fibras de curauá *in natura* e tratadas;
- Obter compósitos de PHB reforçados com fibras de curauá *in natura* e tratadas;
- Determinar as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, limite de resistência e limite de ruptura) dos compósitos;
- Caracterizar a morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova de tração;
- Caracterizar a adesão entre matriz (PHB) e reforço (fibras de curauá);
- Caracterizar a qualidade do processamento dos compósitos;
- Determinar as propriedades térmicas (estabilidade térmica, resíduo, temperatura de fusão, temperatura de degradação, temperatura de transição vítrea) dos compósitos de PHB reforçados com fibras de curauá;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FIBRAS NATURAIS VEGETAIS: CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Resíduos orgânicos oriundos da produção industrial contribuem para o acúmulo de material em aterros sanitários ou são descartados aleatoriamente na natureza. Com o objetivo de sanar essa deficiência, processos de reaproveitamento de resíduos são estudados visando a diminuição dos impactos ambientais oriundos do descarte incorreto e também o desenvolvimento de novas tecnologias com alto valor agregado [1]. Vários trabalhos, hoje, buscam aperfeiçoar a aplicação de recursos naturais, como o uso de fibras em materiais industriais e de engenharia [2–4]. As fibras naturais, como ilustrado na Figura 1, são fibras de origem mineral, vegetal ou animal.

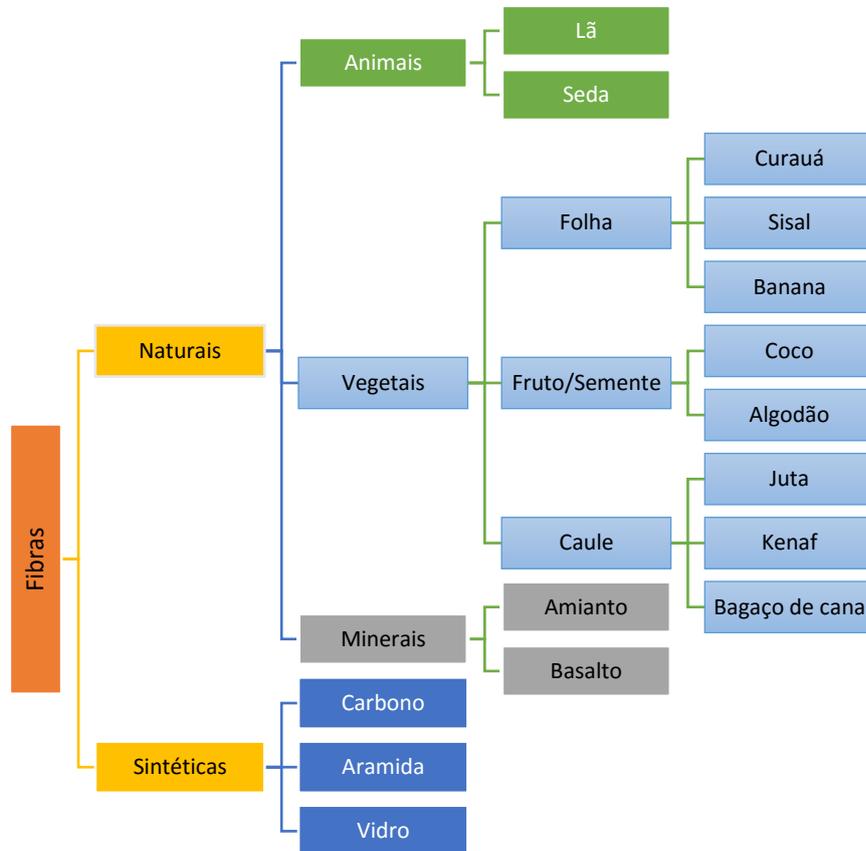


Figura 1 – Classificação dos tipos de fibras e classificação das fibras naturais quanto a origem e exemplos.

Além das fibras naturais, as fibras sintéticas, como fibras de vidro e carbono, são utilizadas como materiais industriais e de engenharia, em grande parte utilizadas como reforço em compósitos de matriz polimérica [5,6]. A utilização de fibras naturais como material industrial busca substituir, com a mesma eficiência, as fibras sintéticas, além promover melhoramento de propriedades de outros materiais, apesar da inerente variabilidade de suas propriedades mecânicas e térmicas. As fibras naturais são utilizadas nas mais diversas aplicações, como por exemplo o reforço de plásticos, produzindo compósitos, em muitos casos, com propriedades superiores aos dos plásticos sozinhos, ou ainda para a indústria têxtil e artesanato. A utilização de fibras naturais em materiais industriais e de engenharia tem como finalidade a diminuição do peso da estrutura (menor densidade), deixando-a mais leve; a biodegradabilidade [2]; e a diminuição de custos na produção de materiais industriais e de engenharia, quando comparadas com a utilização de fibras sintéticas como fibras de aramida, vidro e carbono. As fibras naturais são extraídas como produto principal ou tratadas como rejeitos agroindustriais. Dentre as fibras naturais, as fibras vegetais destacam-se por sua abundância. As fibras vegetais são provenientes tanto das folhas, quanto dos caules e troncos das plantas, como ilustrado na Figura 1. Cada uma dessas regiões possui fibras com características e composição diferentes. As fibras vegetais a partir das folhas são as mais utilizadas, como descrito em diversas literaturas [3,7].

A composição e estrutura das fibras naturais são dois pontos-chave na caracterização desse material para sua utilização como material de engenharia. A resistência das fibras é proveniente da sua formação estrutural. Basicamente, a fibra vegetal é formada pela união das células dos tecidos vegetais. As paredes celulares das células vegetais são organizadas de modo a formar diferentes camadas. A Figura 2 apresenta as camadas existentes na parede celular vegetal.

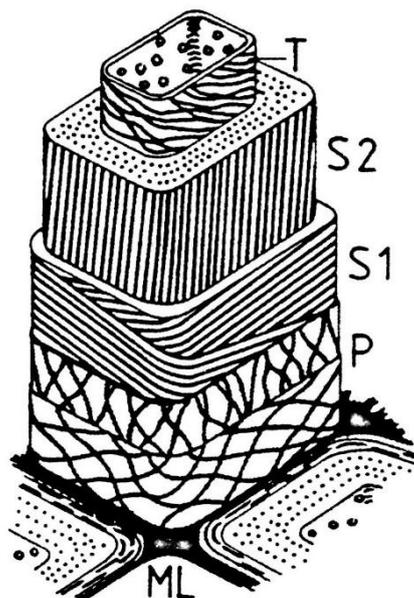


Figura 2 - Modelo de estrutura da parede celular da célula vegetal. Adaptado de Fengel e Wegener (1989) [8].

O arranjo concêntrico da parede celular é oriundo das diferentes composições químicas de cada camada, bem como da diferente orientação dos elementos estruturais. Os componentes das camadas são divididos em estruturais (celulose) e em componentes subestruturais (polioses e lignina) [8]. Nesse contexto, a estrutura formada apenas pela celulose é chamada fibrila, cuja textura só é observada após a remoção das polioses e lignina. No encontro das paredes celulares está localizada a lamela média (ML), cuja função é unir as paredes celulares das células adjacentes para formar o tecido. A parede primária (P) é formada por pequenas porções de fibrilas entrelaçadas e sobrepostas. Como é a primeira camada depositada no crescimento da célula jovem, ela deve ser mais flexível para conter o crescimento da célula. Por esse motivo, as fibrilas das porções mais exteriores são mais oblíquas. A parede secundária 1 (S1) é composta por fibrilas dispostas na forma de rampa helicoidal. A parede secundária 2 (S2) é a mais grossa das camadas, formada por fibrilas orientadas com certa direção e angulação, apresentando diferentes empacotamentos para diferentes tipos de plantas. A parede terciária (T) é formada por fibrilas orientadas com pequena inclinação, sem paralelismo definido entre as fibrilas. A combinação das fibrilas inclinadas com elementos não estruturais solidificantes (lignina) promove uma característica robusta às células, sem deixá-las inflexíveis, resistindo a uma grande variedade de tensões e esforços. A parede secundária S1 é responsável pela

resistência à compressão na direção axial das células, devido ao arranjo pouco inclinado das fibrilas. Já a parede secundária S2 é responsável pela resistência à tração na direção axial das células, devido ao arranjo altamente inclinado e alinhado das fibrilas.

Como visto anteriormente, as paredes celulares vegetais são formadas por materiais lignocelulósicos. Os materiais lignocelulósicos são divididos em materiais lignocelulósicos estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) e materiais lignocelulósicos não estruturais (extrativos e cinzas) [3]. A celulose é a base estrutural das células das plantas, tornando-a a substância mais importante produzida por organismos vivos [9]. A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear uniforme, formada pela união de várias unidades repetitivas, a celobiose. As unidades de celobiose são unidas pelas ligações glicosídicas β -(1-4), no qual duas moléculas de glicose adjacentes são unidas através da eliminação de uma molécula de água entre os grupos funcionais hidroxila dos carbonos 1 e 4. A Figura 3 apresenta a estrutura molecular da celulose.

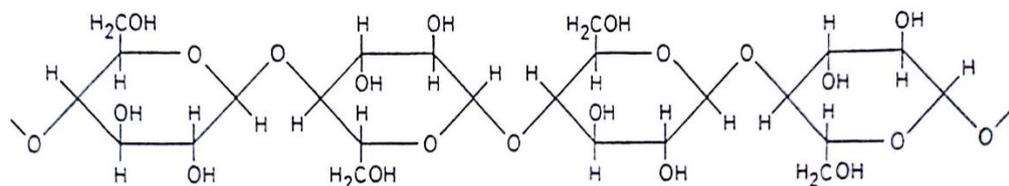


Figura 3 - Estrutura molecular da celulose [8].

Os grupos funcionais -OH estão presentes ao longo de toda a macromolécula, permitindo a formação de ligações intermoleculares, notadamente ligações de hidrogênio, que conferem rigidez e resistência à macromolécula. A celulose tem caráter polimérico (repetição da unidade celobiose), tem característica altamente hidrofílica e é biodegradável. Sua cadeia longa propicia uma estrutura com boas propriedades devido ao seu caráter semicristalino, proveniente da formação de cristais a partir das ligações intermoleculares com outras cadeias macromoleculares. As ligações intermoleculares conferem à celulose flexibilidade e elasticidade, ao passo que as ligações intramoleculares covalentes conferem rigidez à macromolécula. A fibrila é formada pelas ligações intermoleculares das estruturas de diversas

macromoléculas de celulose, sendo sua resistência mecânica devida a essas ligações. Dessa forma, é na área de maior cristalinidade da fibra vegetal onde se encontra a maior quantidade de fibrilas.

As polioses (ou hemicelulose) são componentes subestruturais presentes na parede das células vegetais associados à celulose. As hemiceluloses são diferentes da celulose pois são formadas a partir da união de diversos monossacarídeos em cadeias muito menores (tipicamente até 200 unidades repetitivas) e também são diferentes devido à presença de ramificações em sua estrutura [10]. As unidades de açúcares que compõem as hemicelulose podem ser divididas em pentoses, hexoses e ácidos hexurônicos. As unidades de hemicelulose podem ser formadas por uma única unidade (homopolímero) ou podem ser formadas por duas ou mais unidades distintas (heteropolímero). As hemiceluloses são encontradas na fibra vegetal associadas às cadeias celulósicas, as quais conferem coesão ao conjunto, preenchendo as lacunas entre as fibrilas. Está presente nas diferentes camadas da parede celular vegetal, mas é na camada mais externa onde está mais presente [8]. A ramificação presente em sua estrutura confere amorfismo e aumenta a susceptibilidade à ataques ácidos e alcalinos.

O outro componente subestrutural presente na parede celular vegetal é a lignina. Depois da celulose, a lignina é a substância polimérica orgânica mais abundante e importante dentro das plantas. Sua estrutura varia de planta para planta, varia até mesmo dentro da própria planta, onde possui composição distinta em diferentes partes do vegetal. Sua função principal é proteger o tecido vegetal contra oxidação e ataques químicos, de fungos, insetos e micro-organismos [8]. Sua estrutura é bastante complexa e varia de tecido para tecido, não sendo possível determinar uma estrutura exata para o material. A literatura relata que a lignina é composta por unidades moleculares de propano-fenol substituídos com vários grupos funcionais diferentes [11–13]. Do ponto de vista químico, a lignina é resistente ao ataque ácido, sendo solúvel em meio alcalino quente. Do ponto de vista da utilização das fibras vegetais como materiais de engenharia, a lignina apresenta-se como empecilho para a ligação com outros tipos de materiais, como por exemplo os polímeros. Por esse motivo, são feitos tratamentos superficiais nas fibras vegetais para se obter a maior quantidade de celulose possível, pois é esse componente que confere resistência mecânica ao conjunto.

Existem diversos tipos de fibras vegetais utilizadas como materiais industriais e de engenharia, como as fibras de sisal para a confecção de tapetes e revestimentos acústicos. Cada fibra utilizada possui diferentes teores de celulose, hemicelulose e lignina, fazendo com que cada fibra seja útil em diferentes aplicações. As fibras longas, como curauá e sisal conferem maior resistência ao material que estão reforçando devido à quantidade de celulose presente em cada uma delas. A seguir na Tabela 1, mostra-se a quantidade de celulose, hemicelulose e lignina de algumas fibras comumente utilizadas como reforço para compósitos poliméricos. Fibras com menor teor de celulose são, em geral, mais utilizadas para a produção de energia térmica, através da combustão da fibra. Dentre as fibras vegetais, a fibra de curauá destaca-se pela grande quantidade de celulose presente em sua estrutura, tornando-a um potencial reforço para compósitos de matriz polimérica.

Tabela 1 - Composição lignocelulósica (em massa) de algumas fibras naturais vegetais utilizadas como material de engenharia [7,14].

Fibras	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Algodão	85-90	6	2
Bagaço de cana	55	17	25
Curauá	74	10	8
Juta	61-71	14-20	12-13
Kenaf	72	20	9
Sisal	65	12	10

2.2 FIBRA DE CURAUÁ: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

O curauá (*Ananas erectfolius*) é uma bromélia proveniente da região do Pará, na Amazônia brasileira. Existem quatro variedades dessa planta: branco, roxo, vermelho e branco brilhoso [9]. Os mais comuns são o curauá roxo, com folhas roxo-avermelhadas, e o curauá branco com folhas levemente verdes, menor em tamanho quando comparado ao curauá roxo [15], como pode ser visto na Figura 4a. A folha da planta mede de 1,5 a 1,7 m de comprimento, tem 4 a 5 cm de largura, é rígida, lisa e ereta. Diferentemente de outras fibras vegetais, a fibra é o objetivo principal do plantio, seja para seu uso em artesanato, seja para aplicações em materiais de engenharia ou industriais, como compósitos de matriz polimérica. A fibra de curauá é extraída diretamente da folha da planta. O processamento primário das fibras consiste em

desfibrilação, secagem, amaciamento e clareamento, tanto mecânica quanto manualmente [15]. A Figura 4b mostra como é o aspecto da fibra de curauá já processada e seca.



Figura 4 - Plantação de curauá (a) e as fibras extraídas das folhas já processadas (b).

As fibras de curauá são empregadas como materiais industriais e de engenharia devido à sua baixa densidade ($1,4 \text{ g.cm}^{-3}$), quando comparadas às fibras de vidro ($2,55 \text{ g.cm}^{-3}$); apresenta resistência mecânica superior ($1,15 \text{ GPa}$) frente a outras fibras vegetais conhecidas como sisal e juta (700 e 800 MPa , respectivamente) [1,16]; e ainda apresenta resistência mecânica específica ($820 \text{ MPa}/(\text{g.cm}^{-3})$) próxima à fibra de vidro E ($1000 \text{ MPa}/(\text{g.cm}^{-3})$), por exemplo [1,9,17–19]. Ainda, a fibra de curauá possui módulo de elasticidade de $11,8 \text{ GPa}$ [1]. A aplicação de fibras de curauá como reforço em compósitos de matriz polimérica está sendo muito estudada hoje e corresponde a uma das principais aplicações desse tipo de fibra [11,20,21]. A fibra de curauá, por possuir grande quantidade de celulose em sua composição, não necessita de tratamentos químicos severos a fim de melhorar a interface da fibra para a fabricação de compósitos reforçados com a fibra. As propriedades mecânicas da fibra de curauá são superiores quando comparadas a outras fibras naturais, como sisal e

juta, e, por vezes, comparáveis às fibras sintéticas, como a fibra de vidro E. Devido à grande quantidade de celulose, a fibra de curauá apresenta resistência mecânica superior a muitas fibras naturais, devido às ligações intermoleculares que formam as fibrilas de celulose da estrutura [8,22]. Além disso, por ser uma fibra longa, é uma opção viável para a produção de compósitos reforçados com fibras longas e alinhadas, conferindo maior resistência ao material final [23]. Para que haja boa compatibilização entre a fibra, tratada quimicamente ou não, e a matriz polimérica é interessante que o polímero tenha características semelhantes no que diz respeito à polaridade das estruturas químicas.

2.3 POLÍMEROS E APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Polímeros são materiais formados pela combinação de várias unidades repetitivas, denominadas meros [24]. A união das unidades repetitivas leva a formação das macromoléculas, que constituem os polímeros. Esses materiais possuem massa molecular média de 10^4 a 10^6 g.mol⁻¹, sendo que a massa molecular é uma média da massa molecular de cada macromolécula. A grande maioria dos polímeros é formada a partir de hidrocarbonetos, além de outros átomos como O, N e S, mostrando a característica orgânica desse tipo de material [25]. As macromoléculas podem interagir umas com as outras e formar ligações intermoleculares, atrações entre as macromoléculas que se dão em função da diferença de eletronegatividade dos átomos presentes, ou ainda ligações cruzadas (para polímeros termofixos), que são de fato ligações covalentes entre as cadeias poliméricas [26]. Os polímeros possuem duas classificações quanto ao seu comportamento frente a temperatura: termoplásticos e termofixos. Os polímeros termoplásticos ainda podem ser classificados quanto a organização das cadeias macromoleculares: semicristalinos e amorfos. Os semicristalinos formam estruturas denominadas esferulitos, as quais são altamente organizadas, ao contrário dos amorfos, que não possuem organização estrutural [26].

Os polímeros termoplásticos são polímeros que eventualmente fundem quando são aquecidos e retornam ao seu estado inicial quando resfriados em processos reversíveis que podem ser repetidos algumas vezes. Além disso, nesse tipo de polímero, as propriedades mecânicas diminuem acentuadamente com o aumento da

temperatura, visto que as forças das ligações intermoleculares diminuem devido ao maior movimento das macromoléculas. Já os polímeros termofixos tornam-se rígidos a partir da sua transição vítrea e depois disso não apresentam grande amolecimento frente ao aumento da temperatura e não fundem. Os polímeros termofixos apresentam ligações cruzadas covalentes entre as macromoléculas, que dificultam os movimentos de vibração e rotação das macromoléculas, fazendo com que esse polímero não funda com o aumento da temperatura. Nesse caso, o contínuo aumento de temperatura leva apenas à degradação do material através da queima e combustão, com a quebra das ligações cruzadas [25,26].

Além da classificação quanto ao comportamento frente à temperatura, os polímeros podem ser classificados também quanto a origem e quanto a biodegradabilidade. Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais foram descobertos há relativamente pouco tempo e tem grande potencial para aplicação como material industrial, como a aplicação em cápsulas para liberação de medicamentos durante certos períodos de tempo. Esse tipo de polímero, para ser utilizado como material industrial, deve possuir propriedades semelhantes aos polímeros sintéticos os quais substituirão e ainda devem ser biodegradáveis. A biodegradabilidade confere um aspecto importante para esse tipo de material atualmente, visto que cada vez mais busca-se utilizar materiais que possam ser reciclados ou descartados de forma correta na natureza. A biodegradabilidade traz para o material polimérico uma preocupação menor no que diz respeito ao descarte incorreto, visto que eles se degradam em um tempo muito menor que os polímeros sintéticos convencionais. Os polímeros biodegradáveis podem ser produzidos a partir de matéria orgânica, através de micro-organismo ou ainda produzidos a partir da biotecnologia, como é ilustrado na Figura 5 [14,27].

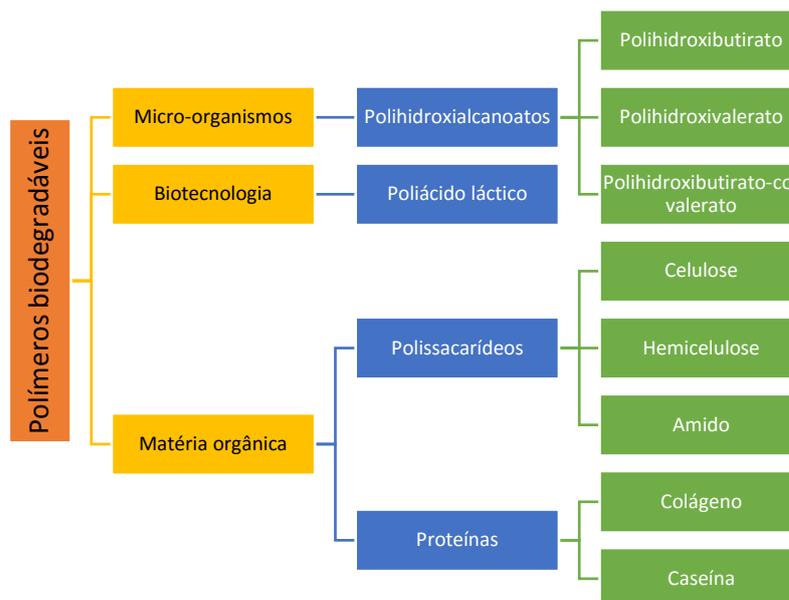


Figura 5 - Classificação dos polímeros biodegradáveis quanto a sua origem.

A partir da Segunda Guerra Mundial, com o advento dos polímeros sintéticos, o campo dos materiais foi revolucionado. A utilização de polímeros sintéticos em substituição aos materiais tradicionais como madeira e metais revolucionou a engenharia, pois os polímeros conferem leveza às estruturas devido a sua baixa densidade, quando comparado a outros materiais, confere resistência mecânica comparável ao material que pretendem substituir. Sua produção é de baixo custo frente a outros materiais e ainda pode-se controlar a produção para que o polímero tenha as propriedades mecânicas desejadas [28]. Nesse contexto, a substituição por polímeros sintéticos foi excepcional para a época. Hoje, diferentemente, busca-se materiais com resistência mecânica superior aos polímeros convencionais como o polipropileno (PP), materiais mais leves, de menor custo e ecologicamente corretos [29]. Nesse sentido, a utilização de reforço nos polímeros tem por objetivo suprir a demanda que se tem sobre esses materiais. Os compósitos poliméricos surgem como alternativas para elevar a qualidade dos polímeros que estão sendo utilizados, ao mesmo tempo diminuir sua quantidade utilizada com a adição de outro material [30]. Os compósitos buscam apresentar as melhores características da matriz e do reforço, a fim de ter um material com características melhores que os dois que o formam.

Os reforços para compósitos de matriz polimérica podem ser fibrosos ou particulados, como ilustrado na Figura 6. Como reforço fibroso pode-se citar as fibras

de carbono, fibras minerais e fibras vegetais. Essa última destaca-se por ser de fonte renovável, leve e relativamente resistente. Muitas são as aplicações que hoje utilizam as fibras vegetais como isolamento acústico e também para fabricação de tecidos e artesanatos. Sua utilização também possui o viés da biodegradabilidade, uma vez que essas fibras se degradam em tempos inferiores que as fibras de carbono, por exemplo [1,4]. Há vários estudos na literatura que mostram resultados promissores da utilização de fibras vegetais como reforço para compósitos de matriz poliméricas [31].

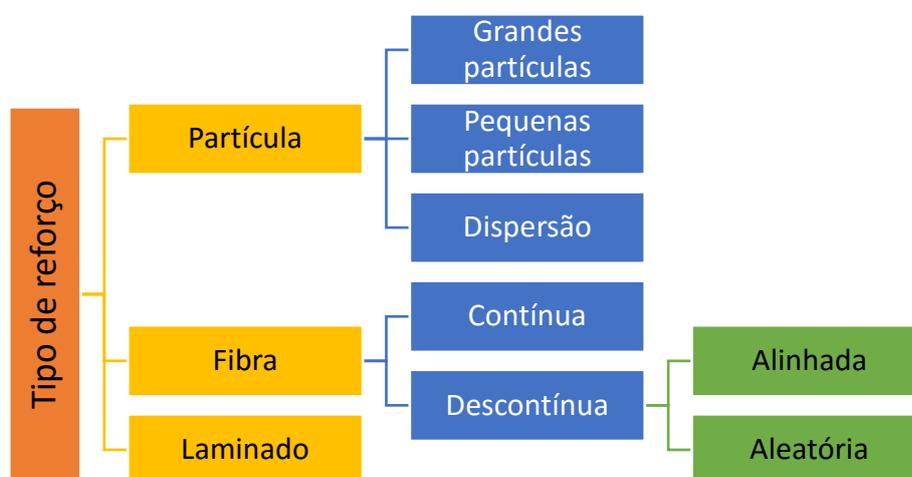


Figura 6 - Classificação dos materiais compósitos quanto ao tipo de reforço e à disposição do reforço dentro da matriz.

Como visto, as fibras utilizadas como reforço em compósitos podem ser longas ou curtas, contínuas ou descontínuas, multidirecionais ou unidirecionais. Os compósitos reforçados com fibras apresentam certas vantagens em relação a alguns materiais isotrópicos convencionais como o aço e alumínio: alta resistência, baixo peso, boa resistência à corrosão e fadiga e baixa densidade [23]. Compósitos de baixa performance, como é o caso dos compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, são geralmente reforçados com fibras curtas dispostas aleatoriamente, as quais promovem um discreto enrijecimento do compósito com pequeno aumento de resistência. Nesse tipo de compósito, a carga é predominantemente suportada pela matriz, enquanto que a fibra tem a função de manter a matriz unida para que não frature.

Os compósitos de fibras curtas dispostas aleatoriamente são materiais com características anisotrópicas, ou seja, suas propriedades variam em função da orientação. Porém, esse tipo de compósito, mesmo sendo teoricamente anisotrópico, comporta-se, devido ao tamanho das fibras em relação ao compósito e também devido a aleatoriedade de dispersão das fibras, de maneira isotrópica, sem direções preferenciais [23]. Esse tipo de comportamento é assumido na avaliação da macromecânica do compósito, uma vez que todas as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, limite de resistência e limite de ruptura) obtidas são consideradas as mesmas em qualquer região do compósito. Ainda, o compósito deverá sempre apresentar propriedades mecânicas intermediárias entre o reforço e a matriz, sendo uma combinação das propriedades de ambos [24,25,32]. Nesse sentido, verifica-se a importância da boa adesão entre reforço e matriz, para que haja um real ganho em propriedades mecânicas com o compósito.

2.4 POLIHIDROXIBUTIRATO: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

O poli-3-hidroxitirato (PHB) é um polímero natural e biodegradável, pertencente à família dos polihidroxialcanoatos (PHA), ilustrados na Figura 7, produzido por micro-organismos como reserva de carbono e energia [33]. Esse polímero possui as propriedades físicas (densidade: $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$) e de processabilidade de um polímero termoplástico convencional (temperatura de fusão: 173°C ; temperatura de transição vítrea: 0°C) [34], sendo também biodegradável quando descartado na natureza [35,36]. A família dos PHAs compreende polímeros lineares obtidos a partir da fermentação de lipídios e carboidratos por algumas espécies de bactérias [37]. Existem diversos tipos de polímeros dentro da família dos PHAs, dentre os quais estão o PHB e seu copolímero hidroxivalerato (HV), que juntos formam o copolímero polihidroxitirato-co-valerato (PHBV) [33]. É comum encontrar o HV ligado ao PHB, pois para a produção do PHB puro é preciso fornecer condições muito específicas para que o micro-organismo produza o homopolímero [38]. Um relevante fato em sua produção é que suas aplicações e propriedades dependem diretamente da massa molecular e da distribuição monomérica do polímero [39].

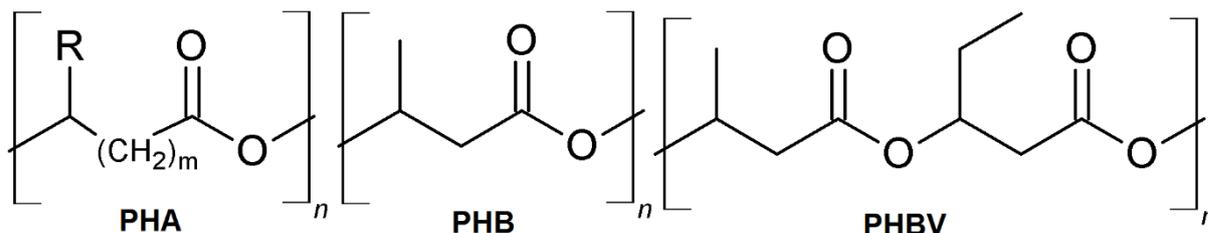


Figura 7 – Fórmula química estrutural dos PHAs, PHB e PHBV.

O PHB é comumente encontrado na forma de copolímero junto ao HV, sendo que as propriedades desse material são distintas das propriedades do PHB puro. O PHB pertence à classe dos poliésteres, cujo grupo funcional éster é o responsável pela ligação entre os monômeros. O PHB é um homopolímero formado pela polimerização do ácido 3-hidroxi-butírico produzido na fermentação anaeróbica de micro-organismos, como a bactéria *Raustonia eutropha* e suas cepas. O polímero é armazenado e possui função como a do amido: reserva energética. O PHB é um polímero semicristalino com alta cristalinidade, como reportado por diversas literaturas [40], chegando a 80% de cristalinidade, possui módulo de elasticidade em tração da ordem de 3,5 GPa, alongação típica de 6% e ainda 40 MPa resistência à tração. Sua estrutura é frágil e quebradiça, devido à sua estruturação dentro do micro-organismo [41].

2.5 INTERAÇÃO REFORÇO-MATRIZ EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

As fibras naturais vegetais são utilizadas como reforço em compósitos de matriz polimérica para promover suporte a cargas maiores que o polímero puro suporta. Para a promoção dessa característica é de extrema importância que haja boa interação entre a superfície da matriz polimérica e a superfície da fibra de reforço [42]. Esta interação se dá quando ocorre boa compatibilidade entre a matriz e a fibra. De forma geral, a matriz polimérica possui caráter apolar, enquanto o reforço de fibra vegetal possui caráter polar, o que dificulta a interação entre as estruturas devido à diferença de polaridade das mesmas. Esses problemas de compatibilização entre reforço e matriz podem levar a falhas nos compósitos durante algum esforço, devido à ineficiente transferência de carga da matriz para o reforço [43,44]. A compatibilização

entre matriz e reforço pode ser melhorada através de modificações por tratamentos químicos na superfície da matriz e da fibra, ou através da adição de agentes compatibilizantes durante o processamento do compósito [45].

Entre os tratamentos químicos promovido na superfície das fibras, os que mais se destacam são a mercerização, os tratamentos ácidos e o branqueamento [42]. Dentre esses, a mercerização é a mais conhecida e difundida [46]. Consiste no tratamento da fibra com solução alcalina em concentração específica, comumente hidróxido de sódio, modificando a superfície da fibra e facilitando a adesão da matriz polimérica. O hidróxido de sódio, em baixas concentrações, reage com as porções mais externas da fibra, interagindo com os componentes estruturais da fibra vegetal (celulose, hemicelulose e lignina). A reação do NaOH substitui os grupos funcionais OH⁻ por grupos acetil, conferindo a fibra um caráter mais polar. Essa reação tem por base a hidrólise alcalina, em que o sítio ativo alcalino causa o inchaço da estrutura celulósica devido ao impedimento de formação das ligações de hidrogênio ao se unir às hidroxilas, conseqüentemente promovendo diminuição da cristalinidade e comprimento das cadeias celulósicas [6]. A mercerização é aplicada com objetivo de remover a porção externa da fibra e manter íntegra a porção celulósica. Nesse sentido, os componentes estruturais amorfos de hemicelulose e lignina são os mais afetados por esses tratamentos, sendo facilmente solubilizados pela solução alcalina. Além disso, os tratamentos químicos têm por objetivo aumentar a área superficial da fibra vegetal, permitindo uma melhor ancoragem mecânica que permita a eficiente transferência de carga entre fibra e matriz polimérica [6,44].

Além dos tratamentos aplicados à superfície da fibra, outros diferentes tratamentos podem ser feitos na superfície do polímero. A técnica de incrustação é a mais utilizada como tratamento superficial para polímeros. Nesse tratamento, o polímero reage com outro componente químico e o produto final é o polímero com o agente compatibilizante incrustado em sua superfície. O compatibilizante deve possuir dupla funcionalidade, ou seja, deve ser compatível tanto com a matriz quanto com o reforço, a fim de promover uma boa adesão entre reforço e matriz [47]. Além da incrustação de agentes compatibilizantes na superfície dos polímeros, a simples mistura deles com a fibra e o polímero durante o processamento do compósito pode ser considerado um tipo de melhoramento da interface entre os materiais [48]. O

agente adicionado deve-se unir ao mesmo tempo com os dois componentes para promover boa ancoragem mecânica do reforço fibroso na matriz.

2.6 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS

A avaliação das propriedades mecânicas dos materiais compósitos é de relevante importância a fim de verificar se as propriedades do novo material são superiores às dos materiais iniciais. Para materiais poliméricos e compósitos poliméricos, as principais propriedades mecânicas verificadas são o módulo de elasticidade, limite de escoamento teórico, limite de resistência à tração, limite de ruptura e alongação máxima [25]. As propriedades mecânicas dos polímeros, e consequentemente dos compósitos poliméricos, dependem, essencialmente, de suas estruturas químicas, graus de cristalinidade, massas molares, copolimerização, temperatura, tempo e condições de processamento [26]. A respeito do comportamento, os polímeros termoplásticos apresentam comportamento dúctil ou frágil em razão da temperatura ambiente em relação à sua temperatura de transição vítrea, na qual o polímero passa de um estado vítreo para um estado borrachoso e maleável [26]. Já os polímeros termofixos são predominantemente vítreos, e por isso apresentam comportamento frágil. Como os polímeros termofixos possuem ligações cruzadas, os retículos formados não têm grande mobilidade, tornando o material vítreo.

O comportamento mecânico dos compósitos situa-se entre o comportamento mecânico do reforço e da matriz. A união dos dois materiais pode levar a um material com resistência mecânica superior. A matriz polimérica, eventualmente, passa a resistir maiores tensões e cargas que conseguiria sem a ancoragem mecânica da fibra. A matriz desempenha importante papel no desenvolvimento dos compósitos de matriz polimérica, pois, por ser na maioria das vezes o material com maior volume no compósito, o polímero define grande parte das propriedades do compósito. Além de suportar cargas em compósitos com fibras dispostas aleatoriamente e de baixa performance, a matriz polimérica tem a função de envolver e proteger as fibras, no caso de compósitos de alta performance, onde a fibra é quem promove a maior

parcela da resistência mecânica do compósito [23]. A massa molecular do polímero e a cristalinidade, para polímeros semicristalinos, são duas propriedades fundamentais que afetam diretamente as propriedades mecânicas dos compósitos. O aumento do grau de cristalinidade acarreta diretamente no aumento do módulo de elasticidade do material, ao passo que diminui o limite de escoamento do material [25]. A massa molecular do polímero também influencia em suas propriedades mecânicas. Polímeros com elevada massa molecular possuem maior quantidade de moléculas entre regiões cristalinas tornando a estrutura mais agregada e unida, portanto é um material mais tenaz, o que provoca um aumento na flexibilidade [26]. A interface reforço-matriz é de extrema importância na avaliação da propriedade mecânica do compósito polimérico. Quanto maior é ancoragem mecânica da fibra à matriz, melhor será a transferência de carga dentro do material e conseqüentemente mais resistente será. A presença de defeitos no material também leva a diminuição da resistência mecânica, da elongação e do módulo de elasticidade, seja por conta da fibra, seja por conta da matriz.

2.7 COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS

As propriedades térmicas de um compósito indicam o comportamento do material frente à temperatura. Para a avaliação do comportamento térmico dos compósitos duas técnicas são amplamente aplicadas: análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC). As duas técnicas avaliam o comportamento térmico do material, sendo que a TGA avalia a perda de massa do material em função de uma programação controlada de temperatura. Já a DSC é uma análise que avalia os eventos térmicos envolvidos nas transições térmicas do material [49].

As análises térmicas envolvidas na caracterização de materiais compósitos devem identificar três temperaturas principalmente: a temperatura de fusão (T_f) (para compósitos com matriz semicristalina), temperaturas de degradação (T_d) e temperatura de transição vítrea (T_g). A T_f diz respeito à temperatura de fusão da matriz polimérica, na qual todos os cristais são dissolvidos e o polímero deixa de ter uma

estrutura organizada. A T_g diz respeito à temperatura no qual a matriz polimérica passa de um estado vítreo, mais rígido, para um estado mais borrachoso. Essa temperatura evidencia a relaxação das ligações, permitindo rotação das mesmas, tornando o material mais maleável. Essas duas temperaturas são importantes para o processamento dos polímeros, pois influenciam diretamente no processamento dos compósitos. Polímeros termoplásticos amorfos são processados em função da sua T_g , pois não possuem organização cristalina e são vítreos até essa temperatura. Já os polímeros termoplásticos semicristalinos são processados em função de sua T_f , visto que a partir dela não há resistência mecânica devido à total dissolução dos cristais [4].

A análise TGA mostra a perda de massa dos compósitos frente a temperatura e com isso mostra a T_d do material. Além de avaliar o comportamento do material frente a temperatura, a análise TGA ainda apresenta a estabilidade térmica do material, os estágios de degradação e o resíduo. A estabilidade térmica diz respeito à temperatura que o material resiste sem sofrer qualquer decréscimo em sua massa. Com essa informação, é possível estabelecer condições de uso para o material. Ademais, os estágios de degradação mostram em quantas etapas ocorre a perda de massa do material. Essa informação pode ser importante do ponto de vista da identificação dos compostos que são liberados em cada um dos estágios. A avaliação dos resíduos mostra a quantidade de material restante ao final da análise, ou seja, a quantidade de material que ainda está presente na temperatura final. Com essa informação, pode-se inferir acerca da degradação ou não de determinados componentes do material em questão. Em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, essas informações são úteis para avaliar o desempenho térmico do compósito [50].

Já a análise DSC apresenta as temperaturas T_f e T_g , além de mostrar a entalpia envolvida nos eventos térmicos identificados. Além de identificar as temperaturas de T_f e T_g , a análise DSC também apresenta as entalpias envolvidas nos eventos térmicos relacionados ao material, bem como caracteriza qualitativamente os eventos térmicos em endotérmicos ou exotérmicos. A entalpia de fusão é a mais importante para compósitos poliméricos, visto que a partir dela é possível calcular o grau de cristalinidade do polímero, indicando a quantidade de cristais existentes no material, bem como também verificar a influência da adição de reforço fibroso na cristalinidade do compósito [50].

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS

As fibras de curauá foram fornecidas pelo Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária (CEAPAC), proveniente de Santarém, no estado do Pará, com comprimento médio de 80 cm e não penteadas. O polímero PHB foi obtido da empresa GoodFellow em forma de *pellet*, com tamanho médio de 3 mm, densidade aproximada de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$, resistência à tração de 40 MPa, módulo de elasticidade em tração de 3,5 GPa e alongação máxima de 6% (dados fornecidos pelo fabricante). O polímero possui cor bege, não translúcido e de certa forma maleável, possuindo ainda um odor característico. O polímero possui certa quantidade desconhecida do seu copolímero PHBV. O polímero possui T_f de 173°C e T_g de 0°C . A Figura 8 apresenta um fluxograma representativo dos estudos realizados, que envolve as caracterizações dos materiais, processamento dos compósitos e ensaios dos materiais desenvolvidos durante o estudo. Em vermelho, são mostrados os processos relacionados às fibras e em verde são os processos relacionados aos compósitos.

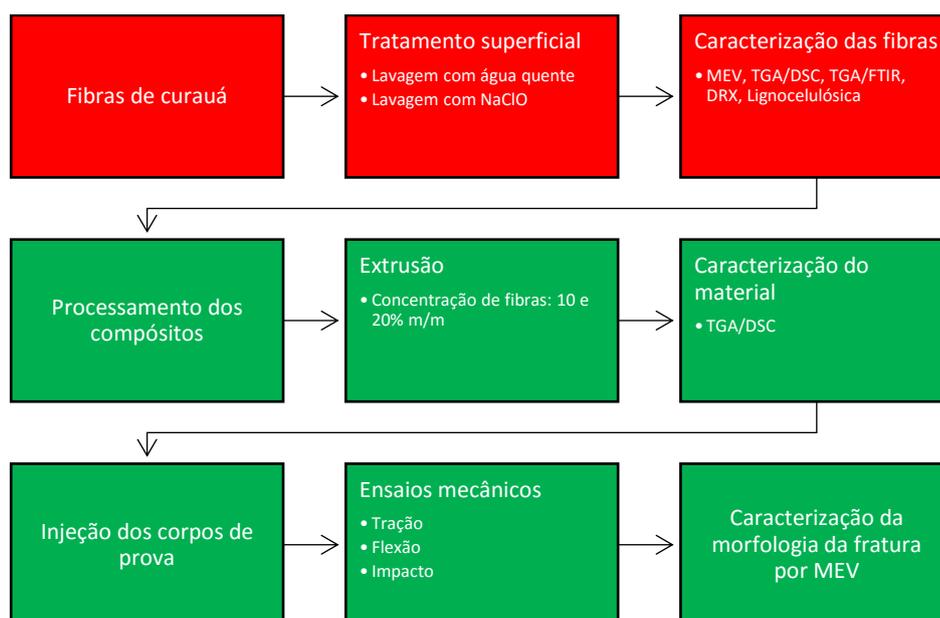


Figura 8 - Fluxograma básico do estudo realizado.

3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DE CURAUÁ

As fibras de curauá foram recebidas e armazenadas em temperatura ambiente protegidas do sol e umidade. As fibras foram penteadas e em seguida foram cortadas com tamanho médio de 25 mm para a sequência dos tratamentos e produção dos compósitos. Para a fibra de curauá *in natura* deu-se o nome de CIN. Dois tratamentos foram propostos baseados em tratamentos já relatados na literatura para esse tipo de fibra [3,51].

A primeira rota de tratamento consistiu em uma lavagem utilizando água seguida de mercerização das fibras em solução de NaOH 5% m/v. Uma porção de fibras foi lavada, com agitação constante, em água à 80 °C por 2 h. Logo após, deixou-se as fibras secarem em temperatura ambiente por 48 h e em seguida as fibras foram secas em estufa à 60 °C por 12 h. Para essa fibra, ao final da lavagem, deu-se o nome de CA. As fibras resultantes do processo de lavagem com água foram imersas em solução de NaOH 5% m/v por 2 h à 50 °C, com uma razão sólido:líquido de 1:10 (fibra:solução), mantendo agitação constante durante todo o processo. Após o tratamento, as fibras mercerizadas foram lavadas com água destilada até pH neutro e em seguida secaram em temperatura ambiente por 48 h. Após esse tempo, as fibras foram levadas em estufa à 60 °C por 12 h e pesadas para verificação do rendimento do tratamento aplicado. A essa fibra ao final do tratamento deu-se o nome de CAN.

A segunda rota de tratamento consistiu em uma lavagem utilizando hipoclorito de sódio (NaClO) seguido de mercerização das fibras em solução de NaOH 5% m/v. A segunda porção de fibras foi lavada, sem agitação, em solução de NaClO 2% v/v por 5 h, mantendo uma razão sólido:líquido de 1:15 (fibra:solução). Logo após, as fibras foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH. As fibras foram secas em temperatura ambiente por 48 h e depois secas em estufa a 60 °C por 12 h. A essa fibra ao final da lavagem deu-se o nome de CH. As fibras resultantes do processo de lavagem com NaClO foram imersas em solução de NaOH 5% m/v por 2 h à 50 °C, mantendo uma razão sólido:líquido de 1:10 (fibra:solução). Após o tratamento, as fibras foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH das mesmas. Foram secas em temperatura ambiente por 48 h e secas em estufa por 12

h à 60 °C em seguida, para verificação do rendimento do tratamento aplicado. A essa fibra ao final do tratamento deu-se o nome de CHN.

3.3 CARACTERIZAÇÃO LIGNOCELULÓSICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ

As fibras de curauá foram caracterizadas quimicamente segundo o Documento 236 – Procedimentos para Análise Lignocelulósica da EMBRAPA [52], que estabelece normas para a determinação dos teores de umidade, extrativos, lignina (solúvel e insolúvel), holocelulose e alfacelulose. A caracterização química foi realizada nas fibras de curauá *in natura*, nas fibras resultantes do primeiro tratamento, do segundo tratamento e também após as duas lavagens propostas (com água quente e NaClO), para que ficasse claro qual a influência dos tratamentos químicos na composição das fibras de curauá. Para a caracterização, as fibras foram moídas em moinho analítico Quimis para aumentar a área de contato entre as fibras e os reagentes.

Para a determinação da umidade, as fibras foram secas em estufa à 105 °C por 3 h, resfriadas em dessecador e pesadas. Depois, colocou-se a fibra por mais 1 h em estufa e repetiu-se o processo até atingir massa constante. A determinação do teor de extrativos foi feita em extrator Soxhlet por 4 h, utilizando como solvente acetona P.A. Os extrativos foram determinados apenas para a fibra *in natura*, já que os tratamentos aplicados na fibra acabam por removê-los durante o processo. Para a determinação do teor de cinzas, as fibras foram colocadas em cadinhos de cerâmica e levadas para um forno mufla com uma taxa de aquecimento de 9,6°C.min⁻¹ até 600 °C, onde permaneceram por 3 h. Após o tempo, os cadinhos foram retirados do forno mufla quando estava a uma temperatura de 200 °C. Por fim, os cadinhos foram colocados em dessecador por 30 min e pesados em seguida para determinação do teor de cinzas.

Para a determinação do teor de lignina, as fibras foram maceradas por 15 min em gral adicionando 17 mL de solução de H₂SO₄ 72% m/m e deixadas de repouso por 24 h. O licor foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL e as fibras colocadas sob refluxo por 4 h. Após o tempo, a solução foi filtrada em funil de vidro sinterizado n°4. O filtrado foi seco em estufa à 105 °C por 3 h até apresentar

massa constante. Para a determinação do teor de holocelulose, as fibras foram colocadas em 120 mL de água destilada, juntamente com 2,5 g de NaClO e 1 mL de ácido acético glacial em banho à 70 °C por 5 h, sob agitação constante. Ao final das três primeiras horas, adicionou-se mais 2,5 g de NaClO e 1 mL de ácido acético glacial. O material resultante foi filtrado em funil de vidro sinterizado n°2 até que tivesse o pH neutralizado. O material foi seco em estufa à 105 °C por 18 h até que fosse obtida massa constante e o teor de holocelulose fosse determinado. Para determinação do teor de alfacelulose, uma porção de holocelulose seca foi macerada em gral com 15 mL de solução de NaOH 17,5% m/v por 8 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 40 mL de água destilada. O material resultante foi filtrado em funil de vidro sinterizado n°2 e por fim o filtrado foi seco em estufa por 18 h à 105 °C até que fosse obtida massa constante, com isso o teor de alfacelulose foi determinado.

3.4 DETERMINAÇÃO DA CRISTALINIDADE DAS FIBRAS DE CURAUÁ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A cristalinidade das fibras de curauá modificadas foi obtida através do método de difração de raios-X em difratômetro da marca Rigaku modelo Ultimativ. Foi utilizado o modo de reflexão com um ângulo incidente de 1,54 Å, radiação de CuK α , ângulo de incidência 2 θ variando de 5 a 50°, com uma velocidade de varredura de 5°.min⁻¹. O índice de cristalinidade foi obtido pelo método de Segal et al. [53], que contabiliza a diferença entre as intensidades do pico cristalino (2 θ = 22,5°) e o halo amorfo (2 θ = 18°), conforme descrito na Equação 1 a seguir.

$$\%X_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

I_{002} é a intensidade do pico cristalino, I_{am} é a intensidade do pico amorfo e $\%X_c$ é o índice de cristalinidade calculado. A cristalinidade das fibras foi calculada para as fibras *in natura*, fibras lavadas e fibras mercerizadas, com o objetivo de investigar a diferença na cristalinidade das fibras de curauá com composições diferentes.

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

3.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

Inicialmente, antes do processamento, as fibras de curauá CIN, CAN, CHN e o PHB foram secos em estufa a 60 °C por 24 h para eliminação de toda umidade que pode prejudicar o processamento dos compósitos. Foram produzidas 6 famílias de compósitos e o polímero puro nesse estudo, com duas concentrações distintas de fibra: 10 e 20% em massa. Foram produzidos corpos de prova de tração e de impacto, sendo que o último também utilizado para os ensaios de flexão.

Os compósitos foram primeiramente processados em extrusora dupla rosca corrotante interpenetrante da marca MH Equipamentos modelo cor 20-32 Lab, com velocidade de rosca de 200 rpm, rosca com 20 mm de diâmetro, L/D da rosca de 44 e perfil de temperatura variando de 160 a 190 °C. Utilizou-se ainda uma calha de refrigeração para resfriamento dos compósitos recém processados. O polímero e as fibras foram adicionados manualmente, sem ajuda de dosador e sem pré-mistura. Os compósitos resultantes foram moídos em moinho de facas da marca Marconi, até passarem por uma peneira de granulometria de 5 mm. O material foi armazenado em local seco e protegido de umidade.

Os compósitos extrusados foram secos por 24 h a 60 °C para eliminação da umidade que pode prejudicar a injeção dos corpos de prova (CP). Os compósitos foram moldados por injeção em injetora Thermo Scientific Haake Mini Jet II. Foram produzidos corpos de prova de tração, flexão e impacto Izod para cada família de compósito, todos em conformidade com as normas ASTM D638, D790 e D256, respectivamente [54–56]. Os corpos de prova foram moldados seguindo os parâmetros descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros da moldagem por injeção dos corpos de prova dos compósitos.

	Tipo do corpo de prova	Pressão de injeção (bar)	Pressão de recalque (bar)	Temp. do cilindro (°C)	Temp. do molde (°C)	Tempo de injeção (s)	Tempo de recalque (s)
Polímero puro	Tração	350	300	180	40	7	2
	Flexão/Impacto	400	350	180	40	7	2
Compósitos	Tração	400	350	190	40	7	2
	Flexão/Impacto	400	350	190	40	7	5

Como descrito na norma ASTM D638 [54], o corpo de prova de tração em forma de gravata moldado foi do tipo V. As dimensões do CPs de tração são apresentadas na Figura 9. Os corpos de prova de flexão em forma de barra foram moldados de acordo com a norma ASTM D790 [55]. As dimensões dos CPs de flexão são apresentadas na Figura 9. Os corpos de prova de impacto em forma de barra foram moldados em conformidade com a norma ASTM D256 [56] e entalhados mecanicamente com entalhador da marca CEAST, com profundidade de entalhe de 2 mm aproximadamente, conforme recomendado pela norma. As dimensões dos CPs de impacto Izod são ilustradas na Figura 9.

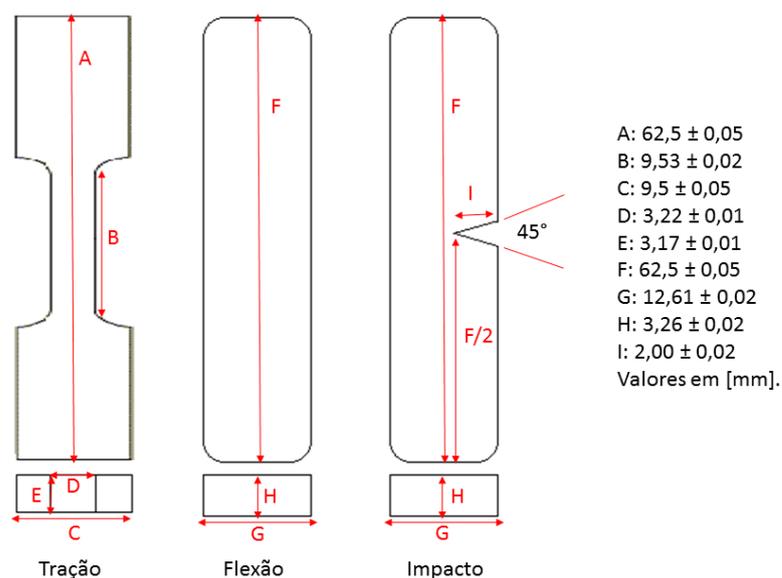


Figura 9 - Dimensões dos corpos de prova dos ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto Izod.

3.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ

Os corpos de prova moldados foram mantidos em ambiente climatizado a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com umidade controlada em 50% e ensaiados nessas condições, conforme recomendam as normas ASTM para ensaios mecânicos em materiais plásticos, utilizando nos ensaios uma célula de carga de 5 kN, adequada a ensaios mecânicos que necessitam de baixa carga.

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

Para o ensaio de tração utilizou-se uma máquina de ensaios universal Instron 3382, com garras pneumáticas e frequência de aquisição de dados de 10 Hz. A velocidade do ensaio foi determinada segundo a norma ASTM D638 [54], a qual diz que para materiais semirrígidos (PHB) deve-se utilizar uma velocidade de ensaio de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram obtidos do ensaio o módulo de elasticidade em tração, a tensão na ruptura, o limite de resistência à tração, deformação na ruptura e a carga máxima suportada. Essas informações foram fundamentais para a avaliação do desempenho mecânico dos materiais.

Para o ensaio de flexão de três pontos utilizou-se uma máquina de ensaios universal Instron 3382 com acessório para flexão de três pontos, com frequência de aquisição de dados de 10 Hz. O vão livre adotado foi de 51 mm. A velocidade do ensaio é determinada pela Equação 2 a seguir, descrita na norma ASTM D790 [55]:

$$R = \frac{Z \cdot L^2}{6 \cdot d} \quad (2)$$

em que R é a velocidade de ensaio ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$), L é o comprimento do suporte (mm), d é a espessura do corpo de prova (mm) e Z é uma constante que vale $0,01 \text{ min}^{-1}$. Para o polímero puro e para os compósitos obtidos a velocidade de ensaio foi de $1,38 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A seguir, na Figura 10 é apresentado um esquema do ensaio de flexão. Foram obtidas as seguintes informações: módulo de elasticidade em flexão, limite de resistência à flexão, tensão normal devido à flexão na ruptura, deformação na ruptura e carga máxima suportada.

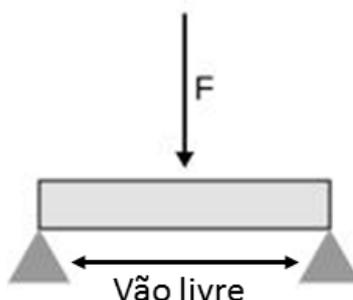


Figura 10 - Esquema do ensaio de flexão mostrando o vão utilizado para o ensaio: 51 mm.

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

Para o ensaio de impacto Izod utilizou-se uma máquina de ensaios CEAST Impactor II. Para a realização do ensaio utilizou-se um martelo de 2,75 J conforme recomenda a norma ASTM D256 [56] para esse tipo de material (PHB). As medições foram feitas para cada família e a média dos resultados foi tomada para cada uma.

3.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR TGA E DSC DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ

A caracterização térmica dos materiais foi realizada através de análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises TGA e DSC foram realizadas em equipamento TA Instruments SDT Q600, no qual as duas análises são realizadas simultaneamente. Dez a vinte miligramas de amostra foram avaliadas numa atmosfera inerte de N₂ a 60 mL.min⁻¹, utilizando-se cadinhos de alumina, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A faixa de temperatura analisada foi de 20 a 600 °C para as fibras e compósitos e 20 até 400 °C para o polímero puro.

O grau de cristalinidade (%X_c) foi obtido em comparação ao polímero 100% cristalino. A cristalinidade de cada material analisado, compósitos e polímero puro, foi determinada a partir da Equação 3, onde ΔH_f^o é a entalpia de fusão teórica para o PHB 100% cristalino, cujo valor é igual a 146 J.g⁻¹ [34], ΔH_f é a entalpia de fusão, em J.g⁻¹, de cada amostra obtida a partir do ensaio de DSC e w é a fração mássica de PHB no compósito.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f \cdot 100}{\Delta H_f^o \cdot w} \quad (3)$$

3.8 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ E DOS COMPÓSITOS FRATURADOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fibras de curauá e a superfície de fratura dos CPs de tração dos compósitos ensaiados foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio da marca JEOL modelo JSM-7001F, com tensão de aceleração de 10 a 15 kV e corrente de emissão de 81 μ A, com aumentos de 50, 100, 250, 500 e 1000x. As amostras tiveram recobrimento metálico de platina. As micrografias obtidas foram comparadas a fim de verificar a influência dos tratamentos superficiais nas fibras e para os compósitos avaliou-se a morfologia da superfície de ruptura dos CPs utilizados no ensaio de tração, a fim de verificar a adesão entre fibra e matriz e ainda a qualidade do processamento dos compósitos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ E AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE POR DRX

A caracterização química das fibras é de elevada importância para o estudo, pois é possível verificar a intensidade dos tratamentos, ou seja, verificar qualitativamente em quais locais da fibra o tratamento atingiu. A caracterização química apresenta a composição lignocelulósica das fibras de curauá, enquanto que a avaliação da cristalinidade avaliou a influência dos tratamentos químicos na estrutura da fibra de curauá.

4.1.1 Composição química

A fibra de curauá é composta basicamente por três elementos: celulose, hemicelulose e lignina. Esses três componentes que realmente atuarão como reforço mecânico para o compósito polimérico. Dentre esses três componentes, a celulose aparece como a mais abundante na fibra de curauá, fato desejável, pois a celulose é que promoverá o maior reforço mecânico para a matriz polimérica.

A caracterização química feita no estudo abrangeu os seguintes componentes, conforme os Procedimentos para Análise Lignocelulósica da EMBRAPA: teores de holocelulose, alfacelulose, hemicelulose, lignina, umidade, cinzas e extrativos. A alfacelulose é a celulose não degradada do material, ou seja, a celulose cristalina. A holocelulose é a soma de alfacelulose com a celulose degradada e a hemicelulose, formando assim um teor de carboidratos estruturais totais das fibras, apresentando coloração amarela característica [8]. A lignina é o agente ligante entre a hemicelulose e a celulose, que confere adesão e união entre as fibrilas da fibra. O teor de umidade está relacionado à quantidade de água presente na fibra. A cinza, em amostras vegetais, é um material inorgânico que representa basicamente os minerais que estão presentes na amostra, bem como substâncias que foram adicionadas à amostra, ou

seja, as cinzas são todos os compostos restantes após a ignição da matéria orgânica, constituída de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Os extrativos são óleos e graxas superficiais que aderem a fibra conferindo impermeabilidade e resistência à fibra, ou ainda, são compostos que são extraídos do material lignocelulósico por solventes orgânicos ou inorgânicos que não são componentes estruturais da parede celular [8]. A Tabela 3 apresenta a caracterização lignocelulósica completa das fibras de curauá *in natura* (CIN), lavada com água (CA), lavada com água e mercerizada (CAN), lavada com hipoclorito (CH) e lavada com hipoclorito e mercerizada (CHN).

Tabela 3 - Caracterização química das fibras de curauá *in natura* e tratadas (em % m/m).

Fibra	Holocelulose	Alfacelulose	Hemicelulose	Lignina*	Umidade	Cinzas	Outros**
CIN	76,89	61,87	15,02	6,83	5,80	0,56	9,92
CA	83,03	61,67	21,36	5,15	5,83	0,42	5,57
CAN	80,64	68,46	12,18	6,81	7,56	0,46	4,53
CH	76,43	43,04	33,39	2,71	8,13	0,78	11,95
CHN	86,68	71,00	15,68	2,71	7,83	0,71	2,07

*Corresponde apenas a parte insolúvel da lignina presente na fibra;

**Corresponde aos outros componentes como extrativos, lignina solúvel e outros não detectados pelas análises.

Percebe-se a partir da Tabela 3 que os tratamentos propostos foram eficientes em promover a retirada da lignina e hemicelulose das fibras tratadas, resultando em teores de holoceluloses, em geral, maiores que os teores da fibra *in natura*. Dentre as amostras avaliadas, a CHN apresentou o maior teor de alfacelulose. A lavagem da fibra com NaClO proporcionou uma eficiente deslignificação, porém causou degradação de parte da celulose, visto que o teor de hemicelulose é alto na fibra CH. Existem três classificações para a celulose: alfacelulose, betacelulose e gamacelulose. A segunda compreende a celulose degradada após algum tratamento e a gamacelulose compreende, principalmente, a hemicelulose [8]. Logo, é possível observar a partir da Tabela 3 que parte dessa celulose se degrada, passando a ser solúvel em solução de NaOH, fato que não ocorre com a celulose cristalina. Nesse caso, o NaClO ataca não só a lignina e hemicelulose da fibra de curauá, mas também a celulose cristalina, diminuindo o seu teor [3]. O hipoclorito de sódio, por ser um agente oxidante forte, acaba por oxidar algumas das ligações glicosídicas da cadeia celulósica, diminuindo a quantidade de alfacelulose presente na amostra. Como a alfacelulose contabiliza apenas a celulose cristalina, a amostra CH apresentou o

CIN: fibra de curauá *in natura*; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

menor teor, no entanto o alto teor de hemicelulose contém parcelas de betacelulose, mostrando um elevado teor em comparação com as outras fibras.

A lavagem com água resultou em uma pequena diminuição na quantidade de lignina da fibra. Como relatado em algumas literaturas [51,57], o tratamento com água quente pode resultar na solubilização de parte de carboidratos, gomas, proteínas e sais inorgânicos. Com isso, é possível observar que o teor de alfacelulose permanece praticamente inalterado, bem como há o aumento no teor de hemicelulose, devido em parte à betacelulose e também à remoção de outros componentes da fibra como lignina e extrativos. O tratamento com água é de grande relevância, pois é relativamente simples e apresenta resultados satisfatórios quando o objetivo do seu uso é a remoção de lignina e componentes superficiais da fibra não estruturais. A seguir, na Figura 11, são mostradas as fibras de curauá lavadas e mercerizadas CAN e CHN, juntamente com a fibra *in natura*, após os tratamentos.

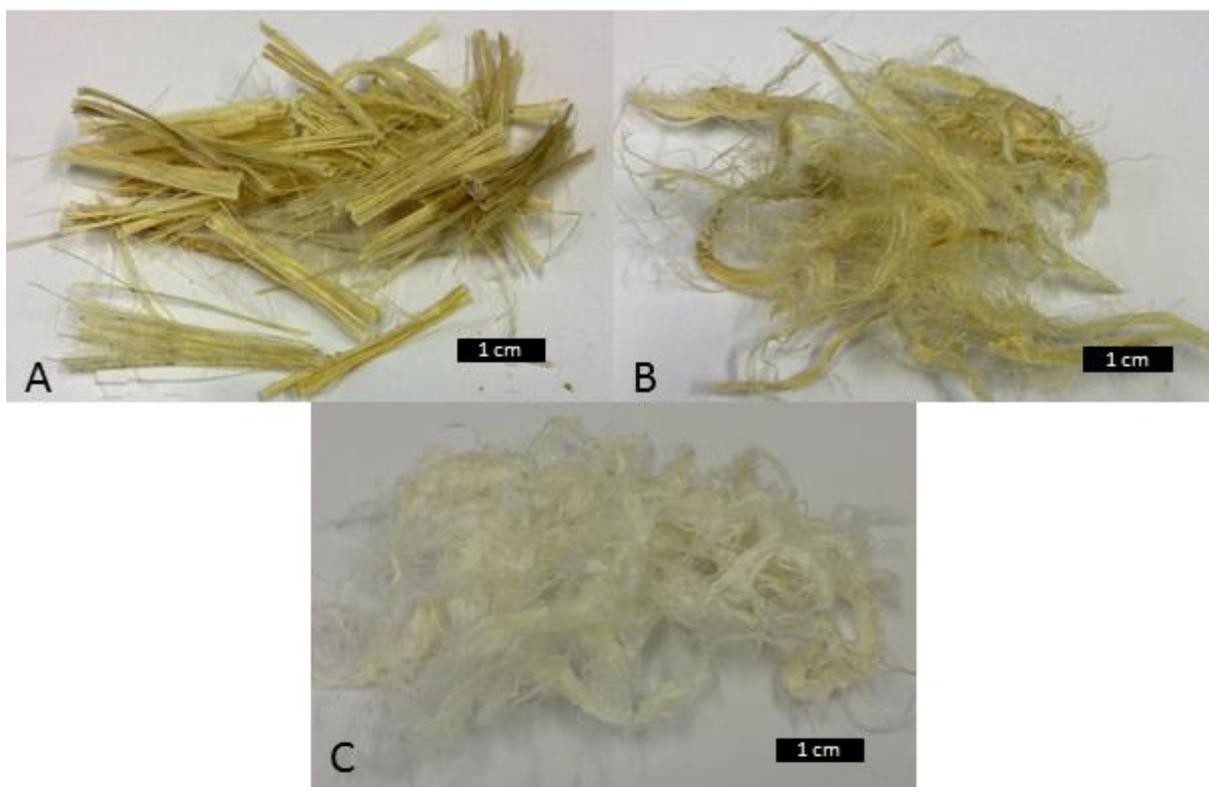


Figura 11 - Fibras de curauá *in natura* (a), fibras de curauá lavadas com água e mercerizadas (b) e fibras de curauá lavadas com NaClO e mercerizadas.

CIN: fibra de curauá *in natura*; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

Quando a etapa de mercerização é aplicada nas fibras CA e CH, há um aumento no teor de celulose cristalina (alfacelulose) do material final, visto que o NaOH promove a solubilização de grande parte da hemicelulose e o inchaço da estrutura cristalina celulósica. Apesar da amostra CAN apresentar maior quantidade de alfacelulose do que a amostra CIN, nota-se que praticamente não houve remoção da lignina insolúvel com a etapa de mercerização, apenas a hemicelulose. Porém, a lignina pode ter caráter de agente ligante como descrito no trabalho de Jesus (2014) [13]. A lignina pode ter o caráter de agente compatibilizante em compósitos de matriz polimérica quando em pequenas quantidades, tendo em vista que não é possível remover por completo toda a lignina presente na fibra. Assim, as amostras CAN e CHN podem apresentar melhores resultados quando aplicadas em compósitos de matriz polimérica. Além disso, percebe-se que a mercerização não atua na degradação das ligações glicosídicas gerando betacelulose, ao invés disso o NaOH ataca os componentes amorfos da estrutura [47]. Portanto, a etapa de mercerização das fibras lavadas é eficiente em remover os componentes amorfos das fibras de curauá.

4.1.2 Avaliação da cristalinidade das fibras por DRX

O índice de cristalinidade de um material está diretamente ligado às suas propriedades mecânicas [53]. No caso das fibras naturais vegetais, o componente que confere o caráter cristalino ao material é a celulose. Ela apresenta-se de forma organizada e em longas cadeias, com ligações intermoleculares fortes (ligação de hidrogênio entre as macromoléculas de celulose). Por ser uma estrutura cristalina altamente organizada e fortemente ligada, a celulose confere rigidez e ao mesmo tempo flexibilidade à estrutura da planta [8]. Logo, a maior quantidade de celulose no material tende a revelar um elevado índice de cristalinidade para o material. A Figura 12 a seguir apresenta os difratogramas relativos às cinco fibras avaliadas (CIN, CA, CAN, CH, CHN).

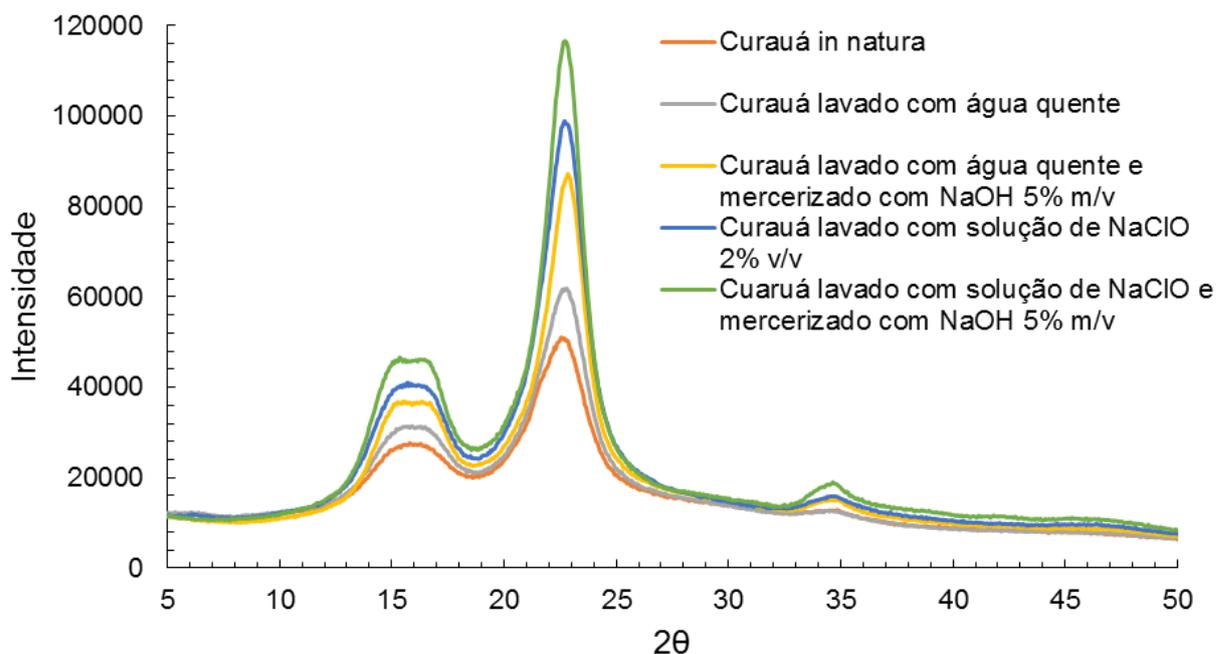


Figura 12 - Difratogramas das fibras de curauá avaliadas.

Observa-se a partir do difratograma da Figura 12 que as fibras de curauá apresentam picos bem definidos. Três picos são característicos: $2\theta=16^\circ$, $2\theta=22,5^\circ$ e $2\theta=35^\circ$. Esses picos correspondem aos planos cristalográficos da celulose tipo 1, sendo eles respectivamente (0 0 -1), (0 0 2) e (0 4 0) [22]. Observa-se que o perfil dos difratogramas é o mesmo, com exceção da intensidade dos picos. Logo, é possível perceber que os tratamentos e lavagens propostas aumentaram a cristalinidade das fibras, conforme pode ser visto na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Índice de cristalinidade calculado para as fibras de curauá pelo método de Segal et al. [53].

	% X_c
Curauá in natura (CIN)	58,14%
Curauá lavado com água (CA)	62,32%
Curauá lavado com água e mercerizado com NaOH 5% m/v (CAN)	70,07%
Curauá lavado com hipoclorito de sódio (CH)	72,27%
Curauá lavado com hipoclorito de sódio e mercerizado com NaOH 5% m/v (CHN)	74,56%

A cristalinidade, de acordo com a Tabela 4, aumentou sempre que a fibra foi lavada e/ou tratada, indicando que os tratamentos sempre promoveram a retirada de componentes como lignina e hemicelulose, que não conferem cristalinidade à fibra, pois são de natureza amorfa. Com a remoção de parte desses componentes, a maior

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

parte da fibra restante é alfacelulose, aumentando a cristalinidade das fibras em comparação com a fibra *in natura*. É possível observar ainda que os índices de cristalinidade são proporcionais à quantidade de celulose presente em cada fibra. Comparando os teores de alfacelulose e holocelulose das fibras mostrados na Tabela 3 com os valores de cristalinidades da Tabela 4 observa-se que os as lavagens sempre aumentam a cristalinidade da fibra, indicando que removem componentes amorfos. Ainda, a aplicação da etapa de mercerização também promove um ganho em cristalinidade do material, evidenciando que o tratamento também remove componentes amorfos da fibra, notadamente a lignina. Sendo assim, os tratamentos são eficientes no aumento da cristalinidade das fibras de curauá.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS DE CURAUÁ

A caracterização morfológica das fibras de curauá é necessária para identificar a superfície da fibra e verificar a estrutura da mesma. Na Figura 13 é apresentada uma micrografia que revela a morfologia da fibra de curauá *in natura*, mostrando o diâmetro e largura das fibrilas que compõe a fibra de curauá *in natura*. As micrografias apresentadas mostram a fibra com um diâmetro de 69 μm . Ainda, é possível observar as fibrilas, que são os constituintes da fibra, com um diâmetro de 4 μm . Esses valores estão dentro do que é reportado na literatura para esse tipo de fibra [3].

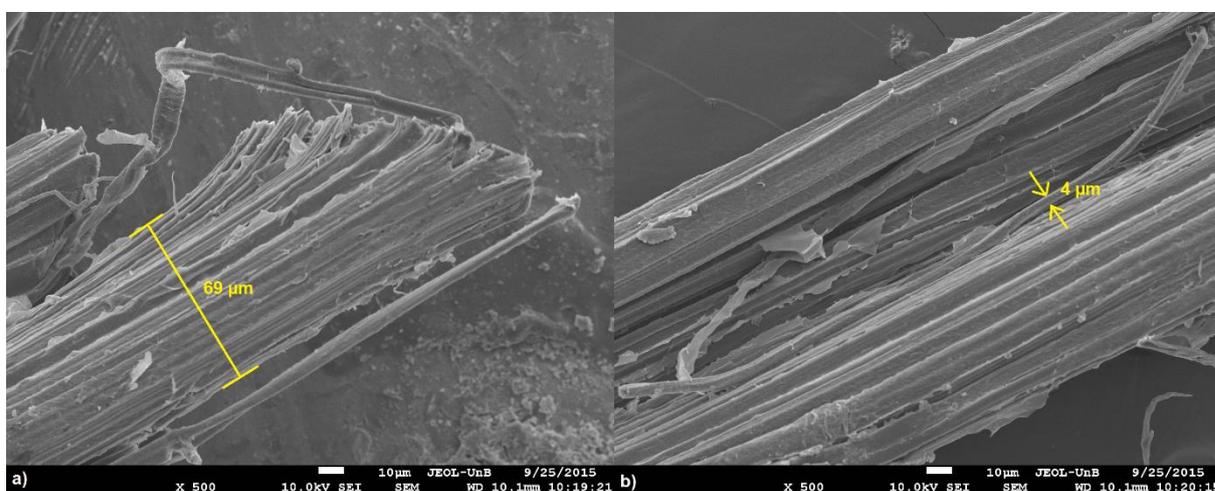


Figura 13 – Diâmetro: a) da fibra de curauá e b) da fibrila.

CIN: fibra de curauá *in natura*; **CA:** fibra de curauá lavada com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

4.2.1 Influência dos tratamentos químicos na morfologia das fibras

Os tratamentos químicos promovidos na superfície das fibras têm por objetivo aprimorar a superfície de contato entre fibra e matriz no processamento do compósito. A avaliação da superfície das fibras por MEV é importante, pois a partir desse método é possível observar como o tratamento químico modificou superficialmente as fibras. É possível observar se houve desfibrilação, aumento da área superficial, ruptura das fibras e fibrilas. A Figura 14 a seguir apresenta micrografias para a fibra de curauá *in natura*.

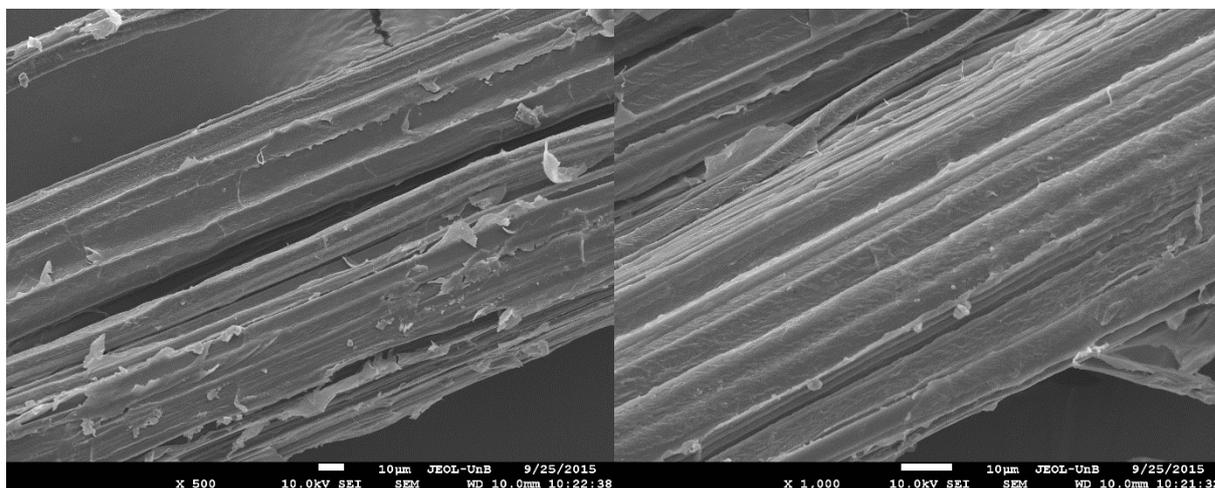


Figura 14 - Micrografias das fibras de curauá *in natura* com ampliações de a) 500x e b) 1000x.

Percebe-se que as fibras de curauá *in natura* possuem uma estrutura muito coesa, evidenciando que a fibra não passou por nenhum tratamento. Não foi possível observar nas micrografias das fibras de curauá *in natura* as estruturas características da folha da planta, ou seja, alguns tecidos diferenciados como o xilema, que é responsável pelo transporte de água na planta. Nota-se ainda que a fibra está coberta com camadas de ceras e graxas, compostos esses que conferem impermeabilidade das fibras contra a absorção de água externa [19]. Isso indica novamente que a estrutura da planta não foi alterada com a retirada das fibras da folha.

Ao se aplicar os tratamentos químicos na fibra de curauá, as micrografias revelam que o ataque químico à superfície da fibra promoveu a desfibrilação,

CIN: fibra de curauá *in natura*; **CA:** fibra de curauá lavada com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

aumentando a superfície de contato da fibra. A Figura 15 a seguir apresenta as micrografias das fibras CA e CH.

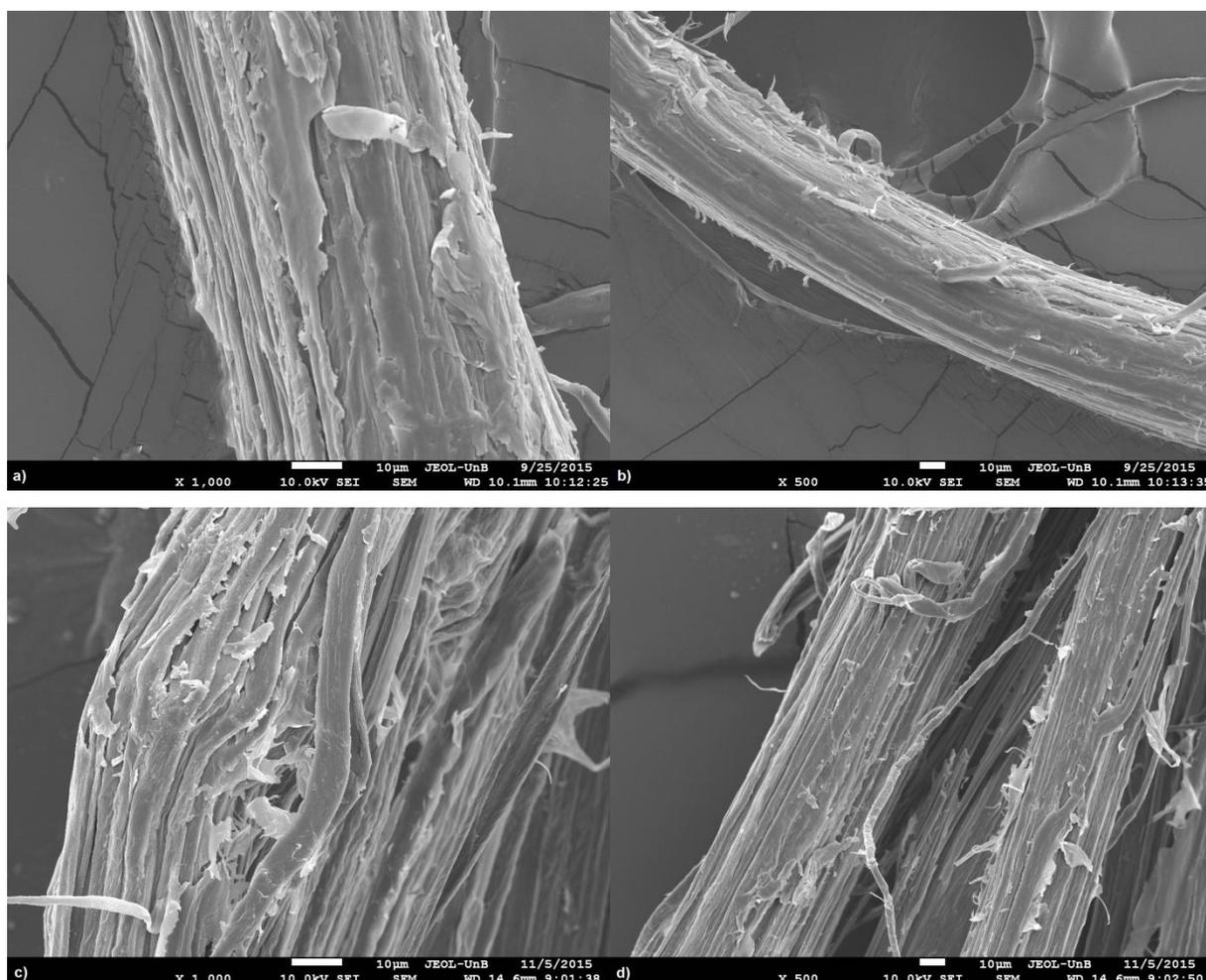


Figura 15 - Micrografias das fibras de curauá tratadas: a) CA com aumento de 1000x, b) CA com aumento de 500x, c) CH com aumento de 1000x, d) CH com aumento de 500x.

As mudanças na morfologia da fibra são importantes para predizer a interação da fibra com a matriz polimérica nos compósitos. Em comparação com a fibra *in natura*, as fibras CA e CH apresentam significativas alterações superficiais. É possível verificar a descamação da superfície das fibras, resultado da ação dos tratamentos. Observando as Figuras 15 a e 15 b verifica-se que são semelhantes às fibras *in natura*, exceto pelo fato de leve descamação da superfície. No tratamento com água quente, a água age de forma a remover ácidos graxos e óleos que compõe os extrativos [51,57]. A água quente age apenas na superfície da fibra, não sendo possível observar

CIN: fibra de curauá *in natura*; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

nas micrografias ataque da água em porções mais internas da fibra, como foi mostrado através da caracterização química, na qual são removidos apenas os compostos superficiais, aumentando a quantidade de compostos estruturais totais. Com isso, a área superficial aumenta, favorecendo o próximo tratamento a ser aplicado, com NaOH.

A morfologia da fibra CH, observada nas Figuras 15 c e 15 d, é diferente da morfologia das fibras CA devido à intensidade do tratamento que o NaClO proporciona. Nesse caso, o hipoclorito de sódio já promove uma desfibrilação parcial, observada através da posição das fibrilas, visto que o NaClO ataca principalmente a lignina e hemicelulose da estrutura, além de parte da celulose cristalina, como observado na caracterização química dessa fibra, gerando frações de betacelulose. Dessa forma, a coesão da fibra é comprometida e as fibrilas passam a ser atacadas diretamente pelo NaClO. Esse é um tratamento mais agressivo que o tratamento com água, logo era esperado que a ação na superfície da fibra fosse maior na fibra CH. Por um lado é desejável que haja o aumento da área superficial da fibra para o próximo tratamento a ser aplicado, porém a desfibrilação vigorosa pode ser prejudicial, pois a mercerização é um tratamento vigoroso e pode promover o rompimento da fibrila, prejudicando a adesão e reforço no compósito de matriz polimérica.

A mercerização das fibras lavadas com água quente e NaClO é realizada com o intuito de promover um melhoramento na adesão entre fibra e matriz. Esse tratamento, conforme relatado em várias literaturas, causa um inchaço na estrutura da fibra, ocasionando o rompimento das ligações da lignina e também solubilizando parte da hemicelulose do material. Esse tratamento ainda, dependendo da sua intensidade, pode promover a quebra e solubilização da parte amorfa da celulose presente no material. A seguir, na Figura 16, são apresentadas as micrografias obtidas para as fibras CAN e CHN.

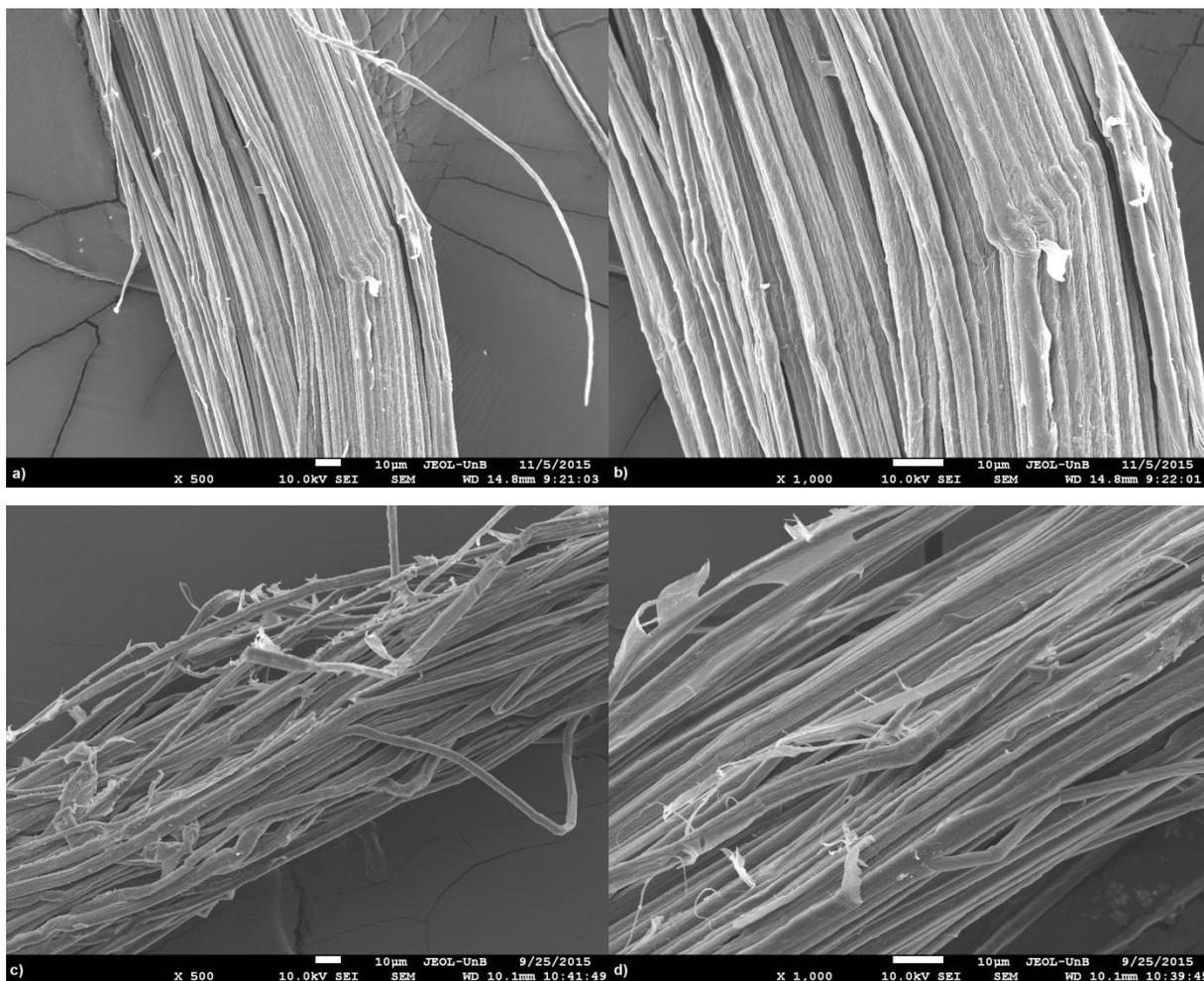


Figura 16 - Micrografias das fibras de curauá tratadas: a) CAN com aumento de 500x, b) CAN com aumento de 1000x, c) CHN com aumento de 500x, d) CHN com aumento de 1000x.

A partir da Figura 16 a e 16 b, observa-se claramente que a mercerização nas fibras CA ocasionou uma grande desfibrilação. Observa-se ainda que as fibrilas estão bem separadas umas das outras, sinal de que o NaOH foi capaz de solubilizar grande parte da lignina e hemicelulose presentes na superfície, aumentando assim a quantidade de alfacelulose total da fibra, como visto na caracterização lignocelulósica. Houve o aumento da área superficial da fibra, como pode ser visto na Figura 16 a. A morfologia da fibra CAN favorece a boa adesão com a matriz polimérica, pois sua superfície é rugosa e a área de contato bem superior à fibra *in natura*. Ainda, a mercerização não foi agressiva o suficiente para que houvesse quebra das ligações glicosídicas da cadeia celulósica, mostrando novamente que o tratamento foi adequando na remoção dos componentes estruturais não cristalinos.

CIN: fibra de curauá *in natura*; **CA:** fibra de curauá lavada com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

A mercerização das fibras CH proporcionou grande degradação, uma vez que a lavagem com NaClO iniciou a desfibrilação. Observando-se as Figuras 16 c e 16 d, percebe-se que houve rompimento das fibrilas após a mercerização. O NaClO promove uma desfibrilação moderada da fibra, na qual poderia ser suficiente para a incorporação da fibra no compósito de matriz polimérica. Apesar da caracterização lignocelulósica mostrar que a fibra CHN possui o maior teor de alfacelulose, o reforço mecânico que ela promoverá será inferior, uma vez que a celulose está degradada, com cadeias menores e menos resistentes. A adição da etapa de mercerização na lavagem com NaClO não promove um tratamento adequado para a compatibilização entre fibra e matriz, visto que a sequência de tratamento fragiliza o material e não promove boa adesão no compósito.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CURAUÁ

4.3.1 Processamento dos compósitos

Depois de tratadas, as fibras lignocelulósicas foram secas para que não houvesse interferência da umidade no processamento dos compósitos. A água, quando presente, pode acelerar o processo de degradação dos materiais, visto que os processamentos (extrusão e injeção), geralmente, são feitos em torno da temperatura de fusão de cada polímero e sob efeito de cisalhamento imposto pela rosca. Além disso, a água pode agir como um agente de separação na interface fibra-matriz, prejudicando a adesão e conseqüentemente acarretando em uma queda das propriedades mecânicas do material, visto que bolhas no material, fibras mal aderidas à matriz e água durante o processamento podem atuar como concentradores de tensão no material final, levando a uma falha no material e a um tempo de vida menor que o normal. Da mesma forma, o PHB utilizado para a fabricação dos compósitos foi seco em estufa para garantir que não houvesse umidade aderida em sua superfície ou aprisionado dentro do material.

Com o objetivo de comparar fielmente os materiais, todos os procedimentos realizados com os compósitos foram realizados com o polímero puro (extrusão). Isso deve-se ao fato de que sempre após qualquer processamento, há mudança nas propriedades mecânicas do material, por menores que sejam elas interferem ainda interferem e tornam a comparação de resultados entre os compósitos e polímero puro inviável.

As condições de extrusão do PHB são largamente descritas na literatura e variam conforme o tipo de equipamento e resultados que se deseja obter [4]. O perfil de temperatura variou entre 160 (no alimentador) e 190 °C (na saída), visto que o ponto de fusão do polímero é cerca de 173 °C. A alimentação manual de polímero e fibra foi feita de forma que o compósito tivesse praticamente sempre a mesma concentração de fibras ao longo da extrusão. A extrusão feita em extrusora dupla rosca corrotante interpenetrante é adequada para a produção de compósitos com o PHB e a fibra de curauá, pois utilizando uma rosca com essas características o material passa mais tempo dentro da zona de aquecimento e promove também um maior contato entre o polímero e a fibra, fazendo com a mistura seja mais homogênea. A moagem em moinho de facas é necessária para que haja uma diminuição da granulometria do material a fim de ser aplicado na fase de injeção.

A fase de injeção do material é de extrema importância, pois é onde o material é moldado para ser ensaiado. Via de regra, para obter melhores resultados, utiliza-se máquinas de injeção de escala industrial, que conseguem alcançar maiores pressões de injeção e recalque, diminuindo assim a possibilidade de falhas nos corpos de prova. Além disso, nesse tipo de equipamento há uma pré-mistura do material, que geralmente ocorre na zona de mistura e pressão da injetora, o que garante ainda uma melhor homogeneização do compósito. A injeção por mini injetora tem a vantagem de ser um equipamento relativamente mais simples de utilizar que uma injetora industrial, a quantidade de material utilizado para produzir um corpo de prova é bem menor que em uma injetora de escala industrial, as pressões utilizadas são menores, demandando menor investimento na aquisição de uma máquina. Todavia, a injeção em mini injetora também apresenta algumas desvantagens: as pressões de injeção são mais baixas, podendo ocasionar falhas na produção do material, o material não sofre uma pré-mistura antes da injeção, podendo conter ar dentro do material

ocasionando bolhas nos corpos de prova. A seguir, na Figura 17, são mostrados os compósitos prontos para a injeção dos corpos de prova.

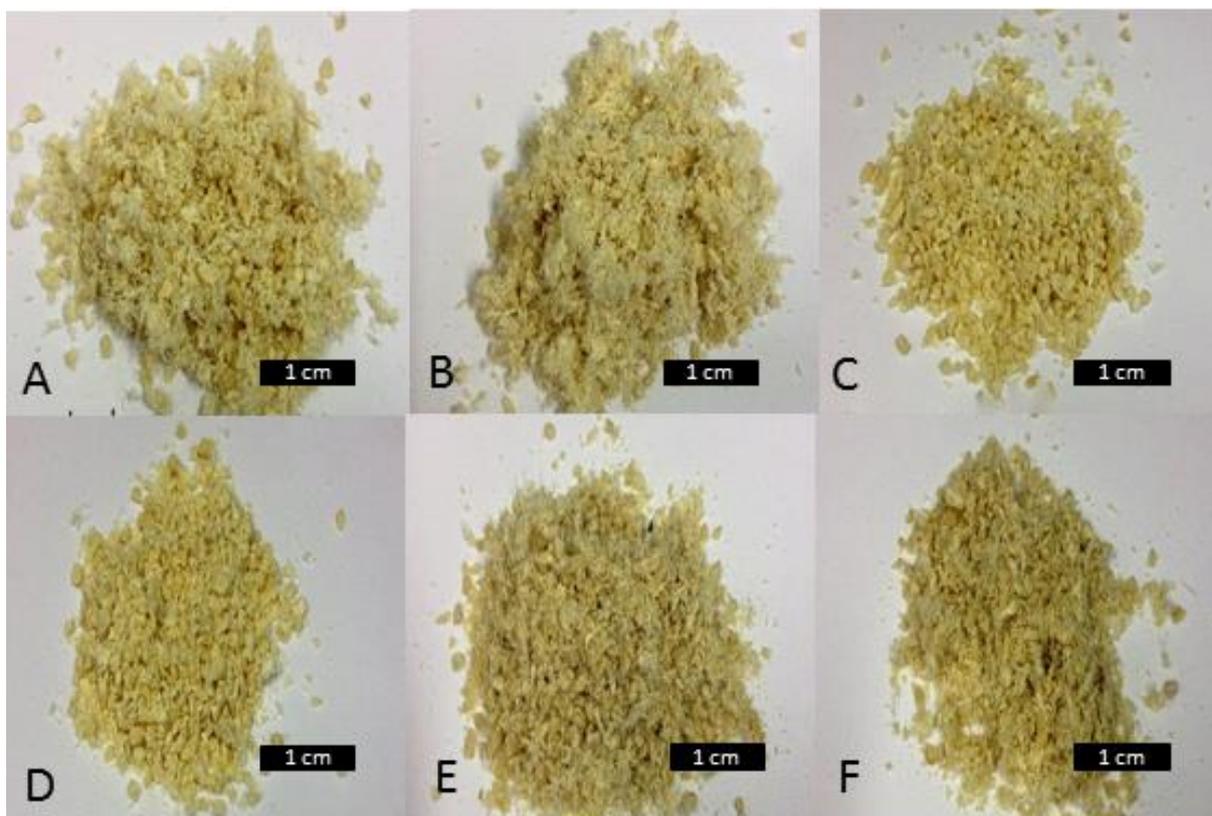


Figura 17 - Compósitos moídos para injeção: a) PHB/CIN 10%, b) PHB/CIN 20%, c) PHB/CAN 10%, d) PHB/CAN 20%, e) PHB/CHN 10%, f) PHB/CHN 20%.

Algumas modificações na injeção dos compósitos de PHB reforçados com fibras de curauá foram feitas para que fosse produzido CPs de boa qualidade. As pressões de injeção e recalque para o PHB tiveram que ser menores que as dos compósitos devido ao comportamento extremamente fluido do PHB, no qual quando injetado nas mesmas dos compósitos os CPs apresentaram muitos defeitos de injeção como rebarba e rechupe. Além disso, a temperatura de injeção foi diminuída para uma temperatura mais próxima ao ponto de fusão do material, pois o PHB puro a 190 °C é muito fluido e a injeção nessa temperatura e pressão de 400 bar ocasionou problemas de rebarba no material, ou seja, o material escoou para as aberturas do molde produzindo assim um corpo de prova deficiente. Então, diminuiu-se a temperatura de injeção para 180 °C e também a pressão de injeção e recalque para 350 e 300 bar,

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavada com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

respectivamente. Dessa forma conseguiu-se produzir um corpo de prova de PHB puro decente. Já para a injeção dos compósitos, a pressão de injeção teve que ser maior por conta da fluidez do material, pois como apresenta fibras o compósito tem mais dificuldade em escoar que o PHB puro. Então, por ser mais viscoso a pressão de injeção foi maior, bem como a pressão de recalque para que não houvesse problemas como rechupe nos corpos de prova. A temperatura também está intimamente ligada nesse processo, pois com o aumento da temperatura o material torna-se menos viscoso e conseqüentemente flui mais fácil do cilindro de injeção para o molde. Da mesma forma, as condições de injeção para os corpos de prova de flexão foram diferentes entre o PHB e os compósitos. Novamente, as temperaturas de injeção e pressões de injeção e recalque para o PHB foram menores devido à grande fluidez do polímero e defeitos de processamento. Além disso, o tempo de recalque para os compósitos foi superior por conta do volume de material necessário para o corpo de prova, sendo o tempo necessário para eliminação de defeitos de processamento como o rechupe.

Como pode ser observado na Figura 18, a coloração dos corpos de prova variou de uma tonalidade bege claro até um bege pouco mais escuro, quando observado o compósito PHB/CIN 20%. A coloração dos corpos de prova traz informações essenciais na avaliação dos compósitos. As fibras lignocelulósicas são sensíveis ao aumento da temperatura. Quando a temperatura ultrapassa 160 °C, na presença de oxigênio, as fibras podem sofrer oxidação térmica, levando ao escurecimento do material. A uma temperatura acima de 230 °C as fibras passam a degradar, devido à decomposição de seus elementos estruturais, parte da hemicelulose e da lignina [51,57,58]. Pode-se perceber a partir da Figura 18 que as fibras nos corpos de prova não sofreram escurecimento devido à degradação térmica, uma vez que a máxima temperatura utilizada foi de 190 °C, devido também à janela de processabilidade do PHB. Percebe-se também que quanto maior a concentração de fibras no compósito mais escuro fica o corpo de prova, notadamente pela maior quantidade de fibras dispersa na matriz polimérica. Então, a coloração fica por conta da cor das fibras ao final de cada tratamento químico: uma coloração mais homogênea para a fibra CHN devido a cor branca-amarelada da fibra, uma coloração mais escura para as fibras CIN por conta dos compostos superficiais presentes na fibra e uma coloração pouco

mais escura para a fibra CAN por conta da coloração da fibra ao final do tratamento químico superficial, como visto na Figura 18.

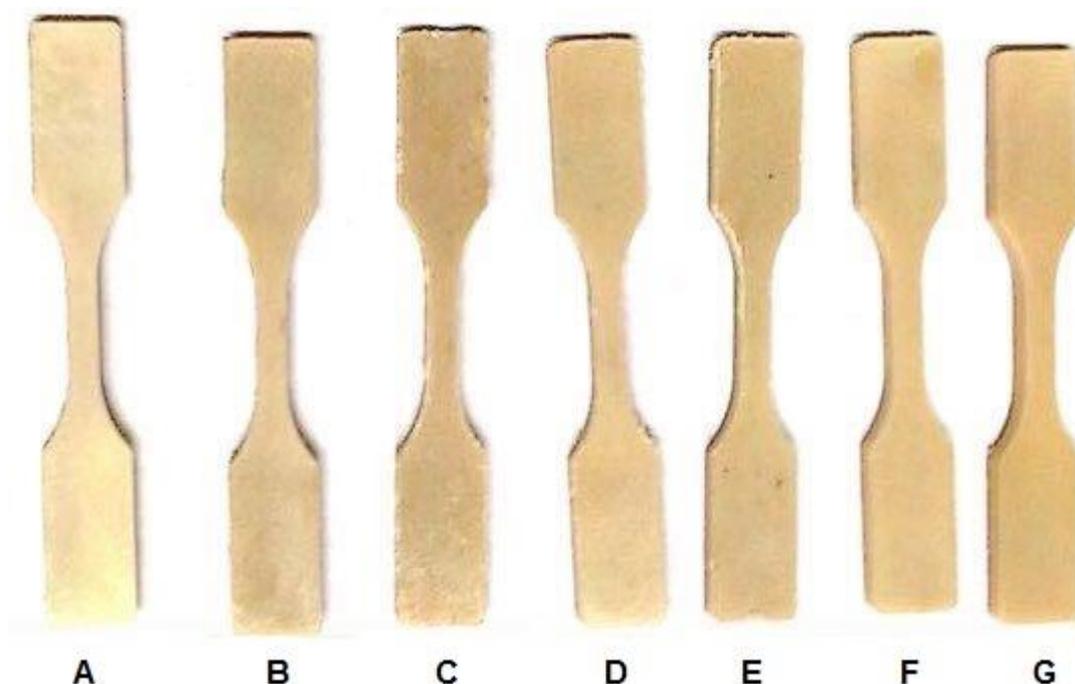


Figura 18 - Corpos de prova de tração dos compósitos produzidos: **A** – PHB, **B** – PHB/Curauá *in natura* 10% m/m, **C** – PHB/Curauá *in natura* 20% m/m, **D** – PHB/Curauá lavado com água e mercerizado com NaOH 10% m/m, **E** – PHB/Curauá lavado com água e mercerizado com NaOH 20% m/m, **F** – PHB/Curauá lavado com NaClO e mercerizado com NaOH 10% m/m, **G** – PHB/Curauá lavado com NaClO e mercerizado com NaOH 20% m/m.

4.3.2 Ensaio de tração

O comportamento mecânico dos polímeros depende significativamente de algumas variáveis, dentre elas a temperatura é uma das mais importantes. O PHB apresenta comportamento viscoelástico de acordo com a temperatura do ensaio realizado. Esse tipo de comportamento é aquele no qual o polímero apresenta as características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo tempo [26]. Nas curvas tensão-deformação em tração apresentadas na Figura 19, verifica-se que o PHB apresenta comportamento frágil, pois apresenta alongação máxima de 1,2%. Os valores correspondentes às curvas estão disponíveis na Tabela 1 do Anexo 1. O

CIN: fibra de curauá *in natura*; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

polímero tem uma pequena região de deformação elástica, compreendida até uma deformação de 0,06% em média. Após essa deformação o PHB não tem mais capacidade de retornar ao seu estado inicial, apresentando então apenas deformações plásticas. A deformação elástica no PHB ocorre devido à sua porção cristalina, que proporciona resistência ao material e ainda proporciona elasticidade devido à relativa mobilidade das cadeias cristalinas [26]. Como a maior parte da estrutura do PHB é amorfa, essa se rompe antes da porção cristalina do material, ocasionando deformações irreversíveis que levam à diminuição de resistência do material e por consequência a ruptura das cadeias poliméricas. Verifica-se ainda que o PHB suporta tensões da ordem de 18 MPa, sendo que o nível de tensão máximo em que ainda é possível recuperar a deformação do PHB é até 2 MPa. Observa-se que os compósitos apresentam comportamentos semelhantes ao PHB, dependendo do tipo e concentração de fibras.

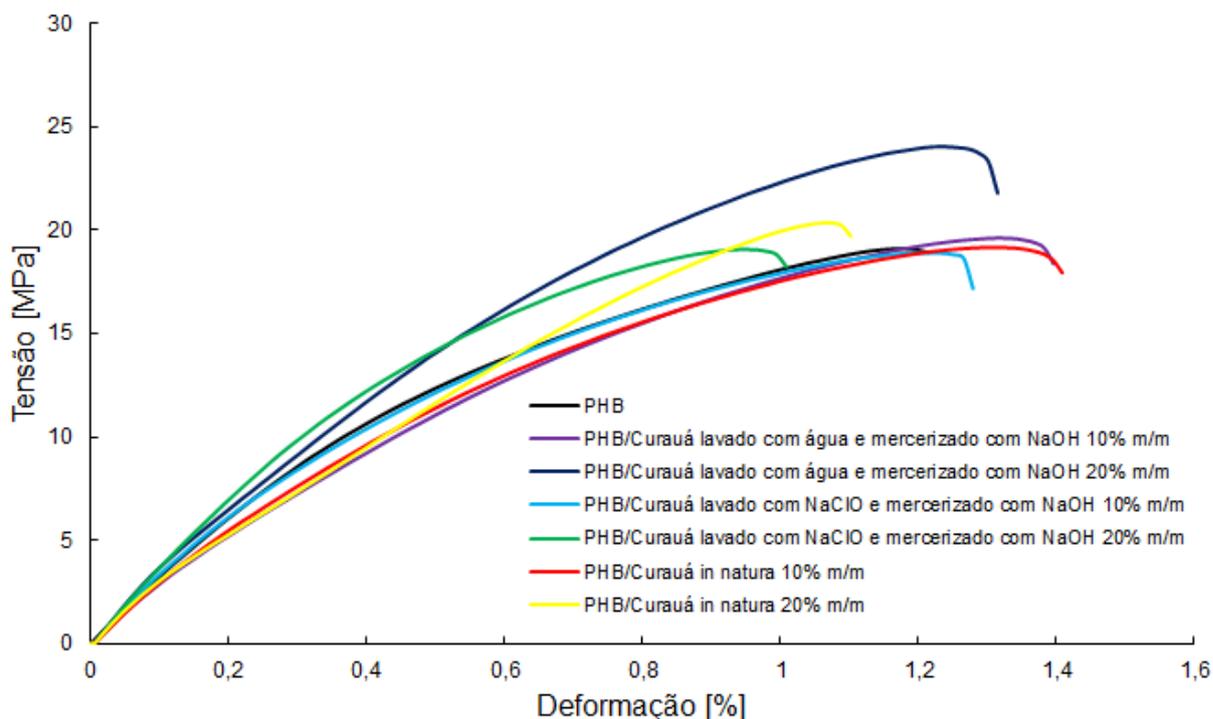


Figura 19 - Curvas típicas de ensaio de tração dos compósitos e do PHB.

O compósito PHB/CAN 10%, segundo a Figura 19, apresentou comportamento muito semelhante ao PHB puro. Isso deve-se primeiramente à baixa concentração de

fibras na matriz (10% em massa), o que acarreta menores ganhos em propriedades mecânicas. Apesar disso, esse compósito apresentou uma deformação 3% maior em relação ao polímero puro, indicando que a adição de fibras nessa quantidade não proporcionou maior deformação ao material. O compósito PHB/CAN 20% apresentou características diferentes do PHB. A resistência em tração foi superior ao polímero puro em cerca de 22%, indicando que houve boa interação entre a fibra CAN e a matriz de PHB, a concentração de fibras (20% em massa) foi suficiente para transferir melhor as tensões dentro da matriz e mostrou melhor compatibilidade com a matriz. Naturalmente, a tendência de maiores concentrações de fibra é aumentar a resistência e diminuir a deformação do material, visto que essa adição geralmente causa uma diminuição da ductilidade da matriz pela adição de um reforço mais cristalino. Porém, no compósito PHB/CAN 20% fato oposto foi verificado. Para o compósito com 20% de fibras CAN em massa, verifica-se que a região elástica ocorre até cerca de 5 MPa, valor superior ao encontrado em todos os outros compósitos, indicando que este foi o que teve melhor compatibilidade entre matriz e reforço.

Os compósitos PHB/CHN 10% e 20% apresentaram resultados inferiores às das fibras CAN, visto que as fibras CHN apresentaram maior cristalinidade e teor de celulose (71%) dentre as fibras de curauá estudadas. O compósito PHB/CHN 10% apresentou comportamento muito semelhante ao PHB, inclusive com deformação muito semelhante ao polímero puro, revelando que a adição das fibras CHN na concentração de 10% em massa foi ineficaz em aumentar a resistência mecânica do compósito. Apesar da fibra CHN apresentar maior quantidade de celulose e conseqüentemente ser mais cristalina, ela proporcionou um ínfimo ganho de propriedade mecânica para o compósito, pois como observado nas micrografias da superfície, a fibra ficou fragilizada após o tratamento químico. Já o compósito PHB/CHN 20% apresentou pequeno aumento de resistência, com cerca de 1%, comparado ao compósito PHB/CHN 10%, porém deformou menos que o compósito com 10% de fibras CHN. A maior quantidade de fibras tornou o compósito mais frágil, no qual diminuiu em 19% a deformação comparado ao PHB.

Os compósitos reforçados com fibra *in natura*, novamente, apresentaram comportamento diferentes do PHB puro. O compósito PHB/CIN 10% apresentou uma leve diminuição de resistência em relação ao PHB puro, cerca de 3% menor, ao passo que apresentou maior deformação que o polímero, cerca de 3,5% maior. A fibra CIN

não possui nenhum tratamento superficial para melhoramento da adesão com a matriz polimérica. No entanto, sua adição em 10% no compósito proporcionou maior deformação do material, mantendo o nível de tensão suportada pelo polímero puro. Já o compósito PHB/CIN 20% apresenta maior resistência a tração que o PHB (12% maior) e também maior que o compósito PHB/CIN 10% (16% maior). A adição das fibras CIN na concentração de 20% em massa proporcionou maior resistência ao compósito, sendo que o maior volume de fibras no compósito conseguiu transferir níveis de tensão superiores dentro da matriz polimérica. Porém, a adição de fibra nessa concentração causou a fragilização do material, visto que a deformação suportada é inferior à deformação suportada pelo PHB. Com base nas micrografias da morfologia da fibra era esperado que o resultado da adição das fibras CIN, nas duas concentrações de 10 e 20% em massa, não alterasse significativamente o comportamento mecânico em tração dos compósitos, uma vez que sua superfície de contato com a fibra não é favorável à adesão da matriz polimérica.

Avaliando o módulo de elasticidade em tração do PHB e dos compósitos observa-se, no geral, que a adição de fibras aumenta essa propriedade. Os valores para o módulo de elasticidade podem ser verificados a partir da Figura 20 e os respectivos valores na Tabela 1 do Anexo 1. O módulo de elasticidade é uma medida da rigidez do material, ou seja, está diretamente relacionado à capacidade do material de resistir deformações [24,25,32]. Visto isso, a adição de fibras, geralmente, acarreta no aumento do módulo de elasticidade.

O PHB apresentou módulo de elasticidade em tração relativamente elevado quando comparado com outros materiais poliméricos semicristalinos como o PP, cujo valor é 1,5 GPa [59]. O valor de, aproximadamente, 2,5 GPa revela que o polímero é frágil e quebradiço. A fratura do polímero no ensaio de tração ocorre de forma frágil, evidenciado pela superfície de fratura ser plana. Isso indica ainda que o rompimento das cadeias poliméricas acontece de forma rápida e abrupta, sem haver tempo suficiente para o estiramento das cadeias cristalinas, empescoçamento e posterior esbranquiçamento da superfície do material.

No caso dos compósitos estudados, todas as fibras utilizadas como reforço resultaram num aumento do módulo de elasticidade de todos os compósitos. Seguindo esse padrão, a concentração de fibras de 20% em massa resultou também em um maior módulo de elasticidade quando comparada a concentração de 10% m/m:

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

aumento de 42% para os compósitos com fibra CAN, aumento de 1% para os compósitos com fibras CHN e aumento de 15% para as fibras CIN. A maior quantidade de fibras no compósito remete ao aumento de rigidez do material, que por sua vez reflete no aumento do módulo de elasticidade. Ainda, como as fibras CAN e CHN possuem grande quantidade de alfacelulose descrito na caracterização lignocelulósica (68% e 71%, respectivamente) e conseqüentemente elevada cristalinidade, seus compósitos tendem a apresentar maior módulo de elasticidade devido à adição de um componente cristalino. O compósito PHB/CAN 20% apresentou o maior aumento dessa propriedade em relação ao PHB puro (58% de aumento) dentre os compósitos estudados. Pode-se supor que houve melhor adesão entre fibra e reforço, além de uma distribuição mais homogênea de fibras, que resultou na alta performance apresentada por esse material.

No caso dos compósitos reforçados com fibra CHN verificou-se que não houve mudança significativa no módulo de elasticidade com o aumento da concentração de fibras (10 para 20% m/m), onde o módulo variou de 3,36 GPa para 3,4 GPa, respectivamente. Era esperado que esse compósito apresentasse o maior módulo de elasticidade dentre os outros e também o maior aumento dessa propriedade em comparação ao PHB, cujo foi 31% para 10% em massa de reforço e 32% para 20% em massa de reforço, visto que as fibras CHN apresentaram a maior cristalinidade dentre as fibras utilizadas (74%) e também a maior quantidade de alfacelulose (71%). O aumento do módulo de elasticidade em tração do compósito reforçado com fibra CHN apresenta saturação, visto que os aumentos percentuais dessa propriedade em relação ao PHB foram praticamente os mesmos, ou seja, caso fossem avaliados compósitos com maior volume de fibras a tendência do módulo de elasticidade é ser menor ou igual ao do compósito PHB/CHN 20%, evidenciando que a quantidade de 10% m/m é uma quantidade limite que se pode adicionar para verificar significativo aumento de módulo de elasticidade. Isso mostra que a fibra CHN, apesar da alta cristalinidade, não é um bom reforço para a matriz polimérica do ponto de vista do ensaio de tração.

Avaliando os compósitos reforçados com fibras CIN, verificou-se que a adição aumentou o módulo de elasticidade em tração, porém em menores proporções, 5% de aumento para o compósito reforçado com 10% de fibra CIN e 21% para o compósito reforçado com 20% de fibra CIN. Como a fibra CIN não é tratada, pode-se

dizer que a adesão entre reforço e matriz não foi eficaz a ponto de melhorar as propriedades mecânicas do material, evidenciado pelo mesmo comportamento apresentado entre o PHB e o compósito PHB/CIN 10%, apresentando praticamente o mesmo módulo de elasticidade (2,57 GPa e 2,69 GPa, respectivamente). O reforço com fibras CIN apresenta uma tendência de aumento do módulo de elasticidade com o aumento do volume de fibras presente no compósito, que só pode ser confirmada a partir de ensaios em compósitos que tenham mais que 20% m/m de fibras CIN. Apesar de ser possível que um maior volume de fibra CIN acarrete em um ganho de propriedades mecânicas maior, observa-se que a melhora não será o suficiente para atingir níveis como os do compósito PHB/CAN 20%, pois a fibra CIN apresenta deficiências na adesão com a matriz polimérica. Logo, verifica-se a necessidade de tratamento superficial das fibras, uma vez que o aumento do módulo de elasticidade é significativo já observado em compósitos com baixa concentração de fibras.

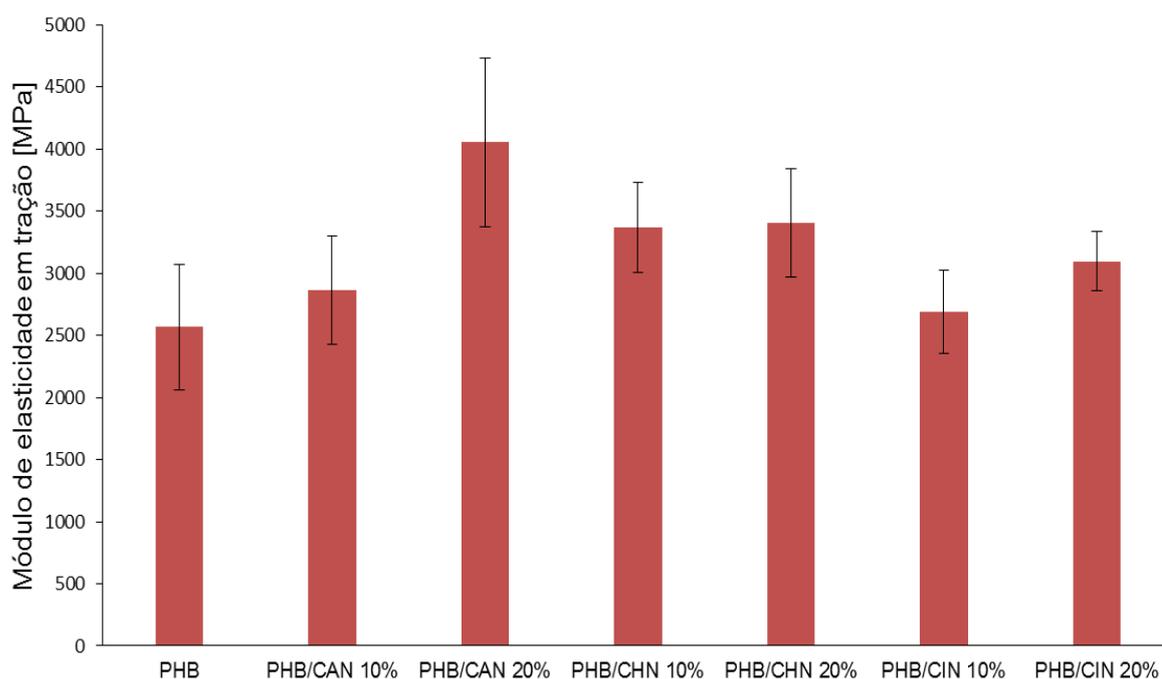


Figura 20 - Módulo de elasticidade em tração do PHB e dos compósitos.

Outras duas propriedades são importantes na avaliação do comportamento em tração do PHB e dos compósitos: o limite de ruptura e o limite de resistência à tração. O primeiro diz respeito à tensão na qual o corpo de prova sofre fratura durante o

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

ensaio de tração e o segundo diz respeito à maior tensão suportada pelo material com esforço uniaxial [24,25,32]. Verifica-se, a partir da Figura 21 os limites de ruptura e resistência a tração dos compósitos de PHB reforçados com fibras de curauá e do PHB puro.

O PHB possui baixa resistência à tração, visto que ele suporta tensões máximas na ordem de 18 MPa. Seu limite de ruptura é próximo a seu limite de resistência à tração, pois, conforme visto na Figura 21, esses valores são próximos, evidenciando novamente o comportamento de ruptura frágil do polímero. Todos os compósitos seguem essa tendência de proximidade entre os limites de ruptura e resistência à tração, exceto o compósito PHB/CAN 20%. Nesse compósito foi observado um comportamento distinto dos demais e do PHB: seu limite de resistência médio à tração foi cerca de 30% maior que o limite de ruptura. Isso indica que o material teve um comportamento elástico superior aos demais (evidenciado pelo módulo de elasticidade) e ainda por cima um relaxamento de tensões mais suave que os demais materiais. Enquanto que no polímero puro a ruptura acontece praticamente na máxima resistência à tração, o compósito PHB/CAN 20% atinge o limite de resistência à tração e após uma deformação plástica acentuada ele se rompe. Esse comportamento mostra que o compósito reforçado com fibras CAN, com concentração de 20% em massa, apresentou boa adesão entre reforço e matriz, mostrando que as fibras CAN foram eficazes no aumento da resistência mecânica, aparentemente, e também tiveram boa mobilidade dentro da matriz.

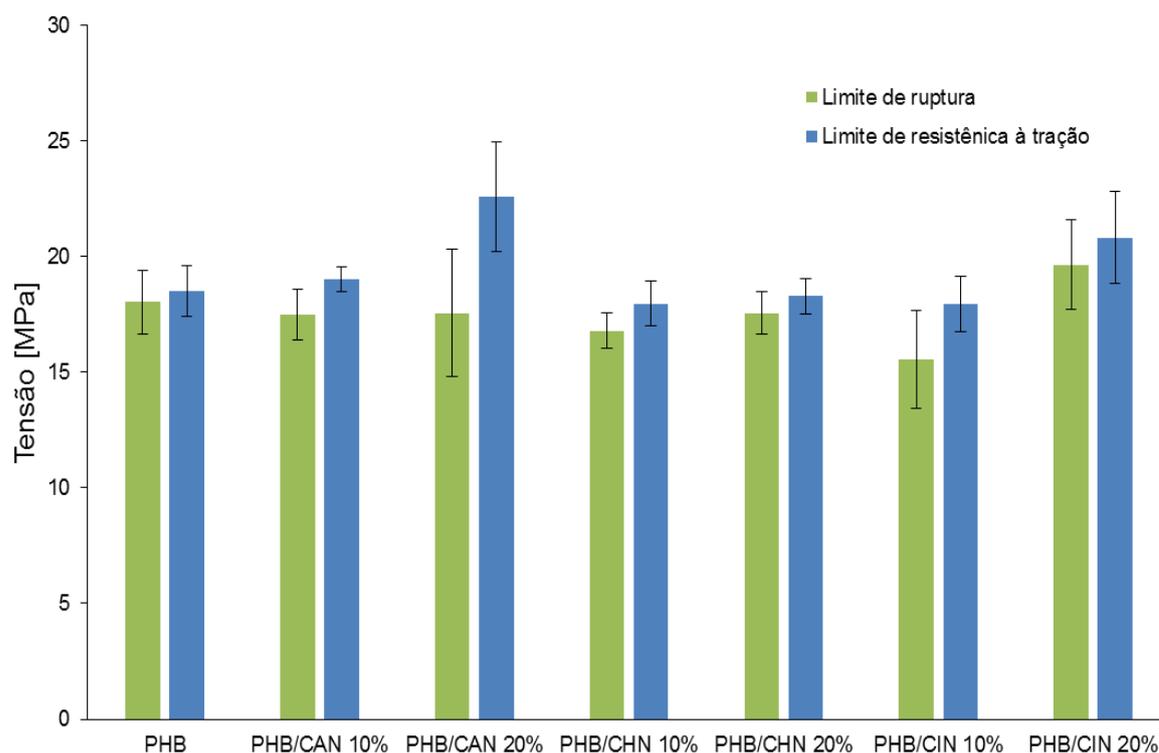


Figura 21 - Limites de ruptura e resistência à tração do PHB e compósitos.

4.3.3 Ensaio de flexão

As curvas de tensão-deformação em flexão para os compósitos e PHB, apresentados na Figura 22 e os respectivos valores são apresentados na Tabela 2 do Anexo 1, mostram que os materiais apresentam comportamento frágil em flexão, apesar da deformação sofrida. As propriedades em flexão diferem-se das propriedades em tração devido à aplicação da força. No ensaio de flexão três pontos, o corpo de prova está sujeito a ação de três forças: uma que age na direção normal no centro do corpo de prova e duas forças de reação que são impostas nos apoios do corpo de prova. Esse modo de ação das forças induz o material a sofrer compressão na parte superior do CP e tração na parte inferior do CP, além do esforço cortante no ponto de aplicação da força [24,25,32].

O PHB apresentou comportamento em flexão diferente do comportamento em tração. O polímero apresenta regiões de esbranquiçamento na área da fratura, indicando que nessa região houve uma fratura pseudo-dúctil. Igualmente ao ensaio

de tração, o PHB mostrou também fratura frágil na região do rompimento. O comportamento elástico do PHB é observável em níveis de tensão em torno de 10 MPa. Além disso, a deformação do PHB em flexão é maior, chegando a 4% de deformação na ruptura, mostrando uma característica do material de ser mais resistente em flexão. É possível observar ainda que a adição de fibras torna o compósito mais frágil e resistente.

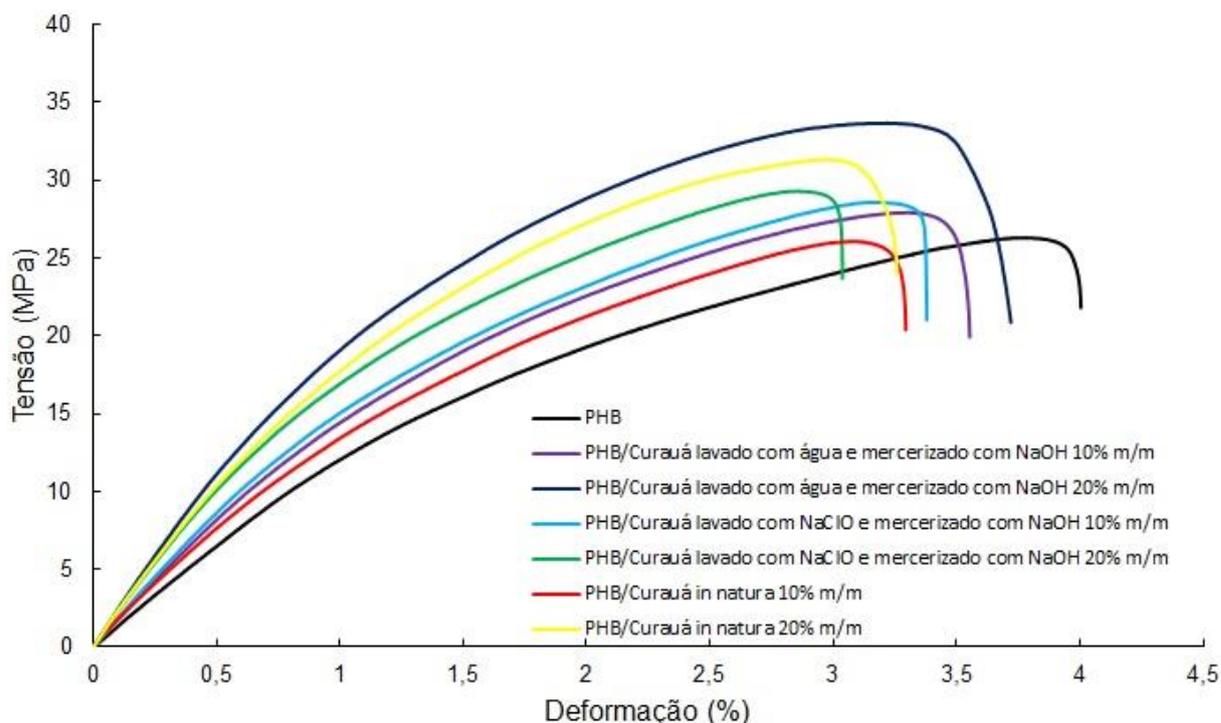


Figura 22 - Curvas típicas do ensaio de flexão para os compósitos e PHB.

Os compósitos, diferentemente do comportamento apresentado no ensaio de tração, apresentaram comportamento bem diferente do PHB. Os compósitos mostraram comportamento mais frágil que o PHB, devido à menor deformação apresentada. Ainda, todos os compósitos apresentaram maior resistência em flexão que o PHB, com exceção do compósito PHB/CIN 10% que apresentou comportamento semelhante ao polímero puro (26,3 MPa para o PHB e 26,1 MPa para o PHB/CIN 10%) e mesmo com a adição de fibra não mostrou maior resistência. O compósito PHB/CAN 20% apresentou maior resistência mecânica com a adição das fibras CAN, indicando bom nível de compatibilidade entre matriz e reforço, bem como

boa dispersão de fibras dentro da matriz de PHB. A adição das fibras CAN não modificou o comportamento frágil apresentado pelo PHB, porém aumentou a resistência do material. A concentração de 20% mostrou-se ideal para o compósito, visto que concentrações inferiores promoveram ganhos menores em resistência à flexão em relação ao PHB (aumento de 8% para o compósito reforçado com 10% de fibra CAN e aumento de 27% para o compósito reforçado com 20% de fibra CAN).

A fibra CAN apresenta-se, nos ensaios mecânicos de flexão, como o melhor reforço para a matriz polimérica PHB. Quando o compósito é reforçado com fibras CAN na concentração de 10% em massa o ganho de resistência existe, porém não é tão acentuado quanto o PHB é reforçado com 20% em massa de fibras CAN. Para essa classe de compósito, quanto menor a quantidade de reforço menor será o ganho de propriedades mecânicas. O ganho observado no compósito PHB/CAN 20% é o maior dentre os avaliados (27%), mostrando aumento na resistência do material, ao mesmo tempo que aumenta o comportamento frágil do mesmo, evidenciado pela menor tensão de ruptura. Geralmente, o aumento da concentração de fibras no compósito diminui o comportamento pseudo-dúctil do material, fato esse que não foi observado nessa classe de compósito.

Os compósitos com fibras *in natura* apresentaram comportamento diferente entre si. O compósito PHB/CIN 10% mostrou 1% de diminuição em resistência mecânica em comparação ao PHB, com redução na deformação do material, indicando baixo nível de compatibilidade entre reforço e matriz devido ao rompimento em menor deformação que o PHB. Ainda, dentre todos os outros compósitos, compósito PHB/CIN 10% apresentou redução de 1% em resistência mecânica, apresentando praticamente a mesma resistência do PHB sem uma maior deformação, evidenciando que com essa concentração de fibra *in natura* no compósito não há benefício para a matriz polimérica.

O compósito PHB/CIN 20% apresentou ganho de propriedade mecânica em comparação ao compósito PHB/CIN 10%. As fibras CIN, por serem fibras *in natura*, sem tratamento, podem não ter boa adesão à matriz polimérica de PHB, ocasionando pequenos ganhos de propriedades mesmo com o aumento do volume de fibras no compósito. Esse tipo de fibra promove um comportamento mais frágil do material, evidenciado pela menor deformação. A adição de um percentual maior de fibras CIN ao compósito aumentou significativamente a resistência à flexão do compósito em

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

relação ao PHB, cerca de 16% maior, sendo que este foi o compósito mais resistente à flexão depois do compósito PHB/CAN 20%.

Os compósitos com fibra CHN apresentaram resultados semelhantes no que diz respeito à resistência e a deformação, tanto no compósito reforçado com 10% em massa de fibras quanto no reforçado com 20% em massa de fibras. Quando adicionado 10% em massa dessa fibra, o compósito apresentou um ligeiro ganho de resistência comparado ao PHB (7% de aumento), entretanto a deformação do material diminuiu bastante (11% de diminuição), evidenciando que as fibras CHN conferem comportamento frágil ao compósito. Prova disso é que quando se adiciona 20% em massa de fibra o compósito fica mais frágil ainda, diminuindo em 25% a deformação em comparação ao PHB, sem grande aumento de resistência (12% de aumento). Como a fibra CHN apresenta o maior percentual de alfacelulose dentre todas as outras (71%), espera-se que os compósitos reforçados com essa fibra sejam mais frágeis, porém mais resistentes que os outros. Entretanto o que se observa é um pequeno ganho de resistência provavelmente devido à baixa compatibilidade do reforço com a matriz polimérica e também grande fragilidade das fibras CHN utilizadas.

Avaliando o módulo de elasticidade em flexão do PHB e dos compósitos observa-se, no geral, que a adição de fibras aumenta essa propriedade, em até 68% no melhor caso. Esse fato pode ser verificado a partir da Figura 23 e os dados referentes ao gráfico podem ser encontrados na Tabela 2 do Anexo 1. O módulo de elasticidade em flexão do PHB foi o menor dentre todos os outros compósitos avaliados: 1,3 GPa. Isso significa que a adição das diferentes fibras aumentou essa propriedade mecânica. O PHB apresentou comportamento frágil, uma vez que na superfície de ruptura ficam evidentes fraturas frágeis, sem grandes deformações. A região de elasticidade do PHB é menor que a dos compósitos, fazendo com que sofra deformações permanentes mais rapidamente. Seu comportamento frágil é evidente quando observada a deformação final do material no ensaio de flexão, atingindo 4% de deformação na ruptura apenas.

Avaliando o módulo de elasticidade em flexão para os compósitos estudados, observou-se que a utilização das fibras como reforço resultou num aumento máximo de 68% no módulo de elasticidade. O aumento na quantidade de fibra no compósito também resultou num aumento no módulo de elasticidade: 35% para as fibras CAN, 21% para as fibras CHN e 35% para as fibras CIN. Como essa propriedade está

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

relacionada à rigidez do material, a adição do reforço fibroso à matriz resulta no aumento da rigidez do material, como pode ser visto na Figura 22, a qual apresenta que as deformações na ruptura dos compósitos foram sempre menores que a deformação do PHB. Dentre os compósitos, o PHB/CAN 20% apresentou o maior aumento percentual do módulo de elasticidade (68%), com valor médio de 2,3 GPa. Esse valor é quase duas vezes maior que o valor do módulo de elasticidade do PHB, mostrando que houve um grande aumento nessa propriedade com adição das fibras CAN na concentração de 20% em massa. O ganho expressivo nessa propriedade diz respeito à boa compatibilidade entre reforço e matriz, pois a fibra confere maior rigidez ao material, por consequência a matriz polimérica resiste a tensões maiores e com isso a transferência de carga entre reforço e matriz é eficiente. Já o compósito PHB/CAN 10% apresentou aumento no módulo de elasticidade, porém não da ordem do compósito com 20% em massa de fibras CAN. Essa família de compósitos apresenta uma tendência de aumento nessa propriedade com a adição de mais fibras, fato esse que pode ser visto também nos compósitos com fibras CIN e com menor intensidade nos compósitos com fibras CHN.

Os compósitos reforçados com fibras CHN apresentaram comportamento semelhante aos compósitos reforçados com fibras CAN. O ganho no módulo de elasticidade no compósito com 10 e 20% são significativos, porém de 10 para 20% em massa de fibras o ganho não é tão expressivo como visto para o compósito com fibras CAN. Isso indica que a compósito está chegando a um limite de saturação, ou seja, pouco mais de 20% em massa de fibras CHN será o suficiente para alcançar o máximo de resistência mecânica com essa tipo de reforço e matriz. Como indicado no ensaio de tração, a quantidade de 10% em massa de fibra CHN é o máximo suportado pela matriz PHB para que haja um ganho significativo em todas as propriedades mecânicas do material.

Os compósitos com fibra *in natura* mostraram grande aumento no módulo de elasticidade em flexão, em menor proporção que a fibra CAN. O módulo de elasticidade em flexão do compósito com 10% em massa de fibra CIN é semelhante ao do PHB, mostrando que a adição dessa quantidade de fibra é insuficiente para promover uma melhora significativa nessa propriedade mecânica. Quando a fibra é adicionada ao PHB na quantidade de 20% m/m, é significativa a melhora no módulo de elasticidade. A tendência da adição de fibras ao polímero é aumentar a rigidez do

material devido às características frágeis da fibra. Fica claro que, nesse modo de esforço, a adição de qualquer uma das fibras avaliadas aumentou essa propriedade mecânica, indicando que para a flexão o tratamento químico promovido nas fibras não foi tão relevante quanto a quantidade de fibras no compósito para o aumento dessa propriedade.

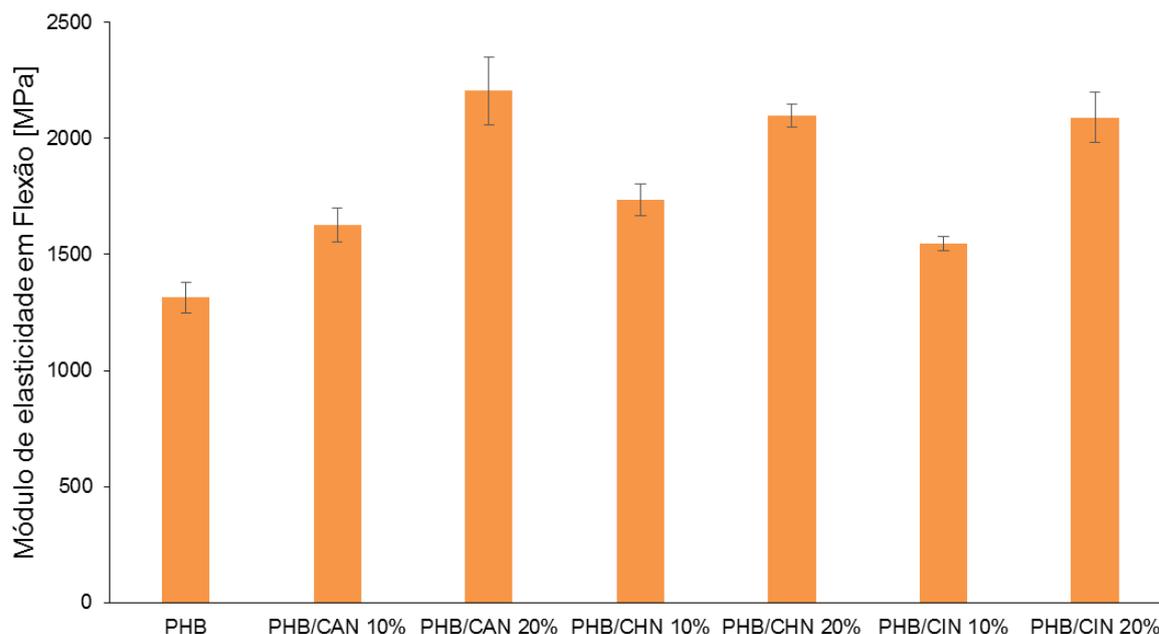


Figura 23 - Módulo de elasticidade em flexão do PHB e dos compósitos.

Outras duas propriedades são importantes na avaliação do comportamento em flexão do PHB e dos compósitos: o limite de ruptura e o limite de resistência à flexão. O primeiro diz respeito à tensão na qual o corpo de prova sofre fratura durante o ensaio de flexão e o segundo diz respeito à maior tensão suportada pelo material com esforço de flexão em três pontos [24,25,32]. Verifica-se, a partir da Figura 24 os limites de ruptura e resistência a flexão dos compósitos de PHB reforçados com fibras de curauá e do PHB puro e na Tabela 2 do Anexo encontra-se os valores numéricos.

O PHB apresenta limites de ruptura e resistência à flexão bem próximos (23 MPa e 26 MPa, respectivamente). Isso indica que a fratura do PHB é frágil, na qual a máxima tensão suportada é praticamente a mesma tensão da ruptura. Diferentemente do ensaio de tração, os limites de resistência à flexão dos compósitos são bem

diferentes dos limites de ruptura. Isso indica que a ruptura dos compósitos ocorre de maneira frágil como acontece com o PHB, e ainda as fibras adicionam resistência ao material, fazendo com que haja maior resistência à flexão. As fibras, por estarem bem aderidas à matriz conferem maior resistência à flexão aos compósitos em comparação ao PHB, uns mais outros menos. O compósito mais resistente foi o PHB/CAN 20%, devido a sua boa compatibilização entre reforço e matriz. Isso indica que o material teve um relaxamento de tensões mais suave que os demais materiais. Observa-se ainda a diminuição dos limites de ruptura, fato esse esperado, pois a adição de fibras ao polímero fragiliza o material, fazendo com que o rompimento seja anterior ao polímero puro. Já o limite de resistência à flexão dos compósitos é, em geral, maior que o do PHB devido ao aumento da resistência que as fibras conferem ao compósito.

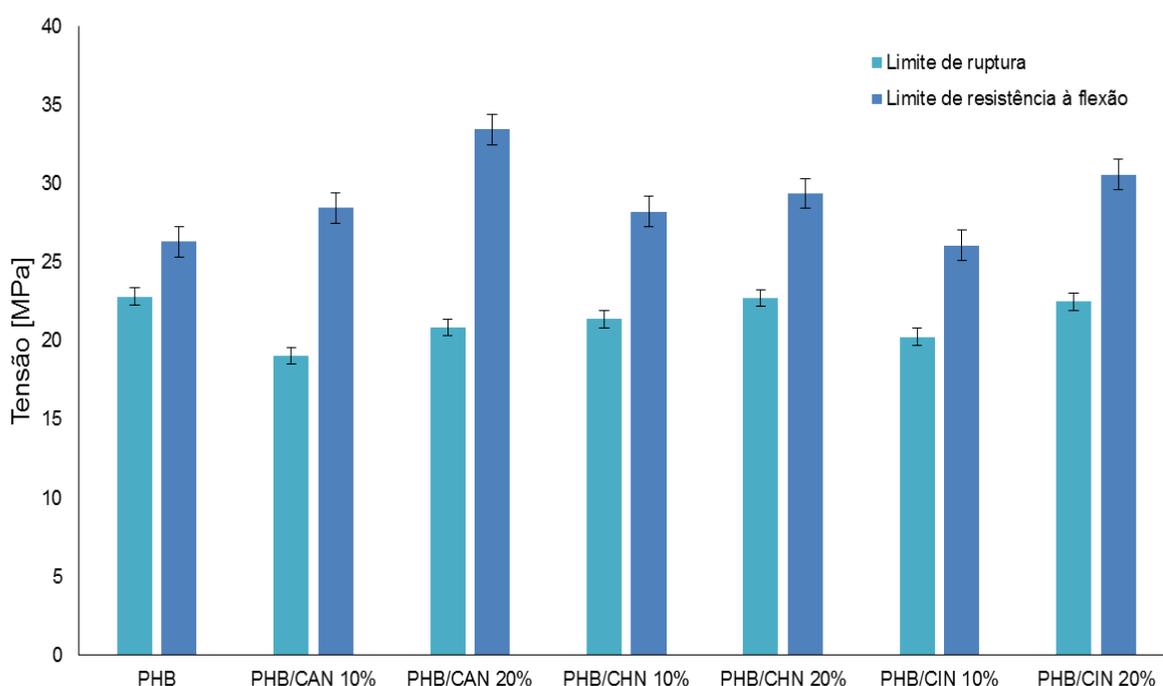


Figura 24 - Limites de ruptura e resistência à flexão do PHB e dos compósitos.

4.3.4 Ensaio de impacto Izod

A resistência ao impacto Izod foi avaliada nos compósitos e no PHB para verificar a influência da adição das diferentes fibras nessa propriedade mecânica. Na

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

Figura 25 são apresentados os valores da resistência ao impacto Izod do PHB e de seus compósitos. A resistência ao impacto está associada à energia necessária para fraturar um material. Os ensaios de impacto são de natureza qualitativa, ou seja, seus valores absolutos não possuem grande representatividade sozinhos, porém servem para fins de comparação e ainda refletem o que ocorreria em impactos na prática [25]. A resistência ao impacto é uma propriedade interessante quando é avaliada em diferentes temperaturas, pois nessas condições é possível observar a transição dúctil-frágil de um polímero em função da temperatura. Quando maior a temperatura, acima da T_g , maior será o comportamento dúctil do material, ao passo que quanto menor a temperatura, abaixo da T_g , maior será o comportamento frágil do material, o qual sofrerá um rompimento por cisalhamento laminar [25,26].

Verificou-se, a partir da Figura 25, que os únicos compósitos que apresentaram aumento absoluto na resistência ao impacto foram os compósitos reforçados com fibras CAN (10 e 20% m/m). Dentro das faixas de erro, os outros compósitos apresentaram praticamente os mesmos valores de resistência ao impacto que o PHB. O baixo valor de resistência ao impacto demonstra que o PHB sofre fratura frágil nesse ensaio. Esse fato pode ser explicado por sua T_g ser em 0 °C e os ensaios realizados em temperatura de 23 °C, conforme exigência da norma. No teste de impacto Izod, a aplicação da carga é feita de forma quase instantânea, não havendo praticamente tempo suficiente para que haja deformações plásticas nos materiais, isto é, não há tempo suficiente para que haja escorregamento das cadeias poliméricas que ocasionam as deformações plásticas. Logo, o PHB e os compósitos apresentam modo de fratura frágil nesse ensaio, o mesmo comportamento apresentado nos ensaios de tração e flexão dos compósitos e do PHB [24].

Durante o ensaio de impacto Izod, observou-se que a maior absorção de energia pelos compósitos PHB/CAN 10 e 20% m/m é devido à inserção e boa dispersão das fibras na matriz polimérica. As fibras CAN demonstraram boa adesão superficial com a matriz PHB, fazendo com que as fibras recebessem as tensões cisalhantes da matriz, ocasionando assim um aumento da resistência ao impacto. Os outros compósitos apresentaram comportamento semelhante ao PHB, evidenciando que a adição das fibras CHN e CIN não alterou essa propriedade. Fatores como defeitos de processamento (bolhas ou vazios), arrancamento de fibras (*pullout*) acarretam em menores ganhos em resistência ao impacto, pois atuam como

concentradores de tensão e, conseqüentemente, resultam em uma menor absorção da energia de impacto produzida pelo martelo [24–26,32].

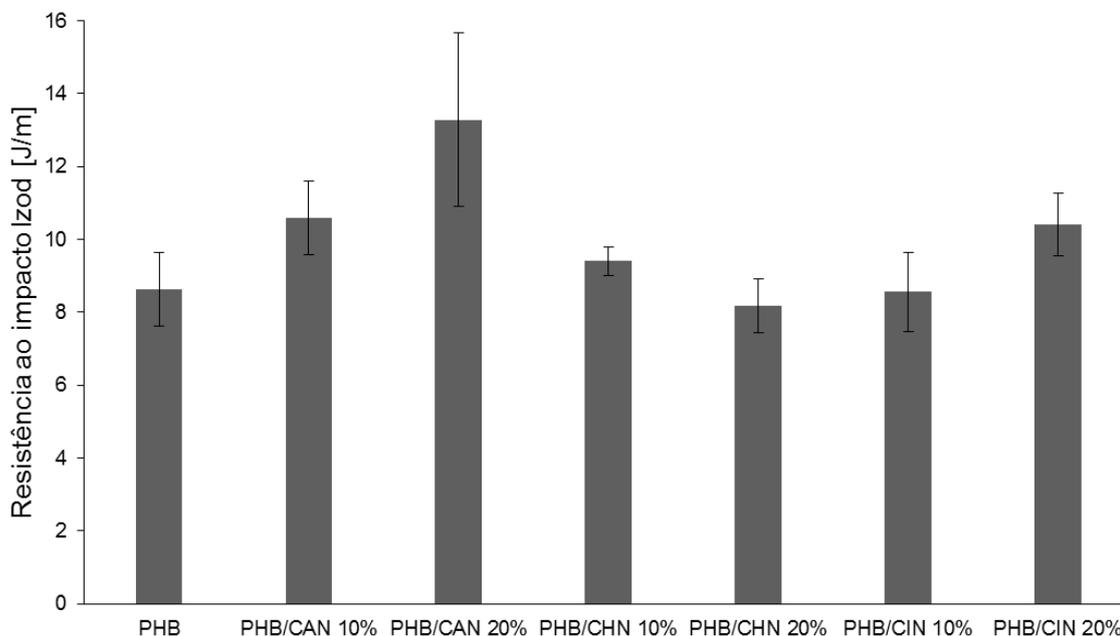


Figura 25 - Resistência ao impacto Izod do PHB e dos compósitos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CURAUÁ

4.4.1 Avaliação do comportamento térmico do PHB, das fibras e dos compósitos

As fibras de curauá tratadas superficialmente foram caracterizadas por análise termogravimétrica. Esse tipo de análise é utilizado para avaliar o nível de estabilidade térmica do material, verificar ainda temperaturas de degradação, bem como quantificar o resíduo a determinada temperatura [49]. A Figura 26 apresenta o comportamento típico das curvas TGA e DTG para as fibras de curauá *in natura* e tratadas.

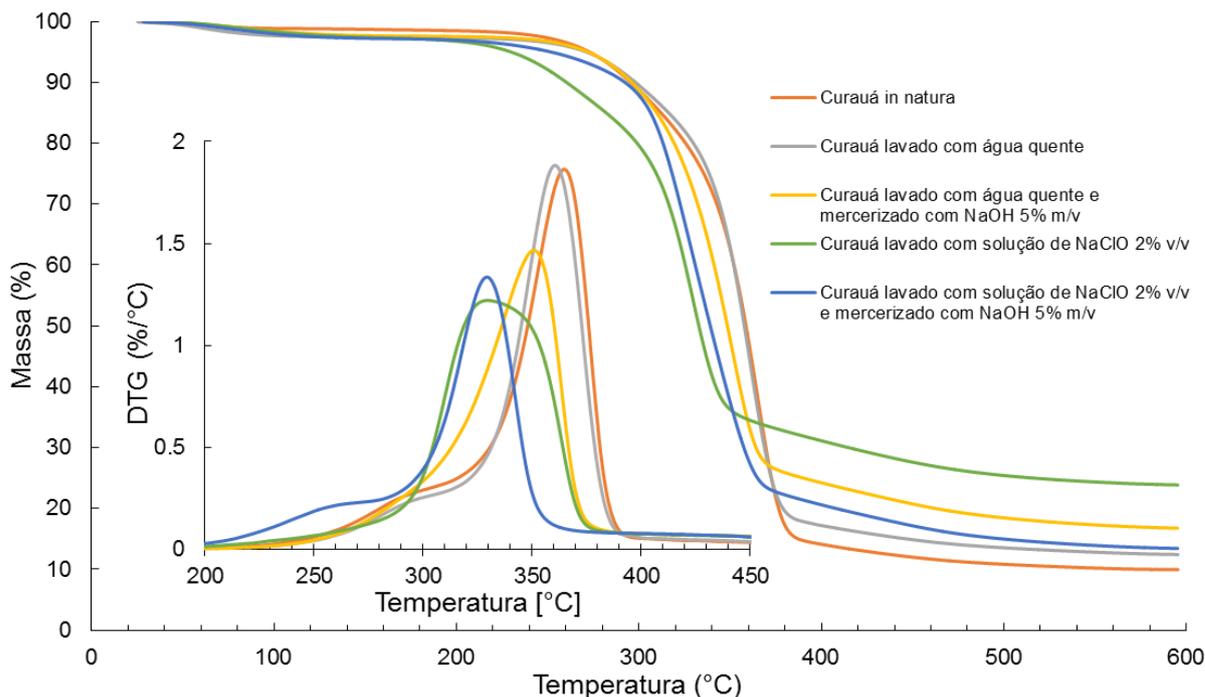


Figura 26 - Curvas TGA e DTG da fibra de curauá *in natura* e das fibras tratadas.

Em geral, conforme a Figura 26, verifica-se que o comportamento das fibras de curauá é semelhante, mesmo após o tratamento químico, sendo que as principais diferenças observadas estão na estabilidade térmica de cada amostra e também na quantidade de resíduos ao final da análise. Até 200 °C observa-se um leve decaimento inicial da curva TGA, proveniente da perda de umidade da fibra. Logo, é possível afirmar que até 200 °C as fibras são termicamente estáveis, não tendo nenhum outro componente degradando-se nessa faixa de temperatura. A partir de 200 °C, as fibras apresentam um comportamento distinto. A fibra CIN apresenta estabilidade térmica até pouco depois de 200 °C, a mais estável dentre todas, pois os tratamentos superficiais acabam por retirar a camada de ácidos graxos e ceras que compõe os extrativos da fibra ou a desfibrilam, acarretando em uma menor coesão e conseqüentemente menor estabilidade térmica das mesmas [50]. Ainda, não houve quebra das ligações entre lignina-hemicelulose-celulose, conferindo maior coesão e estabilidade térmica para a fibra. A caracterização morfológica da fibra CIN mostra que a fibra está bem fechada, fazendo com que a ação da temperatura sobre os constituintes da fibra seja mais devagar em comparação com as outras fibras, apresentando assim a maior estabilidade térmica. A fibra CH apresentou a menor

estabilidade térmica. A estabilidade térmica está diretamente ligada à composição da fibra. A celulose é o componente presente nas fibras com estrutura cristalina mais organizada, possui cadeias longas e ligações intermoleculares fortes, o que dificulta sua degradação, sendo o maior responsável pela estabilidade térmica da amostra. A hemicelulose, assim como a lignina possuem muitas ramificações (são amorfas), que são mais suscetíveis a ações da temperatura, iniciando sua degradação em temperaturas menores. Logo, observa-se que a fibra CH apresentou a menor estabilidade térmica (210 °C) dentre todas as outras, visto que possui cerca de 43% de alfacelulose, como mostrado na caracterização química, o menor teor dentre as outras. Além disso, a fibra CH inicia sua degradação nessa temperatura, como pode ser observado no gráfico da DTG. Em relação aos resíduos, novamente a fibra CH apresentou o maior percentual, com cerca de 25% a 600 °C. O que aconteceu, provavelmente, foi uma deposição superficial de NaClO, fazendo com que o hipoclorito de sódio ficasse aderido à superfície da fibra e, conseqüentemente, tornando-se um resíduo ao final da análise térmica. Outra explicação para esse fato é que a quantidade de betacelulose nessa fibra é maior, fazendo com que a degradação dessa parcela apresente uma maior quantidade de resíduos que a alfacelulose. A caracterização morfológica dessa fibra deixa claro que a ação da temperatura será muito maior na fibra CH que na fibra lavada com água, pois o tratamento com NaClO é muito agressivo, deixando a fibra muito degradada e conseqüentemente desprotegida contra a ação da temperatura.

A fibra CA apresentou comportamento muito semelhante ao da fibra CIN, evidenciando que o tratamento com água quente não provoca intensa modificação na superfície da fibra, como visto na caracterização morfológica. A ação da água quente na fibra é no sentido de facilitar o acesso a reagentes químicos que possuem mais afinidade com os componentes (celulose, hemicelulose e lignina) das fibras que a água. O perfil de degradação das fibras CA e CIN é idêntico, como pode ser observado a partir da curva DTG bem como na caracterização lignocelulósicas das mesmas, onde a composição das duas é praticamente a mesma, com exceção da quantidade de extrativos, que é de fato o alvo do tratamento com água quente.

Ao aplicar a mercerização nas fibras lavadas, a tendência é que haja uma diminuição da estabilidade térmica. Isso ocorre com a fibra CAN, a qual apresentou uma leve queda na estabilidade térmica quando comparada com a fibra CA. O

hidróxido de sódio ataca as fibras de forma a quebrar as ligações entre lignina-hemicelulose e hemicelulose-celulose, fazendo com que haja desfibrilação e consequente diminuição da coesão das fibras e maior susceptibilidade à ação da temperatura. Assim, o tratamento com NaOH leva à diminuição da estabilidade térmica. Como visto nas micrografias da superfície da fibra CAN, as fibrilas estão inteiras e íntegras, o que ajuda na resistência ao aumento da temperatura. A alta cristalinidade e grande teor de alfacelulose contribuem para o desempenho da fibra CAN frente a temperatura. No entanto, fato oposto foi observado na comparação entre as fibras CH e CHN. A mercerização da fibra CH elevou a estabilidade térmica da amostra CHN. O fator que pode ter causado esse aumento de estabilidade térmica é que ao aplicar tratamento com NaOH, grande parte da celulose degradada e da hemicelulose presente na fibra CH foi solubilizada e retirada pelo tratamento, restando na fibra CHN quantidade muito maior de alfacelulose e consequentemente elevando a estabilidade térmica da fibra. Isso pode ser evidenciado pela caracterização lignocelulósica, na qual a fibra CHN possui 71% de alfacelulose, contra 43% da fibra CH, evidenciando que a alfacelulose contribui para a maior estabilidade térmica do material. Além disso, a cristalinidade da fibra CHN é maior que na fibra CH, mostrando que a quantidade de celulose presente é maior e, consequentemente, a resistência frente a temperatura também é maior.

A avaliação do comportamento térmico do PHB e dos compósitos reforçados com fibras de curauá também é de grande importância para a completa caracterização desses materiais. Com essa avaliação, é possível verificar qual a influência do teor de fibras e também da adição de fibras à matriz polimérica no seu comportamento térmico. A Figura 27 a seguir apresenta as curvas TGA e DTG para o PHB e para os compósitos.

É possível perceber a partir da Figura 27 que o comportamento térmico do PHB e dos compósitos são semelhantes. A quantidade de reforço, em massa, utilizado faz com que a quantidade de matriz seja sempre muito maior. Logo, o comportamento do compósito frente a temperatura tende a ser sempre mais próximo ao comportamento da matriz que do reforço utilizado. Todavia, ainda é possível observar algumas características do comportamento térmico das fibras de curauá nos compósitos. O PHB tem sua maior velocidade de decomposição em uma temperatura de 292 °C. Nos compósitos, essa temperatura é ligeiramente superior, pois a quantidade de fibra

presente no compósito desloca o pico de degradação do polímero para uma temperatura superior, devido a decomposição das fibras iniciar-se por volta de 300 °C e também às ligações estabelecidas entre o reforço e matriz. Avaliando os compósitos, todos apresentam dois estágios de degradação. O primeiro em torno de 300 °C é referente a degradação do PHB, enquanto que o segundo estágio em torno de 330 °C é devido à degradação da fibra de curauá, mais especificamente da alfacelulose presente na fibra.

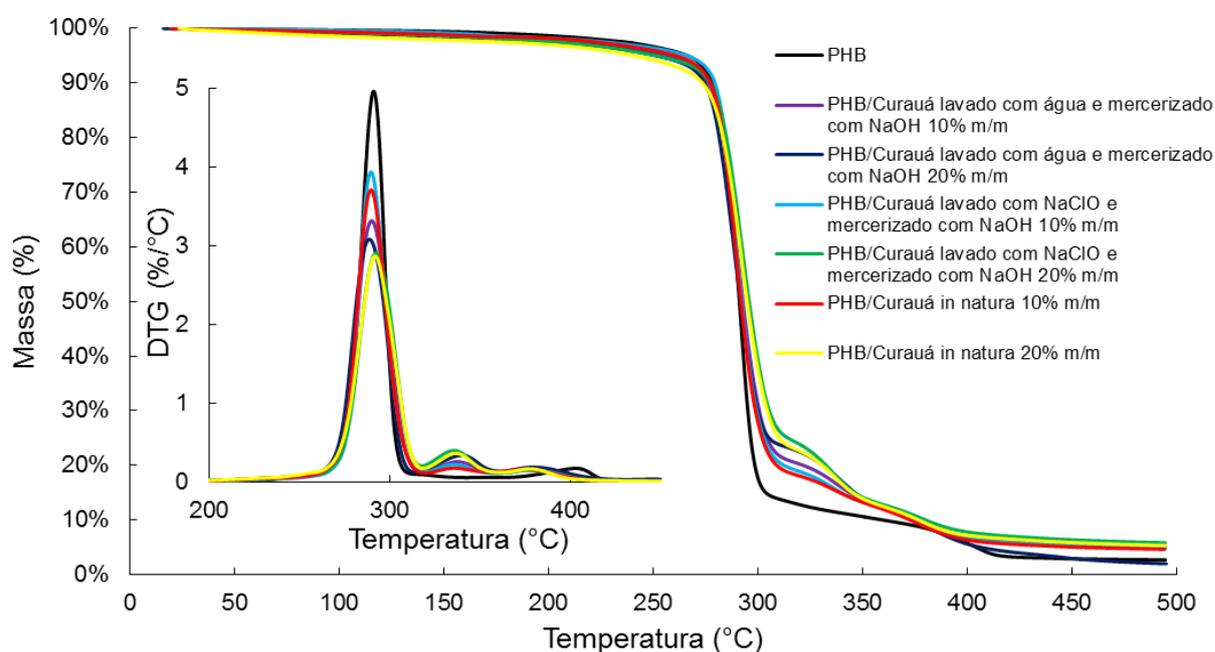


Figura 27 - Curvas TGA e DTG para PHB e compósitos.

A partir da Figura 27 pode-se verificar a velocidade de degradação dos compósitos. A velocidade de degradação do PHB puro é a maior, pois na temperatura de 292 °C o polímero todo entra em decomposição de uma vez só, ou seja, todas as ligações entre as macromoléculas são quebradas e o material degrada-se. Quando as fibras são adicionadas ao polímero elas promovem um retardo na decomposição do polímero devido ao fato dos dois estarem ligados. Como a fibra resiste a temperaturas superiores que o polímero, o compósito tem sua temperatura de degradação elevada, ou seja, a fibra promove o aumento da estabilidade térmica do polímero. Para corroborar essa afirmação, a curva mostra que quanto maior o teor de fibra no compósito menor é sua velocidade de decomposição. Para os compósitos que

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

possuem 20% em massa de fibra a velocidade de decomposição é menor que nos compósitos com 10% em massa de fibra. A tendência é que um aumento no teor de fibras do compósito leve a uma diminuição da velocidade de degradação do polímero, melhorando assim sua estabilidade térmica. Observa-se ainda um terceiro estágio de degradação referente ao copolímero PHBV presente em concentração desconhecida no PHB. No polímero puro a degradação ocorre por volta de 400°C, enquanto que nos compósitos essa temperatura é anterior, em cerca de 375°C, novamente por conta da adição das fibras à matriz polimérica

4.4.2 Avaliação da cristalinidade dos compósitos por DSC

A cristalinidade do material compósito é outra importante propriedade que deve ser avaliada. A cristalinidade em materiais poliméricos está relacionada à capacidade do polímero de formar zonas cristalinas, que conferem maior resistência mecânica e maior resistência térmica [26]. Essas zonas são desejáveis em materiais compósitos, para que as propriedades da matriz e do reforço sejam combinadas em um material melhor que os dois separadamente.

Os compósitos de PHB reforçados com fibras de curauá tiveram sua cristalinidade avaliada por DSC, cuja entalpia de fusão do material foi obtida a partir da área do pico de fusão do PHB apresentado na curva. A Figura 28 mostra as curvas DSC para o PHB e os compósitos reforçados com fibras de curauá.

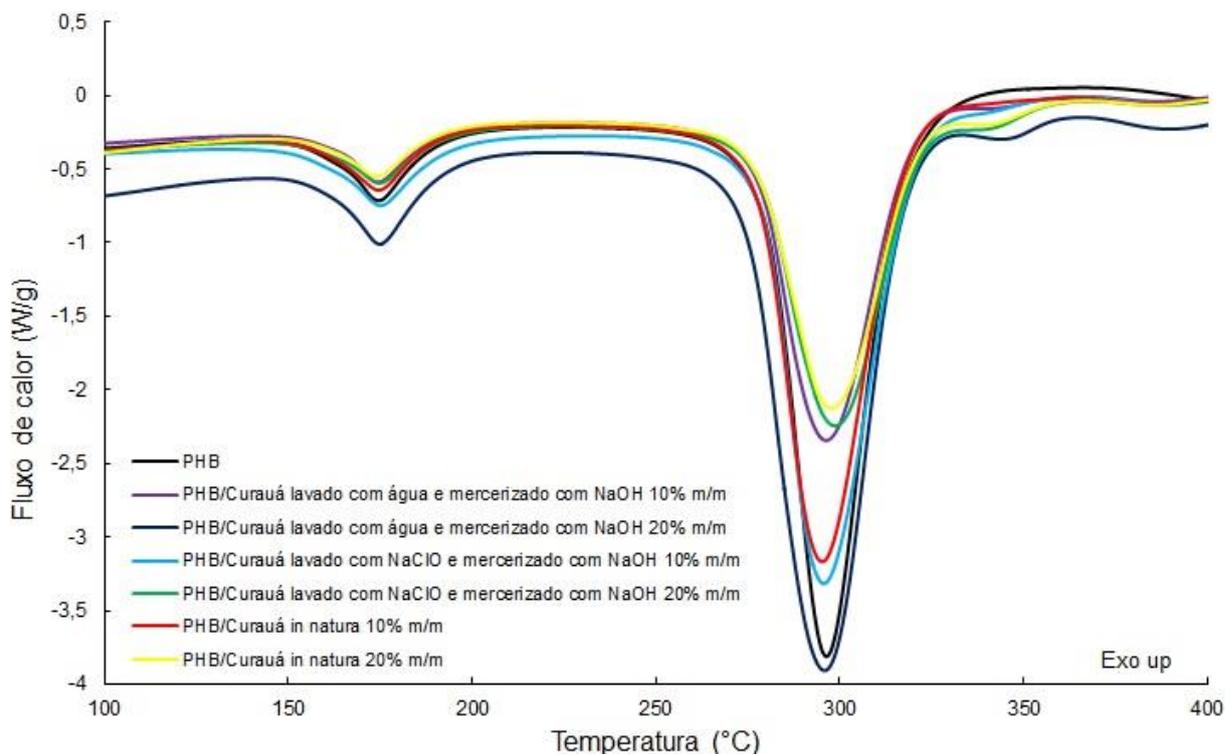


Figura 28 - Curvas DSC para PHB e compósitos.

Observa-se novamente o mesmo perfil para todos os compósitos, sendo semelhantes ao comportamento do PHB puro. É possível perceber claramente a partir da figura três eventos térmicos endotérmicos. O primeiro evento está relacionado com a fusão do PHB, que tem pico em 173 °C. A banda de fusão larga e pouco intensa revela que o polímero não se funde rapidamente, ele se funde em uma faixa de temperatura, em que 173 °C é a temperatura na qual o polímero tem a maior taxa de fusão. Já o segundo evento térmico está relacionado à degradação do PHB. Diferentemente da banda de fusão, a banda de degradação é intensa e estreita, evidenciando que a degradação do polímero ocorre de forma rápida. O terceiro evento térmico, com temperatura de pico em torno de 330 °C está relacionado à degradação da fibra de curauá. Ele possui uma banda bem menor que os outros dois eventos por conta da pequena quantidade de fibra, em relação a matriz, presente no compósito, fazendo com que a energia necessária para que ocorra a degradação da fibra seja bem menor em comparação aos outros dois eventos.

O grau de cristalinidade do material é obtido através da razão entre a entalpia de fusão obtida a partir da curva DSC e a entalpia de fusão teórica do PHB 100%

cristalino, cujo valor reportado em diversas literaturas é 146 J.g^{-1} . A largura e intensidade das bandas de fusão já trazem informações sobre a cristalinidade. Bandas pequenas e largas não terão grandes áreas e conseqüentemente a cristalinidade do material será pequena. O grau de cristalinidade de cada material analisado foi obtido a partir da Equação 3. A seguir, na Tabela 5, são mostradas as entalpias e índices de cristalinidade para o PHB puro e para os compósitos.

Tabela 5 - Propriedades térmicas de DSC do PHB e dos compósitos de PHB reforçados com proporções variáveis (% m/m) de fibras lignocelulósicas.

	$T_{\text{onset}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{\text{fusão}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta H_{\text{fusão}} \text{ (J/g)}$	$X_c \text{ (%)}$
PHB	161,16	174,69	45,09	30,88
PHB/CIN 10%	157,35	174,72	39,07	29,73
PHB/CIN 20%	159,22	174,41	34,81	29,80
PHB/CAN 10%	161,36	174,55	41,56	31,63
PHB/CAN 20%	159,31	175,11	38,23	32,73
PHB/CHN 10%	159,01	175,22	42,76	32,54
PHB/CHN 20%	158,76	174,90	38,74	33,17

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram que a adição da fibra de curauá não aumentou significativamente o índice de cristalinidade dos compósitos. Parte desse resultado deve-se ao fato de o próprio PHB possuir baixa cristalinidade, fazendo com que a adição de fibras na concentração escolhida não aumente em grandes proporções a cristalinidade do compósito. Parte da baixa cristalinidade do PHB é devido à presença do copolímero PHBV em sua estrutura. O PHBV possui estrutura maior que o PHB, não se cristaliza totalmente, por isso a baixa cristalinidade do polímero puro. Não necessariamente a adição de material cristalino eleva a cristalinidade, pois uma série de fatores interfere: a adesão entre fibra e matriz, a distribuição de fibras na matriz, a presença de defeitos de processamento. O leve aumento da cristalinidade nos compósitos PHB/CAN e PHB/CHN indica que houve alguma compatibilidade entre matriz e reforço, visto que o compósito reforçado com fibras CIN apresentou diminuição da cristalinidade, além da grande quantidade de alfacelulose presente em cada uma das fibras como observado na caracterização lignocelulósica.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CURAUÁ

4.5.1 Caracterização da qualidade do processamento dos compósitos

A qualidade do processamento dos compósitos é diretamente proporcional aos resultados mecânicos e térmicos apresentados pelos compósitos. Por conta do tipo de processamento (extrusão e moldagem por injeção), as fibras são dispostas aleatoriamente dentro da matriz polimérica. Dessa forma, considera-se o material isotrópico em um nível macroscópico de análise [23]. Nesse caso, deve-se verificar se os processamentos proporcionaram boa dispersão das fibras na matriz polimérica a fim de potencializar os ganhos nas propriedades mecânicas e térmicas no compósito final. A Figura 29 a seguir apresenta as superfícies de corpos de prova de tração fraturados do PHB puro para avaliação do processamento.

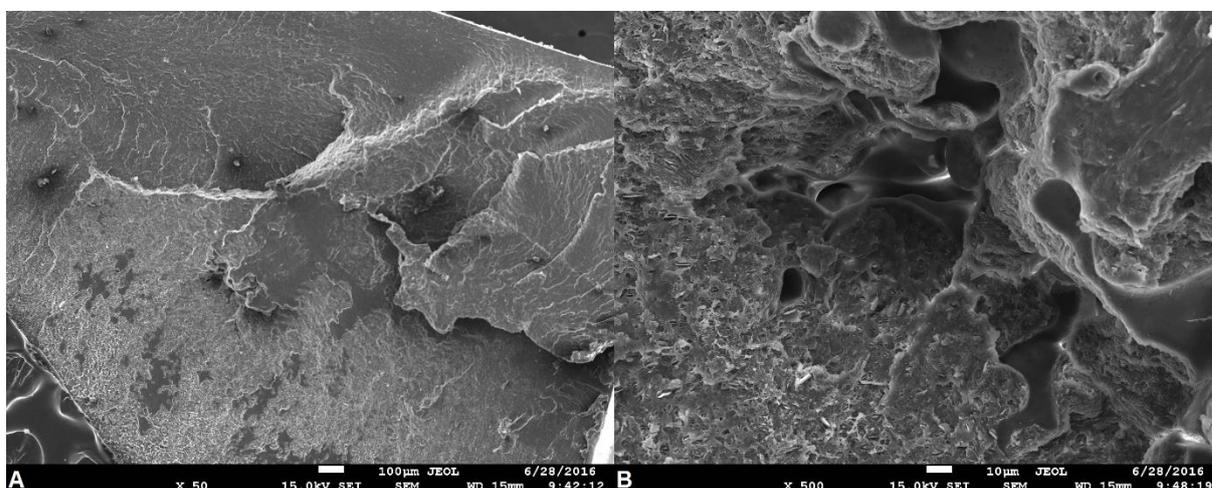


Figura 29 - Micrografias da superfície dos corpos de prova de tração fraturados: PHB com aumento de 50x (a) e 100x (b).

Percebe-se, a partir da Figura 29, que há falhas no corpo de prova de PHB. A bolha no centro do material indica que houve falha no processamento, ou seja, a pressão de injeção ou ainda a falta de pré-mistura do material extrusado ocasionaram

a bolha no material. A bolha é prejudicial, pois pode torna-se um concentrador de tensões durante o ensaio e direcionar trincas e promover a ruptura precoce do material. A avaliação dos compósitos reforçados com 10 e 20% em massa de fibras CIN, CAN e CHN é mostrada nas Figuras 30, 31 e 32, respectivamente.

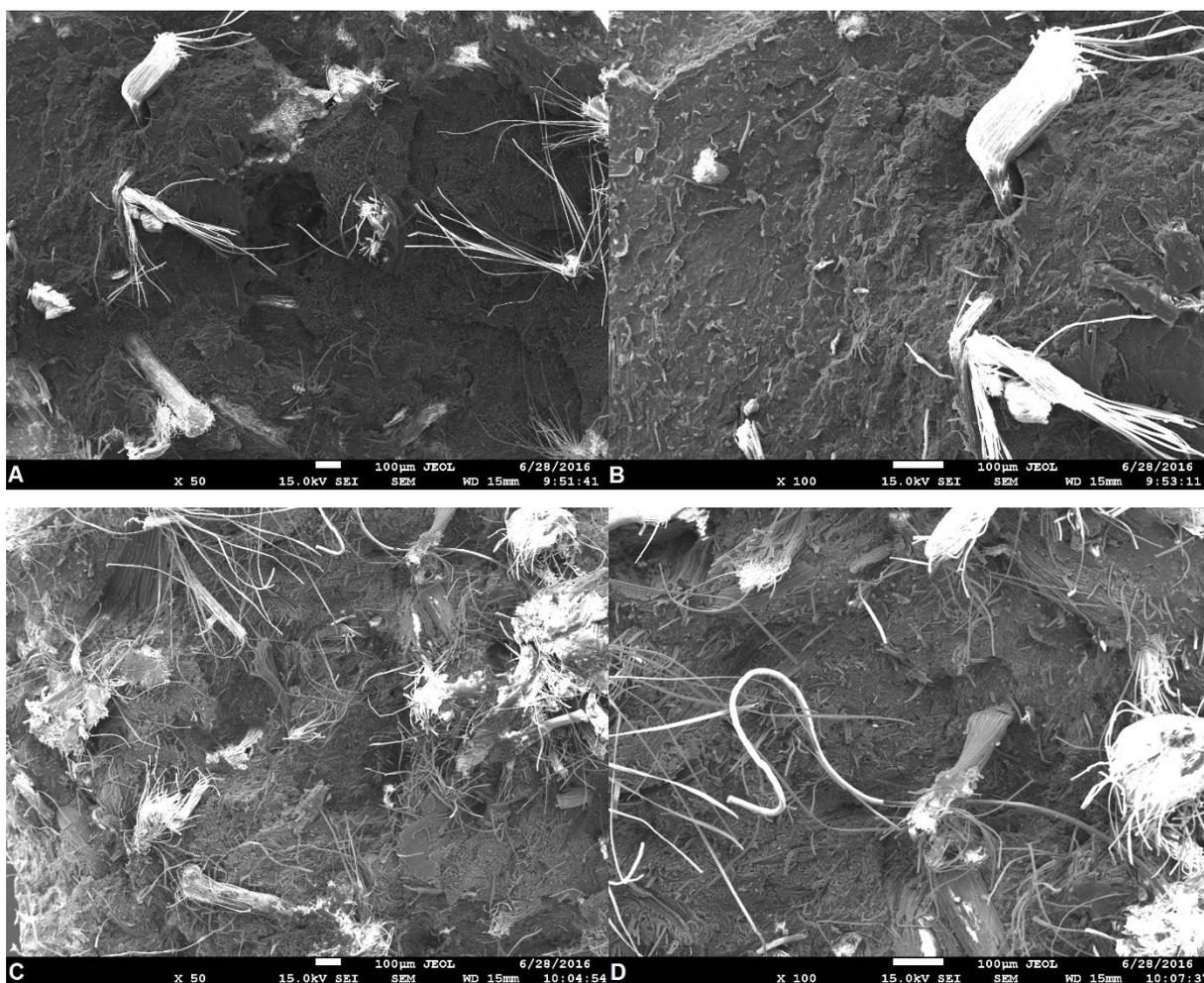


Figura 30 - Micrografias da superfície dos corpos de prova de tração fraturados: PHB/CIN 10% com aumento de 50x (a) e 100x (b); PHB/CIN 20% com aumento de 50x (c) e 100x (d).

Em geral, não houve boa dispersão das fibras. É possível perceber grande acúmulo de fibras em certas regiões do material, evidenciando que o processamento realizado foi insuficiente para a completa dispersão das fibras na matriz polimérica. Ademais, a adição manual do polímero e da fibra na extrusão já causa diferenças de dispersão, pois não se consegue ter uma adição constante e homogênea do material. Além da dispersão ineficiente das fibras, observa-se grandes falhas no material, no

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

caso dos compósitos avaliados, falha de preenchimento (bolhas). As falhas presentes são devidas à forma como são injetados os corpos de prova. A injeção através de mini injetora ocasiona esse tipo de falha de processamento, pois não há pré-mistura do material, apenas aquecimento no cilindro de injeção.

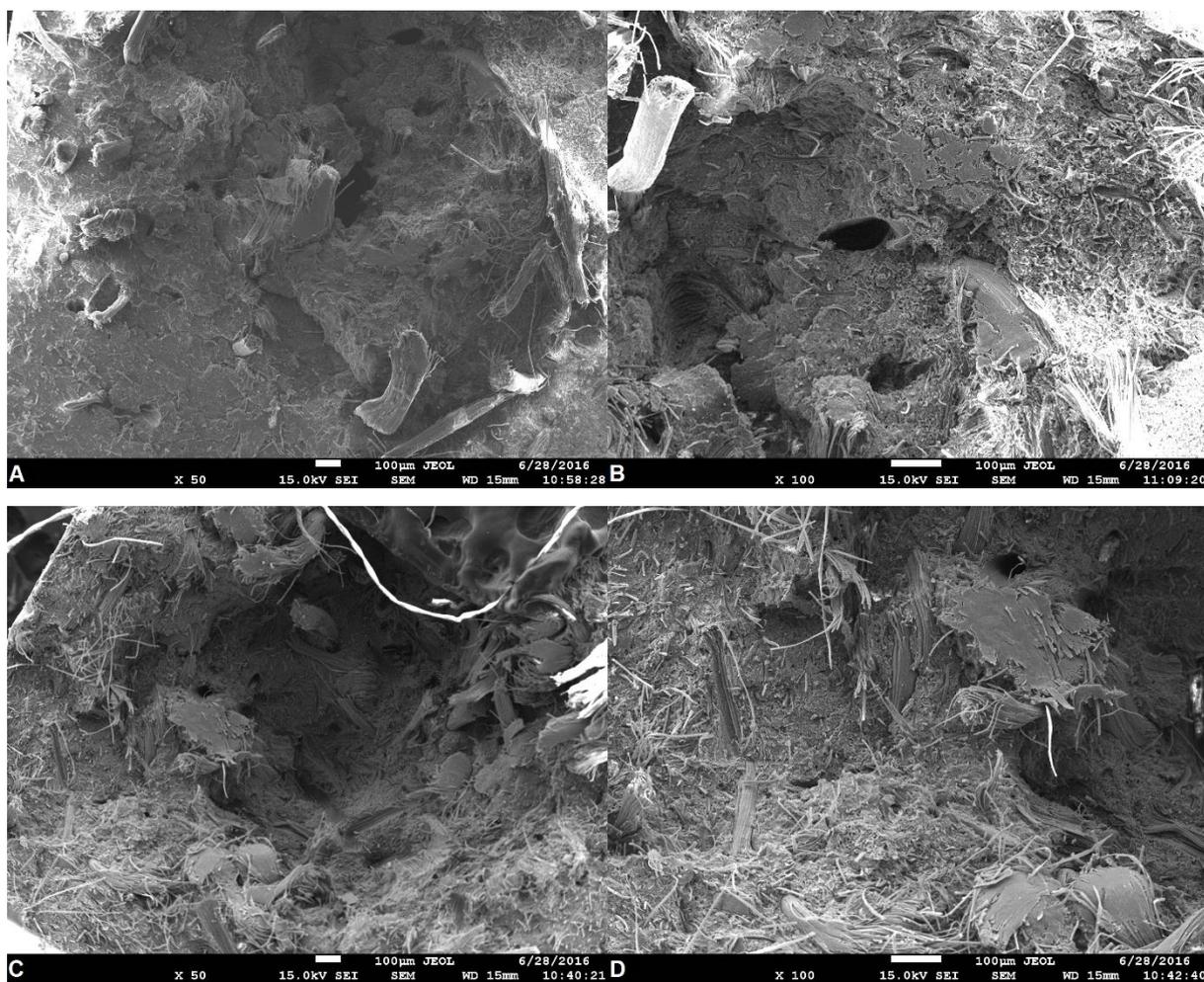


Figura 31 - Micrografias da superfície dos corpos de prova de tração fraturados: PHB/CAN 10% com aumento de 50x (a) e 100x (b); PHB/CAN 20% com aumento de 50x (c) e 100x (d).

O aquecimento do material no cilindro de injeção demanda tempo, e durante esse tempo pode ocorrer a formação de bolhas no material devido a algum tipo de umidade absorvida, ainda que mínima, ou degradação do próprio material, visto que a janela de processabilidade do PHB é limitada [4]. Em injetoras com pré-mistura, os compósitos são reprocessados antes do processo de injeção, homogeneizando melhor o material, pois o compósito passa por uma nova extrusão de ser injetado no

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

molde. Assim, a solução para esse tipo de problema é a mudança do tipo de injeção do material, ou ainda o reprocessamento do material em nova extrusão antes da injeção.

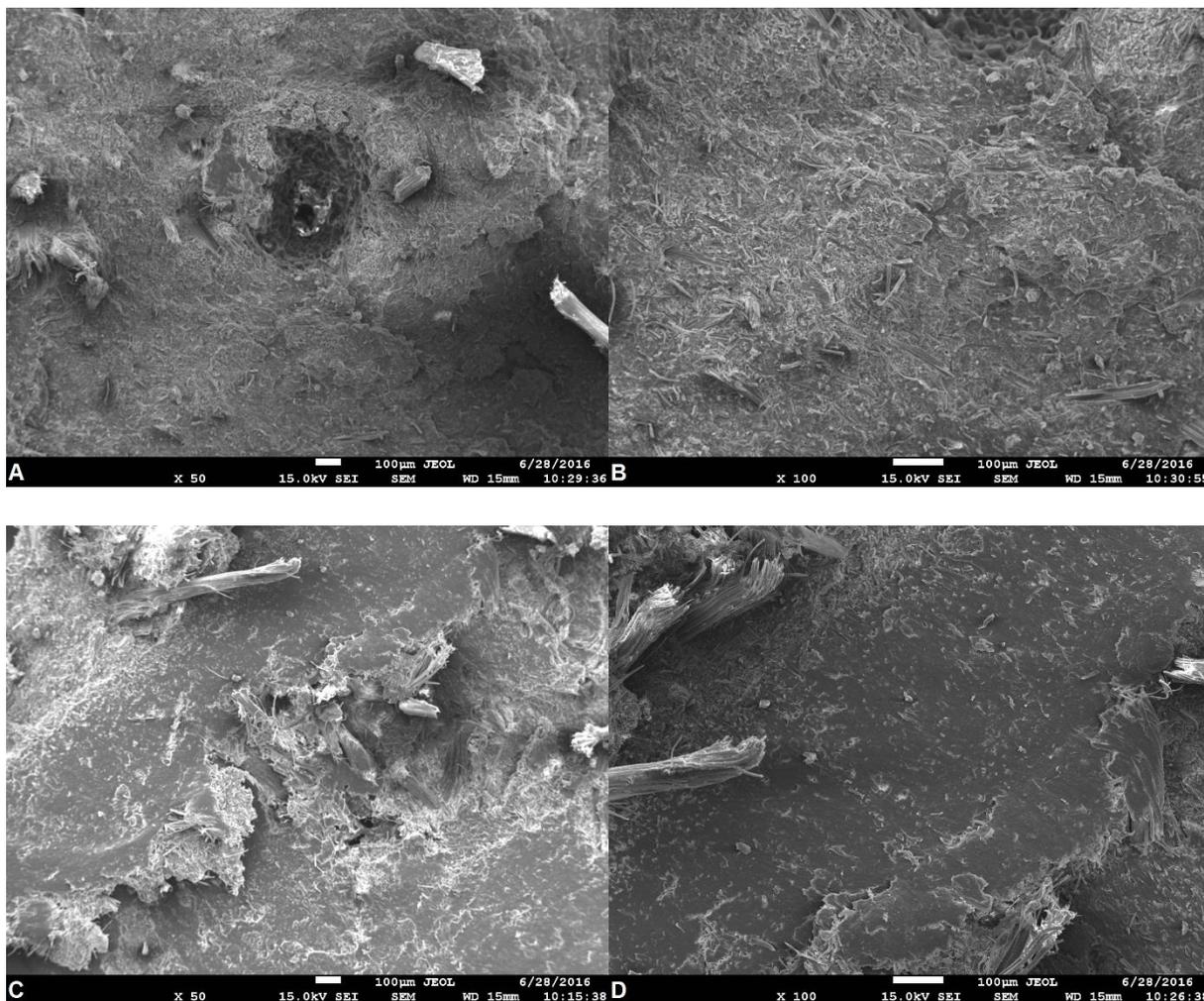


Figura 32- Micrografias da superfície dos corpos de prova de tração fraturados: PHB/CHN 10% com aumento de 50x (a) e 100x (b); PHB/CHN 20% com aumento de 50x (c) e 100x (d).

As piores dispersões foram observadas para os compósitos reforçados com 20% em massa de fibras CAN e CIN. Nesses dois casos, a quantidade de fibra é grande e como as fibras são bem volumosas. Ainda, é possível ver que a superfície de fratura é muito irregular, mostrando que a dispersão não homogênea das fibras atua como concentrador de tensão nos ensaios mecânicos. Já as fibras CHN ficaram melhor dispersas nos compósitos, tanto com 10% quanto com 20% em massa, em

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

comparação com os compósitos reforçados com fibras CAN e CIN. A morfologia da fibra CHN já apresentava indícios de que sua dispersão seria mais homogênea, pois sua estrutura mais quebradiça torna mais fácil a desfibrilação e consequente distribuição mais uniforme dentro da matriz polimérica. Observa-se uma quantidade inferior de fibras grosseiras nesses dois compósitos, ilustrando que o processamento promoveu desfibrilação das fibrilas e como consequência essas foram melhor dispersas que as outras. As fibrilas das fibras CAN e CIN, como visto anteriormente em suas respectivas morfologias, são menos degradadas e consequentemente mais unidas umas às outras em comparação às fibras CHN, fazendo com que seja mais difícil o processo de desfibrilação durante o processamento, tendo como resultado baixa desfibrilação e menor dispersão na matriz polimérica.

A dispersão das fibras impacta diretamente nas propriedades mecânicas dos compósitos. Dessa forma, a maior concentração de fibras em determinados pontos da matriz polimérica leva a uma ineficiente transferência de carga da matriz para a fibra e vice-versa. Por isso a distribuição homogênea de fibrilas é importante para o aumento da resistência mecânica, pois com a distribuição homogênea de fibrilas, a tensão é passada da matriz para o reforço de forma homogênea.

4.5.2 Caracterização da adesão superficial entre fibra e matriz

A adesão entre reforço e matriz é um fator muito importante na avaliação da performance de compósito de qualquer tipo. Nos compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais, além de verificar a adesão entre a matriz e o reforço, essa avaliação também permite inferir acerca dos tratamentos químicos superficiais os quais as fibras foram submetidas, de forma a dizer se houve ou não interação da superfície da fibra com a superfície da matriz polimérica. A seguir são apresentadas na Figura 33 as micrografias dos compósitos reforçados com fibras CIN para avaliação da adesão interfacial entre reforço e matriz.

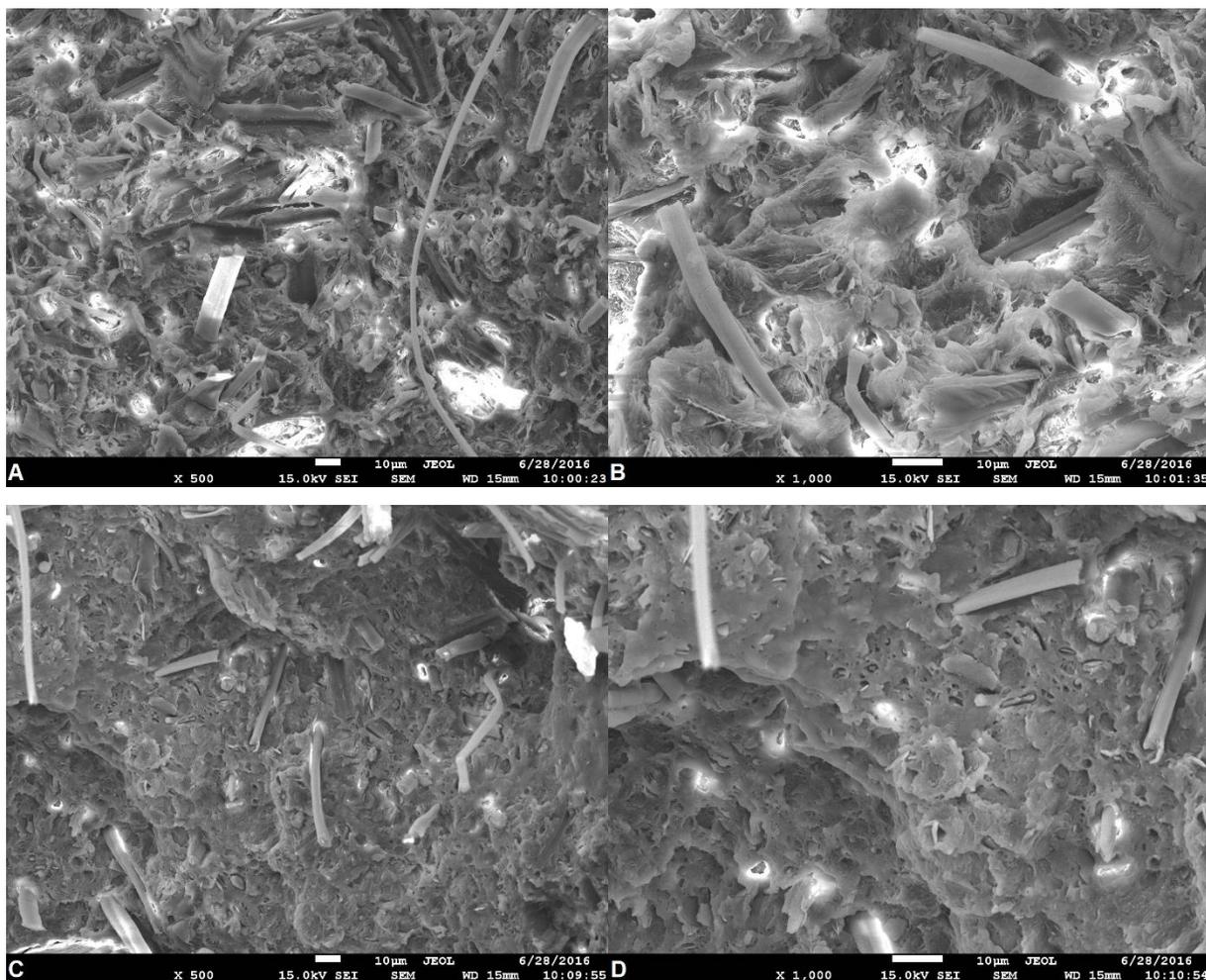


Figura 33 - Micrografias da superfície do corpo de prova de tração fraturado: PHB/CIN 10% com aumento de 500x (a) e 1000x (b); PHB/CIN 20% com aumento de 500x (c) e 1000x (d).

A adição de fibras CIN não demonstrou ganhos de propriedades mecânicas significativos, como mostrado nos ensaios realizados. Uma das causas é a pobre adesão entre a superfície da fibra CIN e do PHB. Como a fibra CIN não passou por nenhum tratamento químico superficial, ela contém toda a cera e graxa característicos do revestimento das fibras. Essa camada protetora impede que as duas superfícies estabeleçam algum tipo de interação a ponto de a fibra estar apenas misturada ao polímero, sem interação. Como é visto na Figura 33, o compósito PHB/CIN 10% apresenta baixa interação entre a matriz polimérica e o reforço fibroso. A quantidade de *pullouts* que há na superfície evidencia a baixa adesão entre os dois materiais. Pode-se ver ainda que o local do arrancamento das fibras é liso, mostrando que não houve desfibrilação de algumas fibras e com isso baixa aderência da fibra. O compósito reforçado com 20% em massa de fibra CIN, da mesma forma do compósito

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

com 10% de fibras CIN, não mostrou boa adesão interfacial. Vários pontos de *pullouts* podem ser observados, bem como arrancamento de fibras. Ainda é possível verificar que ao redor das fibras, nos dois compósitos, há vazios, indicando baixa interação entre as duas superfícies. Devido às características da morfologia da fibra e também de sua caracterização lignocelulósica, ela não apresenta ganhos significativos nas propriedades mecânicas do compósito. Ao contrário do que foi observado para os compósitos reforçados com fibras CIN, os compósitos reforçados com fibras CAN, tanto com 10 quanto com 20% em massa, apresentaram boa adesão interfacial com a matriz polimérica. Prova disso são os resultados de ensaios mecânicos que apontam um aumento nas propriedades mecânicas avaliadas. A Figura 34 apresenta as micrografias dos compósitos reforçados com as fibras CAN.

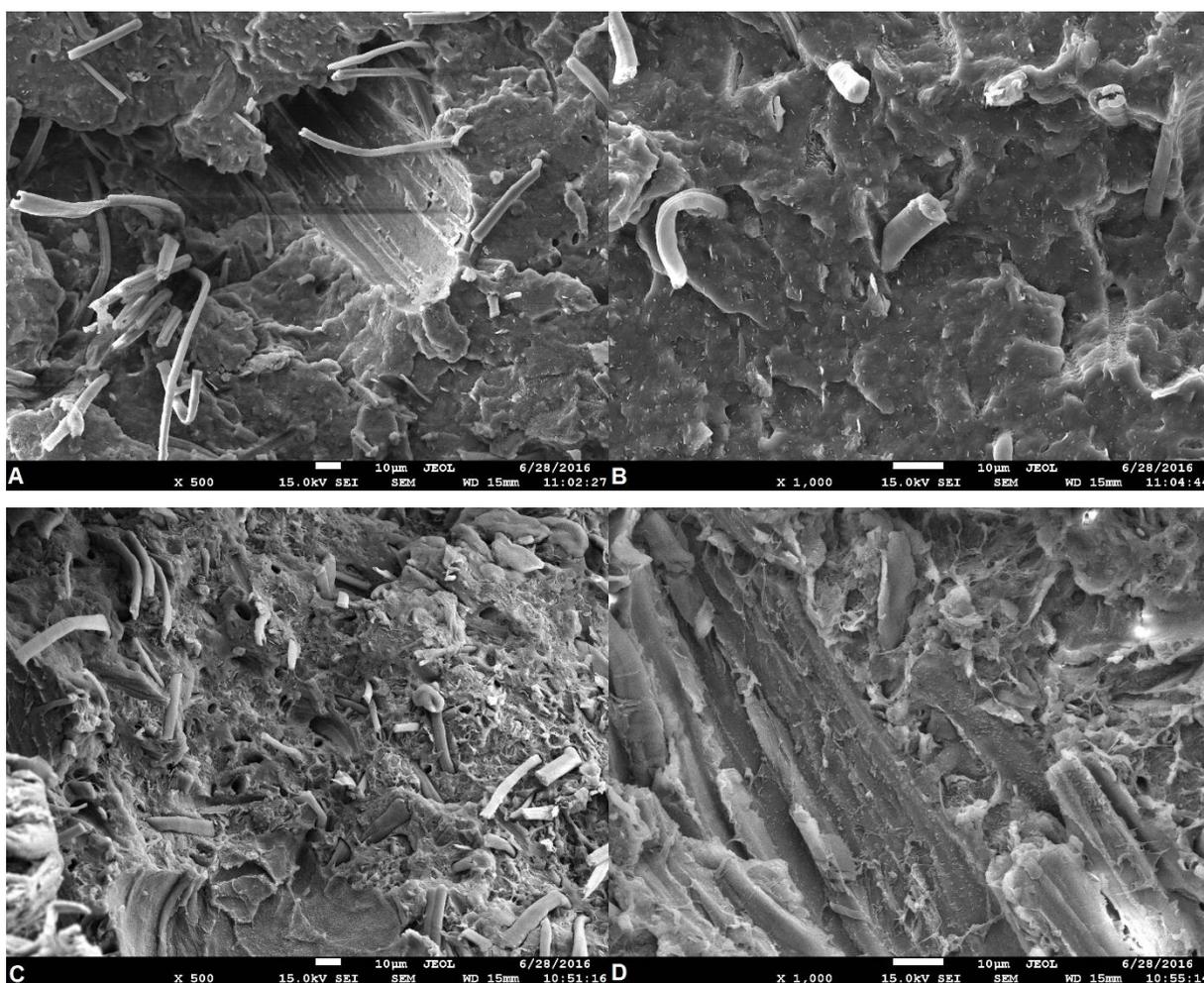


Figura 34 - Micrografias do corpo de prova de tração fraturado: PHB/CAN 10% com aumento de 500x (a) e 1000x (b); PHB/CAN 20% com aumento de 500x (c) e 1000x (d).

CIN: fibra de curauá in natura; **CA:** fibra de curauá lavado com água; **CAN:** fibra de curauá lavada com água e mercerizada; **CH:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio; **CHN:** fibra de curauá lavada com hipoclorito de sódio e mercerizada.

A partir da Figura 34, percebe-se que a fibra CAN aderiu à matriz polimérica. No compósito reforçado com 10% de fibra, como possui um volume menor, é possível ver mais claramente que não há espaços entre a fibra e o polímero, pelo contrário, o polímero está aderido à superfície da fibra. Ainda nesse compósito é possível verificar que a fibra rompe praticamente junto com a matriz, mostrando que a adesão entre fibra e matriz foi boa, evidente na Figura 34b. Adicionalmente, nas regiões onde ocorreu *pullout* observa-se que há rugosidade, não é uma região lisa como no compósito com fibras CIN. Então, é nítida a interação da fibra com o polímero, de forma que o polímero foi capaz de interagir de forma substancial com a fibra de curauá, de forma a deixar marcas quando arrancada.

O mesmo padrão é observado no compósito reforçado com 20% em massa de fibra CAN. Verifica-se uma quantidade superior de *pullouts*, devido principalmente à maior quantidade de fibra, ao volume das mesmas presente no compósito e também à natureza destrutiva do ensaio de tração. O mesmo comportamento de arrancamento das fibras do compósito PHB/CAN 10% é observado para o que é reforçado com 20% de fibras, na qual a fibra arrancada deixa marcas no polímero, indicando novamente boa adesão entre a fibra e o polímero. Ainda, as fibras se romperam juntamente com a matriz em alguns pontos, mostrando boa adesão com o polímero. Por essas razões, a fibra CAN apresentou os melhores resultados mecânicos do trabalho.

A fibra CHN, mesmo tendo apresentado a maior quantidade de alfacelulose na caracterização lignocelulósica, e por consequência maior cristalinidade no ensaio de DRX, não proporcionou os melhores resultados dos ensaios mecânicos. Mesmo com a melhor dispersão apresentada anteriormente, ainda não foi suficiente para que proporcionasse os melhores resultados de propriedades mecânicas. Para verificar o que aconteceu com esse compósito, a Figura 35 apresenta as micrografias para os compósitos reforçados com as fibras CHN com concentração de 10 e 20% em massa.

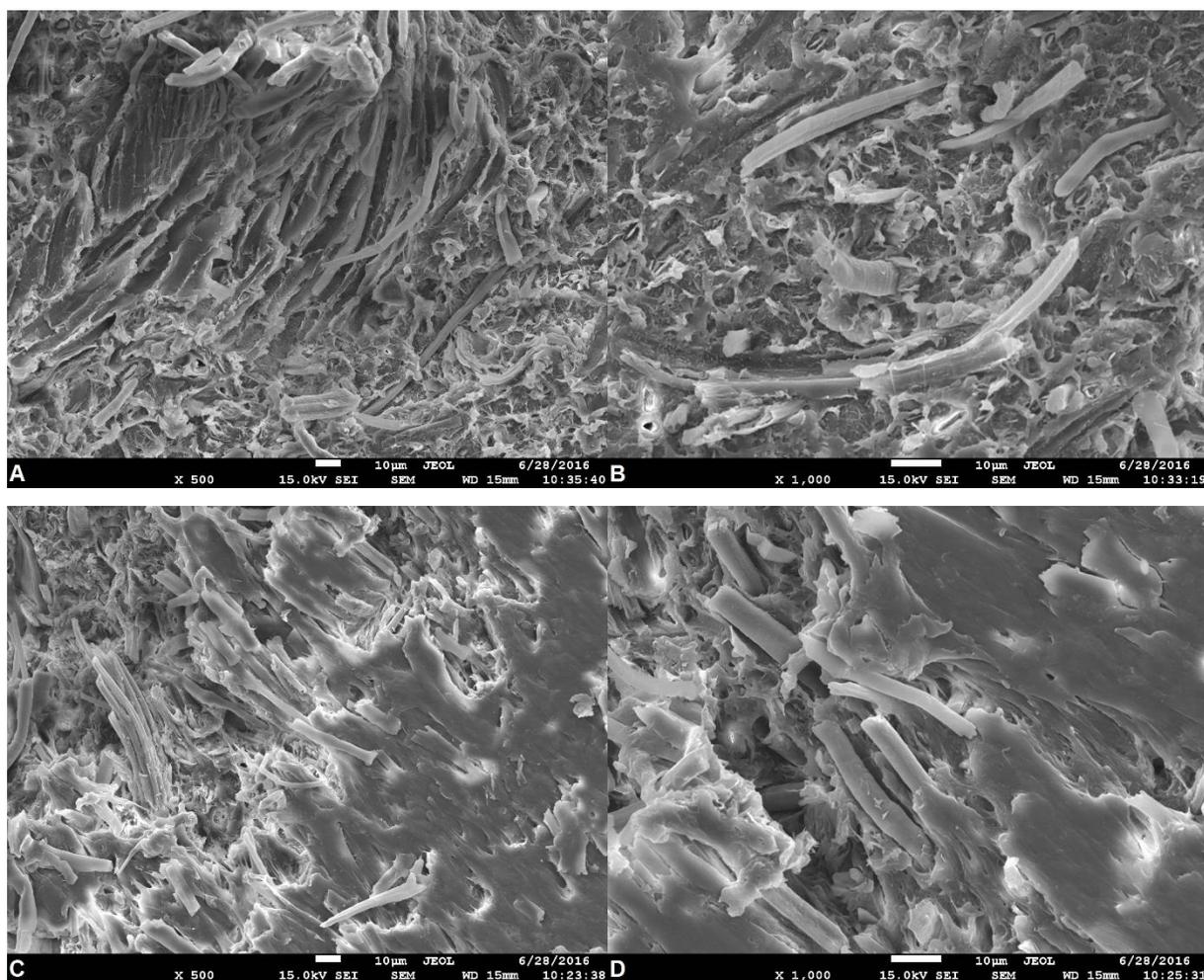


Figura 35 - Micrografias do corpo de prova de tração fraturado: PHB/CHN 10% com aumento de 500x (a) e 1000x (b); PHB/CHN 20% com aumento de 500x (c) e 1000x (d).

As micrografias revelam que a adesão não foi tão eficiente quanto nas fibras CAN. Fica nítido que não houve boa adesão entre o reforço e a matriz por conta da quantidade de arrancamento de fibras. Ainda que haja algumas fibras rompidas junto com a matriz polimérica, a quantidade de arrancamentos é muito superior. O tratamento aplicado a fibra CHN faz com que, de certa maneira, a cadeia celulósica fique fragilizada e a fibra ficasse unida por conta de outros componentes estruturais. Verifica-se nesses compósitos vários *pullouts* de fibras, novamente mostrando uma fraca adesão. Em comparação com a fibra CAN, observa-se que as fibras CHN são mais frágeis que as CAN, por conta da quantidade dessas fibras que foi observada na superfície de fratura do corpo de prova de tração.

5 CONCLUSÕES

. A proximidade dos teores de celulose das fibras CAN e CHN (68% e 71%, respectivamente) mostra que a rota que utiliza lavagem com água quente é mais eficiente, pois utiliza menor quantidade de reagentes químicos para produzir resultados semelhantes a fibra CHN. A análise térmica das fibras revelou que todas possuem perfil semelhante, exceto pela estabilidade térmica de cada uma. A fibra CH é a menos estável termicamente, devido à degradação da estrutura celulósica causada pela ação do NaClO. A fibra CA apresentou o mesmo comportamento da fibra *in natura*, evidenciando que a lavagem com água quente não afeta os componentes estruturais que conferem resistência térmica para a fibra. Portanto, a lavagem com água é melhor como tratamento anterior à mercerização

Os compósitos apresentaram propriedades mecânicas iguais ou superiores ao polímero puro. O compósito PHB/CAN 20% apresentou os melhores resultados em todos os ensaios mecânicos realizados, mostrando os maiores módulos em flexão e tração (2,20 GPa e 4,05 GPa, respectivamente) e maior resistência em flexão e tração (33,4 MPa e 22,6 Mpa, respectivamente), devido à boa compatibilização entre reforço e matriz. O reforço com fibra CAN eleva essas duas propriedades mecânicas. A análise TGA dos compósitos mostrou que o comportamento térmico dos polímeros é semelhante, na qual a única diferença perceptível é o deslocamento de estágios de degradação devido a presença das fibras nas concentrações de 10 e 20% em massa. A análise DSC mostrou que os compósitos possuem cristalinidade semelhante. A adesão das fibras CAN à matriz PHB foi boa, visto os melhores resultados de ensaios mecânicos dentre os compósitos avaliados.

O trabalho mostrou que o compósito PHB/CAN 20% apresentou o maior ganho em propriedades mecânicas, evidenciando que a fibra com tratamento menos intenso é melhor em relação a adesão com a matriz polimérica. Logo, o compósito PHB/CAN 20% pode ser considerado viável para aplicações industriais, notadamente revestimentos nas indústrias automotivas, por exemplo, nos quais sejam necessárias suas características térmicas e mecânicas.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho apresentado gerou grande quantidade de dados, suficientes para uma boa caracterização dos compósitos. Além dos testes realizados, como continuação do trabalho, propõe-se a realização de ensaio de DMA para a caracterização mecânica dos compósitos frente ao aumento da temperatura, para simular condições mais reais de utilização como revestimento.

Recomenda-se ainda a realização de testes de biodegradabilidade, um importante resultado para esse trabalho. O teste de biodegradabilidade será necessário para comprovar o caráter renovável e sustentável do PHB, bem como dos compósitos baseados nele e nas fibras de curauá. Ainda, recomenda-se a realização de ensaios mecânicos em corpos de provas submetidos a ensaio de biodegradabilidade, como forma de comprovar novamente a resistência do material em condições mais reais de uso. Ainda, recomenda-se estudar a variabilidade das propriedades mecânicas devido à intrínseca variabilidade de composição das fibras naturais, com uma análise estatística das propriedades mecânicas avaliadas.

Com tais ensaios e estudos propostos acredita-se que será realizada a completa caracterização das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de PHB reforçados com fibras de curauá, comprovando seu potencial para utilização como material industrial.

ANEXO 1

Tabela 1 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidos a partir do ensaio de tração.

	Módulo de elasticidade [MPa]	Limite de ruptura [MPa]	Limite de resistência [MPa]	Elongação máxima [mm]
PHB	2567,3 ± 506,3	18,04 ± 1,38	18,51 ± 1,07	0,819 ± 0,092
PHB/CAN 10%	2861,4 ± 435,8	17,50 ± 1,10	19,01 ± 0,53	0,848 ± 0,074
PHB/CAN 20%	4053,4 ± 676,9	17,56 ± 2,78	22,61 ± 2,38	0,714 ± 0,106
PHB/CHN 10%	3369,5 ± 363,9	16,79 ± 0,76	17,97 ± 0,95	0,751 ± 0,097
PHB/CHN 20%	3403,2 ± 434,9	17,56 ± 0,92	18,29 ± 0,77	0,667 ± 0,091
PHB/CIN 10%	2689,8 ± 337,3	15,56 ± 2,10	17,96 ± 1,19	0,848 ± 0,089
PHB/CIN 20%	3097,0 ± 239,6	19,66 ± 1,93	20,82 ± 1,99	0,736 ± 0,080

Tabela 2 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidos a partir do ensaio de flexão.

	Módulo de elasticidade [MPa]	Limite de ruptura [MPa]	Limite de resistência [MPa]	Elongação máxima [mm]
PHB	1313,8 ± 64,8	22,81 ± 2,46	26,30 ± 1,00	3,691 ± 0,259
PHB/CAN 10%	1625,8 ± 72,2	19,04 ± 0,74	28,44 ± 0,94	3,724 ± 0,219
PHB/CAN 20%	2204,7 ± 146,9	20,83 ± 0,84	33,44 ± 1,52	3,536 ± 0,338
PHB/CHN 10%	1733,2 ± 68,2	21,37 ± 1,06	28,21 ± 0,85	3,288 ± 0,090
PHB/CHN 20%	2098,9 ± 49,5	22,73 ± 2,31	29,36 ± 0,84	2,780 ± 0,251
PHB/CIN 10%	1547,5 ± 31,6	20,25 ± 0,25	26,07 ± 0,31	3,404 ± 0,219
PHB/CIN 20%	2090,3 ± 108,8	22,47 ± 2,59	30,57 ± 1,39	3,096 ± 0,248

Tabela 3 – Valores médios das propriedades mecânicas obtidos no ensaio de resistência ao impacto Izod.

	Resistência ao impacto Izod [J]	Resistência ao impacto Izod [J/m]
PHB	0,1089 ± 0,0125	8,63 ± 1,01
PHB/CAN 10%	0,1337 ± 0,0127	10,60 ± 1,01
PHB/CAN 20%	0,1686 ± 0,0303	13,29 ± 2,38
PHB/CHN 10%	0,1184 ± 0,0050	9,40 ± 0,40
PHB/CHN 20%	0,1030 ± 0,0095	8,18 ± 0,74
PHB/CIN 10%	0,1081 ± 0,0140	8,56 ± 1,09
PHB/CIN 20%	0,1319 ± 0,0108	10,42 ± 0,86

REFERÊNCIAS

1. Zah, R., Hischer, R., Leão, A. L., Braun, I., Curauá fibers in the automobile industry - a sustainability assessment, **Journal of Cleaner Production**, 2007;15:1032–1040.
2. Mothé, C. G., Araujo, C. R., Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de Curauá, **Polímeros**, 2004;14:274–278.
3. Spinacé, M. A. S., Lambert, C. S., Femoselli, K. K. G., De Paoli, M. A., Characterization of lignocellulosic curaua fibres, **Carbohydrate Polymers**, 2009;77(1):47–53.
4. Ho, M., Wang, H., Lee, J., Ho, C., Lau, K., Leng, J., Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites, **Composites Part B: Engineering**, 2012;8(8):3549–3562.
5. Barkoula, N. M., Alcock, B., Cabrera, N. O., Peijs, T., Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites, **Polymers and Polymer Composites**, 2008;16(2):101–113.
6. Kalia, S., Kaith, B. S., Kaur, I., Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review, **Polymer Engineering and Science**, 2009;49(7):1253–1272.
7. Rohit. K, Dixit S. A Review - Future Aspect of Natural Fiber Reinforced Composite, **Polymer from Renewable Resources**, 2016;7(2):43–60.
8. Fengel, D., Wegener, G., **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**, Kessel-Verlag; 1989. 613 p.
9. Corrêa, A. C., Teixeira, E. M., Pessan, L. A., Mattoso, L. H. C., Cellulose nanofibers from curaua fibers, **Cellulose**, 2010;17:1183–1192.
10. John, M. J., Thomas, S., Biofibres and biocomposites, **Carbohydrate Polymers**, 2008;71(3):343–364.
11. Marques, G., Gutiérrez, A., Del Río, J. C., Chemical characterization of lignin and lipophilic fractions from leaf fibers of curaua (*Ananas erectifolius*), **Journal**

- of Agricultural and Food Chemistry**, 2007;55:1327–1336.
12. Bertini, F., Canetti, M., Cacciamani, A., Elegir, G., Orlandi, M., Zoia, L., Effect of ligno-derivatives on thermal properties and degradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate)-based biocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, 2012;97(10):1979–1987.
 13. Jesus, L. C. C., Obtenção e Caracterização de Compósitos de Poliestireno Expandido Pós-consumo Reforçados com Celulose de Bagaço de Cana-de-açúcar, Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília, 2014, 101 f.
 14. Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S. K., A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2015;77:1–25.
 15. Silva, R. V., Aquino, E. M. F., Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 2008;27:103–112.
 16. Tomczak, F., Satyanarayana, K. G., Sydenstricker, T. H. D., Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III - Morphology and properties of Brazilian curauá fibers, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2007;38:2227–2236.
 17. Beltrami, L. V. R., Bandeira, J. A. V., Scienza, L. C., Zattera, A. J., Biodegradable composites: Morphological, chemical, thermal, and mechanical properties of composites of poly(hydroxybutyrate- co -hydroxyvalerate) with curaua fibers after exposure to simulated soil, **Journal of Applied Polymer Science**, 2014;40712:1-8.
 18. Borsoi, C., Scienza, L. C., Zattera, A. J., Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers, **Journal of Applied Polymer Science**, 2013;128:653–659.
 19. De Fatima, V., Marques, M., Melo, R. P., Silva Araujo, R., Lunz, J., Oliveira, V., Improvement of mechanical properties of natural fiber-polypropylene composites using successive alkaline treatments, **Journal of Applied Polymer Science**, 2015;132(12):1–12.

20. Monteiro, S. N., Aquino, R. C. M. P., Lopes, F. P. D., Carvalho, E. A., D'Almeida, J. R. M., Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá, **Matéria (Rio de Janeiro)**, 2006;11(3):197–203.
21. Morais, J. A., Gadioli, R., De Paoli, M., Curaua fiber reinforced high-density polyethylene composites : effect of impact modifier and fiber loading, **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 2016,26(2):1–8.
22. Yue, Y., Han, J., Han, G., Zhang, Q., French, A. D., Wu, Q., Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation, **Carbohydrate Polymers**, 2015;133:438–447.
23. Kollár, L. P., Springer, G. S., **Mechanics of composites structures**, Cambridge University Press; 2003. 480 p.
24. Askeland, D. R., Phulé, P. P., **Ciência e engenharia dos materiais**, CENGAGE Learning; 2008. 594 p.
25. Callister Jr., W. D., **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**, LTC; 2008. 705 p.
26. Canevarolo Jr., S. V., **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Artliber; 2010. 280 p.
27. Hao, Y., Yang, H., Zhang, H., Zhang, G., Bai, Y., Gao, G., Effect of an eco-friendly plasticizer on rheological, thermal and mechanical properties of biodegradable poly(propylene carbonate), **Polymer Degradation and Stability**, 2016;128:286–293.
28. Koronis, G., Silva, A., Fontul, M., Green composites: A review of adequate materials for automotive applications, **Composites Part B: Engineering**, 2013;44(1):120–127.
29. Sindhu, R., Gnansounou, E., Binod, P., Pandey, A., Bioconversion of sugarcane crop residue for value added products - An overview, **Renewable Energy**, 2016; Special Issue: New Horizons in Biofuels Production and Technologies, 203-215.
30. Harnnecker, F., Santos, R. D., Lenz, D. M., Biodegradable Polyester-Based

- Blend Reinforced with Curauá Fiber: Thermal, Mechanical and Biodegradation Behaviour, **Journal of Polymers and the Environment**, 2012;20(1):237–244.
31. Pickering, K. L., Efendy, M. G. A., Le, T. M., A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2016;83:98–112.
 32. Smith, W. F., Hashemi, J., **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**, 5 ed. McGraw-Hill; 2012. 734 p.
 33. Hiroshi, M., Crystallization and morphology of Poly(b-hydroxybutyrate) and its copolymer, **Polymer Journal**, 1987;19(11):1241–1253.
 34. Wellen, R. M. R., Canedo, E. L., Rabello, M. S., Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition, **Journal of Materials Research**, 2015;30(21):3211–3226.
 35. He, J. D., Cheung, M. K., Yu, P. H., Chen, G. Q., Thermal analyses of poly(3-hydroxybutyrate), poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), **Journal of Applied Polymer Science**, 2001;82(1):90–98.
 36. Chen, L. J., Wang, M., Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer, **Biomaterials**, 2002;23:2631–2639.
 37. Ali, I., Jamil, N., Polyhydroxyalkanoates: Current applications in the medical field, **Frontiers in Biology**, 2016;11(1):19–27.
 38. Barham, P. J., Barker, P., Organ, S. J., Physical properties of poly(hydroxybutyrate) and copolymers of hydroxybutyrate and hydroxyvalerate, **FEMS Microbiology Letters**, 1992;103(2):289–298.
 39. Da Silva, L. F., Gomez, J. G. C., Rocha, R. C. S., Taciro, M. K., Pradella, J. G. D. C., Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil, **Química Nova**, 2007;30(7):1732–1743.
 40. Pi, F., Wang, J., Suttiwijitpukdee, N., Chen, X., Zhang, J., Dependence of poly(3-hydroxybutyrate) crystal modifications on film thickness as revealed by reflection-absorption infrared spectroscopy, **Vibrational Spectroscopy**,

- 2016;86:35–39.
41. Machado, M. L. C., Pereira, N. C., Miranda, L. F., Terence, M. C., Pradella, J. G. C., Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero Poli-3-hidroxi-butirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira, **Polímeros**, 2010;20:65–71.
 42. Beltrami, L. V. R., Scienza, L. C., Zattera, A. J., Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável, **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 2014;24:388–394.
 43. Zhou, Y., Fan, M., Chen, L., Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview, **Composites Part B: Engineering**, 2016;101:31-45.
 44. Azam, A., Khubab, S., Nawab, Y., Madiha, J., Hussain, T., Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites – A review, **Journal of Industrial Textiles**, 2016;Accepted(00):1–31.
 45. Roumeli, E., Terzopoulou, Z., Pavlidou, E., Effect of maleic anhydride on the mechanical and thermal properties of hemp / high-density polyethylene green composites, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2015;121:93–105.
 46. Vasquez, J. Z., Patalud, C. R. S., Tarnate, P. M. O., Shelah, G., Escobar, E. C., Vaso, C. C., Effect of alkali treatment on the mechanical , physical , and thermal properties of sweet sorghum [Sorghum bicolor (L .) Moench] fibers, **Philippine e-Journal for Applied Research and Development**, 2016;6:1-9.
 47. Orue, A., Jauregi, A., Unsuain, U., Labidi, J., Eceiza, A., Arbelaiz, A., The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2016;84:186–195.
 48. Alexandre, J., Brait, V., Manoel, J., Henrique, L., Effect of Fiber Treatment Condition and Coupling Agent on the Mechanical and Thermal Properties in Highly Filled Composites of Sugarcane Bagasse Fiber/PP, **Materials Research**, 2016;19(4):746-751.
 49. Mothé, C. G., Azevedo, A. D., **Análise térmica de materiais**, São Paulo: Artliber; 2009. 324 p.

50. Monteiro, S. N., Calado, V., Rodriguez, R. J. S., Margem, F. M., Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites-An overview, **Materials Science and Engineering A**, 2012;557:17–28.
51. Leão, R. M., Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno, Dissertação (Mestrado), Mestrado em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, 2012.
52. Morais, J. P. S., Rosa, M. F., Marconcini, J. M., Procedimentos para análise lignocelulósica, EMBRAPA - Documento 236, 2010.
53. Xu, F., Shi, Y-C., Wang, D., X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review, **Carbohydrate polymers**, 2013;94(2):904–917.
54. ASTM International. ASTM D638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **Annual Book of ASTM Standards**. 2004.
55. ASTM International. ASTM D790 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, **Annual Book of ASTM Standards**, 2002.
56. ASTM International. ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, **Annual Book of ASTM Standards**, 2010.
57. Moura, A. S., Estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de PHB (Polihidroxibutirato) reforçados com casca de arroz ou fibra de coco, Dissertação (Mestrado), Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília, 2014.
58. Fan, M., Naughton, A., Mechanisms of thermal decomposition of natural fibre composites, **Composites Part B: Engineering**, 2016;88:1–10
59. Granda, L. A., Espinach, F. X., Méndez, J. A., Tresserras, J., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., Semicheical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young's modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness, **Composites Part B: Engineering**, 2016;92:332–337.