

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**COMPÓSITO DE PP REFORÇADO COM FIBRA DE BAMBU: USO DE ÁCIDOS
ORGÂNICOS COMO AGENTES DE ACOPLAMENTO**

LETY DEL PILAR FAJARDO CABRERA DE LIMA

Tese para obtenção do Título de Doutora em Engenharia

Porto Alegre
2020

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**COMPÓSITO DE PP REFORÇADO COM FIBRA DE BAMBU: USO DE ÁCIDOS
ORGÂNICOS COMO AGENTES DE ACOPLAMENTO**

LETY DEL PILAR FAJARDO CABRERA DE LIMA

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obter o título de Doutora em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Reitor: Prof. Dr. Rui Vicente Oppermann
Vice-reitora: Profa. Dra. Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Prof. Dr. Luiz Carlos Pinto Silva Filho
Vice-diretora: Profa. Dra. Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS (PPGE3M)

Coordenador: Prof. Dr. Afonso Reguly
Vice coordenador: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes
Representante área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais:
Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

LETY DEL PILAR FAJARDO CABRERA DE LIMA

**COMPÓSITO DE PP REFORÇADO COM FIBRA DE BAMBU E ÁCIDOS
ORGÂNICOS COMO AGENTES DE ACOPLAMENTO**

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: ____/____/____

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Adriana da Silva Moura - PUC

Prof. Dr. Andre Luis Catto - UNIVATES

Prof. Dr. Roberto Luiz Rodriguez Ferreira - IFSUL

Dedico este trabalho ao Senhor todo Poderoso.

Hoje, mais do que nunca, reafirmo a existência de uma força maior... Sei que essa força me ajudou a seguir por este ciclo que se encerra. Sei também que será essa mesma força que me permitirá seguir sempre em frente.

Ao meu esposo por todo o amor, apoio e acompanhamento desde o início e ao longo deste processo, sempre fazendo da derrota uma vitória, da fraqueza uma força.

A minha mãe por todo seu esforço e ensinamentos.
Ao meu pai (q.e.p.d) por seu incentivo e exemplo de vida.

Aos meus irmãos:

Jonatan por todo o amor, apoio, pela força e as palavras no momento preciso.

Martin (q.e.p.d) “quem mais me ama...” por ter orientado a minha escolha, pelo amor brindado, sua presença sempre estará comigo;

Oscar (q.e.p.d) sempre presente no meu coração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus só tenho a agradecer por tudo, pelo sonho realizado, pelas dificuldades superadas, enfim, por uma etapa vencida.

À minha família pelo amor e acompanhamento ao longo desta caminhada.

À Professora Dra Ruth M. Campomanes Santana pela orientação em todos os momentos, a paciência e disponibilidade sem importar a distância, e sobre tudo por partilhar seus valiosos conhecimentos.

Ao engenheiro Agrônomo Jairo Matín Fajardo Cabrera, por ter me direcionado desde o primeiro momento neste processo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao projeto RESAG- SIBRATEC pelo incentivo na pesquisa.

A todos os professores do PPGE3M que partilharam seus conhecimentos nas aulas e fora delas.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS.

Ó Deus dos meus antepassados, eu te agradeço e te louvo,

pois me deste sabedoria ... (Daniel 2:23)

...Aos homens isto é impossível, mas não para Deus;

pois para Deus tudo é possível (Marcos 10:27).

PUBLICAÇÕES EM REVISTA

- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C., CHAMORRO, C. Influence of coupling agent in mechanical, physical and thermal properties of Polypropylene/Bamboo fiber composites: under natural outdoor aging. *Polymers*, 2020, 12, 929.
 - doi:10.3390/polym12040929

PUBLICAÇÕES EM CAPÍTULO DE LIVRO

- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Bambu: uma alternativa sustentável. *Ciência e Tecnologia como vetores para a sustentabilidade*, São Paulo, Ed. Vespa Comunicações, 2013.

PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS

- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Avaliação das propriedades mecânicas do compósito de PP reciclado e fibra de bambu: uma opção sustentável para o design de produtos expostos à intempérie natural. 9ª Conferencia Internacional de Materiais e Processos para Energias Renováveis, Porto Alegre, Brasil, 2019.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Avaliação comparativa de compósitos de PP virgem e reciclado reforçados com fibra de bambu: propriedades mecânicas e físicas. 9ª Conferencia Internacional de Materiais e Processos para Energias Renováveis, Porto Alegre, Brasil, 2019.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Madera plástica a partir del reciclaje de residuos de bambú: una opción para el diseño de productos. VI Simposio internacional de Diseño Sostenible, Medellín, Colombia, 2017.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Utilización de estrategias de ecodiseño para la evaluación del material composite de polipropileno reciclado/ residuos de bambú: aplicado al diseño de productos. VI Simposio internacional de Diseño Sostenible, Medellín, Colombia, 2017.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Estudio Comparativo del comportamiento reológico de materiales composites PP/Fibra de bambú: Influência de la presença del agente de acoplamiento de origen orgánico. IX Congreso Internacional de Materiales CIM, Barranquilla, Colombia, 2017
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Modificación de las propiedades físicas y mecánicas de la madera plástica compuesta por polipropileno y fibras de

bambú: influência de la utilización de matriz virgen y reciclada. IX Congreso Internacional de Materiales CIM, Barranquilla, Colombia, 2017.

- LIMA, L. P. F. C.; MOURA, A; SANTANA, R. M. C. Influência do uso de agente compatibilizante em compositos de polipropileno reforçado com fibras de bambu: propriedades mecânicas. 14º Congresso Brasileiro de Polímeros CBPol. Águas de Lindoia, São Paulo Brasil.
- LIMA, L. P. F. C.; MOURA, A.; SANTANA, R. M. C. Effect of organic acids used in the polypropylene/bamboo fiber composite on the mechanical properties. 3rd. Brazilian Conference on Composite Materials-BCCM. Gramado, Brasil 2016.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Composite de PP/Fibra de Bambu: Influência de la concentración de fibra en el desempeño mecánico. 15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Concepción, Universidad de Concepción, Chile, 2015.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Efecto del envejecimiento natural del composite PP/FB en sus propiedades físicas. 15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Concepción, Universidad de Concepción, Chile, 2015.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Influência del tamaño de las fibras de bambú en las propiedades mecánicas de composites con matriz de polipropileno. VIII Congreso Internacional de Materiales. Paipa, Universidad Tecnológica y Pedagógica de Colombia, 2015.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. El efecto del envelhecimento natural del sur de Brasil en el desempeño mecánico de la madera plástica de PP/FB. VIII Congreso Internacional de Materiales. Paipa, Universidad Tecnológica y Pedagógica de Colombia, 2015.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Diseño consciente, estrategias para un desarrollo sostenible: triple botton line – Logística inversa . IV Coloquio de Diseño. Bogotá, Universidad Universidad Javeriana. Colombia, 2015.
- LIMA, L. P. F. C.; SANTANA, R. M. C. Monitoramento comparativo da combustão de resíduos termoplásticos. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros CBPol. Florianópolis, setembro de 2013.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Uso do Bambu na construção civil. V Seminário sobre tecnologias limpas, 2013, Porto Alegre.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Proposta de produção mais limpa para espaços em centro de eventos. V Seminário sobre tecnologias limpas, 2013, Porto Alegre.

- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. A cortiça: uma alternativa para a construção civil. V Seminário sobre tecnologias limpas, 2013, Porto Alegre.
- LIMA, L. P. F. C., FAJARDO, J. M., SANTANA, R. M. C. Benefícios do Bambu para Meio Ambiente. II Congresso Internacional de Agropecuária Sustentável - V Simpósio Brasileiro de Agropecuária Sustentável, 2013, Viçosa, MG.
- LIMA, L. P. F. C., ASCON, A. SANTANA, R. M. C. Monitoreo comparativo de los contaminantes generados por la quema de residuos de especies vegetales. I Congreso Internacional de Cambio Climático. Valparaíso, Universidad Católica de Valparaíso, Chile, 2013.
- LIMA, L. P. F. C., BACA, L. SANTANA, R. M. C. Monitoreo comparativo de los contaminantes generados por la quema de residuos plásticos y de especies vegetales. I Congreso Internacional de Cambio Climático. Valparaíso, Universidad Católica de Valparaíso, Chile, 2013.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Aplicações do bambu em construções sustentáveis. I Congresso Internacional de Sustentabilidade e Inovação, 2013, São Paulo- SP.
- LIMA, L. P. F. C., SANTANA, R. M. C. Design consciente para um futuro sustentável. I Congresso Internacional de Sustentabilidade e Inovação, 2013, São Paulo- SP

RESUMO

Conforme definição, os materiais compósitos são compostos por uma fase continua chamada matriz e uma fase dispersa chamada reforço. O interesse pelo reforço a partir de fibras lignocelulósicas têm sido retomado nos últimos anos, pois existe uma necessidade global direcionada ao uso de recursos naturais, renováveis e com características de biodegradabilidade como opção àqueles provenientes de fontes fósseis. Neste sentido, o objetivo deste estudo é desenvolver compósitos termoplásticos com matriz de polipropileno (PP) reforçados com fibras de bambu (FB) e avaliar a influência da incorporação de ácidos orgânicos como agentes de acoplamento. Tendo em conta que as propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, do tamanho, teor e distribuição da fase dispersa e da interface entre matriz e reforço, o presente trabalho foi dividido em três etapas: a primeira com a finalidade de avaliar as propriedades físicas, morfologia e estabilidade térmica da FB com reforço em compósitos PP/FB; na segunda etapa foi avaliado o tamanho e o teor da fibra, para isto foram usadas formulações com duas granulometrias (500 μm e 250 μm) e três proporções mássicas de PP/FB (70/30, 80/20, 90/10), resultando seis grupos que foram avaliadas por ensaios físicos, mecânicos, térmicos e reológicos, além de ser avaliada a estabilidade dos compósitos frente ao envelhecimento natural durante seis e doze meses. Nesta etapa, o compósito com maior teor de fibra, e menor tamanho de partícula 70PP/30FB₍₂₅₀₎ foi o que apresentou melhor desempenho mecânico, desta maneira, foi o selecionado para a seguinte etapa. Na terceira etapa se procedeu a avaliação do uso de agentes de acoplamento de origem orgânica no compósito. Foram confeccionados compósitos sem agentes de acoplamento PP/FB e com agentes de acoplamento: PP/FB/MA (com polipropileno graftizado com anidrido maléico), PP/FB/CI (com ácido cítrico), PP/FB/LA (com ácido láurico) e PP/FB/PA (com ácido palmítico). Os compósitos foram caracterizados a partir de ensaios mecânicos, físicos, térmicos e reológicos, também foi avaliada sua estabilidade frente ao envelhecimento natural. Resultados indicaram que o uso de agentes de acoplamento (polipropileno graftizado com anidrido maleico e os ácidos orgânicos avaliados) influenciou em melhores propriedades mecânicas dos compósitos PP/FB. Entre os ácidos orgânicos, o ácido cítrico e o palmítico apresentaram comportamento similar ao do agente de acoplamento comercial (MA), nas propriedades mecânicas de impacto e propriedades térmicas, destacando-se o ácido cítrico para uma maior estabilidade térmica do compósito e bom desempenho mecânico, evidenciando-se no maior módulo de flexão. Desta maneira o uso de ácidos carboxílicos podem ser uma opção promissora frente ao uso de agentes de acoplamento de origem sintética.

Palavras chave: compósitos termoplásticos, bambu, polipropileno, agentes de acoplamento, ácidos orgânicos.

ABSTRACT

As is known, composite materials are composed of a continuous phase called matrix and a dispersed phase called reinforcement, the interest in reinforcement from lignocellulosic fibers has been resumed in recent years, as there is a global need directed to the use of natural resources, renewable and with biodegradability characteristics as an option to those from fossil sources. In this sense, the objective of this study was to obtain a thermoplastic composite material with a polypropylene (PP) matrix and reinforced with bamboo fibers (FB) and the use of coupling agents of organic origin. The properties of the composites depend on the properties of the constituent phases, the size, concentration and distribution of the dispersed phase and the interface between matrix and reinforcement, the present work was divided into three stages: the first with the purpose of evaluating the physical properties, morphology and stability of FB with reinforcement in PP/FB composites; the second step with the purpose of evaluating the size and fiber concentration, formulations with two particle sizes (500 μm and 250 μm) and three mass proportions of PP / BF (70/30, 80/20, 90/10) were used, resulting in six groups that were evaluated by physical, mechanical tests, thermal and rheological tests, in addition to these tests, the stability of the composites obtained against natural aging during six and twelve months was also evaluated. At this stage, the results showed better results for the composite with higher fiber content and smaller particle size 70/30/₍₂₅₀₎, was the one that showed the best mechanical performance, so it was the one selected for the next stage. For the third step of the experiment, the composite that showed the best results in the previous step was selected and with this proceeded to evaluate the use of coupling agents of organic origin. Carboxylic acids (citric acid, lauric acid, palmitic acid) were tested and compared with the commercial coupling agent of synthetic origin, polypropylene grafted with maleic anhydride (MA). The composites were made without coupling agents PP/BF and with coupling agents: PP/BF/MA (with MA), PP/BF/CI (with citric acid), PP/FB/LA (with lauric acid), PP/FB/PA (with palmitic acid), were evaluated from mechanical, physical, thermal and rheological tests, in addition to their stability in the face of natural aging. Results indicated that the use of coupling agents (polypropylene grafted with maleic anhydride and the organic acids evaluated) influenced the better mechanical properties of PP / FB composites. Among organic acids, citric and palmitic acid showed a behavior similar to that of the commercial coupling agent (MA), in the impact and thermal mechanical properties, highlighting the citric acid for greater thermal stability of the composite and good mechanical performance, detaching in the greater flexural modulus. Thus, the use of carboxylic acids can be a promising option compared to the use of coupling agents of synthetic origin.

Keywords: thermoplastic composites, bamboo, polypropylene, coupling agents, organic acids.

SUMÁRIO

	Pág.
1 INTRODUÇÃO	26
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1 COMPÓSITOS.....	30
3.1.1 Compósitos poliméricos com fibras vegetais – NFRC	33
3.1.2 Compósitos poliméricos com reforço de madeira- WPC	34
3.1.3 Reforços com fibras naturais	39
3.1.3.1 Fibras lignocelulósicas	40
3.1.4 Agente de acoplamento	44
3.1.4.1 Polipropileno grafitizado com anidrido maleico	45
3.1.4.2 Ácidos orgânicos	46
3.1.4.2.1 Ácido cítrico.....	47
3.1.4.2.2 Ácido láurico.....	48
3.1.4.2.3 Ácido palmítico.....	48
3.1.5 Bambu	48
3.1.5.1 Morfologia	50
3.1.5.2 Bambu <i>Guadua angustifolia</i> como produtor de biomassa	54
3.1.5.3 Bambu <i>Guadua angustifolia</i> como hospedeira de fauna e flora	55
3.1.5.4 Fibras do colmo de bambu	55
3.1.5.5 Propriedades e generalidades do bambu como material de construção	57
3.1.6 Polímeros	59
3.1.7 Polipropileno PP	59
3.1.7.1 Propriedades e análise estrutural do PP	61
3.1.7.2 Processos utilizados na produção de compósitos termoplásticos..	62
3.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	62
3.2.1 Tipos de degradação em polímeros	64
3.2.2 Métodos utilizados para estudo da degradação	65
3.2.2.1 Envelhecimento natural	65
3.2.2.2. Envelhecimento acelerado	65
3.3 RESÍDUOS SÓLIDOS	66
3.3.1 Resíduos da indústria madeireira	66
3.3.2 Resíduos de bambu	67
3.3.3 Reciclagem	69
4 MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1 MATERIAIS.....	72
4.1.1 Etapa I	72
4.1.2 Etapa II	72
4.1.3 Etapa III	72
4.2 METODOLOGIA.....	73
4.2.1 Etapa I	73
4.2.2 Etapa II	73
4.2.2.1 Formulação e obtenção dos compósitos	74
4.2.2.2 Envelhecimento natural	76

4.2.3 Etapa III	77
4.2.3.1 Formulação e obtenção dos compósitos	77
4.2.3.2 Envelhecimento natural	78
4.3 CARACTERIZAÇÃO	78
4.3.1 Ensaio mecânicos	78
4.3.2 Ensaio físicos	79
4.3.3 Ensaio térmicos	80
4.3.4 Ensaio reológico	81
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1 ETAPA I: AVALIAÇÃO DA FIBRA DE BAMBU	82
5.1.1 Propriedades físicas	82
5.1.2 Propriedades térmicas da FB	84
5.1.3 Morfologia da FB	86
5.1.4 Conclusões Etapa I	88
5.2 ETAPA II: AVALIAÇÃO DO TEOR E TAMANHO DA FIBRA NO COMPÓSITO PP/FB	89
5.2.1 Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB	89
5.2. 2 Propriedades físicas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB	94
5.2. 3 Morfologia da superfície de fratura dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB	95
5.2. 4 Propriedades térmicas	96
5.2. 5 Propriedade reológica dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB	99
5.2.6 Envelhecimento natural	100
5.2.6.1 Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB expostos a envelhecimento natural	101
5.2.6.2 Morfologia da superfície dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento	104
5.2.6.3 Propriedades ópticas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento ...	106
5.2.6.4 Propriedade reológica dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB expostos a envelhecimento natural	109
5.2.7 Conclusões Etapa II	110
5.3 ETAPA III: AVALIAÇÃO DO USO DE AGENTE DE ACOPLAMENTO DE ORIGEM ORGÂNICA	112
5.3.1 Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC	112
5.3.2 Propriedades físicas dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC	116
5.3.3 Análise morfológica dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC	118
5.3.4 Propriedades térmicas dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC	120
5.3.5 Propriedade reológica do compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC	123
5.3.6 Propriedades dos compósitos de PP/FB sem e com AC expostos a envelhecimento natural	124
5.3.6.1 Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FB sem e com	

uso de AC expostos a envelhecimento natural	126
5.3.6.2 Propriedades morfológicas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC expostos a envelhecimento natural.....	130
5.3.6.3 Propriedades ópticas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC expostos a envelhecimento natural	132
5.3.6.4 Propriedades térmicas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC expostos a envelhecimento natural	134
5.3.6.5 Propriedade reológica dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC envelhecidos ao envelhecimento natural.....	139
5.3.7 Conclusões Etapa III.....	140
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	142
7. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
Anexo 1. Características do Polipropileno CP 141 (Braskem).....	144
8. REFERÊNCIAS.....	145

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1	Classificação de materiais compósitos..... 31
Figura 2	Imagens de produtos em WPC:(a) Tabuas para pisos e <i>decks</i> ; (b) Perfis e tabuas para pisos e <i>decks</i> 36
Figura 3	Cercas fabricadas em WPC..... 36
Figura 4	Productos fabricados em WPC pela Madeplast..... 37
Figura 5	Productos a partir de WPC pela Ecowood..... 37
Figura 6	Productos a partir de WPC pela Eco Front..... 38
Figura 7	Productos a partir de compósito de PVC e MDF..... 38
Figura 8	Classificação das fibras vegetais em fibras de espécies madeiráveis e não madeiráveis..... 40
Figura 9	Constituição estrutural da fibra lignocelulósica..... 42
Figura 10	Estrutura da celulose – unidade repetitiva..... 43
Figura 11	Esquema mostrando a incorporação do reforço à matriz uso de resina modificada por graftização..... 46
Figura 12	Partes aéreas e subterraneas constituintes do bambu <i>Guadua angustifolia</i> 50
Figura 13	Partes do rizoma do bambu <i>Guadua angustifolia</i> 51
Figura 14	Seção de um colmo de bambu <i>Guadua angustifolia</i> 51
Figura 15	Ramas de Bambu <i>Guadua angustifolia</i> 52
Figura 16	Folhas caulinares protetoras da espécie Bambu <i>Guadua angustifolia</i> 53
Figura 17	Folhas típicas da espécie Bambu <i>Guadua angustifolia</i> 54
Figura 18	Gema da espécie de bambu <i>Guadua angustifolia</i> 54
Figura 19	Formas de feixes vasculares em seções transversais da parede do colmo de bambu..... 56
Figura 20	Micrografia da parede do colmo de bambu..... 58
Figura 21	Reação química na obtenção do PP..... 60
Figura 22	Estrutura em 3D do polipropileno..... 60
Figura 23	Geração de resíduos da industrialização do bambu..... 68
Figura 24	Resultados da separação de resíduos industriais..... 69
Figura 25	Fluxograma da parte experimental da tese..... 71
Figura 26	Imagem da câmara de mistura e suas condições de processamento para obtenção dos compósitos..... 75
Figura 27	Imagem do moinho e condições de moagem das misturas..... 75
Figura 28	Imagem da mini-injetora utilizada e condições de processamento dos corpos de prova por injeção..... 76
Figura 29	Sistema de exposição a envelhecimento natural..... 76
Figura 30	Equipamentos utilizados nos ensaios mecânicos..... 79
Figura 31	Corte transversal do colmo de bambu <i>Guadua angustifolia</i> 82
Figura 32	Seções do colmo de bambu para a realização do teste de densidade: (a) parte externa; (b) parte intermédia; (c) parte

	interna.....	83
Figura 33	Densidade das diferentes partes do colmo de bambu.....	83
Figura 34	Resultados comparativos da absorção de água nas diferentes seções do colmo de bambu.....	84
Figura 35	Curvas termogravimétricas da FB TGA/DTG.....	85
Figura 36	Micrografias parte superior externa do colmo de bambu.....	86
Figura 37	Micrografias da parte intermédia do colmo de bambu.....	87
Figura 38	Micrografia da parte interior do colmo de bambu (a); (b) Ampliação da micrografia (indicada no quadro vermelho).....	87
Figura 39	Imagens da superfície transversal ao longo de toda a espessura do colmo de bambu.....	88
Figura 40	Módulo de Young dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB.....	89
Figura 41	Tensão na ruptura dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB.....	90
Figura 42	Resultados do ensaio de flexão dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB: (a) Módulo (b) Tensão.....	91
Figura 43	Resultados da resistência ao impacto dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB.....	92
Figura 44	Densidade dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB.....	94
Figura 45	Resultados comparativos da absorção de água dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB.....	94
Figura 46	Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB, após o ensaio de tração.....	95
Figura 47	Curvas térmicas comparativas PP e compósitos PP/FB (70PP/30FB ₍₂₅₀₎): (a) TGA e (b) DTG.....	97
Figura 48	Curvas comparativas de DSC do PP e compósitos PP\FB.....	98
Figura 49	Índice de fluidez dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB.....	100
Figura 50	Resultados comparativos do ensaio de tração dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento: (a) Módulo elástico (b) Tensão na ruptura..	102
Figura 51	Resultados da resistência ao impacto dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento.....	103
Figura 52	Micrografias das superfícies expostas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento.....	105
Figura 53	Variação do brilho dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento.....	106
Figura 54	Variação da luminosidade média dos compósitos de PP/FB em	

	função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento.....	108
Figura 55	Imagens das superfícies expostas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento	109
Figura 56	IF dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento.....	110
Figura 57	Resultados do módulo elástico dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC	112
Figura58	Resultados da resistência à tração na ruptura dos compósitos sem e com o AC.....	113
Figura 59	Módulo de flexão dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC.....	114
Figura 60	Resistencia ao impacto dos compósitos de PP/FB sem e com AC.....	115
Figura 61	Resultados de densidade dos compósitos sem e com o AC.....	117
Figura 62	Resultados comparativos do teste de absorção de água dos compósitos sem e com AC.....	117
Figura 63	Micrografias da superfície de fratura dos compósitos sem e com AC avaliados após ensaio de tração: (a) PP/FB; (b) PP/FB/MA; (c) PP/FB/CI; (d) PP/FB/LA; (e) PP/FB/PA.....	119
Figura 64	Curvas comparativas: (a) termogravimétricas (TGA); (b) derivadas termogravimétricas (DTG).....	120
Figura 65	Curvas comparativas DSC dos compósitos sem e com AC.....	122
Figura 66	Resultados do IF dos compósitos sem e com AC.....	123
Figura 67	Imagens das amostras testadas por MFI dos compósitos sem e com AC.....	124
Figura 68	Resultados do ensaio de tração dos compósitos sem e com AC antes e após envelhecimento natural: (a). Modulo de Young; (b). Tensão na ruptura.....	126
Figura 69	Resistência ao impacto dos compósitos sem e com AC antes e após envelhecimento natural.....	129
Figura 70	Micrografias das superfícies dos compósitos sem e com AC Antes e após a exposição a envelhecimento natural.....	131
Figura 71	Propriedades ópticas dos compósitos sem e com o AC antes e após o envelhecimento natural: (a) Brilho, (b) Luminescência; (c) Imagens das amostras avaliadas.....	132
Figura 72	Curvas térmicas comparativas dos compósitos sem e com o AC antes e após o envelhecimento natural (12 meses) (a) Curvas termogravimétricas (TGA); (b) Derivadas termogravimétricas (DTG).....	135
Figura 73	Curvas DSC comparativas dos compósitos sem e com o AC antes e após o envelhecimento natural (12 meses).....	137
Figura 74	Índice de cristalinidade dos compósitos sem e com o AC antes e após o envelhecimento natural (12 meses)	138

Figura 75 Resultados do MFI dos compósitos sem e com o AC: (a) Antes e após 6 e 12 meses de exposição a envelhecimento natural; (b) Imagens das amostras avaliadas por MFI antes e após 12 meses de exposição.....

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 Características dos ácidos orgânicos utilizados.....	47
Tabela 2 Potencial de captura de carbono da espécie de bambu Guadua angustifolia.....	55
Tabela 3 Análise comparativa da composição lignocelulósica da fibra de bambu espécie Guadua angustifolia.....	57
Tabela 4 Propriedades mecânicas das diferentes partes do bambu.....	59
Tabela 5 Características dos materiais utilizados na etapa I.....	72
Tabela 6 Características dos materiais utilizados na Etapa II.....	72
Tabela 7 Características dos materiais utilizados na Etapa III.....	73
Tabela 8 Composições mássicas dos compósitos da Etapa II.....	74
Tabela 9 Composições mássicas dos compósitos da etapa III.....	77
Tabela 10 Descrição dos ensaios mecânicos realizados.....	78
Tabela 11 Descrição dos ensaios físicos realizados.....	80
Tabela 12 Descrição dos ensaios térmicos realizados.....	81
Tabela 13 Descrição do ensaio reológico realizado.....	81
Tabela 14 Resumo das propriedades térmicas da FB obtidas por TGA e DTG.....	86
Tabela 15 Resultados dos ensaios mecânicos etapa II.....	93
Tabela 16 Dados obtidos das curvas termogravimétricas do PP e dos compósitos PP/FB.....	98
Tabela 17 Resultados das curvas DSC do PP e dos compósitos.....	99
Tabela 18 Dados das variáveis climatológicas analisadas durante 6 meses e 12 meses respectivamente.....	101
Tabela 19 Resultados das propriedades mecânicas dos compósitos sem e com o AC.....	116
Tabela 20 Resultados das propriedades térmicas (TGA e DTG) dos compósitos sem e com AC.....	122
Tabela 21 Resultados das propriedades térmicas e índice de cristalinidade dos compósitos sem e com AC obtido por DSC.....	123
Tabela 22 Dados das variáveis climatológicas analisadas durante o período de exposição a envelhecimento natural dos compósitos sem e com AC.....	125
Tabela 23 Resumo das propriedades mecânicas dos compósitos sem e com AC antes e após a exposição a envelhecimento natural.....	129
Tabela 24 Resultados das propriedades térmicas (TGA e DTG) dos compósitos sem e com o AC antes e após a exposição a envelhecimento natural (12 meses).....	136
Tabela 25 Resultados das propriedades térmicas e índice de cristalinidade obtido por DSC dos compósitos sem e com o AC antes e após a exposição a envelhecimento natural (12 meses).....	138

SIGLAS E ABREVIações

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila- Butadieno-Estireno
AC	Agente(s) de acabamento
AM	Anidrido maleico
AO	Ácido(s) orgânico(s)
ASTM	American Society for Testing Materials
C	Carbono
CEIC-POA	Centro integrado de Comando da Cidade de Porto Alegre
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CI	Ácido cítrico
CM	Matriz cerâmica
CPTED/INPE	Centro de Tempo e Clima Estudos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CIELAB	Diagrama de cromaticidade composto por três eixos (a,b,L)
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CP	Corpo de prova
CEPD	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento
cm ³	Centímetros cúbicos
CH ₂	Metileno
CNPq	Centro Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Δa	Parâmetro colorimétrico "a"
Δb	Parâmetro colorimétrico "b"
ΔH	Entalpia de fusão
ΔH_f	Entalpia de fusão obtida na análise das amostras

ΔL	Parâmetro colorimétrico de luminosidade
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Curvas derivadas da TG
FAO	Organização das Nações unidas para a Alimentação e Agricultura
FB	Fibras de bambu
Fe	Ferro
g	Grama
H ₂ O	Água
Hz	Hertz
IF	Índice de fluidez
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (UFRJ)
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IUPAC	União de Química Pura e Aplicada
ISO	<i>International Standardization Organization</i>
IUV	Índice de radiação UV
K	Potássio
kN	kilonewton
kPa	kilopascal
LA	Ácido láurico
LAPOL	Laboratório de Materiais Poliméricos
μm	micrômetro
MA	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mesh	Gramatura da série de peneiras Tyler
MFI	Meltflow index (índice de fluidez)

MM	Matriz metálica
mm	Milímetros
MPa	Megapascal
m	Metro(s)
nm	Nanometro
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio (gás)
NFRC	Natural Fibre Reinforced Composites
NSR-10	Reglamento colombiano de construcción sismo resistente
O	Oxigênio
OH	Grupos hidroxila
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Ácido palmítico
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PM	Matriz polimérica
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PVC	(Poli)cloreto de vinila
RCRA	<i>Resource Conservation and Recovery Act</i>
RPL	Recycled Plastic Lumber
RS	Resíduos sólidos
SC	Superfície Celulósica
Shore D	Escala de dureza
SiO ₂	Sílica
TGA	Análise termogravimétrica

Tg	Temperatura de transição vítrea
TG	Curvas termogravimétricas
Tf	Temperatura de fusão
Tp	Temperatura de pico
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNAL	Universidad Nacional Colombia
USP	Universidade de São Paulo
UV	Luz ultravioleta – radiação ultravioleta
UVA	Radiação ultravioleta A
UVB	Radiação ultravioleta B
WPC	<i>Wood Polymer Composites</i>
Xc	Índice de cristalinidade
ZERI	Zero Emissions Research and Initiatives

1. INTRODUÇÃO

O século XXI tem sido considerado o século do meio ambiente, nos dias de hoje é de conhecimento universal que os problemas ambientais condicionam cada vez em maior proporção a produção industrial e o desenvolvimento. Sendo assim, a preocupação ambiental tornou-se uma constante global e o uso de materiais naturais, recicláveis, renováveis e biodegradáveis tem se transformado em prioridade.

Em busca da sustentabilidade tem sido focado o interesse por compósitos termoplásticos reforçados com fibras vegetais, com uma ampla aceitação nos últimos anos por parte da indústria, devido à diversidade de vantagens em relação às suas aplicações e benefícios ambientais; estes surgem como uma resposta à necessidade de produzir materiais provenientes de fontes renováveis. Os materiais lignocelulósicos são adicionados aos plásticos com a finalidade de melhorar propriedades térmicas, mecânicas e particularmente diminuir custos na composição do material polimérico e geração de efluentes e/ou resíduos contaminantes (GUADANINI, 2001). Este tipo de compósitos (polímero termoplástico reforçado com fibras vegetais), além de apresentar propriedades similares às da madeira natural, oferece vantagens em relação ao ataque de insetos, umidade, degradação, baixos custos de manutenção, fácil limpeza, apresentam maior durabilidade e são facilmente moldáveis, o que permite diversas opções quanto a formas e aplicações.

Muitas pesquisas têm sido orientadas destacando as vantagens da utilização de fibras vegetais como cargas em compósitos termoplásticos e recentemente têm sido desenvolvidas novas tecnologias na busca de melhorar os processos produtivos deste tipo de materiais, especialmente nos Estados Unidos e Europa, onde existe uma legislação que limita a queima indiscriminada de derivados celulósicos, principalmente resíduos de madeira. Em 1908, surgiram os primeiros materiais compósitos a partir do fenol-formaldeído e reforçados com celulose ou algodão, utilizados na fabricação de encanamentos (BOUZA, 2008). Na década de 90, apareceram nos Estados Unidos empresas que desenvolviam compósitos termoplásticos com resíduos de madeira, estes materiais são conhecidos como WPC (*Wood Polymer Composites*) ou madeira plástica, embora já na década de 50 as indústrias automotivas faziam uso de compósitos a partir de pó de madeira e polipropileno (PP) no design do interior dos veículos (MANECHINI, 2010). Os WPC agrupam os materiais compósitos constituídos pela matriz polimérica e um componente de madeira em alguma das suas formas (pó, fibras e lascas) que atua como reforço (CLEMONS, 2002). De acordo com *RnRMarketResearch* (QUINTERO, 2019) o mercado dos WPC tinha expectativas em

2019 de superar os US\$ 4.601 milhões, sendo que em 2014 alcançou os US\$ 2.600 milhões. Os Estados Unidos e Ásia ocupam primeiro e segundo lugar respectivamente, onde a decoração e a construção têm adquirido grande importância e aplicações graças a propriedades como resistência e durabilidade. Outros setores com potencial crescimento para este tipo de compósitos é a indústria automobilística, bens de consumo e industriais.

Dentre os diversos tipos de fibras vegetais, se apresenta o bambu, existente há milhares de anos, vem acompanhando a evolução do homem em atividades como alimentação, confecção de utensílios e elementos de uso cotidiano, construção civil, mobiliário, indústria da transformação na fabricação de painéis, laminados, pisos, papel, entre outras aplicações. Inicialmente, o bambu era utilizado na sua forma natural sem nenhum tipo de transformação, como elemento de construção rural e como matéria prima para elaboração de elementos utilitários, decorativos e artísticos. Posteriormente, foi utilizado em construções tradicionais urbanas, construções com um alto grau de sofisticação e elaboração de diferentes objetos. Porém, utilizando um processo artesanal, onde não é possível aplicar um devido controle de qualidade nem obter uma homogeneidade das peças. Em consequência disto, o mercado destes produtos têm sido limitado e pouco produtivo. Diante desta situação, e conhecendo o potencial do bambu para múltiplos usos, se deu início à transformação e industrialização deste material modificando seu estado natural (roliço), obtendo assim um material com características mais homogêneas, altamente resistente, durável, com inúmeras aplicações em diferentes campos, entre eles: fabricação de laminados, pisos, vigas, painéis ou *plywood*, entre outros.

Porém, tem surgido outra problemática em relação ao uso do bambu tanto no seu estado natural (construção civil), quanto no seu processamento, relacionado com a alta geração de resíduos, pois as suas características morfológicas não permitem que seja aproveitado totalmente nestas duas situações. O bambu é um material natural, isto é, não é possível encontrar colmos totalmente iguais, nem mesmo em seções do mesmo talo, existem seções, que devido a suas características não são utilizadas na construção civil, especificamente a parte superior, que apresenta normalmente uma forma cônica e com menor diâmetro, entre 2 e 3 metros de comprimento. No processo de transformação do bambu de material roliço para laminado, também são geradas uma grande quantidade de sobras e resíduos em geral, que correspondem aproximadamente a 40% da massa total da planta; em alguns casos, estes resíduos constituem quase 50% de desperdícios do bambu (Agência de Notícias UNAL, 2009). Portanto, se faz indispensável a reciclagem destes

resíduos permitindo que eles ingressem em um novo ciclo produtivo. Neste trabalho foram utilizadas fibras de bambu da espécie *Guadua angustifolia*; sendo esta a espécie economicamente mais importante no hemisfério ocidental (VAN DER LUGT, 2005). Foram utilizados os resíduos de processos industriais e da construção civil como reforço para a obtenção de um material compósito polimérico usando uma matriz termoplástica. A utilização de FB (fibras de bambu) como carga na obtenção de compósitos termoplásticos se torna assim uma alternativa que pode substituir o uso de fibras sintéticas, atendendo à necessidade de utilização de materiais mais sustentáveis e ecologicamente corretos. Como matriz termoplástica se selecionou o PP (polipropileno), um polímero de baixo custo, elevada resistência química, facilmente moldável, com alta resistência à fratura por flexão e alta resistência ao impacto e com boa estabilidade térmica (MICHAELI, 1995). O polipropileno se torna por isso, adequado para ser utilizado como matriz polimérica em compósitos reforçados com fibras (CAVALCANTI, 1999). Apresenta uma excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas, isto permite uma ampla variedade de aplicações, podendo ser modificado por copolimerização, orientação, entre outras técnicas; sua facilidade e versatilidade de processamento permite uma utilização econômica na maioria das técnicas de fabricação comerciais (JONES, 1994).

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de um compósito termoplástico reforçado com fibras de bambu (PP/FB) utilizando como agente de acoplamento o polipropileno graftizado com anidrido maleico e ácidos orgânicos de fonte natural, agregando-se valor à matéria prima e obtendo um material com propriedades mecânicas, físicas e térmicas adequadas para sua aplicação na indústria.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um compósito termoplástico reforçado com fibras de bambu, proveniente de resíduos da indústria da construção civil e moveleira, usando como diferencial agentes de acoplamento de fonte natural.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o teor e tamanho da fibra de bambu mais adequado como reforço em compósitos termoplásticos;
- Produzir compósitos termoplásticos reforçados com fibras de bambu, utilizando como agentes de acoplamento polipropileno graftizado com anidrido maleico e ácidos orgânicos (cítrico, láurico e palmítico) e selecionar o que ofereça melhores resultados;
- Determinar o ácido orgânico com melhor desempenho como agente de acoplamento;
- Avaliar a estabilidade física dos compósitos PP/FB quando expostos ao envelhecimento natural por períodos de 6 meses e 12 meses.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica compreende revisão sobre compósitos, especificamente sobre compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas, assim como o uso deste tipo de materiais na fabricação de diferentes produtos na construção civil, se faz uma breve revisão sobre resíduos sólidos uma vez que o reforço utilizado neste trabalho é produto da reciclagem de resíduos provenientes da industrialização do bambu. Apresenta-se uma revisão mais extensa sobre o bambu e suas características como um material com excelentes propriedades mecânicas e ecológicas, porém, se menciona a dificuldade que apresenta na sua industrialização por ser um material heterogêneo, o que leva a gerar uma grande quantidade de resíduos. Abordou-se conceitos e a importância sobre o uso de agente de acoplamento na obtenção de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas, sobre polímeros, especificamente sobre polipropileno suas generalidades e propriedades, e finalmente sobre a degradação e a importância de avaliar a estabilidade deste tipo de compósitos frente ao envelhecimento natural.

3.1 COMPÓSITOS

Na natureza se observa constantemente a presença de vários materiais compostos, por exemplo, a madeira é um material composto de fibras de celulose embebidas em uma matriz de lignina, os ossos dos mamíferos são compostos por uma matriz porosa mineral reforçada com fibras de colágeno, as conchas são constituídas por cristais de carbonato de cálcio (calcita e aragonita) ligados por moléculas orgânicas (proteínas), os tijolos e o concreto também são exemplo de materiais compostos.

De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM D3878-07), compósito é uma substância constituída de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que combinados formam um material de engenharia útil, com certas propriedades que não se encontram nos materiais de forma isolada.

O compósito é o resultado da mistura de dois ou mais materiais diferentes em forma e composição química, obtendo um material com qualidades superiores às dos materiais constituintes. Apresentam uma interface clara entre eles, sendo constituídos por duas ou mais fases:

- Fase contínua (matriz): preenche os espaços vazios que se estabelecem entre os materiais de reforço, é o meio de transferência da força aplicada, confere estrutura ao compósito, mantém as fibras na orientação adequada, proporciona proteção

contra efeitos ambientais. A matriz pode ser metálica (MM), polimérica (PM), cerâmica (CM) e de carbono-grafite. As PM permitem diversas aplicações e versatilidade em seu design. As PM podem ser termofixos ou termoplásticos.

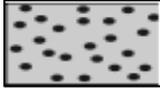
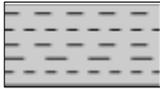
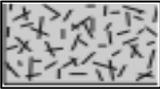
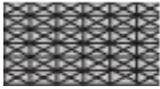
- Fase dispersa (reforço): material particulado ou fibroso, responsável por realçar alguma das propriedades desejadas como: dureza, resistência à tração, tenacidade e rigidez (BRUNELLI, 2012). Os materiais de reforço podem ser: lâminas, partículas e/ou fibras. As fibras incrementam a tenacidade (resistência ao impacto) em extensão (relevância da orientação das fibras). O reforço com fibras, geralmente pode ser encontrado em alguma das seguintes configurações: alinhado em uma única direção, cortado aleatoriamente, formado por uma trama em um tecido que é laminado pela matriz (BRUNELLI, 2012). As fibras podem ser sintéticas ou naturais.

Os compósitos apresentam além das propriedades intrínsecas de cada constituinte, propriedades intermediárias resultantes da formação de uma região interfacial (CHAWLA, 1987). Assim, as propriedades dos compósitos dependem:

- Das propriedades individuais da matriz e do reforço;
- Da natureza da interface matriz-reforço;
- Da geometria da fase dispersa: concentração, tamanho, forma, distribuição, orientação.

Os materiais compósitos de duas fases podem ser classificados em três categorias, por tipo, orientação e geometria do reforço, tal como mostrado na Figura 1.

Figura 1. Classificação de materiais compósitos

Reforços	Anisotrópico	Isotrópico
Partículas		
Fibras curtas descontínuas		
Fibras longas contínuas		

Fonte: Estrada, 2010

Os compósitos poliméricos reforçados por fibras contínuas são os de melhor performance mecânica, já os reforçados por fibras descontínuas e comportamento isotrópico, em escala macroscópica, apresentam propriedades mecânicas inferiores, porém uma alta resistência e rigidez na direção das fibras, porém, um baixo desempenho na direção transversal às mesmas, sendo assim, a resistência e rigidez são controladas pelas propriedades da matriz. Os compósitos com fibras descontínuas oferecem maior facilidade de processamento e menor custo.

A interface reforço/matriz define a transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço sendo que as propriedades para cada sistema fibra/matriz são específicas. Existem métodos experimentais para determinar a resistência interfacial, não normatizados (SILVA et al. 1999).

As diferentes indústrias tem mostrado a necessidade de produzir materiais com propriedades superiores às dos materiais convencionais; isto se resolve em certa forma com a obtenção de materiais compósitos. Nas ultimas décadas, a indústria dos materiais compósitos tem se desenvolvido rapidamente, devido à fabricação de fibras de alta resistência e ao melhoramento nos procedimentos de obtenção de fibras naturais. No Brasil, pesquisas sobre o uso de reforços de origem vegetal tem apresentado destaque nos últimos anos, tratasse de fibras lignocelulosicas de fontes renováveis (RIBEIRO, 2019).

De acordo com informações levantadas pela Associação Latino-Americana de Materiais Compósitos (ALMACO), o setor de compósitos em 2019 teve uma receita de R\$ 2,703 bilhões, um aumento de 2% comparado ao valor faturado em 2018 (ALMACO, 2019). O crescimento dos compósitos reforçados com fibras naturais se observa em diferentes setores, entre eles na indústria automobilística, construção civil, artigos esportivos, e se projeta sua aplicação em outras indústrias (KOTIK, 2019). Particularmente a aplicação de materiais compósitos na indústria automobilística continua crescendo graças a vantagens como a elevada rigidez e resistência específica, fácil processamento, redução de densidade mantendo a elevada resistência, isto significa menos emissão e melhora no consumo de combustível, os materiais compósitos estão presentes em quase todos os modelos de automóveis fabricados na atualidade (KURLOV, 2019).

Principais tipos de cargas para compósitos:

- Cargas de enchimento: reduzem o custo do material;
- Cargas de reforço: modificam propriedades mecânicas do produto;

- Cargas funcionais: modificam propriedades específicas do produto tais como condutividade elétrica ou condutividade térmica.

Os compósitos podem surgir de combinações entre metais, cerâmicas e polímeros. Compósitos para aplicações estruturais geralmente utilizam como agente de reforço fibras sintéticas ou naturais. Na matriz os mais utilizados são os polímeros devido a sua leveza e fácil moldagem. Em relação ao peso, os compósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas específicas que podem ser superiores às dos metais.

3.1.1 Compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais - NFRC

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais ou NFRC (*Natural Fibre Reinforced Composites*) tem adquirido grande importância nas últimas décadas, e foram retomados, devido à questão da sustentabilidade, que orienta a diminuir o uso de fibras sintéticas. Os primeiros NFRC incorporavam fibras de polpa celulósica em sua composição, tanto na forma de folhas impregnadas, como forma de carga dispersa na matriz polimérica (CESTARI, 2010). De acordo com BLEDZKI et al. (2005), em 1908 começou-se a falar sobre os primeiros materiais compósitos utilizados para produção em grande escala, a partir de resina fenólica ou melamínica e reforço com papel ou algodão. Em 1940, surge a fibra de vidro, e se descobre que agregar fibras sintéticas a polímeros, permitia obter compósitos com maior resistência e diversidade de propriedades comparados com o emprego de fibras naturais, e o interesse em NFRC desacelerou consideravelmente. O surgimento de várias fibras sintéticas e sua utilização em compósitos poliméricos se expandiram, e estes materiais começaram a ter aplicações estruturais, assim os plásticos de engenharia resistentes e duráveis substituíram metais em alguns casos. Posteriormente, com a crise do petróleo, por volta de 1970, o interesse por NFRC foi retomado, e foram produzidos compósitos reforçados com vários tipos de fibras vegetais como as de juta e sisal para uso em construção de habitações populares (HILL et al. 2010).

As fibras vegetais mais utilizadas como agente de reforço são: madeira, celulose, bagaço de cana, juta, sisal, coco, linho, cânhamo, algodão, casca de arroz, entre outras; se apresentam como uma alternativa interessante em diversas aplicações frente ao uso de fibras sintéticas, pois são mais econômicas, apresentam menor densidade, são menos abrasivas, são biodegradáveis, abundantes e renováveis (CHATTOPADHYAY et al. 2011). O desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais abrange 4 áreas:

- Seleção de fibras;

- Caracterização mecânica das fibras;
- Caracterização da interface fibra-matriz;
- Avaliação das propriedades do compósito.

O Brasil apresenta um grande potencial para a obtenção deste tipo de compósitos, graças a sua economia baseada na agricultura, onde a matéria prima se obtém de fontes renováveis que podem ser utilizadas como reforços em materiais compósitos poliméricos (BARROS, 2006; GONÇALVES et al. 2017; KIELING, 2018). Nas últimas décadas tem se observado um incremento significativo no desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas, devido a vantagens como: resistência, baixa massa específica, características de biodegradabilidade, recursos naturais, econômicas. (ZAFEIROPOULOS et al. 2002; CORREA et al. 2003).

3.1.2 Compósitos poliméricos com reforço de madeira – WPC

Os compósitos poliméricos com reforço de madeira são conhecidos como WPC (*Wood Polymeric Composites*) agrupam os materiais compósitos constituídos por matriz polimérica e reforço de madeira em alguma das suas formas (pó, fibras e lascas) (Clemons, 2002). Segundo a ASTM D6662, a madeira plástica pode ser definida como produto manufaturado com conteúdo de plástico superior a 50% em massa e possuem genericamente seção transversal retangular e apresentam dimensões típicas dos produtos de madeira industrializada. Os avanços neste campo tem feito com que o termo seja aplicado às madeiras plásticas de outros formatos e de aplicações diversas.

Aproximadamente em 1900, foi desenvolvido na Europa o primeiro compósito conformado por polímero e madeira, chamado de Bakelite, constituído por resina fenólica e pó de madeira, utilizado na fabricação de partes do automóvel Rolls Royce (CLEMONS, 2002). O primeiro uso comercial da madeira como reforço em matrizes poliméricas data de 1973 com o desenvolvimento de um compósito de madeira e policloreto de vinila denominado “*Sonwood*”; porém, foi mais importante por sua repercussão, a obtenção do “*Woodstock*” como um material de baixo custo, características de durabilidade e tenacidade, foi desenvolvido em 1983, conformado por polipropileno e resíduos de madeira na proporção 50/50 m/m (LÓPEZ-MANCHADO, 2003; BOUZA, 2008), obtido por extrusão e moldado por compressão; ainda hoje é utilizado em componentes de interiores de veículos. O reforço de madeira melhorava a resistência e diminuía o custo da produção. Durante a década de 90 nos Estados

Unidos surgiram algumas tecnologias para obtenção de perfis a partir do plástico reciclado para substituir a madeira natural, utilizados na fabricação de *decks* e cercas. Estes materiais foram denominados madeira plástica reciclada (RPL) *Recycled Plastic Lumber*. Também na década de 90 no Brasil foram desenvolvidas pesquisas sobre a reciclagem de plásticos e desenvolvimento de madeira plástica na Universidade Federal do Rio de Janeiro no Instituto de Macromoléculas (IMA), resultando na formulação de madeira plástica conformada por aproximadamente 75% de PEBD e 25% de PEAD e a marca foi registrada como IMAWOOD®. (JORPLAST, 2016).

Atualmente o mercado de madeira plástica nos Estados Unidos é o maior a nível mundial. Os WPC representam o segmento com maior crescimento do mercado da madeira plástica. Ao longo das últimas décadas tem sido utilizado como substituto da madeira maciça em algumas aplicações (STARK, 2006). De acordo com AYRILMIS et al. (2015), o principal objetivo do desenvolvimento de WPC é produzir um material com características de desempenho aliadas aos atributos positivos da madeira e do plástico, entre as vantagens estão a alta durabilidade e capacidade de renovação, baixo custo de manutenção, rigidez, menor abrasividade para equipamentos de processamento, material amigável com o meio ambiente. Este material admite ser aplainado, serrado, parafusado e pregado, as ferramentas a ser utilizadas são as convencionais de carpintaria (AMIM, 2006).

Os WPCs tem se tornado mais prevalentes na indústria da construção especificamente em elementos não estruturais como: *decks*, cercas, tapume, caixilhos de janelas e telhas (STARK, 2006), podem substituir a madeira natural em várias aplicações; atualmente vem sendo utilizada para fabricar: bancos, janelas, mobiliários residenciais e urbanos, estantes, armários, telhas e lâminas, pois este material não sofre à ação da umidade nem de microrganismos. Também é muito utilizada na fabricação de *decks*, este é um material com maior resistência para estes propósitos, facilita sua manutenção, além de fornecer maior segurança para os usuários, pois a madeira plástica é menos escorregadia que a madeira tradicional (Guamá et al. 2008). Alguns *decks* produzidos em WPC são mostrados na Figura 2, (a) tabuas para pisos e *decks*, comercializados pela empresa chinesa *Wood plastic* e (b) perfis e tabuas para pisos e *decks* pela empresa *Shangai Seven Trust Industrial* (SEVENTRUST, 2020), esta última considerada pioneira na exportação de produtos fabricados a partir de WPC, para diferentes países ao redor do mundo, incluído Estados Unidos, países da Europa, sudeste da Ásia, entre outras regiões.

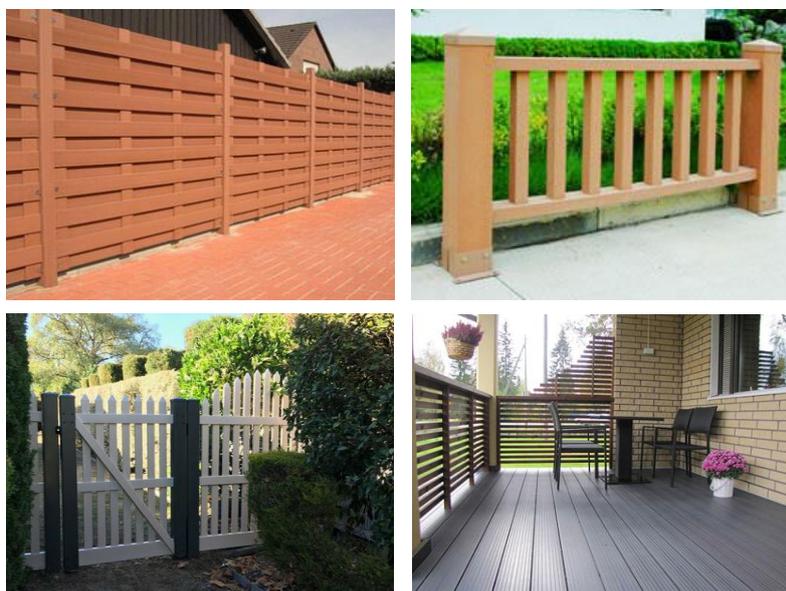
Figura 2. Imagens de produtos em WPC:(a) Tábuas para pisos e *decks*; (b) Perfis e tábuas para pisos e *decks*



Fonte: empresa *Shangai Seven Trust industry*

Na Figura 3 são mostradas cercas obtidas a partir de perfis fabricados em WPCs compostos por 55% de partículas de bambu, 35% de PEAD e 10% de aditivos, produzidos pela *Shangai Seven Trust Industry*, a empresa garante um material compósito adequadamente preparado e perfis fabricados para uma fácil e rápida instalação, 100% ecológicos sem o uso de substâncias perigosas e totalmente reciclável.

Figura 3. Cercas fabricadas em WPC

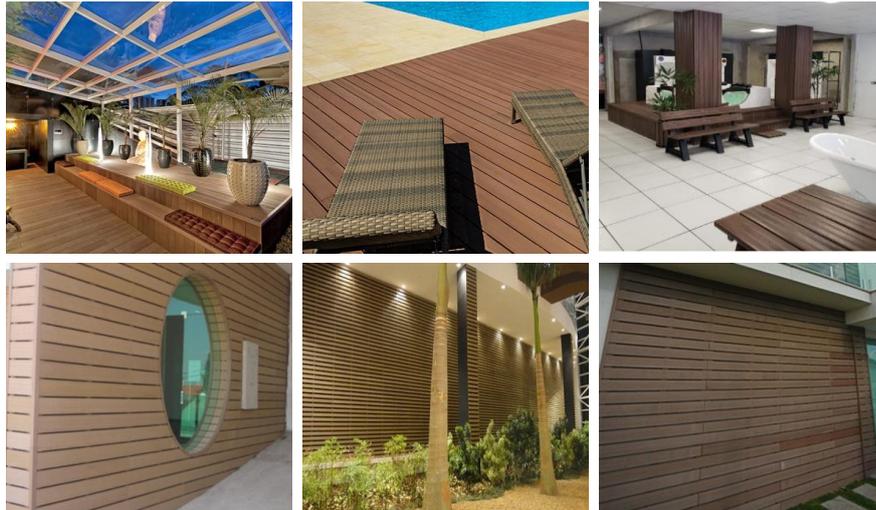


Fonte: Empresa *Shangai Seven Trust industry*

No Brasil existem empresas dedicadas ao desenvolvimento de produtos a partir de WPCs, principalmente *decks*, pergolados, revestimentos, mobiliário externo e interno entre outros. É o caso da empresa *Madeplast* que surgiu em 2008 incubada na Universidade Positivo em Curitiba, no Paraná, em 2010 foi desenvolvido o produto “*madeplast*” com a primeira patente depositada nos Estados Unidos e no Brasil, em

2012 conseguem consolidar a formulação de 70% de madeira e 30% de plástico. De acordo com a empresa, possuem infraestrutura moderna e sustentável com equipamentos de ciclo fechado que permitem a economia de 99% de água e até 95% de energia elétrica na produção, na Figura 4 são mostrados alguns dos produtos desenvolvidos pela empresa, se observam revestimentos e fachadas (MADEPLAST, 2020).

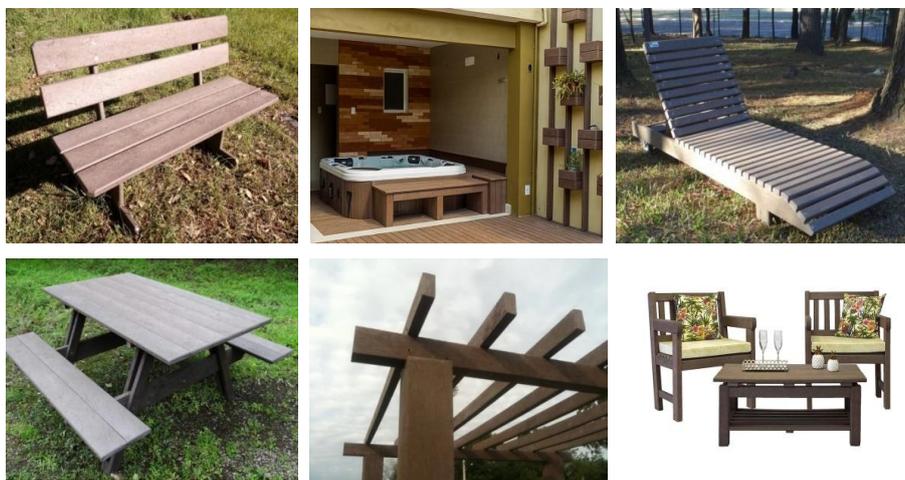
Figura 4. Produtos fabricados em WPC pela Madeplast



Fonte: Madeplast, 2020

Na Figura 5 são apresentados produtos da empresa “*Ecowood*”, localizada em Novo Hamburgo RS, a empresa menciona que utiliza o processo de intrusão para produzir perfis com uma formulação de polímeros e cargas de fibras vegetais, obtendo um produto maciço, com alta dureza e resistência (ECOWOOD, 2020).

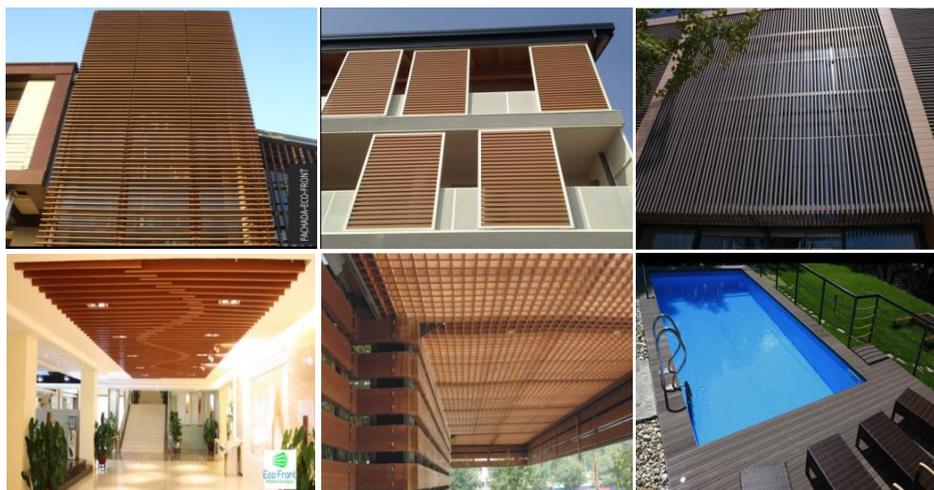
Figura 5. Produtos a partir de WPC pela Ecowood



Fonte: Ecowood, 2020

A empresa Eco Front, localizada em São Paulo S.P, oferece fachadas, *brises* (quebra sol), forros, e *decks* (Figura 6). De acordo com Eco Front (2020), a formulação contém 70% de fibra de madeira, 20% de polímeros e 10% de aditivos, as linhas de produtos que eles oferecem possuem uma camada extra de proteção UV, que garante maior durabilidade frente a condições climáticas extremas além de não propagar o fogo.

Figura 6. Produtos a partir de WPC pela Eco Front



Fonte: Ecofront, 2020

A Braskem desenvolveu em seu centro de tecnologia e inovação em Triunfo R.S, o compósito de PVC e resíduos de MDF (*Medium Density Fiberboard*) provenientes da indústria moveleira, em parceria com a empresa Perfiltec de Caxias do Sul RS. Na Figura 7 são apresentados alguns dos produtos obtidos a partir desse compósito.

Figura 7. Produtos a partir de compósito de PVC e MDF



Fonte: Braskem, 2018

A Braskem está desenvolvendo novas aplicações do compósito para carrocerias e pisos de ônibus e caminhões. Este material apresenta aparência semelhante à madeira natural, mas com muitas vantagens, entre elas: maior durabilidade e resistência mecânica, menor peso e absorção de água, resistente a pragas e anti-chamas (BRASKEM, 2018).

A indústria dos materiais compósitos de resíduos de madeira e matriz termoplástica tem experimentado grande interesse no setor industrial de construção civil e moveleiro, e por isso a sua produção tem crescido nos últimos anos. Atualmente, a produção de produtos fabricados a partir plástico e madeira/fibras cresce constantemente (BLEDZKI et al. 2005).

Algumas características que determinam a qualidade do produto de WPC são as propriedades do material a ser processado, isto requer extrusoras com características técnicas específicas, por tal motivo, têm sido desenvolvidas várias pesquisas abordando o estudo de diferentes processos e equipamentos para a obtenção deste material (GUADANINI, 2001).

3.1.3 Reforços com fibras naturais

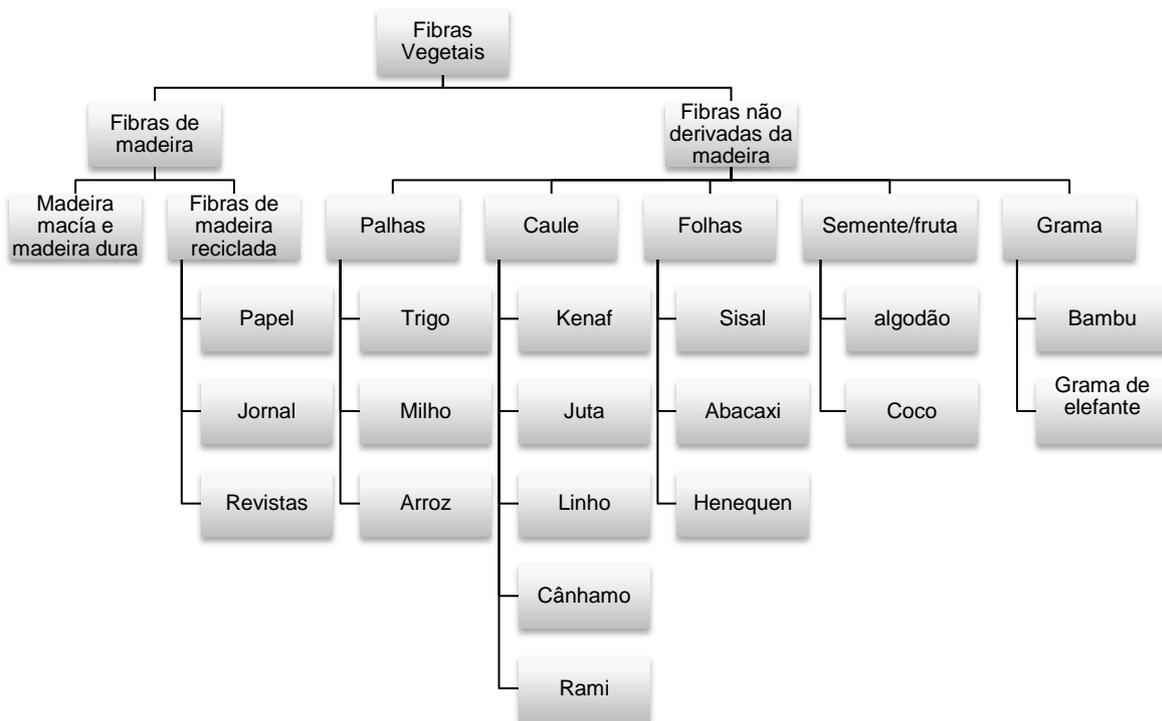
As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e utilizadas “in natura” ou posterior ao beneficiamento (Marinelli, 2008). O nome genérico de fibras abrange o conjunto de materiais que possuem um comprimento muito maior que seu diâmetro, ou seja, possui um valor elevado na relação comprimento/diâmetro, seu comprimento é pelo menos 100 vezes maior do que seu diâmetro médio (SANTOS, 2002).

O aproveitamento das propriedades mecânicas das fibras naturais teve início aproximadamente no ano 6000 a.C. com o reforço das cerâmicas e das mantas que envolviam as múmias (ROWELL, 2008). O emprego das fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas teve início a princípios do século XX com a utilização de materiais têxteis, em 1896, os assentos de aviões e tanques de combustíveis se fabricavam com fibras naturais e uma pequena quantidade de material polimérico (BOUZA, 2008). As fibras naturais podem ser de origem animal, vegetal ou mineral. Entre as fibras naturais se encontra a seda, o pelo e as penas muito utilizados pela engenharia. As fibras naturais quando comparadas com as sintéticas, apresentam grandes vantagens, tais como: são biodegradáveis, renováveis e abundantes; tem se mostrado uma excelente opção para serem utilizadas como reforço de materiais compósitos poliméricos, graças às satisfatórias propriedades mecânicas que apresentam.

3.1.3.1 Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas estão presentes no material vegetal fibroso e é resultado da fotossíntese. Recentemente devido à preocupação pela busca de materiais renováveis e sustentáveis, tem se dado destaque para a utilização de fibras naturais de origem vegetal graças a sua enorme disponibilidade e por ser fonte de recurso renovável, com a capacidade de substituir os materiais convencionais, este tipo de fibras permitem a obtenção de materiais com propriedades mecânicas similares, utilizando técnicas convencionais e econômicas. O estudo sistemático de fibras vegetais com finalidade de reforço de matrizes começou na Inglaterra em 1970; no Brasil iniciou no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CEPD em 1980 (SAVASTIANO; DOS SANTOS, 2008). De acordo com MOHANTY (2005), as fibras vegetais podem ser classificadas em fibras de madeira e fibras não derivadas da madeira, tal como mostrado na Figura 8.

Figura 8. Classificação das fibras vegetais em fibras de espécies madeiráveis e não madeiráveis



Fonte: modificado de Mohanty (2005)

O uso de fibras vegetais como reforço em matrizes termoplásticas tem gerado cada vez maior interesse, pois originam compósitos com propriedades adequadas

para uma determinada aplicação (PAOLI, 2010), comparativamente às fibras sintéticas, as fibras vegetais oferecem as seguintes vantagens:

- São biodegradáveis (BLEDZKI, Et al. 1999);
- Alta disponibilidade, pois são de fonte abundante e de rápida renovação;
- Baixo custo;
- Baixa densidade: reforços convencionais como minerais, talco e fibra de vidro apresentam densidades na faixa de 1,7 a 2,8 g/cm³, enquanto às fibras de celulose geralmente apresentam densidades no intervalo de 1,1 a 1,6 g/cm³ (SOBCZAK, 2012);
- Boa tenacidade;
- Boas propriedades térmicas;
- Altas propriedades específicas;
- Menos abrasivas gerando menor desgaste nos equipamentos;
- Não tóxicas;
- Baixo custo para tratamento e processamento.

Entre as desvantagens se encontram:

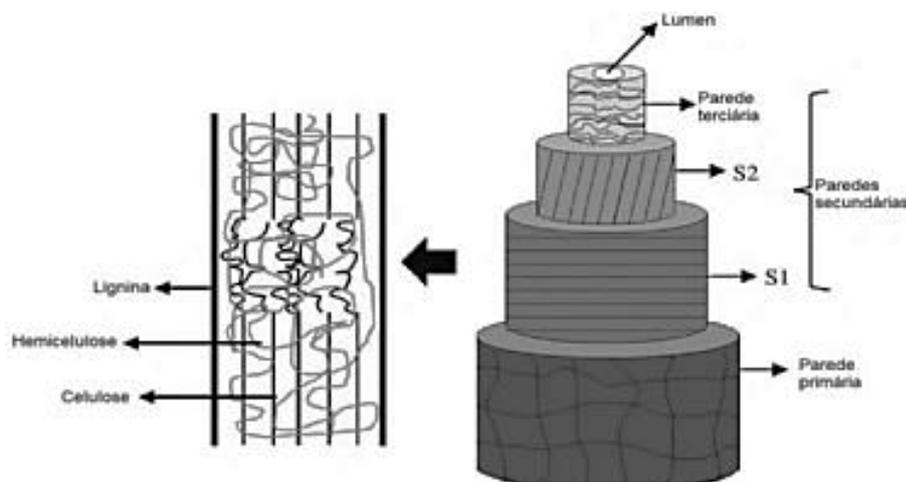
- A baixa temperatura de processamento, devido à possibilidade de degradação da fibra, podendo afetar as propriedades do produto final, a temperatura de processamento é limitada aproximadamente a 200 °C;
- Falta de uniformidade de propriedades, pois dependem da idade da planta, origem, tipo de solo, condições climáticas do local, habilidade manual durante a colheita;
- As fibras vegetais apresentam uma natureza hidrofílica, dispõem de grupos hidroxila para interagir com a água por ligação de hidrogênio, isto compromete as propriedades mecânicas do material compósito (BLEDZKI et al., 2005).

Em geral as propriedades mecânicas em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, dependem de diferentes fatores que determinam a área superficial capaz de realizar a transferência de tensão da matriz para as fibras. Estes fatores incluem parâmetros como comprimento, diâmetro, orientação, distribuição das fibras na matriz polimérica, entre outros, estes parâmetros dependem das condições de processamento utilizadas para a obtenção dos compósitos. As fibras vegetais apresentam estruturas bastante complexas que são definidas por uma grande variedade de compostos orgânicos: lignina, celulose, hemicelulose, ceras, pectinas, entre outros componentes (FERNANDES et al., 2015). Os principais componentes

químicos das fibras vegetais são substâncias polares: celulose, hemicelulose (ou polioses) e lignina, por tal motivo também podem ser chamadas de fibras celulósicas ou lignocelulósicas, a proporção destes componentes está influenciada pela idade da espécie, local da planta, condições de extração da fibra, entre outros.

As fibras lignocelulósicas se caracterizam por apresentar estruturas compostas por regiões cristalinas (altamente ordenadas) e regiões amorfas (desordenadas) (FERNANDES et al., 2015), cada fibra vegetal, chamada de fibra técnica, é composta por várias fibras elementares ligadas entre si por um material de cimentação, constituído principalmente por lignina, que é um componente molecular altamente reticulado de estrutura amorfa, e funciona como agente ligante entre as células de fibras individuais e as fibrilas que formam a parede celular (ROWELL et al., 2000). Na Figura 9 é apresentada a constituição estrutural de uma fibra elementar. Observe-se o lúmen no centro, uma parede espessa constituída por várias microfibrilas de celulose, sendo envolvida por uma matriz de lignina e hemicelulose.

Figura 9. Constituição estrutural da fibra lignocelulósica



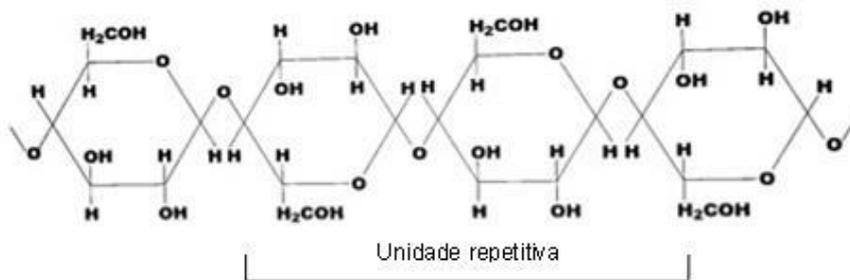
Fonte: Adaptado de Fernandes, 2015

A lignina segundo GREEN (1997) é um complexo polimérico aromático que incrusta às paredes celulares, assim em compósitos poliméricos com reforços de fibras vegetais a lignina pode servir como um protetor que impede o acesso das enzimas à celulose e hemicelulose mais facilmente degradáveis. A lignina é uma estrutura amorfa e sua função é conferir rigidez à parede celular e também proteger dos ataques de microrganismos.

A celulose é o principal componente das fibras vegetais e responsável pela resistência mecânica; constituída por unidades de anidro-D-glicose – $C_6H_{12}O_5$, que juntas formam uma cadeia molecular. De acordo com FENGEL et al. (1989) a celulose pode ser definida como um polímero linear com uma estrutura de cadeia uniforme. Cada unidade de anidro-D-glicose esta conformado por três grupos hidroxila (-OH), que formam ligações de hidrogênio dentro da molécula (intramolecular) e entre moléculas de celulose (intermolecular).

Na Figura 10 é mostrada a estrutura da celulose. As ligações de hidrogênio são as responsáveis pela natureza hidrofílica das fibras vegetais, e isto influencia nas propriedades mecânicas e físicas das próprias fibras e dos compósitos quando utilizadas como reforços.

Figura 10. Estrutura da celulose – unidade repetitiva



Fonte: Fengel & Wegener, 1989

A hemicelulose é constituída por diferentes unidades de açúcares solúveis em álcalis. De acordo com DA SILVA (2003) os principais açúcares são as pentoses, hexoses, 6-desoxi-hexoses e ácidos urônicos. Seu grau de polimerização quando comparado com a celulose, é entre 10 e 100 vezes menor e as cadeias possuem alto grau de ramificação (JOSEPH et al., 2002; FENGEL et al., 1989). A hemicelulose é bastante hidrofílica é mais suscetível à hidrólise ácida pela falta da propriedade cristalina e da estrutura microfibrilar orientada (SILVA, 2017); não forma um composto químico definido, tratasse de compostos poliméricos presentes nos vegetais fibrosos cada um com diferentes propriedades (CRISTOFOLETTI, 2010; MARABEZI, 2009).

As fibras vegetais estão compostas principalmente por celulose, que proporciona uma característica hidrofílica. Conseqüentemente a mistura destas fibras para a obtenção de compósitos com matriz polimérica altamente polar, não apresenta adesão interfacial ou esta é fraca, devido à diferença de polaridades entre a matriz polimérica (apolar) e as fibras celulósicas (polar). Esta característica de incompatibilidade resulta

em uma fraca interação interfacial fibra/matriz, assim se limita o potencial das fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos. As possibilidades para melhorar a adesão destes sistemas são: a modificação física, química ou a introdução de agentes compatibilizantes (LI et al., 2007).

- Tratamentos físicos: atuam na superfície da fibra modificando a estrutura e influenciam na ligação mecânica com os polímeros; se usam tratamentos físicos como descarga elétrica (corona e plasma), tratamento térmico e tramados de fibras (BLEDZKI et al., 1999).
- Tratamentos químicos: atuam na superfície e podem alcançar as camadas mais internas. A modificação química produz alterações hidrofílicas na fibra, melhorando a interação interfacial fibra e polímero e por tanto, melhorando o comportamento mecânico do compósito. Existem diversos tratamentos químicos, entre eles: tratamento alcalino, tratamento com isocianeto, acetilação (LI et al., 2007). Nestes tratamentos ocorre a modificação química da lignocelulose e redução de hidrófila, favorecendo as afinidades polares entre a fibra e o termoplástico, melhorando a interação interfacial fibra/polímero.
- Introdução de agentes: os agentes de acoplamento são moléculas com um extremo polar e outro apolar, cuja função é reduzir a energia interfacial entre as fibras (polar) e a matriz polimérica (apolar) diminuindo a diferença entre as duas fases facilitando uma maior dispersão das partículas, estabilidade morfológica e melhor adesão entre as fases.

3.1.4 Agente de acoplamento

O agente de acoplamento é uma substancia que auxilia na adesão entre reforço/matriz (ROBERTS et al., 2003). É capaz de interagir com o reforço, normalmente polar e com as moléculas apolares da resina. Como mencionado anteriormente, a maior dificuldade na obtenção de compósitos poliméricos com reforço a partir de fibras lignocelulosicas, é a característica polar destas, o que dificulta sua compatibilidade com a matriz polimérica de natureza apolar, resultando em uma fraca adesão matriz-reforço, o que conduz a problemas durante o processamento e diminuição das propriedades mecânicas (ZHOU, 2013). O agente de acoplamento pode agir modificando quimicamente a matriz, ou como aditivo para acentuar a interação na interface. Os primeiros agentes compatibilizantes foram os organo silanos funcionais. Estes grupos possuem uma parte hidrolisável, isto é, intermediário na formação de grupos silanois, quimicamente compatíveis com o reforço, e no outro

extremo se encontram grupos orgânicos funcionais que se unem às cadeias poliméricas por interações físicas (ROBERTS et al., 2003).

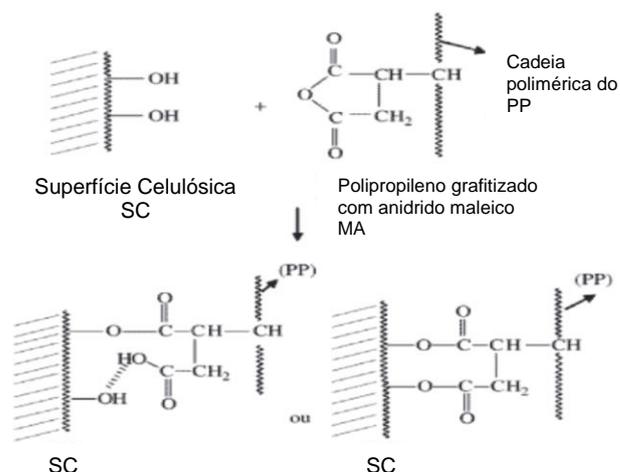
Os agentes de acoplamento mais utilizados são poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico, estes agentes conduzem a incremento na resistência a tração e a flexão nos compósitos resultantes (LIU, 2008; ROSA, 2009). Outros exemplos de agentes compatibilizantes são titânios, zirconatos (ROBERTS et al., 2003; AWAL et al., 2009; MONTAÑÉS et al., 2014; FOMBUENA, 2014; SAMPER, 2015).

3.1.4.1 Polipropileno graftizado com anidrido maleico - MA

Polímeros como o PP têm sido modificados com o anidrido maleico; de acordo com ROBERTS et al. (2003), um método comum para tratar a incompatibilidade de compósitos com matriz polimérica e reforço de fibras, é alterar quimicamente a resina, adicionando-se grupos polares à cadeia por meio da reação de graftização com ácido acrílico ou anidrido maleico. O anidrido maleico apresenta uma estrutura polimérica de fácil ligação com outros grupos funcionais. O anidrido maleico apresenta grupos carboxila e hidroxilas que lhe permitem fazer ligações com outros grupos funcionais quando é enxertado na estrutura polimérica. A graftização do polipropileno com anidrido maleico ocorre por diversas técnicas; uma delas consiste em combinar o anidrido maleico com PP amorfo e de baixa viscosidade em um reator denominado autoclave, com aquecimento da mistura a 325 °C por 30 minutos; resultando em um material com alta funcionalidade (ROBERTS et al., 2003). Esta técnica é realizada pela empresa Eastman Kodak. Outra técnica consiste na reação do PP cristalino com o anidrido maleico na presença de peróxido orgânico em um solvente orgânico inerte. Esta técnica foi proposta pela empresa Hercules Inc. Este processo se torna caro, devido à necessidade de separação do solvente e do anidrido maleico presentes em excesso do PP modificado (ROBERTS et al., 2003).

O efeito na incorporação do reforço à matriz desencadeado pelo uso de resina modificada por graftização pode ser entendida pela reação de esterificação, observada na Figura 11, onde as interações por ligações de hidrogênio da celulose com o MA causa uma redução da suscetibilidade à umidade, assim os grupos hidroxila da fibra estarão ligados quimicamente aos grupos do MA, permitindo um reforço menos hidrofílico (DRZAL, 2001).

Figura 11. Esquema mostrando a incorporação do reforço à matriz- uso de resina modificada por graftização



Fonte: Correa, 2008

3.1.4.2 Ácidos orgânicos

Os ácidos são normalmente chamados de doadores de prótons, já os ácidos orgânicos chamados de ácidos carboxílicos são encontrados em constituintes animais e vegetais. De acordo com resultados obtidos por LIMA et al. (2020), este tipo de componente apresenta uma estrutura química que favorece a compatibilização fibra-matriz na obtenção de compósitos. Os ácidos orgânicos são usualmente utilizados na indústria química, farmacêutica, alimentícia e de nutrição animal. São compostos orgânicos naturais de cadeias média e longa, apresentam estrutura química similar à dos agentes compatibilizantes de origem sintética, portanto, se tornam uma alternativa para serem utilizados como agente para melhorar a compatibilidade entre as fases matriz polimérica/ fibra.

De acordo com POLETTO et al. (2014), a principal vantagem destes ácidos é sua origem orgânica não prejudicial ao meio ambiente. Ese estudo mostrou o uso de óleos naturais como agentes de acoplamento para melhorar a adesão interfacial fibra/matriz, onde observaram o aumento da estabilidade térmica do compósito formado e concluíram que o efeito destes óleos orgânicos foi semelhante ao MA.

Os ácidos orgânicos utilizados neste trabalho e suas características são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos ácidos orgânicos utilizados

Ácidos orgânicos	Ácido cítrico anidro	Ácido láurico	Ácido palmítico
Características	Conhecido também como ácido tricarbóxico. Cristais translúcidos brancos e sabor ácido; levemente higroscópico. Produzido pelo processo de fermentação, tendo o açúcar como substrato.	Conhecido também como ácido dodecanóico, é um ácido graxo saturado, é o principal ácido do leite de coco, leve odor a sabão. Sólido orgânico branco com cristais em forma de agulha.	Cristais translúcidos ou brancos, ácido graxo saturado. Conhecido também como ácido hexadecanóico. Se obtém a partir do óleo de palma.
Fórmula molecular	$C_6H_8O_7$	$C_{12}H_{24}O_2$	$C_{16}H_{32}O_2$
Massa molar	192,12 g/mol	200,32 g/mol	256,5 g/mol
Densidade	1,66 g/cm ³	0,880 g/cm ³	0,85 g/cm ³
Temperatura de fusão	153 °C	44 – 46 °C	63 °C
Temperatura de ebulição	170 °C	225 °C	351 °C

3.1.4.2.1 Ácido cítrico: $C_6H_8O_7$

Chamado também de citrato de hidrogênio, é um ácido orgânico fraco, encontrado sob o estado sólido em temperatura ambiente, em forma de cristais translúcidos brancos, sabor azedo, solúvel em água, levemente higroscópico, biodegradável, atóxico, não inflamável. Produzido pelo processo de fermentação, tendo o açúcar como substrato. O processo de fermentação da sacarose é realizado pelo fungo *Aspergillus niger* ou pela levedura *Candida lipolytica*, utilizando como matéria prima o melaço de cana de açúcar ou dextrose, gerando o ácido cítrico líquido, que passa por purificação e toma a forma sólida. O teor de acidez se deve à presença de três grupos carboxilas (COOH) na sua cadeia carbônica, assim se classifica como ácido tricarbóxico. Devido às suas propriedades antioxidantes, acidulantes, sequestrantes e reguladores de acidez são muito utilizados pela indústria alimentícia e de bebidas.

3.1.4.2.2 Ácido láurico: $C_{12}H_{24}O_2$

Composto saturado por uma cadeia média de 12 Carbonos ligados a uma molécula de hidrogênio. Conhecido também como ácido dodecanóico, possui 12 carbonos. É um ácido graxo saturado de cadeia média, presente nos óleos láuricos em 50% e na gordura láctea e margarina aproximadamente em 3% (FAO, 2008). As principais fontes de ácido láurico são óleos de palmiste e de coco. Apresenta uma forte atividade antimicrobiana, por tal motivo é muito utilizado para fabricar antimicrobianos. O ácido láurico é muito utilizado como fungicida capaz de mudar a membrana lipídica de microrganismos (fungos, bactérias e vírus) e desta maneira consegue destruí-los. Útil para combater infecções de tipo bacteriano e vírus.

3.1.4.2.3 Ácido palmítico: $C_{16}H_{32}O_2$

Ácido graxo saturado, não possui dupla ligação entre os carbonos, sua cadeia média possui 16 carbonos na sua estrutura, por isso também é conhecido como ácido hexadecanóico. É um dos ácidos carboxílicos mais importantes devido a sua participação de maneira significativa no metabolismo humano. Encontrado em óleos vegetais e na gordura animal. Presente na forma de tripalmitina na semente de bacuri; também é encontrado nos óleos vegetais: soja, milho, amendoim, palma e em animais marinhos. Este ácido graxo é muito utilizado na fabricação de cremes de barbear e sabões, possuindo uma cadeia média apresenta excelente ação detergente e espumante.

3.1.5 Bambu

De acordo com HIDALGO (1974), a origem do bambu vem do período cretáceo, antes da era terciária, na época de surgimento do homem.

O bambu é membro da família das gramíneas (*Poaceae*). É um material vegetal com propriedades mecânicas bastante relevantes que pode ser exploradas pela engenharia, suas paredes apresentam uma alta resistência à tração e à compressão, podendo ser comparado com as madeiras mais nobres. Somado a isto, suas propriedades estruturais tomadas pelas relações resistência/massa específica e rigidez/massa específica, são superiores à madeira e ao concreto, podendo ser comparado com o aço (JANSSEN, 2000). O bambu se caracteriza pela sua capacidade de renovação e seu rápido crescimento, pode alcançar uma altura aproximadamente de 30 metros em seis meses; em três ou quatro anos está pronto para ser usado (ZHOU et al., 2013; MI et al., 1997), a produção de colmos é rápida

sem precisar de replantio. Estudos tem demonstrado que a maioria de espécies de bambu fibra lenhosos, como é o caso da espécie *Guadua angustifolia*, apresentam propriedades ambientais similares, porém existem espécies de bambu indicadas para cada objetivo. Assim, o bambu *Guadua angustifolia* é considerado um material excelente para a construção apresenta características extraordinárias para a produção de pisos e painéis, graças à sua dureza e resistência. O bambu da espécie *Bambusa vulgaris var vitatta* e *Bambusa vulgaris var vulgaris*, são os melhores para a produção de celulose e papel. Já o bambu *Dendrocalamus balcoa* apresenta boas condições para a fabricação de moveis e produção de papel.

A espécie *Guadua angustifolia* foi selecionada para o desenvolvimento do presente trabalho, pois graças às suas excelentes características, é um material bastante utilizado na construção civil e na transformação industrial para obtenção de laminados, piso, mobiliário, painéis e madeira de bambu em geral. De acordo com MINKE (2010), a *Guadua angustifolia* é um gênero endêmico da América do Sul, este nome foi dado por Karl Sigismund Kunth em 1822, o termo “*guadua*” era usado pelos indígenas da Colômbia e do Equador (MINKE, 2010).

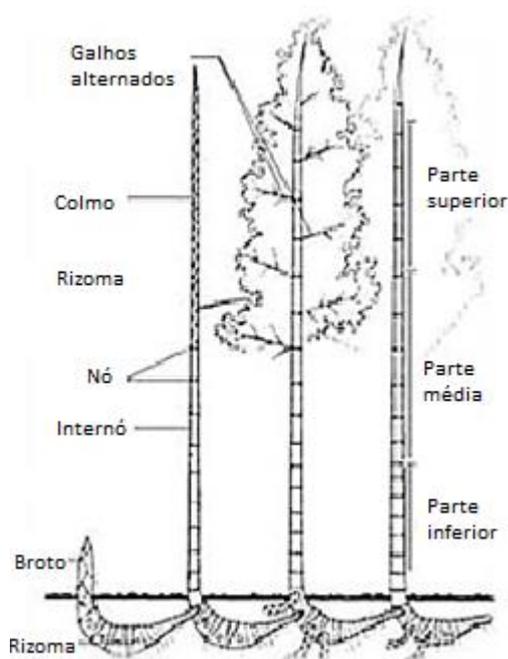
Em varias regiões da América equinocial se comprovou a existência do bambu durante o século XVI, mais se afirma que os bosques de bambu de maior extensão e densidade se encontravam no “*El Valle del Cauca*” – Colômbia. Nesta região, desde a época pré-colombiana, o bambu foi utilizado na construção de habitações, segundo vestígios de escavações arqueológicas onde habitaram as tribos Calima e Quimbayas. A flora desta região originou-se de uma flora geral pré-andina, quando a cordilheira emergiu, e trouxe consigo a flora original, isto é, provocou endemismo em grande numero de espécies, que são o resultado das separações originadas posteriormente ao surgimento da cordilheira. (CRUZ, 2009).

As primeiras amostras de bambu na América foram coletadas em 1783 pelo espanhol José Celestino Mutis (1732-1808) durante a “*Real Expedición Botánica*” e em 1806 estas amostras foram estudadas pelo taxônomo francês Aime Bonpland (1773-1858) e pelo naturalista alemão Alejandro Von Humboldt (1760-1859). Posteriormente em 1882 o alemão Karl Sigismund (1788-1850) agrupou estas amostras de bambu como um gênero diferente e não dentro do gênero *Bambusa* (GIRALDO et al., 2005).

3.1.5.1 Morfologia

HIDALGO (1982) afirma que o bambu, de forma semelhante às árvores, é constituído por uma parte aérea e uma parte subterrânea. Na Figura 12 são indicadas as partes aéreas e subterrâneas do bambu.

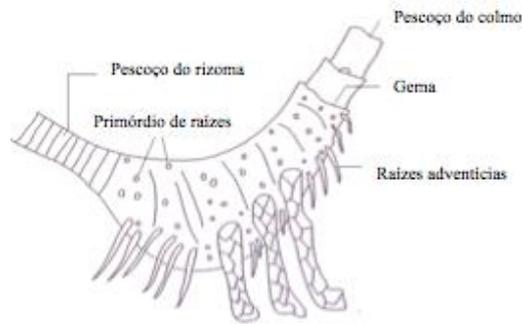
Figura 12. Partes aéreas e subterrâneas constituintes do bambu *Guadua angustifolia*



Fonte: Adaptada de Hidalgo 2003

Sistema radical: Parte subterrânea, sistema formado por três componentes claramente diferenciados: o rizoma, as raízes e as raízes adventícias. O rizoma na sua etapa inicial, é a parte coberta pelo solo, cumpre a função de suporte e âncora, podem originar novos talos (GIRALDO et al., 2005). De acordo com MORAIS (2010), os rizomas são caules que crescem, se reproduzem e se afastam do bambu permitindo a colonização de um novo território. As pontas dos rizomas são o ponto de crescimento, as raízes crescem dos anéis dos rizomas, estas são mais finas e são as encarregadas de capturar água e nutrientes do solo. (GIRALDO et al, 2005). Este sistema de entrelaçamento forma uma tela de proteção eficaz para a conservação do solo nas margens dos rios, nas ladeiras de montanhas e em regiões com problemas de erosão (FAJARDO, 2012). Na Figura 13 são indicadas as partes do rizoma da *Guadua angustifolia*.

Figura 13. Partes do rizoma do bambu *Guadua angustifolia*



Fonte: Jonh ,1999 (GIRALDO et al, 2005)

Colmo: Parte aérea que constitui o eixo externo emerge do rizoma, equivale ao talo em outras plantas. Está dividido em três partes: pescoço, nó e entrenós. O pescoço é a parte que une o rizoma e o colmo; os nós são os pontos de união dos entrenós e são parte mais resistente do colmo; e os entrenós é a parte do colmo que fica entre um nó e outro, podem ser ocos ou sólidos. O colmo alcança sua altura máxima entre os quatro e seis meses de idade. Para ser usado como material de construção se recomenda que seja utilizado aproximadamente a partir de quatro anos; as três quartas partes do colmo são utilizadas para esta finalidade. Esta é a parte mais comercial e economicamente mais rentável, e seu uso depende da sua idade. (CASTAÑO et al., 2004). Na Figura 14 se observa a seção de um colmo de bambu.

Figura 14. Seção de um colmo de bambu *Guadua angustifolia*



Além das diferentes aplicações, o colmo possui uma função ambientalmente importantíssima graças a sua capacidade de retenção de água, que funciona como uma bomba de armazenagem que absorve água em épocas úmidas e em épocas de seca, gradualmente esta água é aportada ao solo. Segundo estudos realizados na

fazenda Nápoles, Montenegro – Colômbia (SABOGAL, 1983) e no “*Centro para el Estudio del Bambú – Guadua*” (GIRALDO, 1996) foi concluído que 1 ha.de bambu da espécie *Guadua Angustifolia* é capaz de armazenar 30.375 litros de água, isto é, aproximadamente água para 150 pessoas por dia (200 litros/dia/pessoa) (FAJARDO, 2012).

Flor: Segundo CASTAÑO et al. (2004), existe uma dificuldade na identificação das gramíneas devido principalmente a sua diferença de não apresentar flores vistosas, como acontece geralmente com as angiospermas. Algumas plantas de bambu florescem de forma exuberante, enquanto outras quase não apresentam flores; a quantidade se relaciona diretamente com a sua idade, quanto maior a idade se apresenta maior quantidade de flores. A floração do bambu, dependendo da espécie, pode ser de três tipos: gregária, esporádica e contínua. A *Guadua angustifolia* possui floração gregária, isto é, todas as espécies do mundo florescem em uma época determinada, segundo estudos, é possível que este tipo de floração aconteça a cada 120 anos e no bambu ornamental a cada 15 anos.

Ramas : Normalmente se originam na superfície do talo principal na linha do nó, tem como função servir de suporte às folhas encarregadas dos processos fotossintéticos. Segundo GIRALDO et al. (1999), as ramas presentes no ápice do colmo formam o denominado “copo” da planta, e constitui cerca de 40% da biomassa; quando o talo é cortado, estas ramas (copo) caem e se distribuem no solo para sua futura decomposição e geração de matéria orgânica, assim as ramas fazem um grande aporte de biomassa. Na Figura 15 se observam as ramas em uma plantação de *Guadua angustifolia*.

Figura 15. Ramas de Bambu *Guadua angustifolia*



Segundo o estudo “Aportes de Biomassa Aérea”, realizado pelo “*Centro Nacional para el Estudio del Bambú – Guadua*” na Colômbia, o rápido crescimento do bambu permite produzir e aportar ao solo entre 2-4 ton/ha/ano de biomassa, este volume pode variar de acordo com o grau de intervenção do bambuzal. A biomassa é importante para enriquecer e melhorar a textura do solo

Folhas caulinares: As folhas caulinares são órgãos foliares modificados e se encontram no rizoma, no colmo durante os primeiros estados de crescimento e nas ramificações da planta onde existem nós com gemas. Sua dimensão varia de acordo com a idade e a parte da planta onde se desenvolve. Possui uma consistência forte e forma triangular, e tem como função proteger a gema que dá origem às ramas e à folhagem. Na Figura 16 se observam as folhas caulinares de um colmo de *Guadua angustifolia*.

Figura 16. Folhas caulinares protetoras da espécie de Bambu *Guadua angustifolia*



Folhas típicas: Estas folhas elaboram as substâncias nutritivas, responsáveis pela fotossíntese. A característica fisiológica principal é a adaptação morfológica para realizar suas funções fotossintéticas e de transpiração (CRUZ, 2009).

As folhas retêm e amortecem a queda severa e direta da água de chuva nos solos, favorecendo a dispersão desta água em partículas menores que se distribui na área do bambuzal de uma forma mais equilibrada (GIRALDO et al., 2005). As folhas também favorecem a evaporação de água diminuindo a temperatura ambiente do ar. Na Figura 17 podem ser observadas as folhas típicas da *Guadua angustifolia*.

Figura 17. Folhas típicas da espécie Bambu *Guadua angustifolia*



Gemas: Servem de estruturas identificadoras do bambu e podem ser utilizadas para a propagação da espécie através de cultivo de tecidos vegetais in vitro (CRUZ, 2009). Na Figura 18 se observa a gema de bambu *Guadua angustifolia*.

Figura 18. Gema da espécie de bambu *Guadua angustifolia*



3.1.5.2 Bambu *Guadua angustifolia* como produtor de biomassa

Esta espécie de bambu apresenta um grande potencial na geração de biomassa, na Colômbia tem se realizado pesquisas para quantificar a biomassa gerada por esta espécie. O trabalho de pesquisa realizado por RIAÑO (2002), na região de “*Valle del Cauca*”, determinou a biomassa acumulada da espécie de bambu *Guadua angustifolia* em relação à sua idade. Os resultados obtidos são mostrados na

Tabela 2. Os resultados indicaram que o carbono fixado foi de 54,3 ton/ha durante 6 anos.

Tabela 2. Potencial de captura de carbono da espécie de bambu *Guadua angustifolia*

Órgão da planta	Peso seco Ton/ha	Carbono fixado Ton/Ha
Rizomas	21,6	10,8
Colmos	79,1	39,5
Ramas	4,6	2,3
Folhas caulinares	0,4	0,2
Folhagem	2,96	1,48
Total por Ha	108,7	54,3

Fonte: Riaño et al. 2002

3.1.5.3 Bambu *Guadua angustifolia* como hospedeira de fauna e flora:

Na região conhecida como zona cafeeira na Colômbia, as plantações de bambu *Guadua angustifolia*, desempenham um papel muito importante, pois favorecem a existência e sustentabilidade da flora, microflora, entomofauna, mamíferos, aves, répteis e anfíbios. Segundo a nota técnica nº 1 “*Biodiversidad en los Guadales*” realizada por DUQUE (1997) (citada por GIRALDO et al., 2005), em plantações de *Guadua angustifolia* foram registradas até 33 famílias de flora com 45 espécies, 4 ordens de insetos e 32 famílias, 13 ordens de aves com 25 famílias e uma ordem de anfíbios com duas famílias.

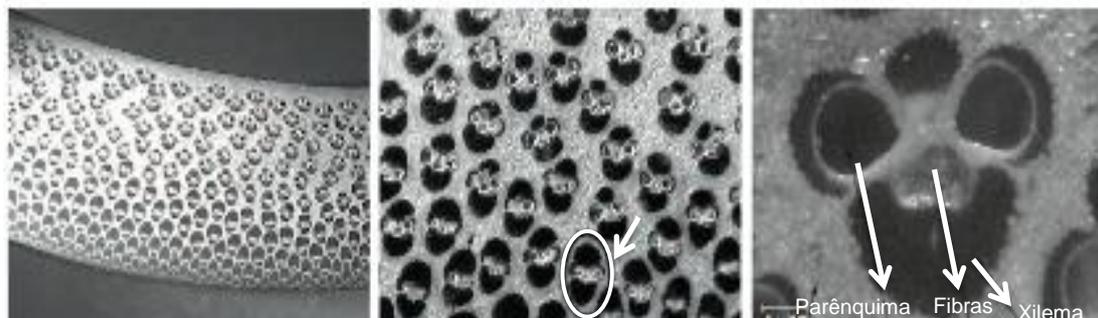
3.1.5.4 Fibras do colmo de bambu

De acordo com LIESE (1998), as propriedades dos colmos de bambu são determinadas pela sua estrutura anatômica, ela define as propriedades mecânicas e por tanto o uso final deste material. A estrutura do colmo de bambu consiste em feixes vasculares (vasos apoiados por fibras) incorporadas em matriz de células do parênquima, desde o ponto de vista da engenharia, pode ser considerado como um compósito de fibras reforçadas (DIXON et al., 2015). Uma das características das fibras do bambu é que ao longo do comprimento sua espessura e longitude diminuem da parte inferior à superior.

A parede do colmo de bambu consiste em parênquima (50%), tecidos condutores (10%) e fibras (40%); as quantidades variam de acordo com a altura e

diâmetro da planta. Na Figura 19, são apresentadas imagens obtidas por análise da microestrutura de uma seção de colmo de bambu da espécie *Guadua angustifolia*.

Figura 19. Formas de feixes vasculares em seções transversais da parede do colmo de bambu



Fonte: Modificado de Liese, 1998

A aparência da seção transversal do bambu é determinada pela forma, tamanho, número e concentração dos feixes vasculares, estes variam dos extremos à parte interna e desde a parte baixa ao ápice, sendo os feixes dos extremos menores, mais numerosos e concentrados, já na parte média do colmo, são de maior tamanho e com distribuição mais ampla (LIESE,1998). As fibras do bambu *Guadua angustifolia* apresentam em média um comprimento de 1,60 mm e espessura de 11 μ m (LIESE,1998). No bambu o sistema vascular esta formado pelo metaxilema, floema (vasos) e o protoxilema (artéria); os vasos estão rodeados pelo parênquima. A seção superior do colmo apresenta maior densidade; portanto, a resistência à flexão e à tração incrementa com o aumento da altura do bambu (HIDALGO, 2003). No bambu, a extração dos feixes vasculares, deve ser realizada evitando deteriorar as propriedades mecânicas das fibras. Pois ao retirar a lignina da planta, se afeta também a celulose, e isto pode ocasionar a fragilidade das fibras e como consequência a diminuição das propriedades mecânicas.

O conteúdo de holocelulose representa a fração total de polissacáridos (celulose mais hemicelulose) (CÉSARE, 2019); de acordo com os valores indicados, pode ser observado que o bambu apresenta um alto conteúdo de celulose, isto indica que seu uso na produção de papel pode ser proveitoso, de acordo com CÉSARE (2019), para a extração da celulose, é necessário retirar a lignina por processos de hidrólises química ou enzimática. CUELLAR (2010) menciona que o alto conteúdo de lignina e celulose, indica que as fibras de bambu são uma excelente opção para substituir fibras sintéticas na obtenção de compósitos, trata-se de uma fibra vegetal

abundante, com excelentes propriedades mecânicas e de baixo custo. Na Tabela 3 é mostrada a composição química do bambu.

Tabela 3. Análise comparativa da composição lignocelulósica da fibra de bambu espécie *Guadua angustifolia*

Amostra	Lignina %	Holocelulose %	Celulose %	Hemicelulose %	Extrativos %	Referência
Bambu <i>Guadua angustifolia</i>	24.95	54.67	44.49	10.18	6.57	Césare, 2019
Bambu <i>Guadua angustifolia</i>	21.88	58.88	47.06	11.82	6.47	Cuellar, 2010
Bambu <i>Guadua angustifolia</i>	24 - 27	50-60	37 - 44	13 - 20	-	Sanchez, 2014
Madeiras brandas	24 - 37	45 - 77	35 - 50	10 - 40	-	Scurlock, 2000

Fonte: Modificado de Césare, 2019

Osorio (2006) no seu estudo sobre a caracterização interna do bambu *Guadua angustifolia*, realizou análise químico quantitativa e obteve de maneira quantitativa níveis de silício e de carbono, assim na parte mais externa encontrou 16,5 % de silício e 43,4 % de carbono em peso. Este conteúdo de silício é indicativo da resistência desta matéria a esforços e se relaciona com o alto desgaste das ferramentas nos processos de maquinado.

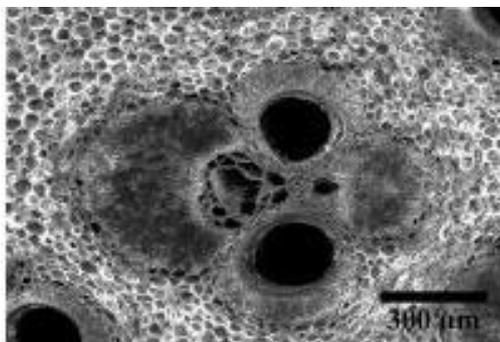
3.1.5.5 Propriedades e generalidades do bambu como material de construção

As propriedades mecânicas apresentadas pelo bambu são muito interessantes na busca por materiais que permitam uma construção sustentável. Estas propriedades podem variar de acordo com a espécie de bambu, sendo a espécie *Guadua angustifolia* uma das espécies que apresenta melhores características neste aspecto. DIXON et al. (2015) avaliaram propriedades mecânicas de espécies de algumas classes de bambu e observaram que a espécie *Guadua angustifolia* apresentou paredes celulares mais sólidas, mais resistentes, e concluíram que entre as espécies estudadas, esta foi a espécie que apresentou melhores características em aplicações estruturais. O colmo de bambu é um material natural funcionalmente graduado, a espessura diminui da base ao topo devido à redução da parte interna, assim a densidade das fibras próximo da parede externa é maior que a densidade da parte interna. Na região internodal, as fibras encontram-se alinhadas com o eixo longitudinal

do colmo, enquanto na região dos nós sua orientação varia. Segundo GHAVAMI et al (2005), as fibras do bambu exercem uma “funcionalidade graduada” na sua estrutura, por isso são considerados materiais compósitos inteligentes.

Caraterísticas físicas: as propriedades do bambu são variáveis de acordo com a espécie, idade, solo, clima e da região do colmo, isto devido ao fato de ser um material natural. O bambu é um material que se caracteriza por possuir uma baixa massa específica e alta resistência mecânica, isto lhe confere caraterísticas especiais frente a outros materiais estruturais; assim o bambu consegue deixar a estrutura mais leve. De acordo com PEREIRA (2007), a densidade do bambu varia entre 500 kg/m^3 e 800 kg/m^3 , isto depende da quantidade dos aglomerados de fibras ao redor dos feixes vasculares, desta maneira a resistência à flexão na parte externa supera (2 – 3 vezes) à da parte interna. Estas diferenças diminuem na medida em que se aproxima à região do topo, pois apresenta um aumento da densidade na região interna e diminuição na espessura da parede, que possui internamente mais fibras. Na Figura 20 é apresentada uma micrografia da parede do colmo, nos feixes vasculares é possível visualizar a alta densidade das fibras apresentando um grande volume de fibra e distribuição homogênea, com uma fração média de volume de fibras de 0,33 (DIXON et al., 2015).

Figura 20. Micrografia da parede do colmo de bambu



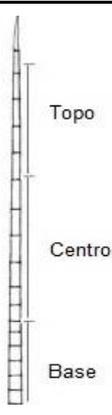
Fonte: Adaptado de DIXON, P (2015)

O bambu é um material higroscópico (dilata-se com aumento da umidade e contrai com a perda), sendo sua umidade natural entre 13- 20%.

Propriedades mecânicas: por ser um material natural apresenta variabilidade devido a diferentes fatores, sendo a espécie, idade e a região do colmo, decisivos para a determinação das suas propriedades. O bambu é de grande resistência à tração, em especial sua capa externa; esta capa suporta até 40 kN/cm^2 (400 N/mm^2 ou 400 MPa) alcançando a resistência do aço (MINKE, 2010).

Na Tabela 4 são apresentados dados sobre as propriedades da espécie de bambu *Guadua angustifolia*, de acordo com o estudo de GHAVAMI (2005) sobre propriedades físicas e mecânicas deste material.

Tabela 4. Propriedades mecânicas das diferentes partes do bambu



Parte do bambu		Resistencia a tração (MPa)	Módulo de elasticidade- E (GPa)	Resistencia a compressão (MPa)
Topo	Topo Sem nó	115,84	18,36	25,27
	Topo Com nó	64,26	8,00	31,77
Centro	Centro Sem nó	95,80	18,10	31,37
	Centro Com nó	82,62	11,10	28,36
Base	Base Sem nó	93,38	16,25	28,36
	Base Com nó	69,88	15,70	25,27

Fonte: Modificado de Ghavami (2005)

Pode ser observado que na resistência a tração a parte central apresenta maior resistência, enquanto a resistência a compressão é aproximadamente três vezes menor quando comparada à tração.

3.1.6 Polímeros

São macromoléculas que apresentam tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Constituídos por longas cadeias de macromoléculas de baixo peso molecular.

O setor de transformação de material plástico é o encarregado de transformar a resina termoplástica em produtos finais, tais como: copos descartáveis, seringas, autopeças, componentes para aviões, embalagens, peças para construção civil, etc. Segundo dados da ABIPLAST, no ano de 2015 foram inseridos os plásticos reciclados nas aplicações do plástico por tipo de resina.

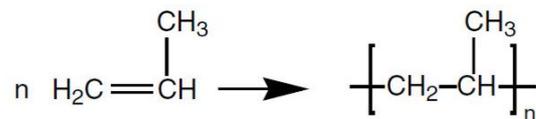
3.1.7 Polipropileno – PP

É um termoplástico semicristalino, pertence ao grupo das poliolefinas. Apresenta uma considerável resistência às rupturas de flexão e fadiga, resistência química e ótimas propriedades elétricas. De acordo com MANO (2001), a baixa

densidade apresentada pelo PP, sua facilidade para ser moldado e seu baixo custo, tem provocado seu crescente uso na indústria automobilística.

O PP se caracteriza por ser um polímero versátil no seu processamento, usando tanto a extrusão quanto a moldagem por injeção. É sintetizado pela polimerização de propileno (2-propeno), monômero derivado do petróleo através da reação mostrada na Figura 21 (HARPER, 2000).

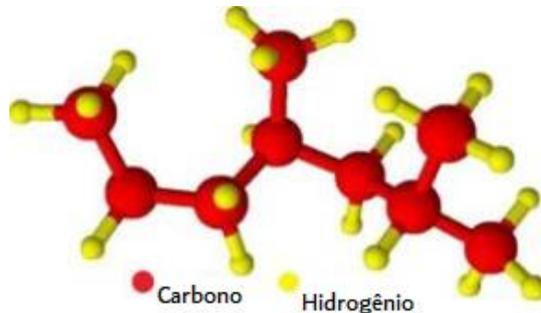
Figura 21. Reação química na obtenção do PP



Fonte: Harper, 2000

Na reação de polimerização muitas moléculas de propileno reagem para formar uma molécula grande de polipropileno. As moléculas de propeno se unem de forma sequencial à cadeia polimérica (Figura 22).

Figura 22. Estrutura em 3D do polipropileno



Existem três tipos de PP para diferentes aplicações:

- Homopolímero: apresenta maior cristalinidade e rigidez, usado na forma de fibras ou em peças expostas a altas temperaturas. Baixa resistência frente ao impacto e a temperaturas negativas, apresenta uma elevada contração e isto diminui sua estabilidade dimensional. É o material de base para os outros tipos de PP.
- Copolímero randômico: quando comparado com o homopolímero, apresenta maior resistência frente ao impacto, melhores propriedades ópticas. Obtido pela adição de eteno ao propeno.
- Copolímero heterofásico: copolimerizado com etileno através de um processo que melhora suas características de rigidez, resistência ao impacto e temperaturas de utilização. É fabricado em duas etapas de polimerização, sendo que o

homopolímero é produzido na primeira etapa e posteriormente este material passa para um segundo reator onde acontece a copolimerização de propeno com eteno, resultando um copolímero de etileno-propileno disperso em uma matriz de PP homopolímero.

Entre os termoplásticos, o PP tem se transformado em um dos mais importantes, graças à sua versatilidade de processamento e ótimas propriedades mecânicas, baixo custo quando comparado a outros polímeros de aplicação tecnológica. O PP se coloca no nível do Acrilonitrila- Butadieno-Estireno (ABS), isto é em uma zona de transição entre plásticos de grande consumo e os plásticos de engenharia. De acordo com OLIVEIRA (2015), se estima que $\frac{1}{4}$ do consumo do PP é para aplicações tecnológicas.

Tem sido desenvolvidas pesquisas para produzir propeno que dará origem ao PP isolando um determinado microrganismo modificado geneticamente sendo capaz de produzir propeno pelo contato com uma solução de glicose em contato com o açúcar, este microrganismo produz propeno. Assim já é possível obter PP verde com as mesmas propriedades do PP obtido a partir do petróleo, porém os custos ainda são elevados (BRASKEM, 2018).

3.1.7.1 Propriedades e análise estrutural do PP

O PP é uma resina de baixa densidade, apresenta boas propriedades térmicas, químicas e elétricas, grande resistência frente à ruptura por flexão ou fadiga. As propriedades mecânicas podem ser melhoradas com a incorporação de reforços de fibras. Por ser um polímero com baixa densidade, se utiliza para peças que solicitam um baixo peso. É atóxico, bom isolante térmico, apresenta fácil moldagem, usinagem e soldagem, além de permitir fácil coloração. Em geral o PP pode se considerar inerte devido à sua estrutura estável e isto lhe confere características de resistência química, exceto frente aos hidrocarbonetos aromáticos a elevada temperatura e compostos halogenados. É resistente à maioria de compostos inorgânicos exceto ao ácido nítrico e sulfúrico. Não é adequado para ser usado com solventes orgânicos (inchamento).

Estas propriedades somadas à sua baixa densidade e boa relação preço/propriedades, fazem que o PP tenha uma grande importância para a indústria (HELLERICH, 1992).

As propriedades térmicas e mecânicas variam de acordo com o grau de cristalinidade que apresente a resina. Se caracteriza por ser um material translúcido apresenta maior transparência que o PEAD, resistência limitada ao calor (temperatura de trabalho +/- 115°C), baixa absorção de água (em função de não possuir pontes de

hidrogênio), boa resistência ao impacto, boa resistência química, cristalinidade entre 60 - 70%, mobilidade molecular inferior ao PEAD $T_g = -18$ a 12 °C; $T_m = 165$ a 175 °C, densidade $\pm 0,90$ g/cm³, contração na moldagem 1 a 2 % (menor quando comparado com PEAD).

3.1.7.2 Processos utilizados na produção compósitos termoplásticos

Para produzir produtos a partir das resinas poliméricas, são utilizadas varias técnicas de moldagem, que consistem basicamente em fundir a resina a altas temperaturas e transportá-la através de um molde/matriz com o formato do produto a ser fabricado. Os principais processos para esta transformação são:

- **Extrusão:** o material fundido e forçado a passar através de um cilindro e na sua saída o material é comprimido em uma matriz com a forma desejada do produto: chapa, perfil ou filme. De acordo com a ABIPLAST (2018), a extrusão é a técnica mais utilizada no processamento de resinas poliméricas com 65%. A extrusão de acordo com a finalidade do produto a ser fabricado pode ser:
 - a) Extrusão de perfil: para produzir tubos, cabos revestidos, fios, mangueiras, entre outros;
 - b) Extrusão de chapas: utilizada para a fabricação das chapas e laminas insumos para a produção de embalagens e acessórios de linha branca como geladeiras e micro-ondas.
- **Injeção:** este processo permite dar aos produtos detalhes muito específicos, utilizado na fabricação de roscas, encaixes, painéis de carros, utilidades domesticas. Este processo de injeção é realizado através de um ciclo de operações, onde o material é aquecido até adquirir certa viscosidade para depois ser realizada a moldagem através de pressão estabelecida e finalmente o resfriamento que lhe confere rigidez ao material. De acordo com a ABIPLAST (2019), a injeção corresponde a 33% dos processos para transformação dos plásticos no Brasil.

3.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de polímeros é um processo físico-químico que leva à cisão das cadeias. De acordo com a União de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a degradação de um polímero é a mudança química que resulta em mudanças nas propriedades do material; com a degradação acontece uma diminuição da massa molar e pode mudar

a estrutura química acompanhada de reticulação. Consequentemente com a degradação pode ocorrer deterioração das propriedades e perda de desempenho (IUPAC, 2004). CANEVAROLO (2007), define degradação como o conjunto de reações que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e a formação de outras, consequentemente acontece mudança da estrutura química e redução da massa molar. Normalmente estas alterações químicas provocam mudanças nas propriedades físico químicas.

Nos materiais poliméricos acontece uma série de reações químicas oxidativas que interferem no seu desempenho. Uma das causas para este fenômeno é a cisão de emaranhados moleculares e a formação de trincas na superfície (WHITE et al., 1994; RABELLO et al., 1997). O mecanismo de fotodegradação envolve principalmente a absorção de radiação ultravioleta e posteriormente acontecem as reações oxidativas em processos auto catalíticos, causando a redução do peso molecular e alteração na estrutura química.

Entre os fatores que podem provocar a degradação em materiais poliméricos se encontram: calor, luz, oxigênio, intensidade UV, umidade, poluentes (MANO et al., 2005; SINGH et al., 2008; RIVATON et al., 2005; ESPI et al., 2007; ATTWOOD et al., 2006). Segundo SANTOS et al. (2002) e CHIELLINI (2006), a degradação de polímeros pode modificar irreversivelmente suas propriedades e depende de quatro fatores:

- Condições ambientais;
- Tipo de polímero;
- Condições históricas de processamento;
- Estrutura do polímero.

De acordo com estes fatores, a degradação em polímeros pode acontecer pela combinação de diferentes aspectos, assim, a estrutura química do polímero e o empacotamento das cadeias também influenciam na velocidade de degradação. Os polímeros apresentam sensibilidade frente ao oxigênio atmosférico e à incidência da radiação ultravioleta; as reações químicas envolvidas podem ser aceleradas pelas altas temperaturas ou pela presença de tensões, aplicadas externamente (MAREK et al., 2006).

De acordo com a IUPAC (1999) as causas que levam à degradação pode ser classificada como:

- Fotodegradação: degradação causada por exposição à luz visível ou ultravioleta;

- Degradação oxidativa: acontece por ação do oxigênio;
- Degradação foto-oxidativa: induzida pela ação da luz com oxigênio;
- Degradação térmica: induzida pela ação do calor;
- Degradação termoquímica: causada pela combinação de efeitos de agentes químicos e calor;
- Degradação termo-oxidativa: induzida pela ação de combinação de calor e oxigênio;
- Degradação por *stress-cracking*: causada por solicitação mecânica e exposição a fluidos (DE PAOLI, 2008).

3.2.1 Tipos de degradação em polímeros

A degradação pode ser causada por um ou por uma combinação de vários agentes, quando acontece esta combinação de agentes a análise é mais complexa, Um exemplo disto é quando a temperatura acelera os processos fotodegradativos. Os tipos de degradação podem ser analisados em relação à:

- a) Severidade: Superficial: apresenta alteração no aspecto visual em especial mudanças na cor;
- b) Estrutural: modificação de propriedades mecânicas, térmicas, entre outras, há comprometimento no desempenho estrutural do material.

- Mecanismos gerais das reações de degradação:

- a) Degradação sem cisão da cadeia principal: de nível superficial e pode apresentar formação de ligações cruzadas, substituição de grupos laterais;
- b) Degradação com cisão da cadeia principal: de nível estrutural, ocorre de forma aleatória, ou inversa – despolimerização.

- Em relação ao local de atuação:

- a) Causada no processamento;
- b) Em condições de serviço;
- c) Após uso – se transforma em resíduo não reciclável.

- Em relação a os agentes causadores:

- a) Agentes físicos: radiação solar, temperatura, atrito mecânico;
- b) Agentes químicos: ácidos, bases, oxigênio, água, contaminantes atmosféricos;

c) Agentes biológicos: microrganismos (fungos e bactérias).

3.2.2 Métodos utilizados para estudo da degradação

3.2.2.1 Envelhecimento natural

É o processo de envelhecimento de um material submetido à influência natural das intempéries, também se refere ao envelhecimento de um material em suas condições de utilização. Neste método se deve conhecer a localização geográfica e monitorar diariamente as condições climáticas. É um teste bastante demorado.

As medidas utilizadas neste método são: avaliação visual, de cor superficial, propriedades mecânicas, avaliação de alterações estruturais.

A exposição à luz ultravioleta degrada significativamente os materiais poliméricos. A degradação foto-oxidativa produz radicais livres, reduz o peso molecular e interfere nas propriedades do material exposto. A avaliação da aparência visual é importante, pois a exposição pode ocasionar perda de brilho, mudança de cor, fissuramentos, entre outros, que podem reduzir a vida útil técnica e estética do material. Estudos apontam que a degradação por exposição natural pode ser mais drástica nas estações mais quentes do ano (primavera e verão). Os mecanismos de degradação que ocorrem em materiais se relacionam diretamente com agentes do meio ambiente. Radiação ultravioleta, ação do calor, chuva, ventos, causam um impacto maior quando agem em conjunto do que de maneira isolada. (VALLEJO, 1990).

3.2.2.2 Envelhecimento acelerado

Os fatores que causam a degradação devem ser simulados individualmente: ação da luz UV em temperatura ambiente, aquecimento no escuro. Os resultados destes testes dão uma ideia relativa da estabilidade do material exposto, mas não podem ser comparados diretamente com o envelhecimento natural.

Outros métodos de envelhecimento acelerado realizados em laboratório utilizam condições em conjunto e não isoladas, alguns equipamentos utilizados são:

- *Wather-o-meter*: composto por lâmpadas de xenônio, spray de água pura e/ou solução salina;
- Câmara UV: composto por lâmpadas UV-A e UV-B;

- DSC: fornece informações sobre absorções e liberações de energia do material;
- TGA: fornece informações sobre perda de massa em diferentes atmosferas e aumento de temperatura.

3.3 RESÍDUOS SÓLIDOS

A Norma Brasileira NBR-10004 da ABNT (2004), define resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição.

Os resíduos sólidos (RS) tem se tornado uma grande preocupação para muitos países, isto tem sido mais evidente nas últimas décadas devido ao interesse global pelo cuidado ao meio ambiente. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, depois de 20 anos de discussões, no Brasil a aprovação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) deu início a uma forte articulação institucional que envolve: União, Estados e Municípios, o setor produtivo e a sociedade em geral, na busca de soluções de problemas relacionados à gestão de resíduos sólidos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) Lei Federal 12.305/10 trata de um conjunto de instrumentos e leis com o propósito de promover o consumo sustentável, a partir da prevenção e redução na geração de resíduos, propõe a prática de hábitos de consumo sustentável que conduzam ao incremento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos e o destino ambientalmente correto dos rejeitos (Ministério do Meio Ambiente), compartilhando com a sociedade civil, poderes públicos e empresas privadas responsabilidades por diversas etapas do gerenciamento de RS (FAXAJU, 2019).

3.3.1 Resíduos da indústria madeireira

Nos processos de industrialização ou exploração florestal, são gerados resíduos com alto poder energético. De acordo com QUIRINO (2004), os resíduos das indústrias madeireiras são as sobras oriundas do processamento mecânico, químico ou físico, que não são incorporados ao produto final. Desta maneira, são classificados genericamente como resíduos as cascas, aparas, cepilhos, serragem, cavacos e cinzas produzidos ao longo do processo de produção (ZOLDAN, 2012).

QUIRINO (2004) afirma que os resíduos madeireiros podem ser classificados como:

- Resíduo industrial tipo banal: sem aditivos tóxicos, exemplo a madeira sem tratamento.

- Resíduo industrial especial: inerte, que não libera nem reage com outro tipo de substância; último, sem possibilidade de transformação; tóxicos ou perigosos, liberam substâncias tóxicas durante o tratamento ou estocagem.

De acordo com NASCIMENTO (2006), os resíduos madeireiros podem ser classificados de acordo com a sua origem:

- Serragem: originado da operação de serras, encontrado em todo tipo de indústria de transformação da madeira;
- Cepilho: também chamado maravalha, originado pelas plainas nas instalações de serraria e beneficiadora (madeira já transformada);
- Lenha: resíduo de maiores dimensões, gerado em todo tipo de indústria, composto por costaneiras, aparas, refilos, resíduos de topo de tora, restos de laminas (FONTES, 1994).

Um resíduo lignocelulósico pode ser utilizado como matéria-prima a partir da sua transformação em partículas e tornando-se materiais aglomerados conformando placas a base de madeira (ZOLDAN, 2012); outra opção é o uso como reforço na obtenção de materiais compósitos (WPC), tal como mencionado anteriormente, este tipo de compósitos tem apresentado grande interesse no setor industrial de construção civil e moveleiro, e por isso a sua produção tem crescido nos últimos anos.

3.3.2 Resíduos de bambu

O processamento industrial do bambu tanto primário quanto secundário gera um grande volume de resíduos e além destes processos, também é gerada uma grande quantidade de resíduos na construção civil e na seleção de bambu para sua comercialização. Na Figura 23 pode ser observado o processamento do bambu e o grande volume de resíduos gerados.

Processos como a produção de laminado que consiste na transformação do bambu do seu estado roliço em lâminas retangulares ou quadradas e de diferentes dimensões, gera um grande volume de sobras e resíduos, que correspondem aproximadamente a 40% da massa geral da planta; em alguns casos, estes resíduos constituem quase 50% de desperdícios do bambu (agência de notícias UNAL, 2014).

Figura 23. Geração de resíduos da industrialização do bambu



Fonte: Jorg Stamm

A geração de resíduos de bambu a partir do seu aproveitamento ocorre pelo fato que o bambu é um material natural, não sendo possível encontrar colmos totalmente iguais, nem mesmo seções do mesmo talo e existem seções que devido a suas características não são utilizadas na construção civil (MINKE, 2010). Algumas situações referentes ao aproveitamento do bambu são:

- Colmos de bambu com rachaduras não devem ser utilizados na construção civil;
- Os colmos devem ser retos, sem curvas internas;
- Não é recomendado usar talos que apresentem ataques por insetos ou fungos;
- Para uso em colunas deve ser usado o primeiro terço do talo, onde os nós são mais próximos e a casca é mais grossa;
- Os talos não devem ter uma conicidade superior a 1%;
- Os talos usados como vigas não devem ter fissuras longitudinais ao longo do eixo neutro do elemento, se houver fissuras, estas devem estar localizadas na fibra externa superior ou na fibra externa inferior;
- Para evitar ataques de fungos, o conteúdo de umidade relativa não deve ser superior a 20% (NSR-10).

Sendo assim, o completo aproveitamento de um colmo de bambu é bastante limitado na construção civil, chegando a ser aproximadamente de 6 m de comprimento, sendo que o colmo pode chegar a ter aproximadamente 23 m de comprimento.

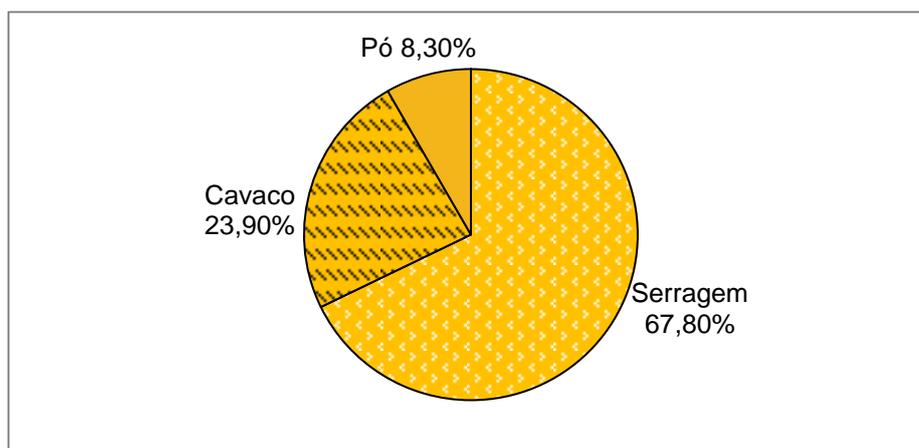
Um significativo volume de resíduos de bambu é gerado, e só uma pequena parcela tem um aproveitamento econômico, social e ambiental. A maior parte destes resíduos é queimada sem fim energético ou abandonada. A combustão e carbonização (pirólise) são as alternativas de redução dos resíduos das indústrias de

transformação do bambu mais utilizadas, porém, este tipo de prática gera impactos ao meio ambiente devido à liberação de gases e derivados, causando grandes perdas econômicas, assim a reutilização destes resíduos surge como uma solução menos impactante.

Finalmente se faz necessário procurar reduzir o volume de resíduos sólidos destinado a aterros sanitários provenientes do bambu, colaborando com a reciclagem, e somado a isto, agregar um valor monetário ao produto final gerando um novo material que possa concorrer com outros existentes no mercado. (ASIF et al., 2020; YEH et al., 2020 e MI, 1996) mencionam que fibras de bambu são uma excelente opção para a obtenção de materiais compósitos (WPC) graças às suas características mecânicas e ecológicas, pois o bambu se caracteriza por ser auto renovável de rápido crescimento. YEH (2020), afirma que os resíduos provenientes do bambu podem ser reciclados contribuindo em benefícios econômicos e sociais.

Resultados da separação granulométrica dos resíduos industriais, realizados junto à empresa Ecobambú (Candelaria, Colômbia. Janeiro de 2014), mostrados na Figura 24, indicam uma maior percentagem para os resíduos na forma de serragem com 67,8 %, cavaco com 23,9% e pó de 8,3%.

Figura 24. Resultados da separação de resíduos industriais



Fonte: realizados junto à empresa ECOBAMBÚ (Candelaria, Colômbia. Janeiro de 2014)

3.3.3 Reciclagem:

As Nações Unidas definem a reciclagem como qualquer reprocessamento de material residual de um processo de produção e que é desviado do caminho dos resíduos (UNSTATS, 2011).

Segundo a PNRS (Brasil, 2010) “a reciclagem é definida como o processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-mecânicas ou biológicas, com vistas à transformação em novos insumos ou produtos”. A reciclagem é uma das alternativas de tratamento de RS mais vantajosas desde o ponto de vista ambiental e social, pois reduz o consumo de recursos naturais, de energia e de água, além de diminuir o volume de resíduo permitindo a geração de valor agregado aos RS.

O conceito de reciclagem é muito antigo, desde 1976 os Estados Unidos através do *Resource Conservation and Recovery Act* (RCRA) solicitava a todos os estados a implementação de um plano de resíduos sólidos que incluía reduzir e reciclar os resíduos. Em 1979 o governo de São Francisco implantou o Programa de Gerenciamento de Resíduos Sólidos que abrangia a redução, reutilização, reciclagem, incineração e deposição em aterro; em 1980 na mesma cidade, foi criada a primeira associação de reciclagem do mundo (PEREIRA, 2002).

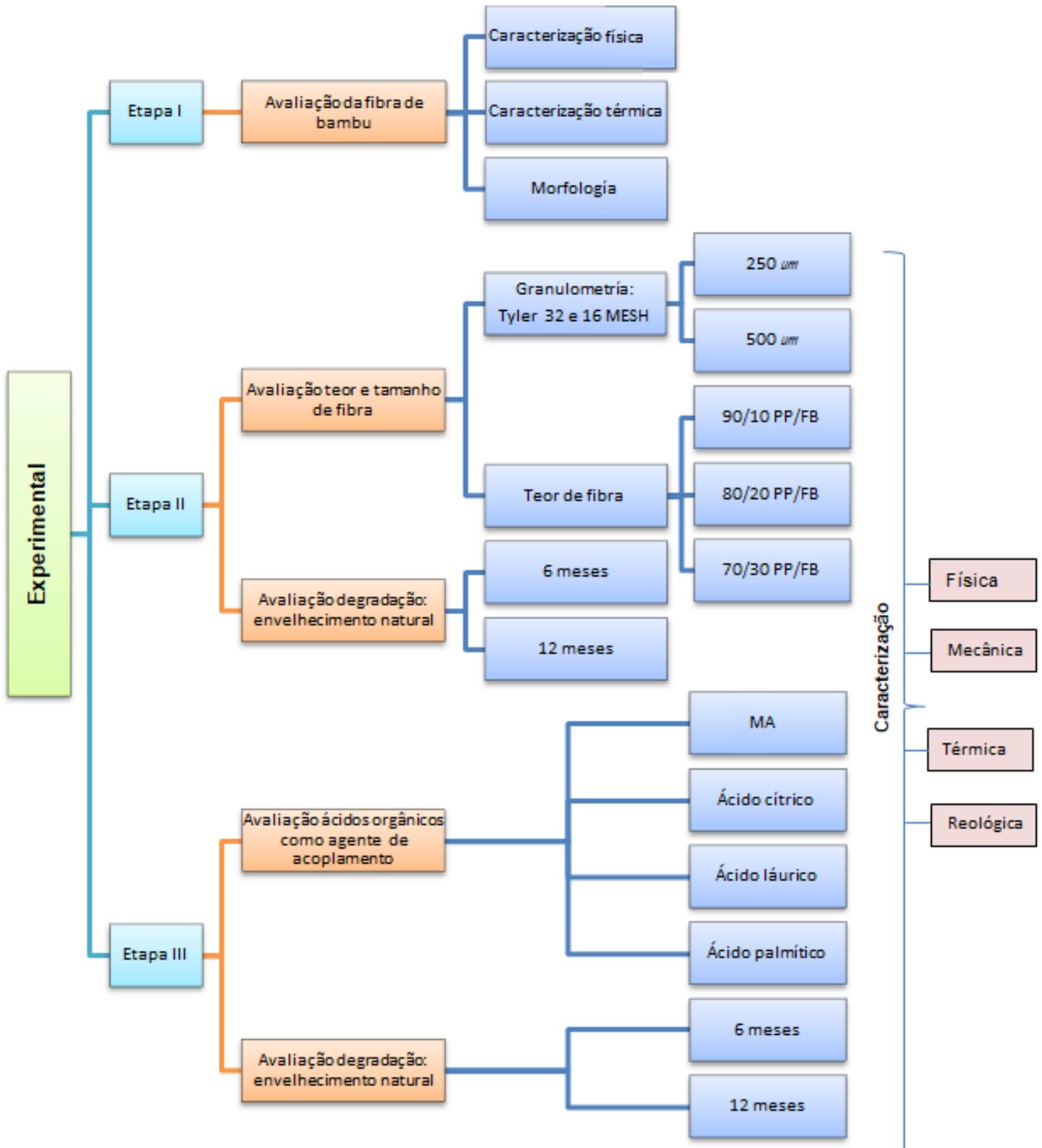
A reciclagem abrange reintroduzir no sistema parte dos materiais e energia para serem utilizados de outra maneira, se apresenta como uma alternativa para reduzir o desperdício.

O Portal Saneamento Básico (Portal de Saneamento Básico, 2020) afirma que a legislação que prevê metas para descarte correto de RS completa 10 anos, porém, no Brasil só 3% das 79 milhões de toneladas de lixo por ano é reciclado, apresentando um potencial para reciclar de 30%. De acordo com resultados de uma pesquisa do Ibope (2018), e 66% dos brasileiros sabe muito pouco ou nada sobre coleta seletiva, 39% não separam o lixo. Ainda, segundo uma pesquisa de 2019 pelo instituto Ipsos constatou que 54% da população não entende como funciona a reciclagem em sua região (no restante do mundo é de 47%) (Portal de Saneamento Básico, 2020).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão mostrados os materiais, metodologia e caracterização usada nesta pesquisa. Para uma melhor compreensão a parte experimental da tese foi dividida em três etapas (tal como descrito na Figura 25):

Figura 25. Fluxograma da parte experimental da tese

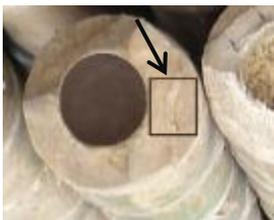


4.1 MATERIAIS

4.1.1 Etapa I

Nesta etapa foi avaliada a FB, a partir de seções do colmo de bambu, tal como indicado na Tabela 5.

Tabela 5. Características dos materiais utilizados na etapa I

Material	Caraterísticas	Origem
Bambu espécie <i>Guadua angustifolia</i> 	Pequenos cortes longitudinais de aproximadamente 1 cm x 1 cm de área: parte externa, intermédia e interna	Popayán Colômbia

4.1.2 Etapa II

Para a obtenção dos compósitos nesta primeira etapa, foi utilizada como matriz polimérica o polipropileno copolímero e a fibra de bambu como reforço, cujas características são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Características dos materiais utilizados na etapa II

Material	Características	Origem
PP: Copolímero heterofásico, identificado como EPI-141. Forma de pellets. 	Densidade: 0,900 g/cm ³ Índice de fluidez (IF): 45g/10min que proporciona elevado índice de processamento. Ótimo balanço rigidez/impacto, boa resistência ao impacto em baixas temperaturas (Anexo 1).	Empresa Braskem S.A, Brasil.
FB: fibra de bambu espécie <i>Guadua angustifolia</i> 	Resíduos com tamanho de partícula selecionado em duas granulometrias: 250µm e 500µm.	Resíduos processos de industrialização. Popayán - Colômbia.

4.1.3 Etapa III

Para a obtenção dos compósitos nesta etapa, foram utilizados o polipropileno copolímero heterofásico virgem (o mesmo da Etapa II), a fibra de bambu com tamanho

de partícula 250µm, agente de acoplamento: polipropileno grafitizado com anidrido maleico e ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido láurico, ácido palmítico). As suas características são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Características dos materiais utilizados na Etapa II

Material	Características	Origem
PP: Copolímero heterofásico, identificado como EPI-141. Forma de pellets.	O mesmo da etapa II	Empresa Braskem S.A.Brasil.
FB: fibra de bambu espécie <i>Guadua angustifolia</i> . (proporção 30%)	Resíduos com tamanho de partícula selecionado em granulometria: 250µm	Popayán - Colômbia. Resíduos processos de industrialização
MA: Agente de acoplamento - Polipropileno grafitizado com anidrido maleico $C_4H_2O_3$ (proporção de 3%)	Produzido pela oxidação catalítica de hidrocarbonetos em fase gasosa. Um dos materiais de maior utilização para esta finalidade é o benzeno. Porém atualmente se utilizam também hidrocarbonetos de quatro carbonos. Comercializa-se em forma de sólido cristalino incolor.	Fabricado pela Dupont Fusabond MZ-109D
Ácido orgânico cítrico- CI : Agente de acoplamento (proporção de 3%) $C_6H_8O_7$	Conhecido também como ácido tricarbóxico. Cristais translúcidos brancos, sabor ácido. Produzido pelo processo de fermentação, tendo o açúcar como substrato.	Fabricado pela empresa Neon Comercial Ltda
Ácido orgânico Láurico - LA: Agente de acoplamento (proporção de 3%) $C_{12}H_{24}O_2$	Conhecido também como ácido dodecanóico, é um ácido gordo saturado, é o principal ácido do leite de coco, leve odor a sabão. Sólido orgânico branco com cristais em forma de agulha.	Fabricado pela empresa Dinâmica – Química contemporânea
Ácido orgânico Palmítico -PA: Agente de acoplamento (proporção de 3%) $C_{16}H_{32}O_2$	Cristais translúcidos ou brancos, ácido gordo saturado. Conhecido também como ácido hexadecanóico Se obtém a partir do óleo de palma.	Fabricado pela empresa Neon Comercial Ltda

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Etapa I

As seções de bambu selecionadas, foram cortadas longitudinalmente em dimensões aproximadas de 1x1 cm. Cada parte foi pesada e posteriormente colocada

em estufa a temperatura constante de 60 °C durante 24 horas, para retirar a umidade presente na fibra.

4.2.2 Etapa II

A FB passou por separação granulométrica em sistema de peneiras da marca Bertel série Tyler 32 e 16 MESH, foram selecionadas as granulometrias entre 250µm e 500µm.

4.2.2.1 Formulação e obtenção dos compósitos

Com a finalidade de avaliar a influência do tamanho da partícula e do teor de FB no compósito PP/FB, foram desenvolvidos compósitos com variáveis de tamanho de FB (250µm e 500µm), e diferente teor de fibra nos compósitos PP/FB (90/10, 80/20, 70/30), com as formulações tal como são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8. Composições mássicas dos compósitos da Etapa II

Compósitos	FB (%)	PP (%)	Granulometria de FB (µm)
90PP/10FB ₍₂₅₀₎	10	90	250
80PP/20FB ₍₂₅₀₎	20	80	250
70PP/30FB ₍₂₅₀₎	30	70	250
90PP/10FB ₍₅₀₀₎	10	90	500
80PP/20FB ₍₅₀₀₎	20	80	500
70PP/30FB ₍₅₀₀₎	30	70	500

- A FB foi previamente submetida à separação granulométrica, posteriormente foi seca em estufa a temperatura de 60°C durante 24 horas, para remoção de umidade.
- O PP e a FB foram misturados manualmente antes de serem incorporados na extrusora, de acordo com as relações mássicas estabelecidas.
- A mistura manual foi incorporada na câmara de mistura HAAKE Rheomix OS Polylab, os materiais foram misturados e homogeneizados para a obtenção dos compósitos. Na Figura 26 se indica as condições de processamento.

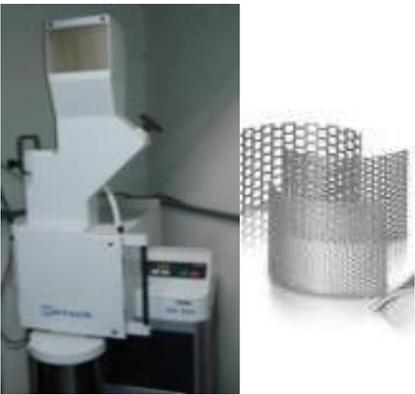
Figura 26. Imagem da câmara de mistura e suas condições de processamento para obtenção dos compósitos

Câmara de mistura	Condições de processamento
	Temperatura: 180 °C Massa: 50 g Rotação: 600 rpm Tempo: 5 min

HAAKE Rheomix OS PolyLab

Depois de obter os compósitos, esta mistura passou pelo processo de granulometria, os compósitos foram moídos num moinho de facas modelo Retsch SM300 a 1500 rpm com peneira de 1mm, tal como é mostrado na Figura 27.

Figura 27. Imagem do moinho e condições de moagem das misturas

Modelo do moinho	Condições
	Velocidade: 1500 rpm Tempo: 5 minutos Peneiras: inicial de 4 mm - final de 1mm

Resch SM300

Obtenção dos corpos de prova (CPs) por Injeção:

Foram confeccionados CPs, para realizar os testes e avaliar as propriedades mecânicas, físicas e de degradação por envelhecimento natural. Estes CPs foram obtidos por injeção, utilizando uma mini-injetora modelo HAAKE Minijet II; na Figura 28 são mostrados o modelo do equipamento e as condições de processamento.

Figura 28. Imagem da mini-injetora utilizada e condições de processamento dos corpos de prova por injeção

Modelo de mini-injetora



HAAKE Minijet II

Condições de processamento
 Temperatura do cilindro: 195 °C
 Temperatura do molde: 40 °C
 Tempo de residência: 180 s
 Pressão: 400 bar
 Pressão de recalque: 350 bar
 Tempo de injeção: 10s

Os CPs foram confeccionados segundo a norma ASTM D638 para o ensaio de tração e ASTM D790 para o ensaio de flexão e impacto ASTM D-256. Foram utilizados 7 CPs para cada ensaio em cada formulação.

4.2.2.2 Envelhecimento natural

As características do sistema utilizado para expor os compósitos a envelhecimento natural é mostrado na Figura 29.

Figura 29. Sistema de exposição a envelhecimento natural

Tempo de exposição	Método ASTM D 1435-05
<p>6 meses: 10/09/2014 a 10/03/2015</p> <p>12 meses: 10/09/2014 a 10/09/2015</p>	

Os compósitos foram expostos à envelhecimento em um sistema composto por uma estrutura de madeira e um painel de nylon com inclinação de 30°, de acordo com a norma ASTM D 1435-05, em dois grupos (amostras com 6 e 12 meses de exposição); com posição geográfica latitude (30° 05' Sul), longitude (51° 11' Oeste) e altitude (174m) sob clima tropical úmido na cidade de Porto Alegre RS (INMET, 2015), os dados monitorados durante o tempo de exposição foram: temperatura, índice de

chuva, índice uv. Estas variáveis foram analisadas de acordo com dados obtidos do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e do site Climatempo para a cidade de Porto Alegre.

4.2.3 Etapa III

De acordo com os resultados obtidos na etapa II, foi selecionada a proporção PP/FB (70/30) e o tamanho de FB de 250 μ m, e o uso do AC em proporção de 3%, para a produção dos compósitos nesta etapa III.

4.2.3.1 Formulação e obtenção dos compósitos

Assim na etapa III com a finalidade de avaliar a presença dos agentes de acoplamento PP graftizado com anidrido maleico (MA) e os ácidos orgânicos provenientes de fonte vegetal ácido cítrico, ácido láurico e ácido palmítico, foram desenvolvidos compósitos com as composições e formulações tal como se indica na Tabela 9.

Tabela 9. Composições mássicas dos compósitos da etapa III

Denominação da formulação	FB (%)	PP (%)	Agente de acoplamento (AC)	Granulometria de FB (μ m)
PP	0	100	Sem (S/AC)	-
PP/FB	30	70	Sem (S/AC)	250
PP/FB/MA	30	70	PP graftizado com anidrido maleico	250
PP/FB/CI	30	70	Ácido cítrico	250
PP/FB/LA	30	70	Ácido láurico	250
PP/FB/PA	30	70	Ácido Palmítico	250

- O PP, os agentes de acoplamento e a FB foram misturados manualmente antes de serem incorporados na câmara de mistura, de acordo com as relações mássicas estabelecidas.

- A mistura manual foi incorporada na câmara de mistura HAAKE Rheomix OS Polylab, os materiais foram misturados e homogeneizados para a obtenção dos compósitos. Foram seguidas as mesmas condições de processamento da Etapa II.

4.2.3.2 Envelhecimento natural

As características do sistema utilizado para expor os compósitos a envelhecimento natural foi o mesmo mostrado na etapa II (Figura 29). Os compósitos foram divididos em dois grupos: o primeiro grupo permaneceu exposto durante 6 meses: 09/01/2016 – 09/06/2016; o segundo grupo permaneceu exposto durante 12 meses: 09/01/2016 – 09/01/2017. As variáveis climatológicas foram monitoradas diariamente e analisadas, de acordo com dados obtidos do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET e dados do site Clima Tempo para a cidade de Porto Alegre.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Ensaio mecânicos

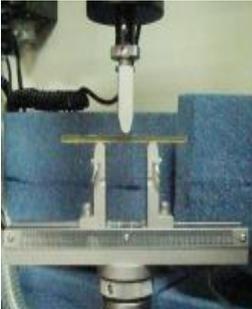
Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS; foram realizados seguindo os padrões normativos, sendo ensaiados 7 CPs em cada formulação para cada teste. Os ensaios de caracterização realizados estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10. Descrição dos ensaios mecânicos realizados

Tipo de ensaio mecânico	Propriedades	Método
Tração	Resistência à tração Módulo de tração Deformação	ASTM D638 Célula de carga - capacidade de: 5kN Velocidade: 2 mm/min, sem uso de extensômetros analógicos. Temperatura: 23°C
Flexão	Resistência a flexão Módulo de Flexão	ASTM D790 Célula de carga – capacidade de: 5 kN Velocidade: 1.35 mm/min Temperatura: 23°C
Dureza	Dureza	ASTM D 2240 Dureza Shore D, Temperatura 23 °C. Sem entalhe
Impacto	Absorção da energia dos compósitos PP/FB frente ao impacto (kJ/m ²)	ASTM D256 Sem entalhe, pêndulo de 2,75 J, temperatura 23 °C

Os equipamentos utilizados para a realização dos ensaios mecânicos são mostrados na Figura 30.

Figura 30. Equipamentos utilizados nos ensaios mecânicos

Tipo de ensaio	Equipamento
Tração	Máquina Universal de Ensaios Instron
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>
Flexão	Máquina Universal de Ensaios Instron
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>
Impacto	Máquina Instron CEAST 9050
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>

4.3.2 Ensaio físicos

Os ensaios de caracterização física das amostras são descritas na Tabela 11

Tabela 11. Descrição dos ensaios físicos realizados

Tipo de ensaio Físico	Método
Densidade 	Medida da densidade pelo princípio de Arquimedes, de acordo com a norma ASTM D792. Instrumentos utilizados: balança analítica, suporte para recipiente de imersão, arame para imersão do CP líquido para imersão: álcool. Os CPs foram secados em estufa a 60°C durante 24 horas, antes do teste. Foi realizado em corpos de prova das diferentes formulações, em triplicata, a temperatura de 23 °C.
Absorção de água 	O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM 570. Os CPs foram pesados e imersos na água a temperatura ambiente durante 20 dias, diariamente foram retirados, secados e pesados em uma balança analítica e novamente colocados na água, ao final do ensaio foram obtidos os dados para a absorção de água (%) em função do tempo. A porcentagem de absorção de água nos compósitos, foi calculada pela equação 1: $\Delta M(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (1)$ Onde ΔM é a absorção de água, M_i e M_f correspondem as massas das amostras antes e depois a imersão em água.
Óptico 	Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D2244-14. Propriedades ópticas dos corpos de prova: brilho e luminosidade, foram avaliadas com o uso do espectrômetro BYK- Gardnes Spectro Guide modelo Sphere Gloss. Foram submetidas ao ensaio três amostras de cada formulação, em triplicata. As medições foram realizadas antes e depois da exposição ao envelhecimento natural.
Morfologia 	Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM-6060 com 15 kV de tensão do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME/UFRGS). Foram avaliadas as alterações morfológicas antes e depois da exposição ao envelhecimento natural. Foram avaliadas as superfícies das amostras e também a fratura após o ensaio de tração. As amostras foram metalizadas com ouro 24 horas antes da análise e foi utilizado magnificação de 400X e 1000X.

4.3.3 Análises térmicas

A caracterização térmica das amostras foi realizada através das técnicas de DSC e TGA descritas na Tabela 12.

Tabela 12. Descrição dos ensaios térmicos realizados

Tipo de ensaio	Propriedades medidas	Método
DSC	- Temperatura e entalpia de fusão - Temperatura e entalpia de cristalização - Índice de cristalinidade	ASTM D3418 <i>Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry</i>
		Massa: 5 mg Amostras submetidas a dois estágios de aquecimento e um de resfriamento; taxa de 10°C/min; intervalo de 20 a 200°C. O índice de cristalinidade do PP e dos compósitos foi determinado utilizando a equação $X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^0} \times 100$ Xc= índice de cristalinidade ΔHf= Entalpia de fusão da amostra ΔH°= Entalpia de fusão do PP 100% cristalino, o valor padrão mais frequente encontrado na literatura foi de 208 J/g.(Canevarolo, 2007)
TGA	- Estabilidade térmica - Perda de massa -Degradação térmica	ASTM E-1131 <i>Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry</i>
		Massa: 15 mg Faixa de temperatura: 25 a 1000°C Taxa de aquecimento de 20°C/min, Atmosfera de N ₂ .

4.3.4 Ensaio reológico

O ensaio de índice de fluidez (MFI), foi realizado no LAPOL da UFRGS, com plastômetro CEAST modelo 7026.000, sendo realizado nas diferentes misturas dos compósitos e nos compósitos injetados. As características do ensaio realizado são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Descrição dos ensaios reológicos realizados

Tipo de ensaio	Método
Índice de Fluidez 	Atende as normas ASTM 1238 e ISO 1133. $MFI(g/10min) = \text{massa (g)} / 10 \text{ tempo de corte (min)}$ $\text{Erro (\%)} = (\text{maior medida de MFI} - \text{menor medida de MFI} \times 100) / \text{Menor medida de MFI}$ O erro não deve exceder 10%, o valor mais afastado deve ser descartado e o erro novamente calculado. As condições utilizadas no ensaio foram: Temperatura: 230 °C Peso (carga): 2,16 kg Tempo fusão: 240 s Peso amostra: 2 g

Equipamento: Plastômetro de Extrusão CEAST MODULAR MELT FLOW 7026.000

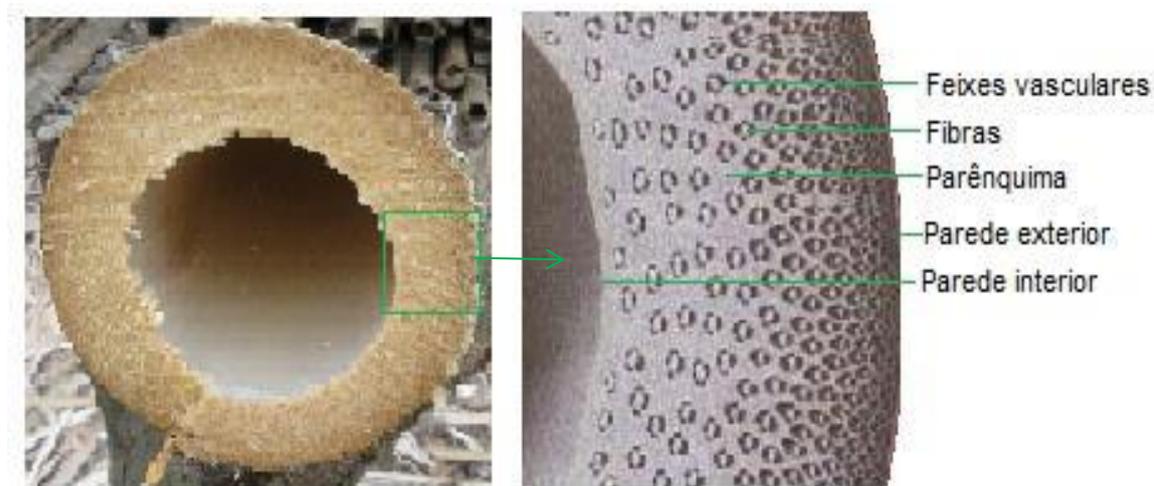
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA I: AVALIAÇÃO DA FIBRA DE BAMBU:

5.1.1 Propriedades físicas

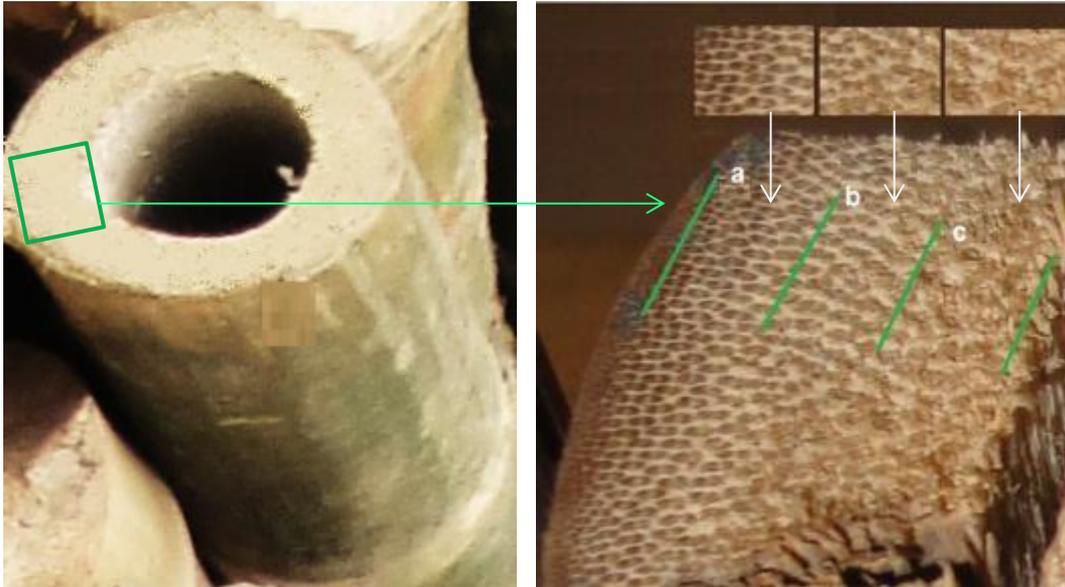
A estrutura do bambu está conformada por fibras longas de celulose alinhadas em uma matriz de lignina, na Figura 31 é mostrada na imagem da esquerda uma vista de um corte transversal de um colmo de bambu *Guadua angustifolia* e na imagem à direita uma vista macroscópica, pode ser observado que a distribuição das fibras é variável, sendo mais densas e fechadas na região mais próxima à parede exterior. Tal como descrito na revisão bibliográfica, a aparência da seção transversal é determinada pela forma, tamanho, quantidade e concentração dos feixes vasculares, sendo mais densos e numerosos na parte externa. Observa-se que esta seção transversal não apresenta uma forma regular, de acordo com DENG et al. (1999), isto é favorável em materiais usados como reforço, pois favorece a adesão com a matriz.

Figura 31. Corte transversal do colmo de bambu *Guadua angustifolia*



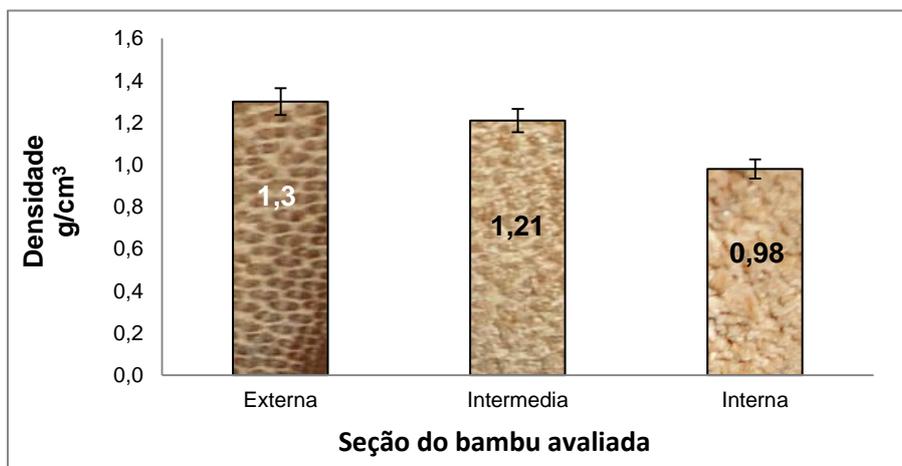
Na Figura 32 é indicado o local de onde foram selecionadas as amostras para realizar o ensaio de densidade da FB, foram selecionadas pequenas seções de forma, tamanho e peso similares: uma seção da parte externa (a), uma seção da parte intermedia (b) e uma da parte interna (c) de um internó do colmo de bambu. Na imagem da direita observa-se que cada seção apresenta uma forma diferente, definida pela quantidade e forma dos feixes vasculares, tal como mencionado anteriormente.

Figura 32. Seções do colmo de bambu para a realização do teste de densidade:
(a) parte externa; (b) parte intermédia; (c) parte interna



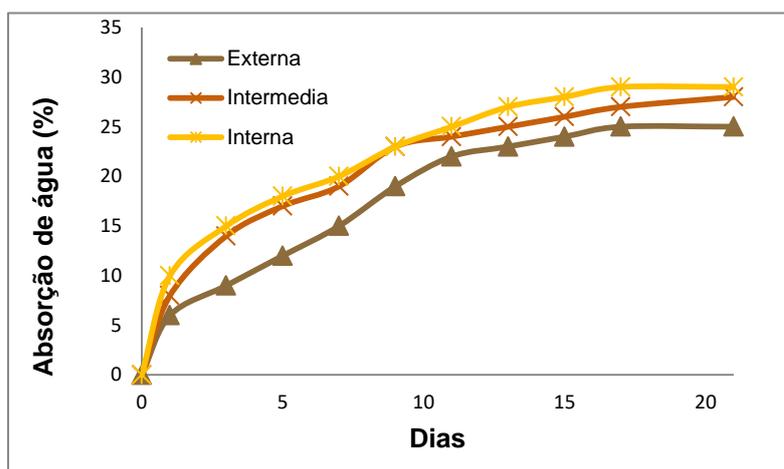
Na Figura 33 são mostrados os resultados da densidade das diferentes seções assinaladas na Figura anterior (Figura 32). Observa-se que a parte externa do bambu é a que apresenta maior densidade, 33% a mais que a parte interna, fato que pode ser atribuído a ser esta camada mais dura e menos porosa que a parte interna. O bambu é um material com propriedades variáveis de acordo como a espécie, idade, solo, clima, seção do colmo; é um material anisotrópico suas propriedades físicas e mecânicas podem variar de acordo como a seção e sentido da fibra (MORENO et al., 2012).

Figura 33. Densidade das diferentes partes do colmo de bambu



O bambu é um material lignocelulósico, com um grande número de grupos hidroxilas e carboxilas na sua composição, portanto, apresenta característica hidrofílica. Na Figura 34 são apresentados os resultados da absorção de água das partes do bambu (externa, intermédia, interna) durante 20 dias imersos na água.

Figura 34. Resultados comparativos da absorção de água nas diferentes seções do colmo de bambu

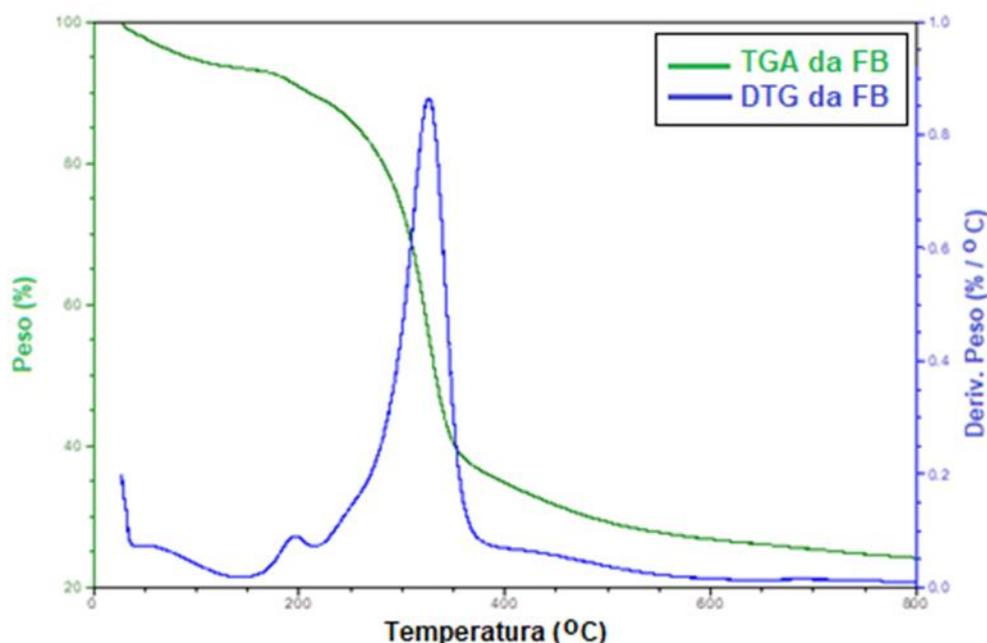


Observa-se que as amostras correspondentes às três regiões apresentam comportamento diferente: a parte interna é a que apresenta maior porcentagem de absorção de água (29%), nos primeiros dias se apresentou a maior absorção e inchamento das fibras, o que tende a estabilizar-se aproximadamente a partir do 10º dia, precisamente esta é a parte do bambu que permanece em contato direto com a água armazenada no colmo quando ainda está plantado, tal como mencionado anteriormente. A parte intermediária apresenta um comportamento similar, porém, alcança uma menor porcentagem de absorção (28%). A parte externa é a parte que apresenta menor porcentagem de absorção (25%), este comportamento pode estar relacionado à variação de concentração de fibras na espessura do colmo de bambu (pode ser verificado nas propriedades morfológicas), onde as fibras são mais compactas na parte exterior, outro fato que pode interferir neste comportamento é a presença de sílica na casca do bambu, que pode tornar esta parte menos hidrofílica.

5.1.2 Propriedades térmicas da FB

Para verificar a estabilidade térmica da FB foi utilizada a análise termogravimétrica, cujos resultados são mostrados na Figura 35, as curvas termogravimétricas TGA/DTG.

Figura 35. Curvas termogravimétricas da FB TGA/DTG



Observam-se quatro estágios de decomposição: o primeiro com pico a 57 °C e finaliza a 148 °C, corresponde à evaporação de água e à decomposição de componentes de baixo peso molecular (VALERO et al., 2017) com uma perda de massa de 3 %. O segundo e terceiro picos a 199 °C e 326°C correspondem à decomposição térmica da hemicelulose e celulose respectivamente. De acordo com a literatura (YANG H et al., 2007; LEAL S, 2011; ÁLVAREZ et al., 2006) as temperaturas de degradação térmica para hemicelulose ocorre entre 260 °C – 280 °C, para celulose 220 °C e 315 °C. E o quarto evento corresponde à degradação da lignina entre 200 °C e 700 °C.

Observa-se que no terceiro estágio acontece a maior perda de massa (48%), e pode ser confirmado o mencionado na revisão bibliográfica sobre maior conteúdo de celulose na composição química da FB, que provavelmente confere a estabilidade térmica apresentada. Na Figura 35 também se observa a curva de DTG, com um pico de temperatura de máxima velocidade de decomposição a 327 °C e um ombro e pico largo em 450°C e 700°C respectivamente correspondente a lignina. Estes resultados são similares aos encontrados na literatura (Valero et al. 2017).

Na Tabela 14 é mostrado um resumo dos resultados da análise das curvas de TGA e DTG (perda de massa em diferentes temperaturas e os picos de degradação máxima).

Tabela 14. Resumo das propriedades térmicas da FB obtidas por TGA e DTG

Estágio de decomposição	Perda de massa (%)	Temperatura pico (°C)
I	3	57
II	9	199
III	48	326
IV	16	450, 700
Cinzas	24	797

5.1.3 Morfologia da FB

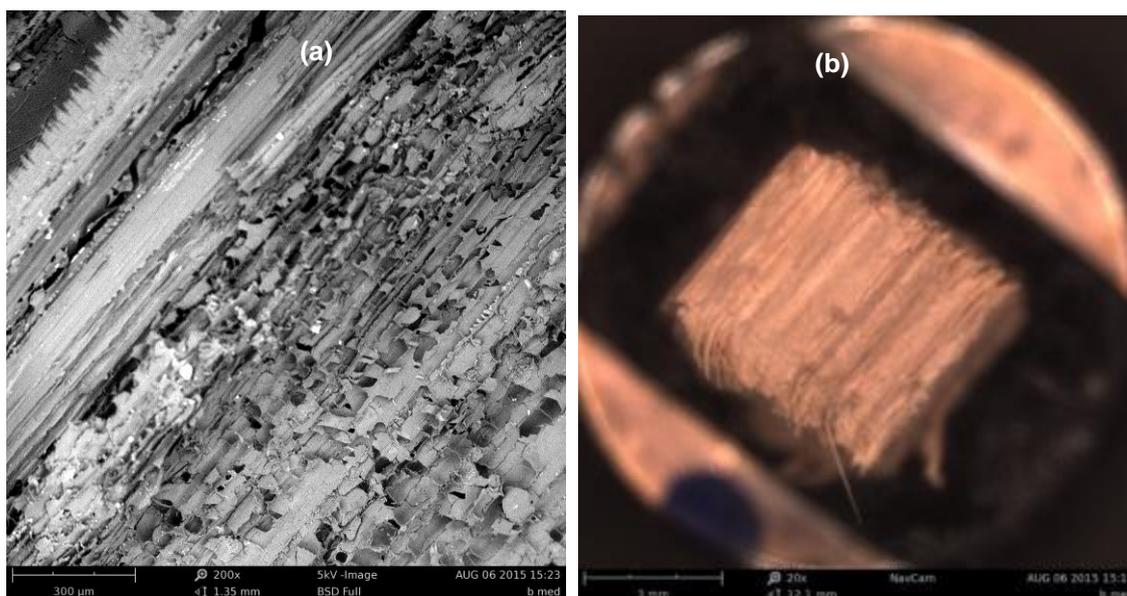
Observa-se na Figura 36, o colmo de bambu constituído por fibras, vasos e condutores de seiva que se distribuem de forma heterogênea na seção transversal (seta azul), envolvidos na espécie de matriz, chamada parênquima (lignina) (GHAVAMI et al., 2005) (seta vermelha), assim, o bambu considera é considerado como um material compósito, formado por fibras longas e alinhadas embebido em uma matriz de lignina (seta vermelha). Tal como mencionado na revisão bibliográfica, no bambu o sistema vascular está formado pelo metaxilema, floema (vasos) e protoxilema (artéria), os vasos encontra-se rodeados parênquima (LIESE, 1998).

Figura 36. Micrografias parte superior externa do colmo de bambu



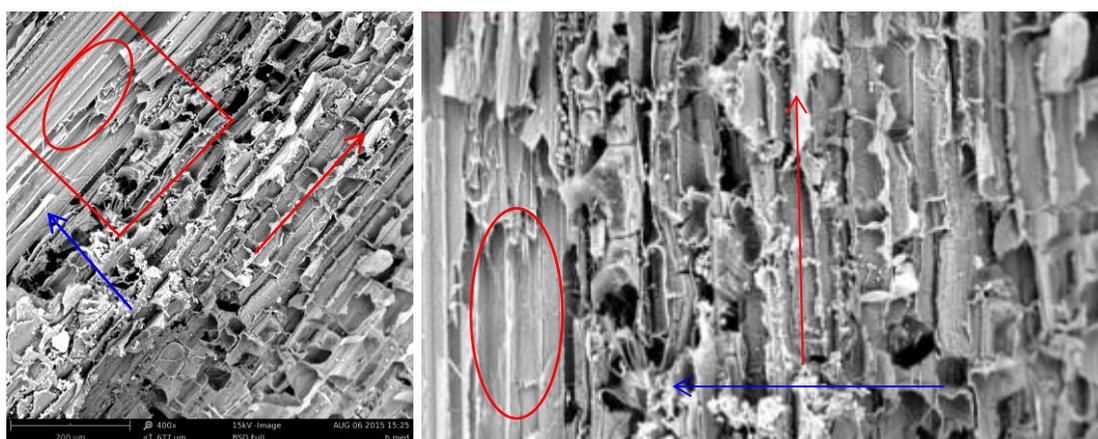
A Figura 37 (a) e (b) corresponde a micrografias da parte intermédia do colmo, pode ser observado que as fibras são orientadas na direção de crescimento do bambu, o que explica a melhor resposta mecânica na direção longitudinal.

Figura 37. Micrografias da parte intermédia do colmo de bambu



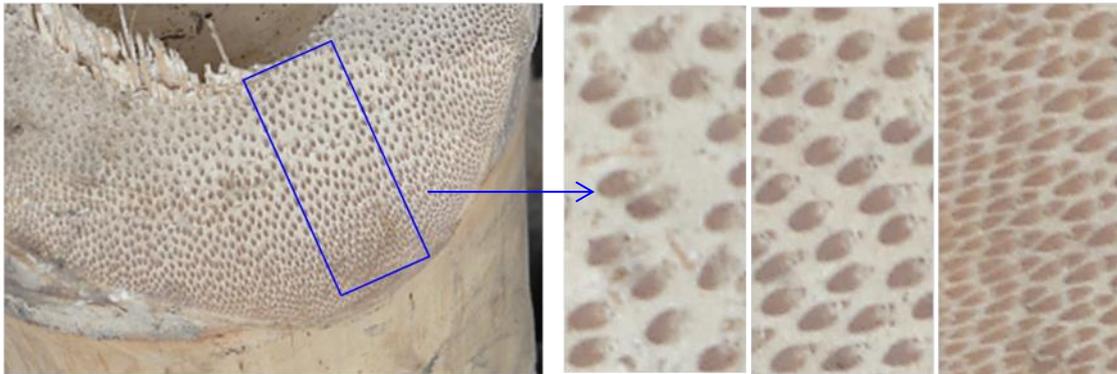
Na Figura 38 são mostradas micrografias da parte interior do colmo de bambu, a seta vermelha indica o sentido de crescimento do colmo, a Figura 38 (b) é uma ampliação do quadrado indicado no quadrado da Figura 38 (a), a seta azul indica a direção na qual os tecidos se tornam mais compactos. O círculo indica a presença dos feixes vasculares, estes são numerosos e se espalham por toda a seção do bambu.

Figura 38: (a) Micrografia da parte interior do colmo de bambu;
(b) Ampliação da micrografia (indicada no quadrado vermelho)



Na Figura 39 são mostradas as micrografias da superfície transversal do bambu, onde é possível observar que os tecidos ao redor dos feixes tornam-se cada vez mais compactos da parte interna para a externa.

Figura 39. Imagens da superfície transversal ao longo de toda a espessura do colmo de bambu



De acordo com ECHEVERRI (2018), esta gradiente de distribuição dos feixes vasculares torna-se mais compactos (maior densidade de feixes) na parte exterior e são responsáveis pela maior capacidade de resistência ao envelhecimento natural, as fibras se concentram mais nos pontos próximos à casca, desta maneira o bambu consegue resistir as cargas de vento, justamente as maiores solicitações do material na natureza (GHAVAMI et al., 2005).

5.1.4 Conclusões Etapa I

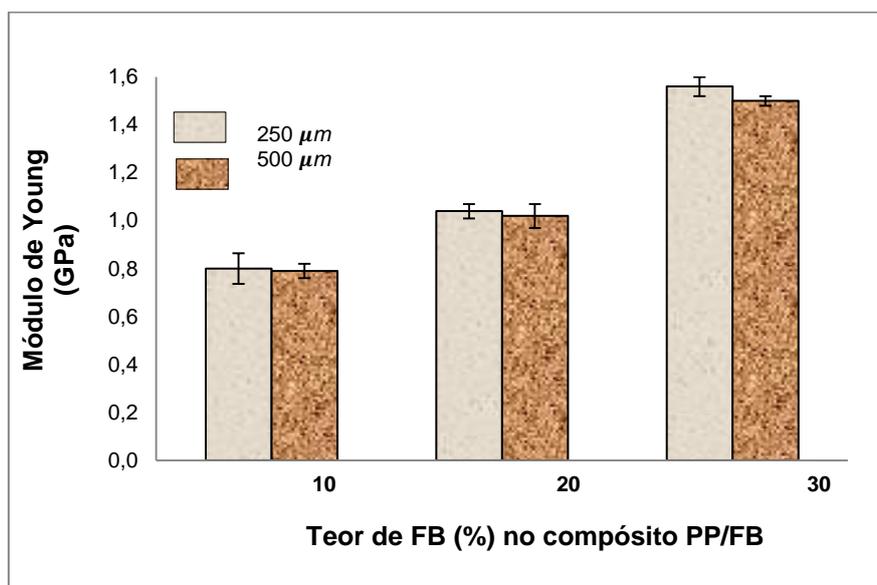
- Os resultados das propriedades térmicas da fibra de bambu *Guadua angustifolia*, a partir da análise da curva de TGA indicam uma boa estabilidade e seu potencial para ser usada como reforço em compósitos com matriz de PP;
- O uso deste tipo de reforço a partir de resíduos da indústria de transformação se apresenta como um potencial de grande valor para a obtenção de compósitos, desde o ponto de vista ambiental, econômico e social.

5.2 ETAPA II: AVALIAÇÃO DO TEOR E TAMANHO DA FIBRA NO COMPÓSITO PP/FB

5.2.1 Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB

Na Figura 40 se apresentam os valores do Módulo de Young em função do teor e do tamanho da FB, onde se observa que os compósitos com maior teor de FB apresentaram maior módulo elástico, sendo o maior com 30% de FB, atingindo valor 100% maior que o compósito com 10% de FB. Somado a isto houve uma aumento da rigidez dos compósitos, proporcional ao aumento do teor de carga incorporada. O módulo de Young se encontra diretamente relacionado com a rigidez do polímero (CANEVAROLO, 2002).

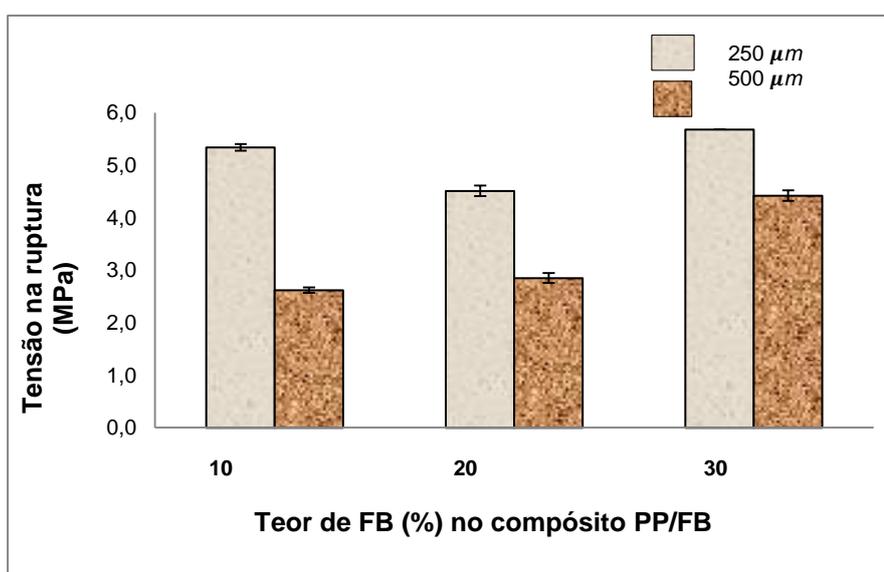
Figura 40. Módulo de Young dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB



LÓPEZ et al. (2002) realizaram um estudo comparativo dos efeitos de diferentes fibras em compósitos com matriz de PP, onde avaliaram as propriedades mecânicas e observaram que a incorporação de fibras gerava um aumento no módulo de Young como consequência do aumento da rigidez dos compósitos. HAUSCHILD (2006) também atribuiu o aumento no valor do módulo de Young ao incremento das interações químicas entre matriz polimérica e fase sólida do reforço de fibra vegetal. ROWELL (2012) afirma que a lignina é em grande parte responsável pela rigidez em compósitos termoplásticos reforçados com fibras. A lignina é um complexo polimérico aromático que incrusta nas paredes das células, impedindo o acesso de enzimas para a celulose e hemicelulose (GREEN et al., 1997).

Em relação à granulometria da fibra de bambu, observa-se também que o aumento do tamanho da fibra não teve uma influência significativa para os teores de 10 e 20%, já no compósito de PP/FB (70/30) observou-se um sutil decréscimo com a maior granulometria (500 μm). De acordo com a literatura, o aumento da adesão interfacial entre as fases, provoca uma diminuição na mobilidade das cadeias poliméricas, portanto os valores da tensão necessária para uma deformação aumentam (HAUSCHILD, 2006). GOMES (2011) menciona que quanto maior o módulo de elasticidade maior será sua resistência à deformação. FELIX et al. (1991) afirmaram que o aumento do teor de carga em compósitos termoplásticos aumenta o valor do módulo, tornando-os mais rígidos. Na Figura 41 se observa o comportamento da tensão na ruptura em função do teor e tamanho da FB.

Figura 41. Tensão na ruptura dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB



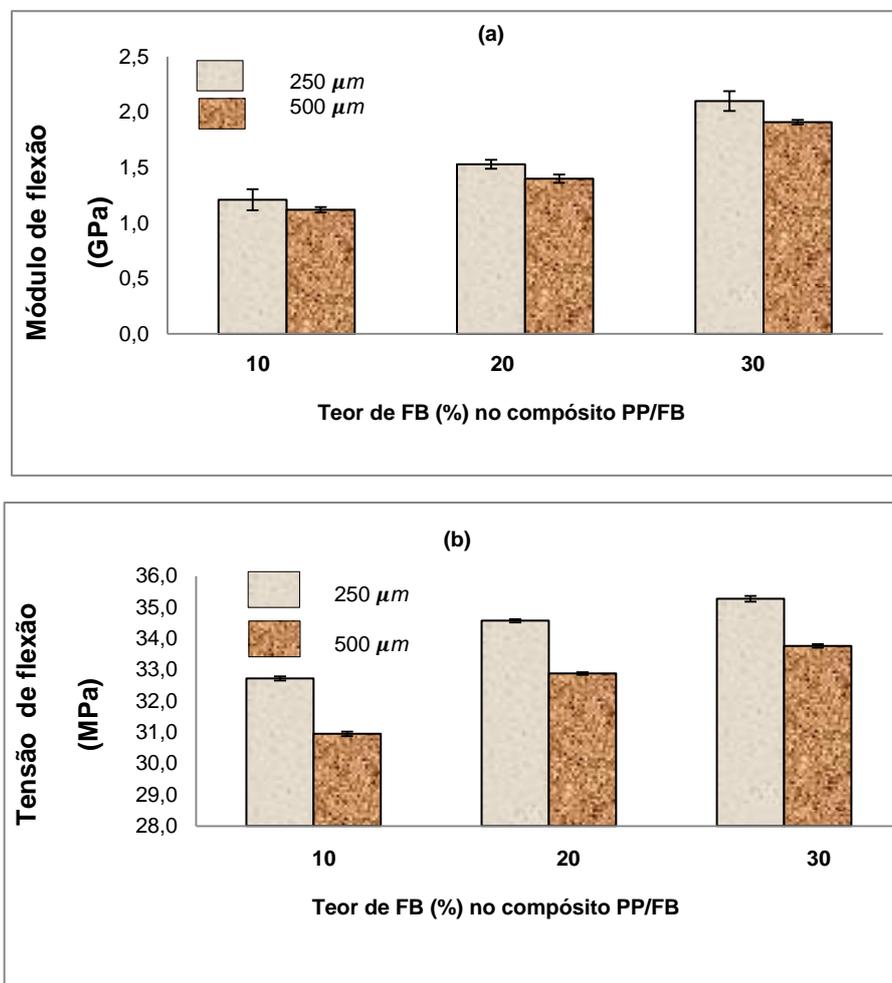
Nota-se que com o aumento de teor de FB houve um pequeno decréscimo da tensão na ruptura, isto provavelmente devido ao maior teor de carga que não permitiu promover uma maior interação com a matriz. No entanto, o aumento do tamanho de partícula promoveu um maior decréscimo nos valores, isto também foi observado por HAUSCHILD (2006). Quanto menor o tamanho de partícula há um melhor encapsulamento na matriz, assim o menor tamanho de partícula favorece uma maior resistência à ruptura. Por outro lado se observa que a amostra com 10% de FB (90PP/10FB) foi a menos rígida (menor módulo elástico) e com menor resistência à tração, influenciado pela maior fração polimérica. Comparando as Figuras 40 e 41, observa-se um incremento no módulo elástico e na ruptura com o incremento do teor

de fibra e menor granulometria.

Tendo em vista que no ensaio de tração o que interessa é a interação do reforço com a matriz, se observa que quanto menor o tamanho da partícula, a matriz encapsula melhor, isto é melhora a adesão, embora esta variação não tenha sido muito significativa.

Na Figura 42 são mostrados resultados do ensaio de flexão em função ao teor e ao tamanho de partícula da FB. Na Figura 42 (a) se observa que o módulo de flexão aumenta com o acréscimo do teor de carga, sendo que a amostra com 30% de FB (70PP/30FB₍₂₅₀₎) teve o maior módulo de flexão.

Figura 42. Resultados do ensaio de flexão dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB: (a) Módulo (b) Tensão.



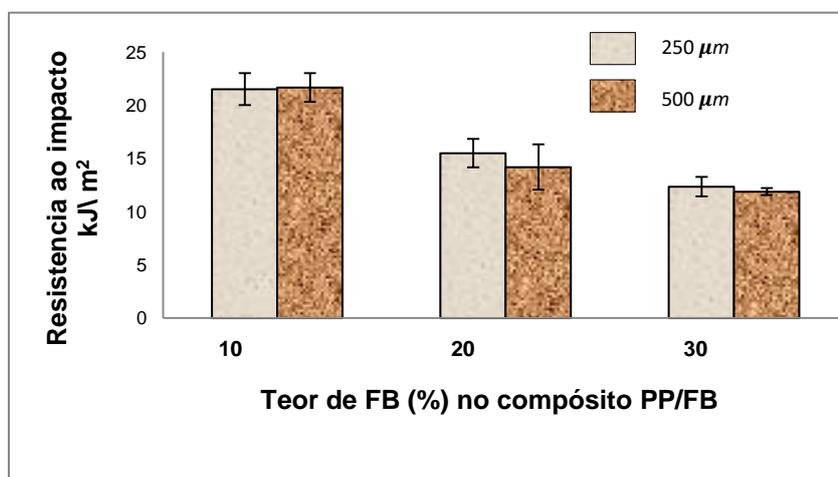
Estes resultados são coerentes com o encontrado na literatura; HWANG et al. (1999) observaram que a resistência à flexão aumenta em função do teor de fibra na matriz. Hauschild (2006) afirma que o aumento dos valores de resistência à flexão se relaciona à redução da mobilidade das cadeias poliméricas provocada pelo incremento

da adesão interfacial entre a matriz polimérica e a fibra. De acordo com MARTINEZ et al. (2014) no estudo sobre avaliação das propriedades físico-mecânicas dos laminados de madeira plástica, este comportamento pode ser atribuído à boa dispersão de partículas da fibra na matriz. Porém teores maiores podem ter comportamentos diferentes tal como mencionado por WANG et al. (2005) em compósitos com casca de arroz e PEAD, onde foram utilizados teores de fibra de 50%, indicando que o incremento no teor da fibra nos compósitos, podem diminuir propriedades de flexão. Com relação à granulometria, se observa que o aumento do tamanho de partícula não favoreceu no aumento do módulo. Foram encontrados comportamentos semelhantes na literatura, onde CRUZ et al. (2009) concluíram que o aumento da resistência a flexão ocorre em função da diminuição do tamanho da fibra incorporada.

Na Figura 42 (b) são mostrados os resultados de tensão de flexão, onde observa-se que o aumento do teor de fibra não apresentou mudança significativa. Já em relação à granulometria, com o aumento de tamanho houve um pequeno decréscimo, isto foi observado por MACHADO et al. (2010), que concluiu que partículas maiores dificultam mais a aproximação das moléculas do polímero, onde as partículas de menor tamanho apresentam maior área de contato relativa e isto favorece o acoplamento ou ligação com o polímero. O maior teor de fibra contribui no fortalecimento da interface (FB-polímero). Tendo em vista que na flexão se avalia o reforço e seu comportamento frente à deformação, os resultados mostram realmente que o bambu funciona como um bom agente de reforço.

Na Figura 43 são mostrados os resultados da resistência ao impacto dos compósitos PP/FB em função do teor e tamanho de partícula.

Figura 43. Resultados da resistência ao impacto dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB



Os resultados mostraram que os compósitos com maior teor de carga diminuíram a resistência ao impacto, fato que pode estar relacionado com o aumento do módulo na tração e na flexão. O compósito mais rígido é aquele que tem maior teor de FB, apresentando assim menor resistência ao impacto, como esperado, devido ao fato que o aumento do teor de carga enrijece o material, diminuindo sua tenacidade. Com relação à granulometria observa-se que para baixos teores de carga não houve diferença significativa; já com teores maiores houve um pequeno decréscimo, como foi observado também nos resultados de flexão observados anteriormente. A presença do polímero favorece uma melhor resistência frente ao impacto. Estes resultados coincidem com o estudo de CESTARI (2010), onde constatou que a resistência ao impacto diminuiu em função do aumento de teor de fibras, já no tamanho da partícula não houve diferenças significativas. Estes resultados podem ser possivelmente devido à concentração de tensões induzida pela presença das fibras, que podem agir como entalhes provocando formação de fissuras no polímero. CRUZ et al. (2009) no seu estudo sobre compósitos elaborados a partir de resíduos sólidos urbanos (madeira e PEAD reciclados), constataram que ocorreu diminuição da resistência ao impacto conforme se aumentou o teor de carga nos compósitos.

Na Tabela 15 é mostrado um resumo das propriedades mecânicas avaliadas desta segunda etapa, onde foram avaliados a influência do teor e tamanho de fibra no desempenho mecânico do compósito de PP/FB. Fazendo um balanço de todas as propriedades pode ser destacado que, o compósito com maior teor de carga e menor granulometria teve melhor desempenho mecânico. Este resultado é tomado como base para a segunda etapa.

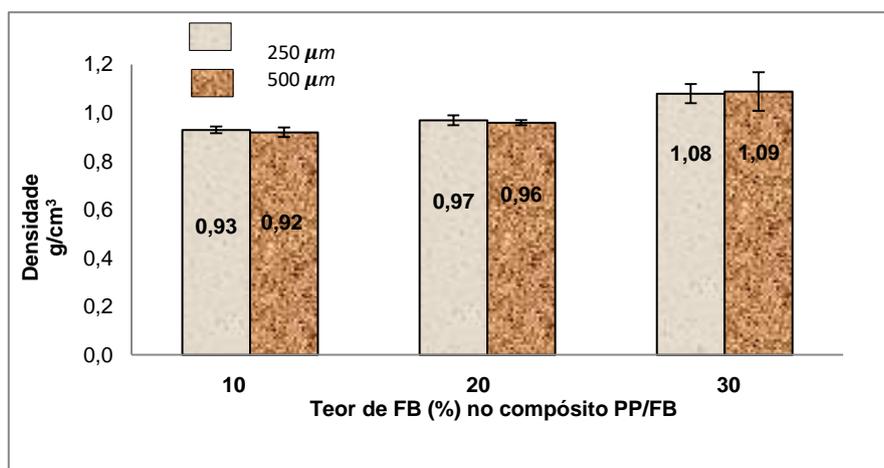
Tabela 15. Resultados dos ensaios mecânicos etapa II

Teor de FB no compósito (tamanho)	Tração					Flexão		Impacto
	E (GPa)	σ escoamento (MPa)	ϵ escoamento (mm)	σ ruptura (MPa)	ϵ ruptura (mm)	E flexão (GPa)	σ flexão (MPa)	Izod (kJ/m ²)
10% FB (250um)	0,80 ± 0,06	21,2 ± 0,19	2,26 ± 0,08	5,34 ± 0,10	5,95 ± 0,89	1,21 ± 0,09	32,72 ± 0,06	21,53 ± 1,49
10% FB (500um)	0,79 ± 0,03	21,0 ± 0,24	2,25 ± 0,09	2,62 ± 0,21	7,75 ± 0,58	1,12 ± 0,03	30,95 ± 0,07	21,69 ± 1,35
20% FB (250um)	1,04 ± 0,03	21,7 ± 0,25	1,63 ± 0,07	4,51 ± 0,40	3,54 ± 0,43	1,53 ± 0,04	34,57 ± 0,05	15,51 ± 1,34
20% FB (500um)	1,02 ± 0,05	22,4 ± 0,55	1,46 ± 0,06	2,85 ± 0,37	3,87 ± 0,58	1,40 ± 39,18	32,88 ± 0,05	14,20 ± 2,14
30% FB (250um)	1,56 ± 0,04	23,4 ± 1,53	1,25 ± 0,20	5,68 ± 0,36	2,19 ± 0,23	2,1 ± 0,09	35,27 ± 0,09	12,36 ± 0,92
30% FB (500um)	1,50 ± 0,02	22,23 ± 0,65	1,14 ± 0,06	4,42 ± 0,39	2,03 ± 0,24	1,91 ± 0,02	33,76 ± 0,06	11,89 ± 0,33

5.2.2 Propriedades físicas dos compósitos de PP/FB em função do tamanho e teor da FB

Na Figura 44 são apresentados os resultados do ensaio de densidade onde é possível notar que os compósitos com maior teor de carga apresentam maiores valores como esperado. Em relação ao tamanho de partícula estatisticamente são iguais, pois as variações não são significativas, estas pequenas diferenças podem ter acontecido devido aos vazios, pois teoricamente quanto maior o tamanho de partícula, normalmente aumenta o teor de vazios resultando menor densidade.

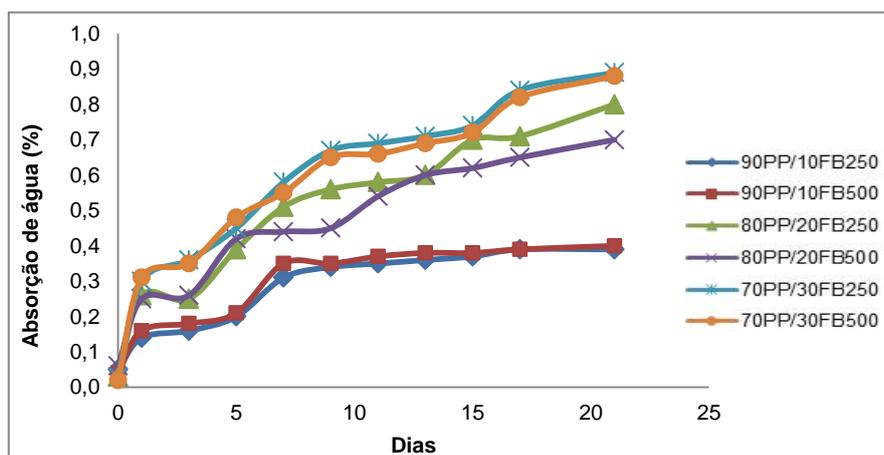
Figura 44. Densidade dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB



Observa-se que nos compósitos com 30% de FB há um pequeno aumento na densidade do compósito com maior granulometria onde as partículas de carga podem ter atuado nos vazios dos compósitos aumentando a densidade.

Na Figura 45 são apresentados os resultados da absorção de água dos compósitos durante 20 dias imersos na água.

Figura 45. Resultados comparativos da absorção de água dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB

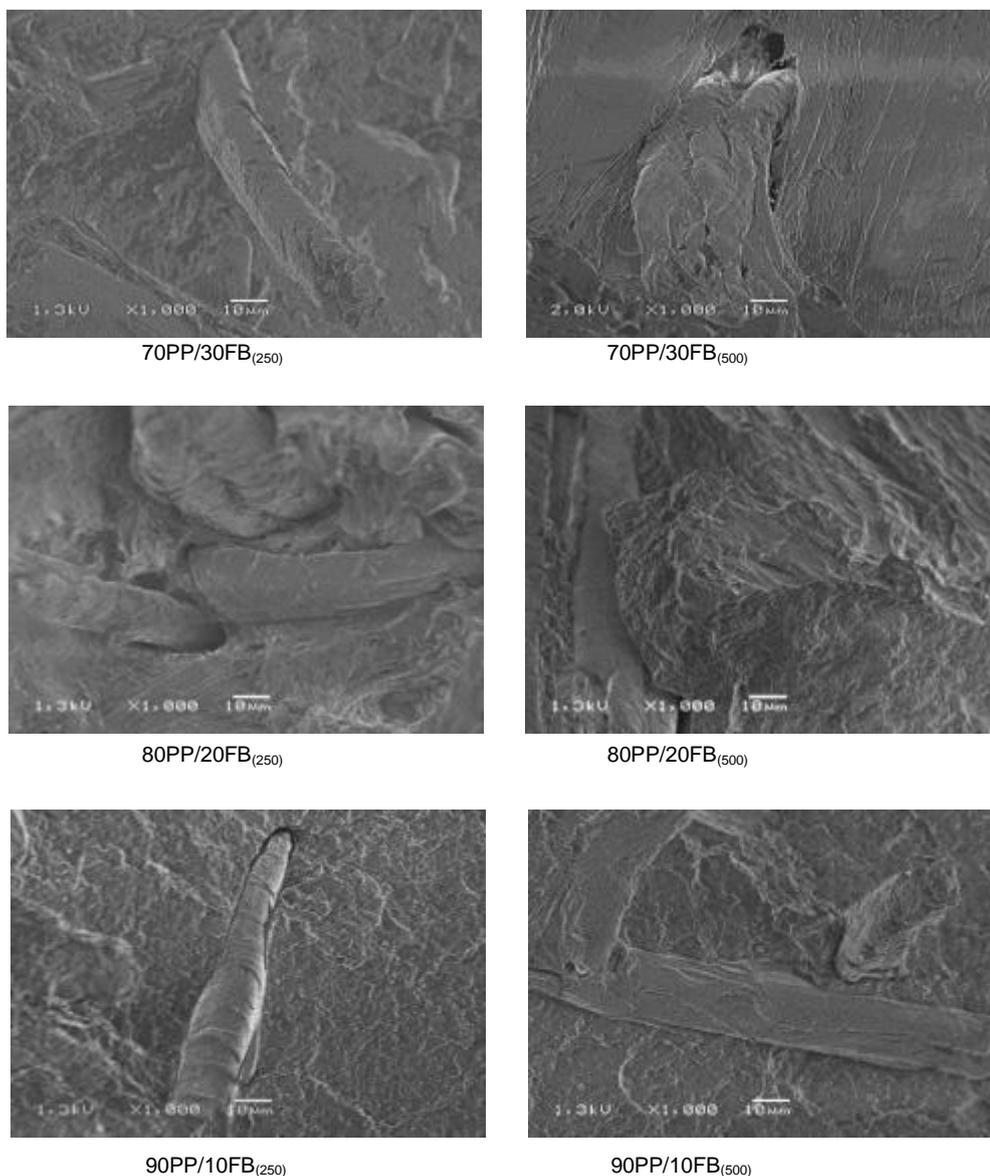


A absorção de água ocasiona o ganho de peso do compósito. Isto também foi mencionado por MULINARI (2009), que observou que os compósitos reforçados com maior teor de fibras absorveram maior percentual de água quando comparados aos compósitos reforçados com menor teor de fibras. Em relação ao tamanho de partícula das fibras, as diferenças não foram significativas.

5.2. 3 Morfologia da superfície de fratura dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB

Na Figura 46 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), correspondentes à superfície de fratura após ensaio de tração das amostras avaliadas.

Figura 46. Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB, após o ensaio de tração



Observa-se nas micrografias dos compósitos com 30% de fibra de bambu e com menor granulometria (70PP/30FB₍₂₅₀₎), apresentam uma melhor interação com a matriz, o que não é observado com a maior granulometria nem com o compósito de 20% de FB. Esta maior adesão entre ambas fases confirma a maior resistência à tração no escoamento e na ruptura destes compósitos. Este resultado indica que o menor tamanho de partícula facilita no encapsulamento da matriz. Em relação ao teor, observa-se que no geral os teores de fibra usados foram bem dispersos na matriz. O maior teor de fibra normalmente contribui no fortalecimento da interface (fibra-polímero) (MARTINEZ et al. 2014). Estes resultados coincidem com o observado nas propriedades mecânicas.

5.2.4 Propriedades térmicas

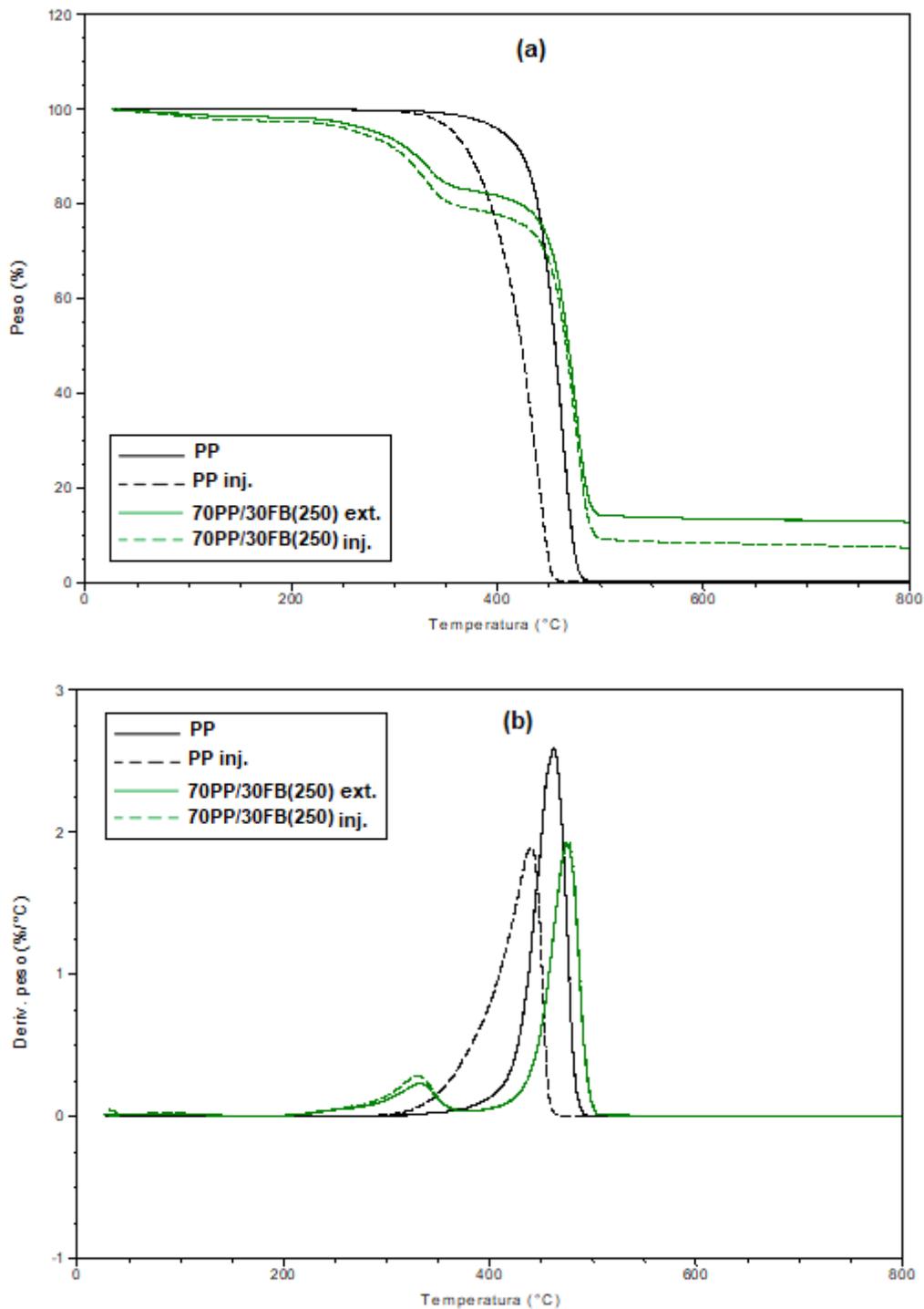
Foi utilizada a análise termogravimétrica TGA/DTG, para avaliar a estabilidade térmica e a degradação do PP e do compósito que apresentou melhor desempenho mecânico durante etapa, o compósito 70PP/30FB₍₂₅₀₎. Na Figura 47 (a) e (b) são mostradas as curvas termogravimétricas (TGA) e as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG).

Na Figura 47 (a) são mostradas as curvas da perda de massa em função da temperatura do PP, o PP injetado, o compósito 70PP/30FB₍₂₅₀₎ extrusado e o compósito 70PP/30FB₍₂₅₀₎ injetado. Observa-se que as amostras de PP e PP injetado apresentaram um só estágio de decomposição, porém a amostra injetada apresentou menor estabilidade térmica, pois teve um início de decomposição térmica deslocado à esquerda em aproximadamente 47°C menor do que PP, fato que pode estar relacionado às condições de processamento da injeção. Com relação aos compósitos, são observados três estágios de decomposição: no primeiro há uma pequena perda de massa abaixo dos 100 °C, relacionada com a umidade das fibras, sendo que os compósitos já haviam sido secos antes da análise; isto se deve ao caráter hidrofílico das fibras; o segundo estágio ocorrido entre 250 e 350°C, sendo o pico máximo em 332°C para o compósito extrusado e 331°C para o compósito extrusado e injetado, correspondente à degradação da fibra (hemicelulose e celulose respectivamente); e no terceiro estágio ocorrido entre 400 e 550°C, sendo o pico máximo em 475°C, acontece a maior perda de massa e corresponde à decomposição do polímero.

A Figura 47 (b) mostra as quatro curvas de DTG do PP, o PP extrusado e dos compósitos extrusado e injetado, onde se observa um pico de temperatura de máxima velocidade de decomposição do PP. Já os compósitos extrusados e injetados

apresentaram um ombro e dois picos, sendo o ombro e o primeiro pico de menor intensidade correspondente à hemicelulose e à celulose da FB e o segundo pico, a uma temperatura maior corresponde à matriz polimérica (PP). Estes resultados estão de acordo com pesquisas da literatura (CATTO, 2012; MULINARI, 2009; ZHANG et al. 2010).

Figura 47. Curvas térmicas comparativas PP e compósito PP/FB (70PP/30FB₍₂₅₀₎):
(a) TGA e (b) DTG



Na Tabela 16 são apresentados os resultados da análise das curvas de TGA e DTG (perda de massa em diferentes temperaturas e os picos de degradação) para a matriz de PP e PP injetado, para os compósitos extrusado e injetado.

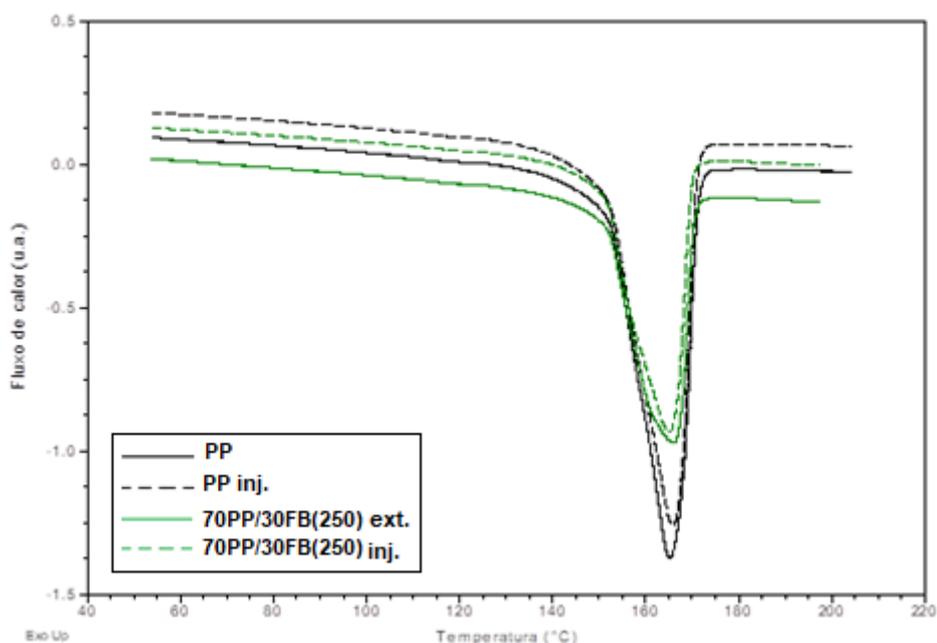
Tabela 16. Dados obtidos das curvas termogravimétricas do PP e dos compósitos PP/FB

Amostra	TGA						DTG		
	T (°C) 5%	T (°C) 10%	I % (m/m)	II % (m/m)	III % (m/m)	Cinzas % (m/m)	TPI (°C)	TP2 (°C)	TP3 (°C)
PP	405	425	-	-	99,33	0,49	-	-	461
PP inj.	358	374	-	-	99,27	0,48	-	-	440
70PP/ 30FB(250) ext.	285	322	1,422	15,29	69,97	12,92	74	332	475
70PP/ 30FB(250) inj.	268	310	1,824	18,25	70,40	7,55	85	331	475

Verifica-se que o PP após injeção apresentou perda na estabilidade térmica pronunciada (47-51 °C), já na forma de compósito a perda de estabilidade térmica foi menor (12-17°C).

Foi utilizada a calorimetria exploratória diferencial para analisar e determinar a cristalinidade do PP utilizado e do compósito 70PP/30FB₍₂₅₀₎. Na Figura 48 são apresentadas as curvas comparativas de DSC do PP e dos compósitos.

Figura 48. Curvas comparativas de DSC do PP e compósitos PP\FB.



Não se observam diferenças significativas na temperatura de fusão do compósito quando comparado com o PP, já na entalpia de fusão (ΔH_f) notasse uma maior variação onde os compósitos apresentam uma queda de aproximadamente 29% quando comparados com o PP. Este resultado pode estar relacionado à presença da carga vegetal, que dificulta o empacotamento das macromoléculas. Este resultado encontrasse de acordo com o encontrado na literatura (CORREA et al., 2003).

Na Tabela 17 são apresentados resultados da entalpia de fusão (ΔH_f) e o índice de cristalinidade (X_c) das amostras analisadas. Verifica-se uma diminuição de aproximadamente 31% na ΔH_f entre o PP e os compósitos, já no X_c se apresentam resultados com uma mínima variação entre o PP e os compósitos, estes resultados estão de acordo ao encontrado na literatura, onde CORREA et al (2003) observaram que nos resultados de DSC a temperatura de fusão do PP na presença de pó de madeira não apresenta alterações significativas.

Houve um acréscimo do X_c no compósito injetado quando comparado ao extrusado, provavelmente devido a degradação do PP (cisão das macromoléculas), onde moléculas de menor tamanho facilitam a formação de fases cristalinas do PP.

Tabela 17. Resultados das curvas DSC do PP e dos compósitos.

Amostra	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PP	165	101,60	48,84
PP inj.	166	103,20	49,61
70PP/30FB ₍₂₅₀₎ ext.	166	69,52	47,74
70PP/30FB ₍₂₅₀₎ inj.	165	73,65	50,50

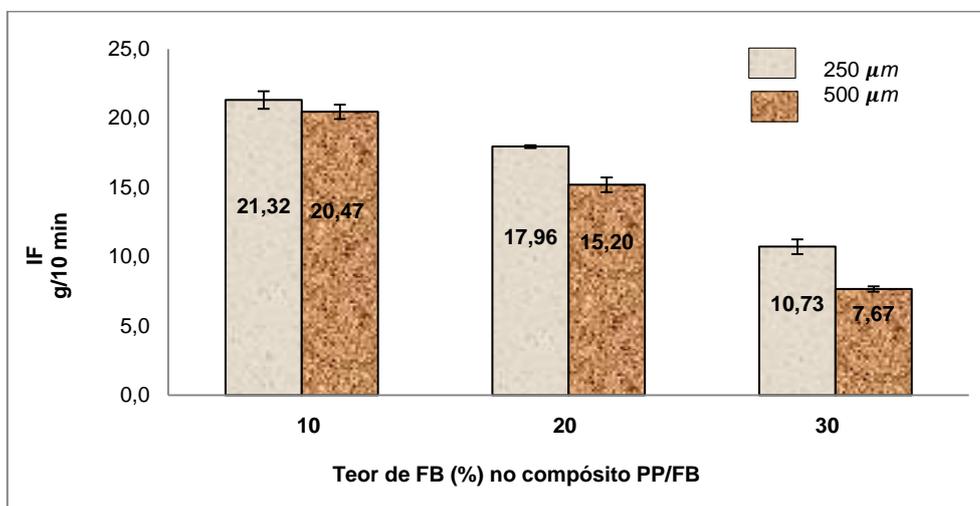
Temperatura de fusão (Tf), Entalpia de fusão (ΔH_f), Índice de cristalinidade (X_c)

5.2.5 Propriedade reológica dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB

Na Figura 49 são apresentados os resultados comparativos do índice de fluidez (IF) dos compósitos com os diversos teores e duas granulometrias da fibra de bambu. Observa-se que o teor de fibra tem maior influência na mudança do comportamento reológico dos compósitos do que a granulometria, já que os compósitos com maior teor de fibra apresentam menor IF, isto é maior viscosidade, indicando que a presença da fibra dificulta o escoamento da massa fundida. O aumento do tamanho de partícula

da fibra influenciou no decréscimo do IF dos compósitos para teores de 20% e 30% de FB.

Figura 49. Índice de fluidez dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB



Maiores valores de IF indicam melhores propriedades de escoamento (fluidez no processamento), que evitam uma maior degradação da fibra vegetal. Estes resultados onde a presença de fibra dificultava o escoamento levando a menores índices de IF também foram observados por (CATTO, 2015). A incorporação de fibra aumenta a viscosidade dos compósitos termoplásticos, pois dificulta o fluxo normal do polímero limitando a mobilidade da cadeia na direção do fluxo (MOHANTY et al., 2007). Existe uma relação inversa entre o IF e a resistência mecânica, pois os compósitos com maior IF podem apresentar propriedades mecânicas inferiores, de acordo com NADOLNY (2013) quanto maior IF, menor massa molar do polímero, portanto se espera que as propriedades mecânicas sejam inferiores.

5.2.6 Envelhecimento natural

Na Tabela 18, são mostrados resultados das variáveis climatológicas analisadas, de acordo com dados obtidos do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET e dados do CPTED/INPE para a cidade de Porto Alegre.

Pode ser observado que nos primeiros 6 meses (período de exposição 10/09/2014 - 10/03/2015) correspondente às estações primavera e verão, os compósitos expostos enfrentaram condições atmosféricas consideradas como agressivas, com temperaturas altas, alto nível de precipitação e o IUV com índices elevados, classificados como extremos de acordo com a classificação da OMS, como

é de esperar-se nesta época do ano. Já em 12 meses (período de exposição de 10/09/2014 a 10/09/2015), estas amostras enfrentaram as 4 estações, além de temperaturas altas e baixas, alto nível de precipitação, índices elevados de radiação UV (IUV), pode ser observada uma alta variação média diária dos parâmetros.

Tabela 18. Dados das variáveis climatológicas analisadas durante 6 meses e 12 meses respectivamente

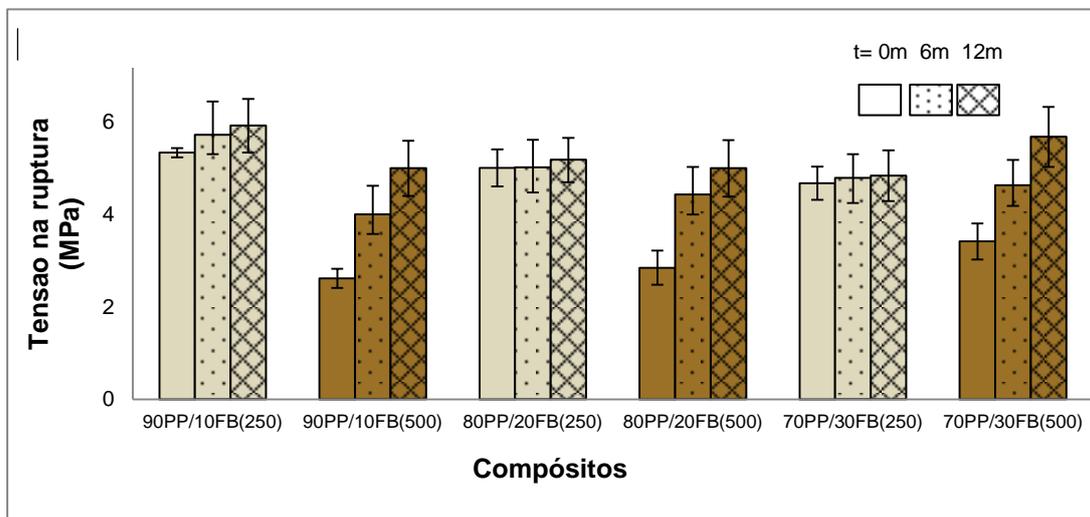
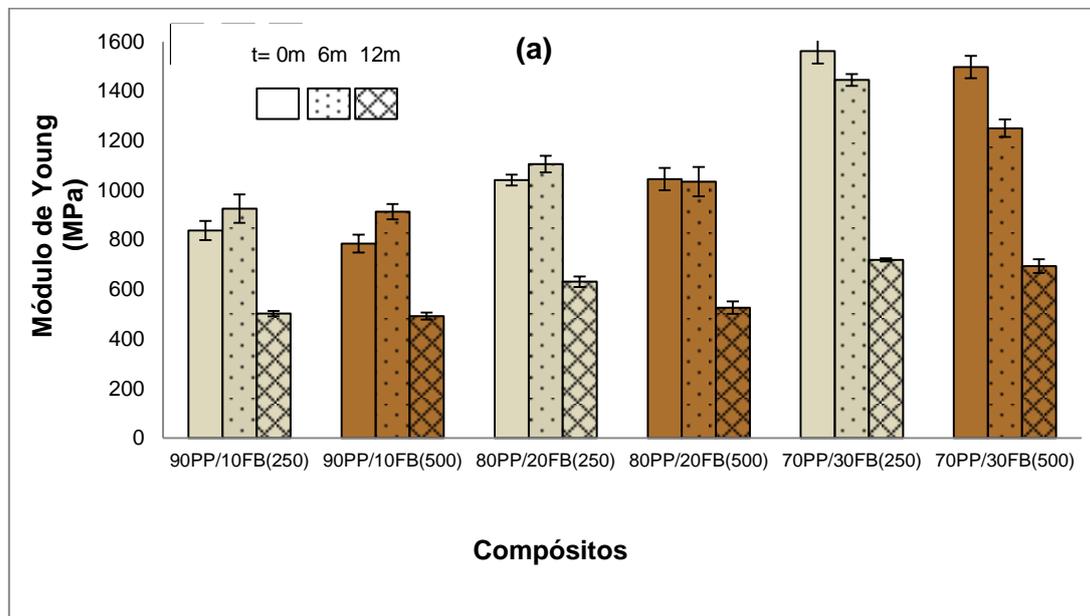
Tempo de exposição		t= 6meses	t= 12 meses
Variáveis climatológicas analisadas		Período de exposição: 10/09/2014 - 10/03/2015	Período de exposição: 10/09/2014 - 10/09/2015
Temperatura	Média mínima	19,1 °C	15 °C
	Menor registrada:	11 °C	6,4 °C
	Média máxima	28,8 °C	24,8°C
	Maior registrada:	35 ° C	35°C
	Variação média diária	9,3 °C	9,6°C
Precipitação	Precipitação média	6,6 mm	3,6mm
	Precipitação acumulada	943 mm	1224mm
Índice UV	IUV médio	9,8	7,8
	IUV mínimo registrado	5	0
	IUV máximo registrado	14	14

5.2.6.1 Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB expostos a envelhecimento natural

Na Figura 50 são apresentados resultados das propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração dos compósitos expostos ao envelhecimento natural em função do tempo. Na Figura 50 (a) são mostrados os valores médios do módulo elástico dos compósitos em função do tempo de exposição. Se observa que no tempo 0 (inicial) há um aumento do módulo de Young com o aumento do teor de carga no compósito. Nos primeiros 6 meses de exposição ao envelhecimento natural, observa-se um pequeno aumento do módulo elástico nos compósitos com maior teor de polímero, porém os compósitos com maior teor de FB (30%), embora sejam os maiores valores, estes apresentaram um decréscimo que pode ser atribuído às condições climáticas, pois nos primeiros 6 meses foi registrada um alto índice de precipitação média, assim os compósitos com maior teor de FB absorveram mais água, que neste caso funciona como um plastificante, provocando uma perda na rigidez do compósito. Em 12 meses de exposição, todos os compósitos diminuíram os valores de modulo, indicando maior fragilidade. Em quanto o módulo diminuiu, a resistência a tração aumentou, tal como observado na Figura 50 (b), assim, as amostras expostas enfrentaram *strsscracking* na superfície, aquelas que ficaram

expostas durante 12 meses apresentam fortes rachaduras, sofrendo um processo de plastificação, devido às condições climáticas com alto índice de precipitação.

Figura 50. Resultados comparativos do ensaio de tração dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento:
(a) Módulo elástico (b) Tensão na ruptura



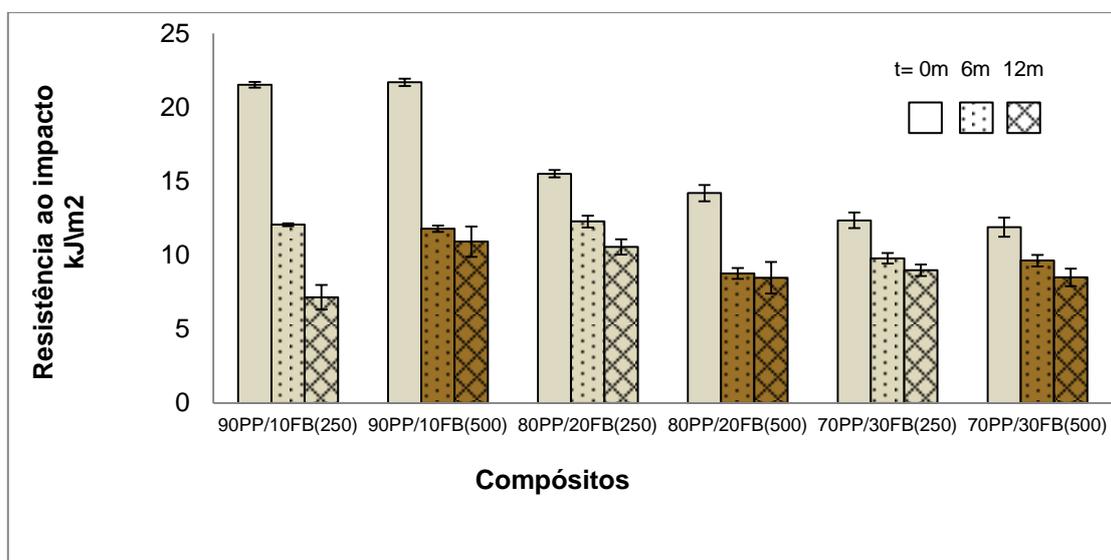
A diminuição das propriedades mecânicas é consequência mais relevante da ação da radiação solar (Andrady et al. 1998). Os polímeros expostos ao envelhecimento natural inicialmente apresentam uma superfície com descoloração, perda de brilho, fissuras e rachaduras, e então perda de propriedades mecânicas (YOUSIF et al.,2013) Na quebra de cadeias formam-se macro-radicaís e como consequência acontecem reações de ramificações, reticulações devido à proximidade

de cadeias, onde uma cadeia acaba reagindo com outra termofixando o polímero (RABELLO, 2000).

Na Figura 51 são mostrados resultados comparativos da resistência frente ao impacto Izod em função do tempo de exposição. Observa-se em geral uma perda maior da resistência ao impacto nos primeiros 6 meses de envelhecimento, de aproximadamente 44% para compósitos com 10% de FB, aproximadamente 28% para compósitos com 20% de FB, e uma menor queda para compósitos com 30% de fibra, isto significa que maior teor de FB promove maior estabilidade frente ao impacto em condições de envelhecimento natural.

Observa-se também decréscimo lento com o tempo total de exposição de um ano. De acordo com CATTO (2015) este comportamento provavelmente é devido à presença de umidade nas amostras, que pode ter atuado como plastificante dando uma aparente estabilidade frente ao impacto.

Figura 51. Resultados da resistência ao impacto dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento



Como mencionado anteriormente, durante os primeiros seis meses, os compósitos expostos enfrentaram em geral variáveis climatológicas mais agressivas, com IUV extremo, assim os compósitos enfrentaram uma degradação foto-oxidativa; também durante este período aconteceram altas precipitações, e por tal motivo pode ter acontecido à degradação hidrolítica e *stress cracking*.

5.2.6.2 Morfologia dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento

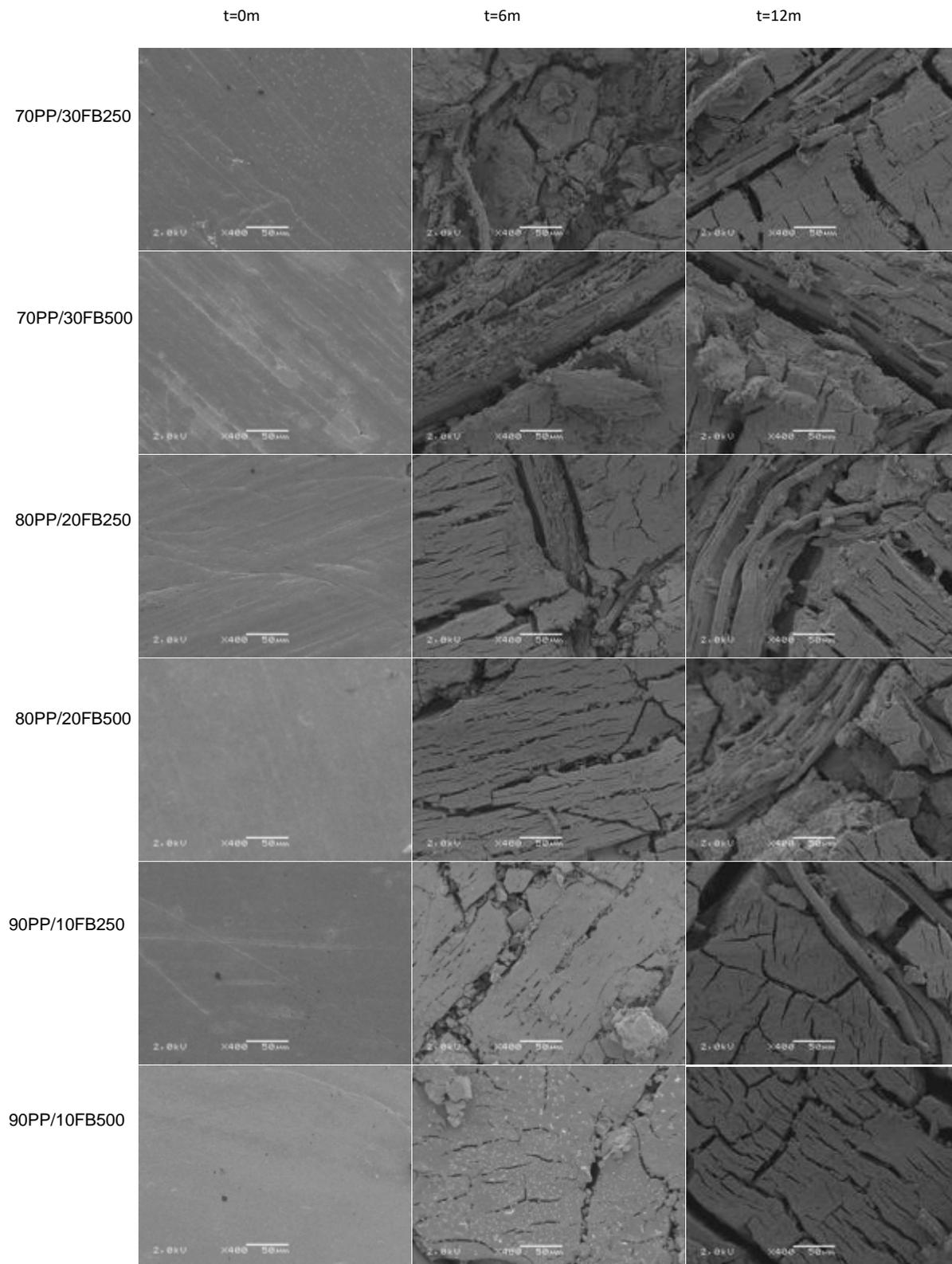
Na Figura 52 são mostradas as micrografias da superfície das amostras antes e após exposição ao envelhecimento natural. É possível verificar que antes do envelhecimento a superfície dos compósitos é completamente lisa e uniforme, especialmente nas amostras com menor teor de fibra de bambu (PP/FB, 90/10). Os compósitos que foram expostos durante 6 e 12 meses apresentam mudanças morfológicas drásticas na superfície entre as diferentes formulações.

Nos primeiros 6 meses, os compósitos com maior teor de fibra mostraram uma superfície mais irregular quando comparados com aqueles que tem menor teor de FB, notando-se o aparecimento de fissuras, e em alguns casos, é possível visualizar alguma fibra, já nos compósitos com menor teor de fibra também é possível observar uma superfície bastante rugosa e algumas pequenas fissuras, porém com menor intensidade. Este comportamento também é observado com 12 meses de exposição, onde as alterações topográficas evidenciaram prejuízos superficiais, observando-se o aparecimento de ondulações e fissuras mais intensas, em geral tornando-as mais rugosas. O teor de fibra também influenciou nos compósitos com 12 meses de exposição, pois aqueles com maior teor de fibra apresentam superfícies mais irregulares e fissuras ainda mais profundas. Por outro lado, verifica-se pouca influência do tamanho da fibra.

Nos grupos de compósitos expostos ao envelhecimento é possível observar mudanças morfológicas e indícios de degradação, aqueles que ficaram com maior tempo (12 meses) apresentam superfícies com alto grau de fissuramento, decorrentes das cisões de cadeias e pelo efeito de *stress cracking* e fotoquímico, devido à penetração da umidade, oxigênio e reações oxidativas.

Observa-se que ocorreu uma mudança bastante drástica na superfície dos compósitos nos primeiros seis meses de exposição, período correspondente à primavera-verão, tal como mencionado anteriormente, durante esta época, as variáveis climatológicas foram bastante agressivas, com temperaturas altas e índices de UV considerados como extremos. De acordo com a literatura, as radiações UV possuem níveis de energia com capacidade para romper ligações presentes nas cadeias poliméricas, causar fibrilamentos e trincas; a degradação por exposição natural ocorre com maior intensidade nas estações da primavera e verão (RIBEIRO, 2004).

Figura 52. Micrografias das superfícies expostas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento



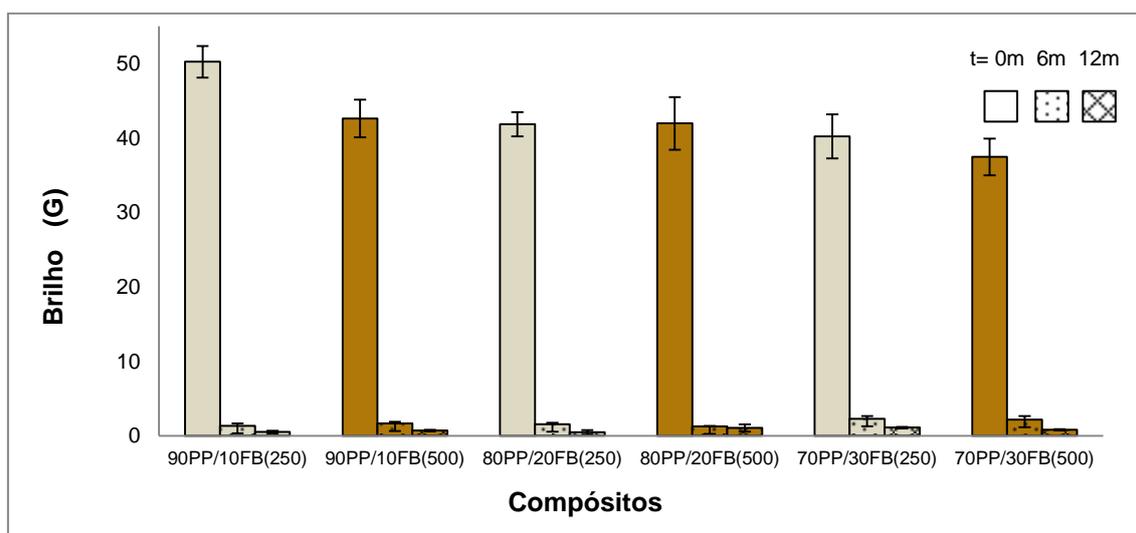
Os processos de degradação em polímeros dependem das condições climáticas (MAIA et al., 2000). De acordo com BRYDSON (1999) os polímeros

expostos à intempérie apresentam variação no seu comportamento, devido à variação no efeito de “blindagem da atmosfera” provocada pelas diferentes condições climáticas durante diferentes épocas do ano. De acordo com YAKIMETS et al. (2004) os polímeros sofrem degradação quando são expostos à luz solar na presença de oxigênio, uma degradação foto-oxidativa que depende fortemente da natureza química do material (GNATOWSKI et al., 2003). A maioria dos polímeros quando expostos ao envelhecimento natural apresentam uma superfície frágil, e o ataque preferencial acontece nas irregularidades, incluído os cromóforos, podendo levar ao aparecimento de micro rachaduras (WHITE et al., 1994). Nos compósitos expostos ao envelhecimento natural pode ser observado o aparecimento de porosidade e fissuras, sendo um indício de fotodegradação *stress cracking*, isto com maior intensidade nos compósitos expostos durante 12 meses. Este fenômeno também foi observado por CATTO (2015).

5.2.6.3 Propriedades ópticas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento

Na Figura 53 são mostrados os resultados da análise de brilho (G) para as amostras em função do tempo de exposição ao envelhecimento natural.

Figura 53. Variação do brilho dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento



Os compósitos com maiores teores de PP apresentam valores maiores de brilho antes da exposição ao envelhecimento, isto é são mais brilhosos do que aqueles com menor teor de polímero. Se observa claramente que com o tempo de exposição

os valores de brilho apresentaram uma queda drástica em todas as amostras já nos primeiros 6 meses de exposição em todos os compósitos (97, 96 e 94% em compósitos com 10, 20 e 30% de FB respectivamente).

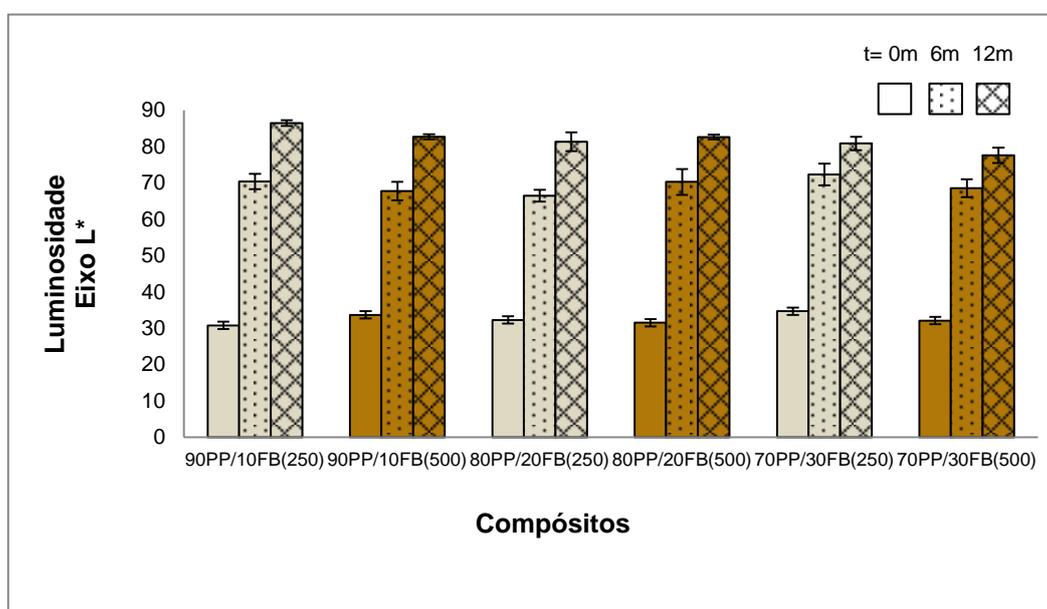
O teor de PP mostra uma alta influência no brilho, sendo que os compósitos com maior teor de polímero apresentaram uma maior queda quando comparados com os outros. Foi verificada a perda de brilho nos compósitos com maior teor de carga, com uma superfície cada vez mais rugosa e com porosidades, em função do tempo de exposição. A perda de brilho acontece pelo aumento de rugosidade na superfície dos compósitos, como demonstrado nas imagens de MEV mostrados anteriormente, provavelmente ocasionado pela ocorrência da degradação por *stress-cracking* influenciado pela precipitação da chuva ácida. O processo degradativo ocasiona mudanças químicas, mecânicas e físicas, entre elas a perda de brilho. Estes fenômenos quase sempre estão ligados a processos de cisão de cadeias e podem ocorrer também reticulações (WANASEKARA et al. 2011). Com maior tempo de exposição, se aumenta a quantidade de luz refletida na superfície, isto ocasiona rugosidade e aparecimento de fissuras, característica de degradação, ocasionando assim perda de brilho (MAIA et al., 2000). Estes resultados também foram observados por CATTO (2015), onde compósitos polímero-madeira expostos ao envelhecimento natural apresentaram degradação na superfície que afetou diretamente o brilho, com decréscimo ao longo do tempo de exposição.

Na Figura 54 são mostrados valores referentes à luminosidade (L) em função do tempo de exposição. Observa-se que os compósitos que não foram expostos à intempérie (t= 0m) apresentam valores mais baixos de L (que corresponde a amostras mais escuras, devido à pigmentação natural da madeira) e estes valores aumentam com o tempo de exposição. Já nos compósitos que permaneceram no envelhecimento durante seis meses nota-se um incremento nos valores de L* aproximadamente em mais de 100%. Os compósitos que permaneceram expostos durante 12 meses apresentaram valores ainda maiores quando comparados com os compósitos não expostos. Assim, verificou-se que quanto maior o tempo de exposição às intempéries, maior o valor de L*.

Nota-se que os compósitos com maior teor de polímero apresentaram também valores mais altos de L* com o tempo de exposição como esperado, já em relação à granulometria não apresentaram diferença significativa. Com o tempo de exposição há uma tendência a aumentar a luminosidade, isto é, as amostras cada vez mais perdem a sua cor inicial e se tornam mais claras, tendem a se tornar mais brancas com o tempo de exposição. O grupo de compósitos que permaneceu exposto durante os seis

primeiros meses (setembro de 2014 a março de 2015) correspondente às estações da primavera e verão enfrentaram variáveis climatológicas consideradas agressivas, onde o IUV chegou a valores considerados como extremos, isto explica o incremento acentuado de L^* nos primeiros seis meses. Já as amostras que permaneceram expostas por mais seis meses (no total 12 meses) além das condições mencionadas anteriormente, enfrentaram o período seguinte (março a setembro de 2015) correspondente ao outono e inverno, onde se apresentaram menores índices de UV, porém com maiores precipitações e uma maior variação média de temperaturas; assim estas amostras apresentaram os maiores valores para L^* .

Figura 54. Variação da luminosidade média dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento



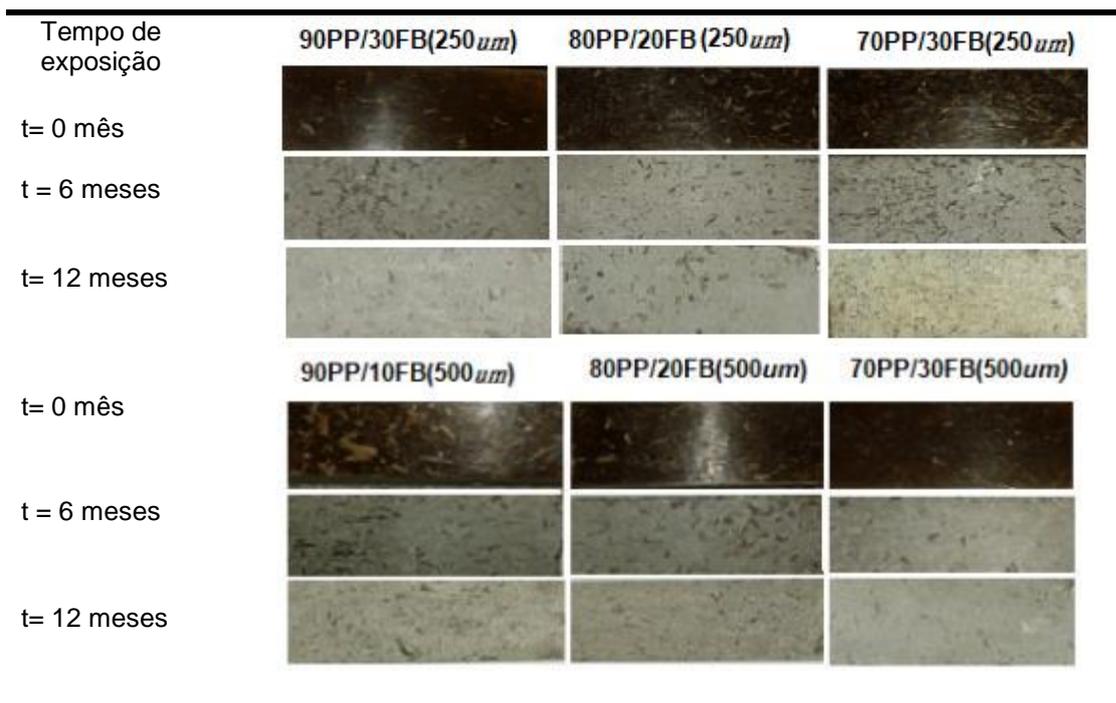
De acordo com MAIA et al.(2000) a exposição ao envelhecimento provoca na superfície do material um espalhamento de luz, isto se deve ao aparecimento de rugosidade e alterações na topografia da superfície. A tendência à perda de cor é um fenômeno comum em polímeros expostos à luz solar em presença de oxigênio, isto é um indício de degradação foto-oxidativa que depende em grande parte da natureza química do polímero (YAKIMETS et al., 2004).

Na Figura 55 são mostradas imagens dos corpos de prova antes e após exposição a envelhecimento natural no período de 6 e 12 meses, onde observa-se a perda de cor com o tempo de exposição. De acordo com WANASEKARA et al. (2011) durante o processo de degradação acontecem mudanças físicas e químicas que causam decoloração, aparecimento de fissuras, perda de brilho e isto está associado a

processos de cisão de cadeias e podem ocorrer reticulações; o PP absorve fortemente a radiação UV em comprimentos de onda menores que 250 nm (inferior aos raios que atingem a superfície terrestre que é de 290nm) embora sejam altamente sensíveis à fotodegradação. Uma explicação a este fenômeno é que hidroperóxidos e carbonilas, pigmentos, cargas, lubrificantes ou plastificantes atuem como iniciadores da fotodegradação, chamados de cromóforos (RABELLO, 2000).

Observa-se as amostras que não foram expostas ($t= 0m$) no envelhecimento são mais escuras, apresentam uma coloração marrom, cor atribuída a FB, e aquelas que foram expostas durante 6 e 12 meses apresentam uma perda de cor, uma tendência ao branqueamento em função do tempo, sendo a mudança mais drástica nos primeiros 6 meses, onde as condições climáticas foram mais agressivas.

Figura 55. Imagens das superfícies expostas dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento

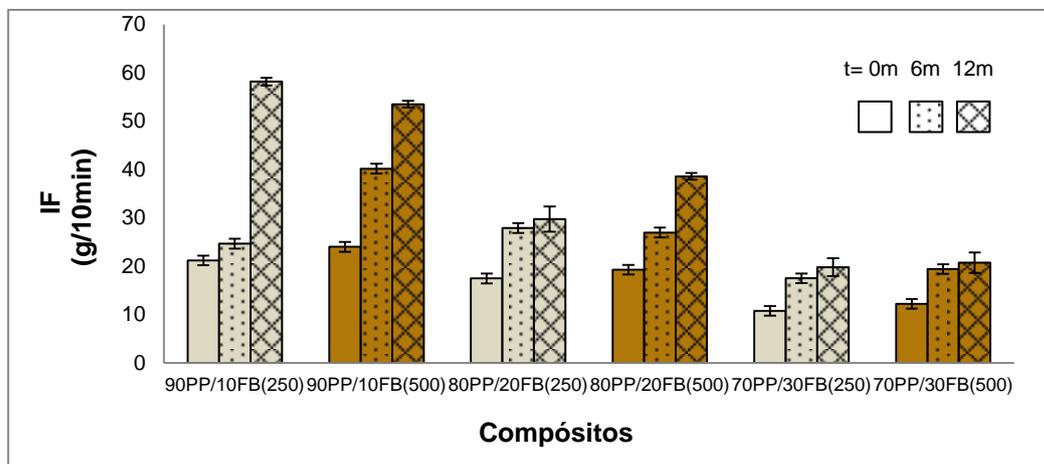


5.2.6.4 Propriedade reológica dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB expostos a envelhecimento natural

Na Figura 56 são apresentados resultados do comportamento reológico dos compósitos através das mudanças do IF em função do tempo de exposição:

comparativo antes da exposição (t=0m), seis meses de envelhecimento (t=6m) e doze meses de envelhecimento (t=12m).

Figura 56. IF dos compósitos de PP/FB em função do teor e tamanho da FB antes e depois do envelhecimento



É observado aumento do IF em todos os compósitos expostos à envelhecimento natural; porém nos compósitos com menor teor de fibra há um maior aumento de IF em função do tempo, ou seja, nos compósitos com maior teor de PP há um grande distanciamento entre os valores iniciais (antes do envelhecimento) e os valores pós-envelhecimento, sendo um indicio de degradação do material. Já nos compósitos com maior teor de FB nota-se um menor acréscimo de IF especialmente para os compósitos com 30% de FB, indicando que a presença da carga proporciona maior estabilidade térmica.

O aumento do IF se relaciona com a ocorrência de cisões de cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2007). Outros autores também observaram esse aumento do IF nos compósitos expostos a envelhecimento natural (SEMKIW et al. 2004; GONDAK, 2005).

5.2.7 Conclusões Etapa II

- Os resultados dos ensaios mecânicos demonstraram que os compósitos PP/FB são influenciados significativamente pelo teor de fibra, assim os compósitos com 30% de FB mostraram melhores resultados. Já quanto à granulometria, foi observado que a influência é menos expressiva. Porém quanto menor a granulometria ocasiona uma melhora nas propriedades mecânicas.

- Nos ensaios físicos foi observado que os compósitos com maior proporção de fibra, apresentaram valores de densidade maiores. Resultados de MEV mostraram que o menor tamanho de partícula facilita encapsulamento pela matriz.
- O teor de fibra tem maior influência na mudança do comportamento reológico dos compósitos do que a granulometria, assim os compósitos com maior teor de fibra apresentaram menor IF, pois a presença da fibra dificulta o escoamento da massa fundida.
- Os compósitos PP/FB foram afetados pela exposição a envelhecimento natural, em geral os compósitos expostos apresentaram diminuição nas suas propriedades mecânicas, mostraram indícios de degradação tornando-se mais rígidos e frágeis.

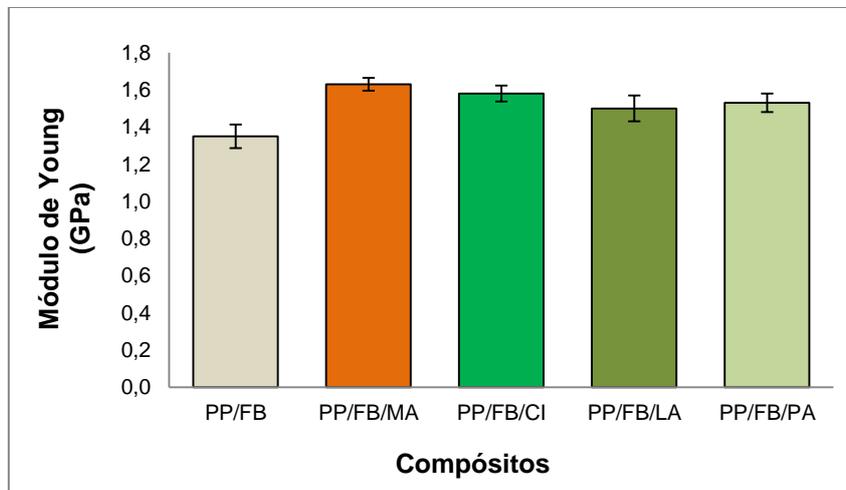
5.3 ETAPA III: AVALIAÇÃO DO USO DE AGENTE DE ACOPLAMENTO DE ORIGEM ORGÂNICA

De acordo com os resultados obtidos na etapa II, foi selecionada a FB de menor granulometria ($250\mu m$) e teor de FB 70%.

5.3.1 Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC

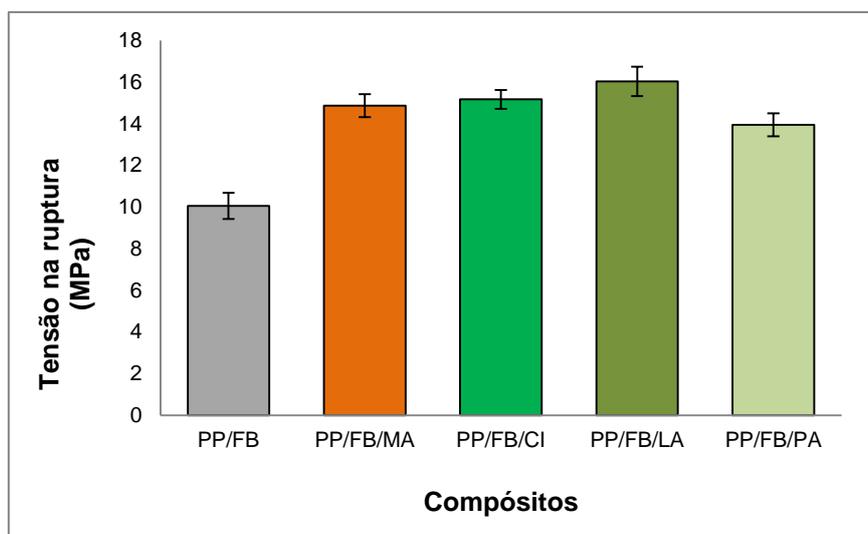
Nas Figuras 57 e 58 são apresentados os resultados do ensaio de tração dos compósitos em função do uso do agente de acoplamento MA e dos ácidos orgânicos (CI, LA e PA). Na Figura 57, observa-se que os compósitos com AC apresentam incremento no módulo de Young; destacando-se o compósito PP/FB/MA com um incremento de 21 % com relação ao compósito sem AC. Entre os compósitos com AC orgânico, o PP/FB/CI foi o que apresentou maior módulo 18% maior ao apresentado pelo compósito PP/FB; já os compósitos PP/FB/LA e PP/FB/PA apresentaram módulos similares de 11% e 14% superiores respectivamente quando comparados ao compósito sem AC.

Figura 57. Resultados do módulo elástico dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC



Na Figura 58 são mostrados resultados de tensão na ruptura dos compósitos avaliados, onde é possível visualizar que houve diferença significativa entre o compósito sem e com AC, isto é, o uso de AC propiciou incremento da resistência na ruptura, destacando-se o compósito PP/FB/LA, sendo este 60% superior ao compósito sem AC; já os compósitos PP/FB/MA e PP/FB/CI apresentaram desempenho similar e o compósito PP/FB/PA foi o que teve menor valor, porém 39% superior do que o compósito PP/FB.

Figura 58. Resultados da resistência à tração na ruptura dos compósitos sem e com o AC



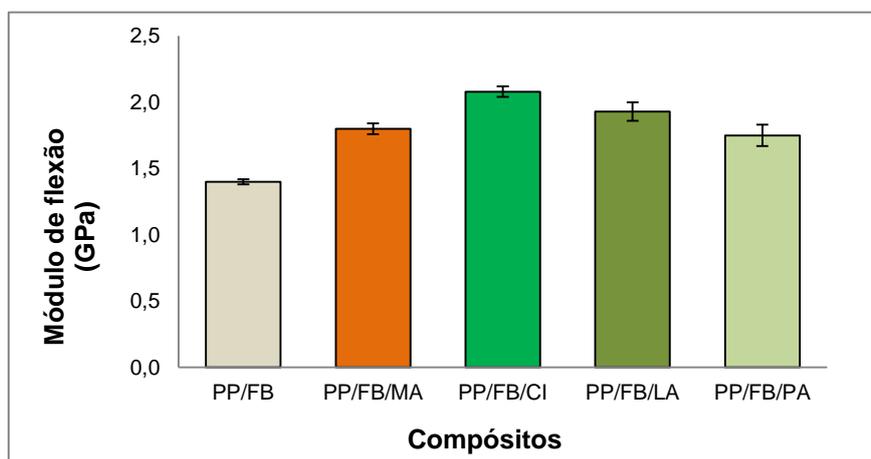
Estes resultados mostraram que, o uso de AC permitiu promover a interação da fibra com a matriz polimérica. O uso de AC pode ocasionar uma reconfiguração da hemicelulose e a lignina (KABIR et al., 2013), o que tem efeito sobre a resistência da fibra. A introdução de agente de acoplamento resulta em uma maior adesão na interface fibra-matriz em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais (LI et al., 2007; KABIR et al., 2013). Outros autores que estudaram os efeitos do uso de AC em compósitos de matriz polimérica de PP e reforçados com fibras de bambu reportaram comportamento similar (CHATTOPADHYAY et al., 2011; CHEN et al., 1998; ZHOU et al., 2013; MI et al., 1997). O uso de AC melhora significativamente a ligação interfacial entre fibra e polímero, pois os grupos anidrido entram em uma reação de esterificação com os grupos hidroxila da superfície da fibra lignocelulósica, ligando-se covalentemente com os grupos hidroxila (ADHIKARY et al., 2008); os compósitos PP/FB/MA apresentaram uma melhor transferência de tensão da matriz para o reforço, isto devido a uma provável ocorrência de ancoramento mecânico ou interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose na interface matriz polimérica/fibra (MULINARI, 2009). LÓPEZ et al., (2002), no estudo comparativo dos efeitos de diferentes fibras em compósitos com matriz de PP, avaliaram as propriedades mecânicas e concluíram que uma boa dispersão das fibras na matriz polimérica permite obter melhor desempenho mecânico nos compósitos.

Os compósitos compatibilizados com os ácidos orgânicos (AO) apresentaram resultados estatisticamente similares, porém, se observa um pequeno incremento no compósito funcionalizado com ácido cítrico (PP/FB/CI), isto pode ter relação com a

estrutura química do ácido cítrico com uma característica polar, portanto terá maior afinidade com a fibra, já as estruturas químicas do ácido láurico e a do ácido palmítico, apresentam cadeias mais longas com grupos CH_2 e um só grupo hidroxila OH , isto é, perde a força de polaridade, quando comparados com o ácido cítrico e o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (MA). O grau de compatibilidade da matriz com o reforço se relaciona com a estrutura química e a natureza do AC (CLEMONS, 2002), (CATTO, 2012).

Na Figura 59 é mostrado o módulo de flexão dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC (comercial e de origem orgânico). Os resultados indicam que a presença do AC promoveu um maior valor do módulo de flexão, outros autores também observaram este comportamento (ZHOUT et al., 2012; ZHOUT et al., 2013).

Figura 59. Módulo de flexão dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC

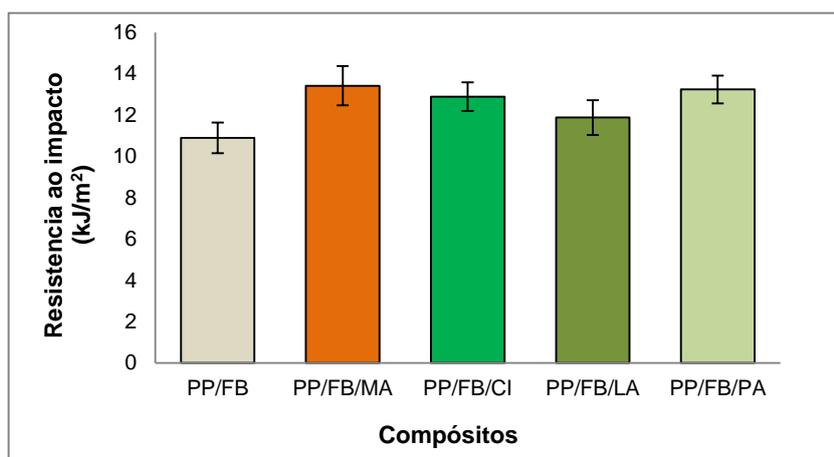


O maior valor do módulo de flexão foi apresentado pelo compósito PP/FB/CI, seguido do compósito PP/FB/LA, e os compósitos PP/FB/MA e PP/FB/PA apresentaram valores estatisticamente similares, sendo 29% e 25% respectivamente superiores quando comparados com o compósito sem AC. Maiores valores de módulo podem indicar aumento da adesão interfacial entre matriz polimérica e a adição com a fibra de bambu. O aumento dos valores de resistência à flexão se relaciona com a redução da mobilidade das cadeias poliméricas provocada pelo incremento da adesão interfacial entre matriz polimérica e fibra (CORREA et al., 2003). O ácido cítrico pode ter favorecido para uma maior adesão entre carga e matriz polimérica, isto provocado pela formação de ligações hidrogênio entre os grupos hidroxila das fibras de bambu e os grupos carbonila ou hidroxila do ácido cítrico e entrelaçamentos entre as cadeias do PP com este AO. Este fato pode indicar que a presença do ácido cítrico permita que

maior quantidade de esforço seja transferida do polímero para a fibra e com isto aumenta a resistência a flexão; comportamento similar foi observado por Poletto et al (2012), onde utilizaram outro ácido orgânico, (ácido octanóico) como AC em compósitos de PP reciclado e pó de madeira (POLETTTO, 2012).

Na Figura 60 são mostrados os resultados do ensaio de impacto dos compósitos sem e com AC (comercial e de origem orgânico).

Figura 60. Resistência ao impacto dos compósitos de PP/FB sem e com AC



Verifica-se que o uso de AC promoveu resistência ao impacto, outros autores também observaram que a presença do MA em compósitos PP/FB promoveu aumento na resistência ao impacto dos compósitos (ZHOUT et al., 2012), (ZHOUT et al., 2013). O compósito PP/FB/MA foi o que apresentou maior valor, seguido dos compósitos PP/FB/PA e PP/FB/CI (estes três compósitos com valores estatisticamente similares) e o compósito PP/FB/LA foi o que apresentou menor valor. O aumento da adesão interfacial entre matriz e fibra provoca uma diminuição da mobilidade da matriz polimérica, assim devido ao aumento da rigidez dos compósitos compatibilizados, podem apresentar uma fratura frágil, reduzindo a absorção de energia frente ao impacto (POLETTTO, 2012). Os compósitos com AC apresentaram maior resistência ao impacto. Isto pode indicar que a presença do MA e dos ácidos orgânicos PA e CI promoveram uma maior adesão entre a fibra e o polímero, isto também é comprovado pelas propriedades mecânicas mencionadas anteriormente. Estes resultados também podem ter relação com as estruturas químicas dos agentes compatibilizantes utilizados, tal como foi mencionado no comportamento ao ensaio de tração. A melhora na resistência mecânica pode ser atribuída aos grupos anidrido hidrofílica, do AC (MA) propensos a compatibilizar com as fibras de bambu, promovendo assim a dispersão

da fibra na matriz (ZHOUT et al., 2013). Além disso, os grupos anidridos podem reagir com os grupos hidroxila da fibra de bambu e formar ligações éster, melhorando a adesão interfacial entre as matrizes e as cargas (ZHOUT et al., 2013; GAO et al., 2012).

Na Tabela 19 é mostrado um resumo com os resultados das propriedades mecânicas da terceira etapa, onde foi avaliada a influência da presença do AC comercial (MA) e de ácidos orgânicos (AO).

Tabela 19. Resultados das propriedades mecânicas dos compósitos sem e com o AC

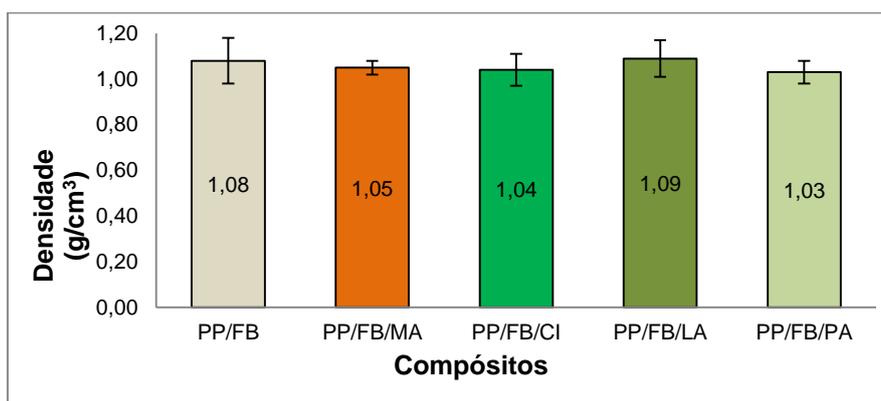
Amostras	Tração			Flexão	Impacto
	Módulo, Young	Tensão no escoamento	Tensão na ruptura	Módulo de flexão	Impacto Izod sem entalhe
	E (GPa)	σ escoamento (MPa)	σ ruptura (MPa)	E flexão (GPa)	(kJ/m ²)
PP/FB	1,35 ± 0,06	16,36 ± 1,53	10,45 ± 0,63	1,4 ± 0,02	11,1 ± 0,74
PP/FB/MA	1,63 ± 0,03	18,4 ± 0,26	14,87 ± 0,55	1,8 ± 0,04	13,42 ± 0,95
PP/FB/CI	1,58 ± 0,04	18,4 ± 0,45	15,17 ± 0,45	2,08 ± 0,04	12,89 ± 0,70
PP/FB/LA	1,50 ± 0,07	19,0 ± 0,54	16,03 ± 0,70	1,93 ± 0,07	11,88 ± 0,84
PP/FB/PA	1,53 ± 0,05	18,2 ± 0,39	13,95 ± 0,55	1,75 ± 0,08	13,24 ± 0,67

Tal como foi mencionado anteriormente, o uso do AC, promoveu uma melhor adesão interfacial levando a melhores propriedades mecânicas em compósitos PP/FB. MI et al. (1997) mencionam que as propriedades mecânicas em compósitos fibro-reforçados dependem criticamente da adesão interfacial fibra-matriz.

5.3.2 Propriedades físicas dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC

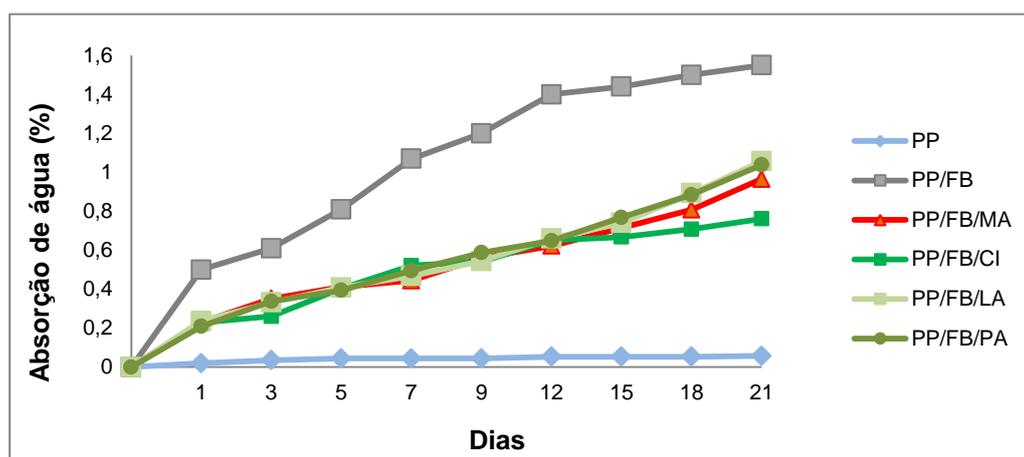
Na Figura 61 são apresentados resultados da densidade dos compósitos de PP/FB em função do uso de AC. Se observa que os compósitos com AC apresentaram densidades similares, porém menores ao compósito sem AC. Outros autores também observaram diminuição na densidade em compósitos PP/FB funcionalizados com MA (ZHOUT et al., 2012; ZHOUT et al., 2013).

Figura 61. Resultados de densidade dos compósitos sem e com o AC



Na Figura 62 são mostrados os resultados do teste de absorção de água dos compósitos sem e com AC em função do tempo (21 dias).

Figura 62. Resultados comparativos do teste de absorção de água dos compósitos sem e com AC



Observa-se em todos os compósitos um aumento da absorção de água quase proporcional com o tempo de imersão na água, o compósito sem AC apresentou maior índice de absorção de água desde os primeiros dias de imersão, isto pode ser atribuído a uma pobre adesão da interface entre o reforço e a matriz. Já os compósitos com AC apresentaram menor absorção de água, isto também foi observado por ZHOUT et al. (2013) em compósitos PP/FB, onde a presença de AC MA reduziu a absorção de água. Nota-se que nos primeiros dias o aumento foi mais lento para o compósito PP/FB/CI, e foi este o compósito com menor índice de absorção de água 51% menos que o compósito sem AC (PP/FB), os compósitos PP/FB/MA, PP/FB/PA e PP/FB/LA apresentaram 37%, 33% e 31% respectivamente menor absorção de água que o compósito PP/FB (sem AC).

O uso de AC permite constituir fortes interações químicas com os grupos hidroxilas da superfície das fibras e como consequência reduz a hidrofiliabilidade da fibra natural (Hauschild, 2006). Uma boa adesão reforço/matriz gera menor absorção de água, já que a matriz encapsula a fibra polar. A incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e matrizes hidrofóbicas gera uma fraca interface fibra matriz e uma baixa resistência a absorção de água (BLEDZKI et al., 1999). Estes resultados também podem estar relacionados com a estrutura química dos AC, assim o ácido cítrico apresenta uma estrutura química de natureza mais polar do que os outros AO que permitiu uma melhor adesão fibra/polímero, conseqüentemente maior caráter impermeável ao compósito e menor índice de absorção de água.

Outros autores também observaram que os compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras vegetais e compatibilizados, quando comparados com aqueles não compatibilizados, apresentam menor índice de absorção de água (ROZMAN et al., 2000; HAUSCHILD, 2006; MULINARI, 2009; CATTO, 2012; FARUK, et al. 2012; NADOLNY, 2013).

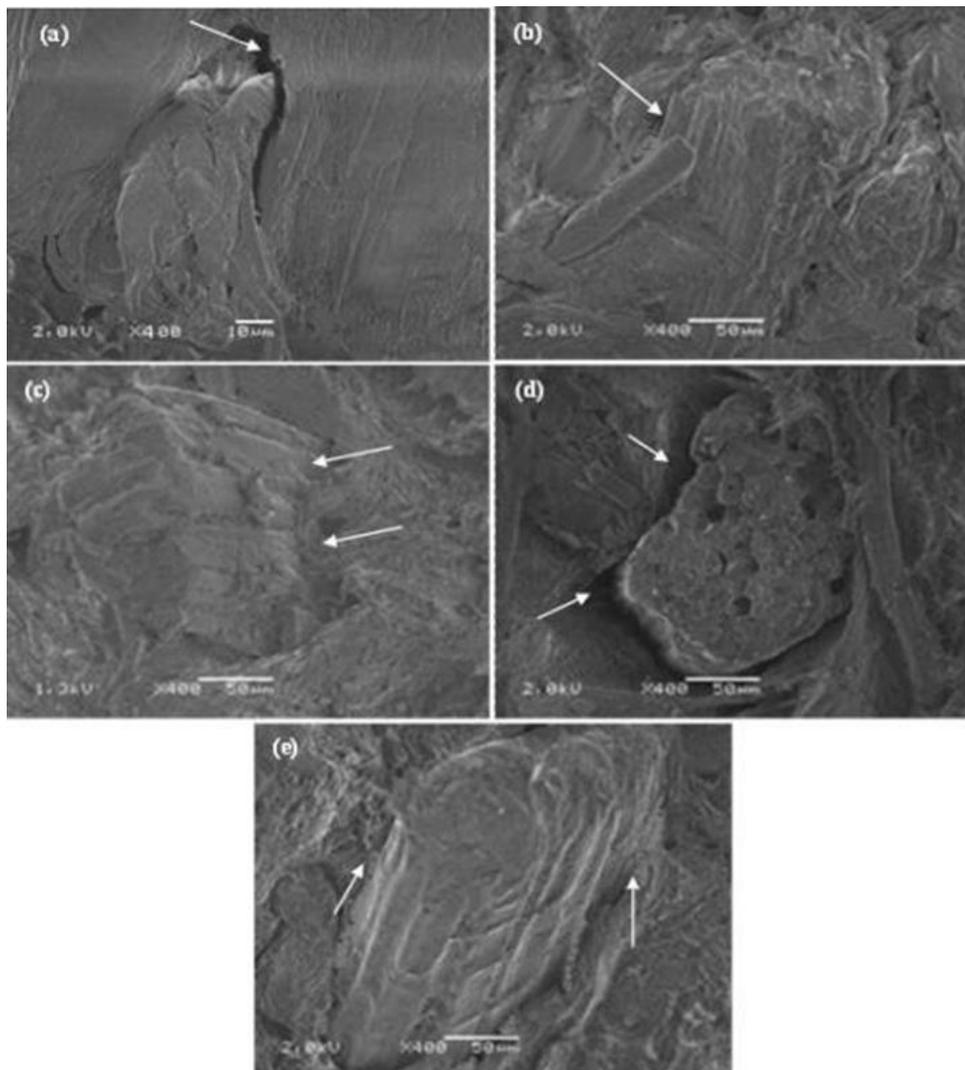
5.3.3 Análise morfológica dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC

Na Figura 63 são mostradas as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura após ensaio de tração dos compósitos sem e com AC (MA e AOs).

Pode ser observado que os compósitos com AC apresentam superfícies como maior aderência do que aquele compósito sem AC, na sequência, os compósitos PP/FB/CI, PP/FB/MA, PP/FB/PA, apresentam superfícies com maior aderência, menos vazios. Dentro dos compósitos com AC, o compósito PP/FB/LA é o que apresenta uma menor adesão, pois aparentemente indica pouca resistência para a fratura da amostra. Este resultado era esperado, pois nas propriedades mecânicas os compósitos PP/FB/CI, PP/FB/MA e PP/FB/PA, na sequência, mostraram maior resistência à ruptura do corpo de prova, isto indica superfícies com fortes interações, melhor dispersão das fibras na matriz e um aumento da adesão interfacial quando comparados com os o compósito não compatibilizado (PP/FB) e com aquele compatibilizado com ácido láurico (PP/FB/LA). Outros autores observaram que compósitos termoplásticos reforçados com fibras vegetais e compatibilizados com anidrido maleico apresentaram fortes interações e pontos de ancoragem entre a matriz polimérica e a fibra vegetal (LIU et al., 2003; HASCHILD, 2006). Ainda, outros autores também observaram que compósitos compatibilizados com poliolefina com anidrido maleico apresentaram superfícies de fratura com melhor interação entre matriz e fibras

quando comparados com aqueles não compatibilizados (CATTO, 2012; CORREA et al., 2003; MACHADO et al., 2000). ZHOUT et al., 2013; CHATTOPADHYAY et al., 2011; CHEN, 1998; MI, 1997, mencionam que em compósitos de PP/FB, a morfologia da fratura constatou que o efeito do MA promoveu a adesão interfacial matriz-reforço, com superfícies mais homogêneas, aprimorando a dispersão do reforço na matriz.

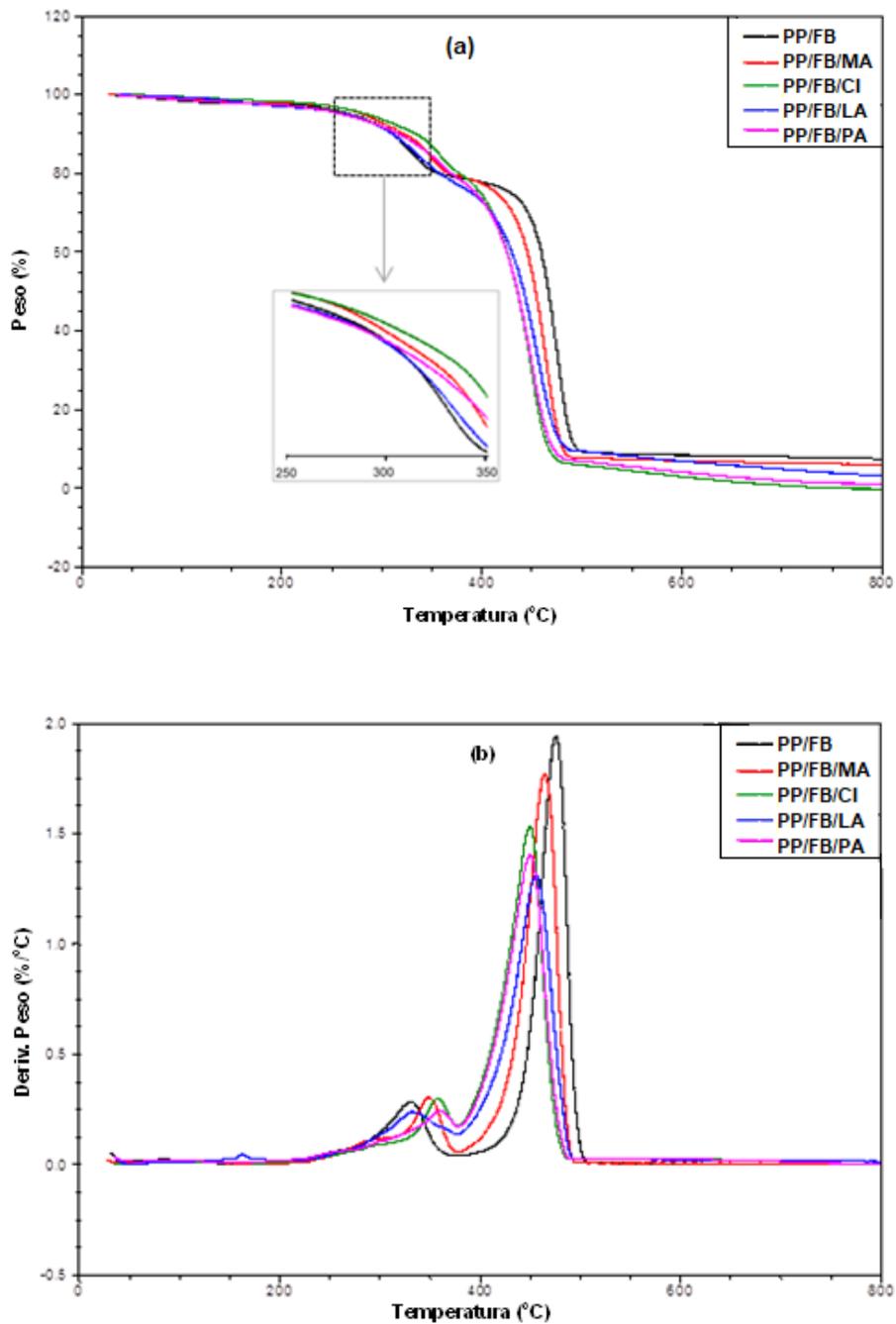
Figura 63. Micrografias da superfície de fratura dos compósitos sem e com AC avaliados após ensaio de tração: **(a)** PP/FB; **(b)** PP/FB/MA; **(c)** PP/FB/Cl; **(d)** PP/FB/LA; **(e)** PP/FB/PA



5.3.4 Propriedades térmicas dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC

Nas Figuras 64 (a) e b) são mostradas as curvas termogravimétricas (TGA) e as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) dos compósitos em função do uso de AC (comercial e de origem orgânico).

Figura 64 Curvas comparativas: **(a)** termogravimétricas (TGA);
(b) derivadas Termogravimétricas (DTG)



Observa-se que todos os compósitos avaliados apresentam quatro estágios de decomposição: o primeiro ocorre abaixo de 100 °C relacionado com a umidade presente na FB devido à característica hidrofílica e provavelmente devido a algumas substâncias extrativas com baixo peso molecular (SILVA et al., 2017; MOURA et al., 2018); o segundo estágio corresponde à decomposição da hemicelulose, no compósito sem AC com temperatura pico de DTG a 259 °C, já nos compósitos: PP/FB/MA a 290 °C, PP/FB/CI a 295 °C, PP/FB/LA a 257 °C e PP/FB/PA a 269 °C. O terceiro estágio se refere à decomposição da celulose a 330 °C para o compósito sem AC, e nos compósitos: PP/FB/MA a 348 °C, PP/FB/CI a 357, PP/FB/LA a 332 °C e PP/FB/PA a 359 °C. O quarto estágio corresponde à decomposição da matriz polimérica, no compósito sem AC a 475 °C; já nos compósitos PP/FB/MA a 464 °C; PP/FB/CI a 451 °C, PP/FB/LA a 455 °C e PP/FB/PA a 450 °C.

Os compósitos com AC apresentaram maior estabilidade térmica, comportamento semelhante foi observado por outros autores (CORREA et al., 2003; MACHADO et al., 2000). Significa que os compósitos acoplados apresentaram uma maior interação interfacial devido à reação dos grupos funcionais dos AC e dos grupos hidrofílicos da superfície da fibra (ARAUJO et al., 2008). Este comportamento pode ser atribuído à redução da movimentação das moléculas da matriz devido à presença de FB modificada com AC (ZHOU et al., 2013).

Também foi observado que o compósito PP/FB/CI apresentou maior estabilidade térmica; de acordo com POLETTO et al. (2014), em compósitos termoplásticos reforçados com farinha de madeira, o uso de ácidos orgânicos promoveu a estabilidade térmica e propiciou maior interação interfacial; isto provavelmente devido à formação de ligações de hidrogênio (POLETTO et al., 2014) e a uma menor reação de esterificação (POLETTO et al., 2014; POLETTO et al., 2011; HEE-SO et al. 2006) entre os grupos hidroxila da farinha de madeira e os grupos carboxila dos ácidos orgânicos (POLETTO et al., 2011).

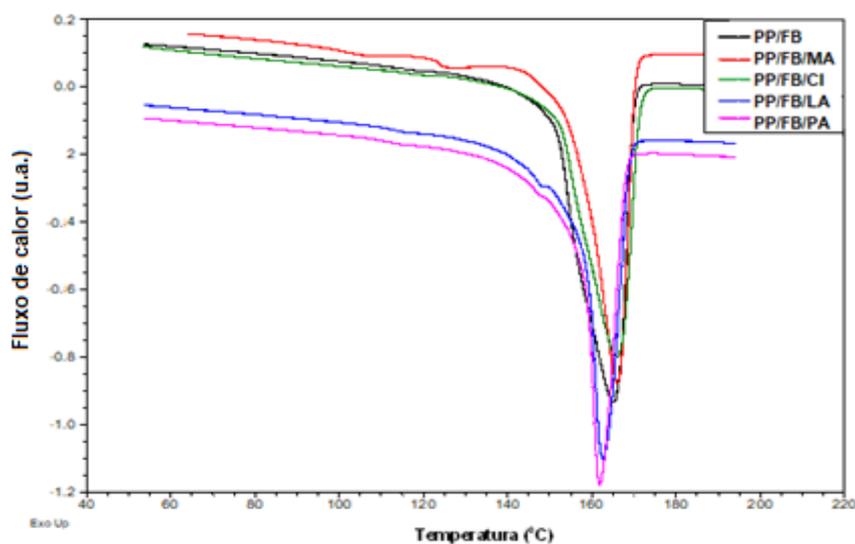
Na Tabela 20 são apresentados os resultados das propriedades térmicas dos compósitos obtidos pela análise termogravimétrica, dados de temperatura com 10% de perda de massa e porcentagem de cinzas (TGA); temperatura do pico da DTG de cada estágio de decomposição.

Tabela 20. Resultados das propriedades térmicas (TGA e DTG) dos compósitos sem e com AC

Amostra	TGA		DTG			
	T (°C)	Cinzas (%)	1° Tp (°C)	2° Tp (°C)	3° Tp (°C)	4° Tp (°C)
	10%					
PP/FB	310	7	84	259	330	475
PP/FB/MA	320	6	90	290	348	464
PP/FB/CI	333	1	96	295	357	451
PP/FB/LA	310	3	98	257	332	455
PP/FB/PA	315	1	97	269	359	450

Na Figura 65 se observam as curvas comparativas de DSC, em geral não há diferença significativa da temperatura de fusão (T_f) entre os compósitos sem e com AC, porém há um incremento na intensidade do pico nas curvas dos compósitos acoplados. Nota-se um decréscimo na ΔH_f dos compósitos com AC quando comparados com o compósito sem AC. Este decréscimo também foi observado por outros autores (CORREA et al., 2003; DE PAULA, 2011; Mulinari, 2009).

Figura 65. Curvas comparativas DSC dos compósitos sem e com AC



Na Tabela 21 são apresentados resultados correspondentes a propriedades térmicas dos compósitos avaliados obtidas por DSC, e o índice de cristalinidade (X_c) dos compósitos. Observa-se diminuição no X_c em todos compósitos com AC quando

comparados com o compósito sem AC, de 21% para PP/FB/MA, 11% para PP/FB/CI, 17% para PP/FB/LA e 19% para PP/FB/PA. Estes resultados indicam que o tamanho da molécula do AC influencia no decréscimo do Xc, e como CI é a molécula menor, foi o compósito PP/FB/CI o que apresentou maior Xc.

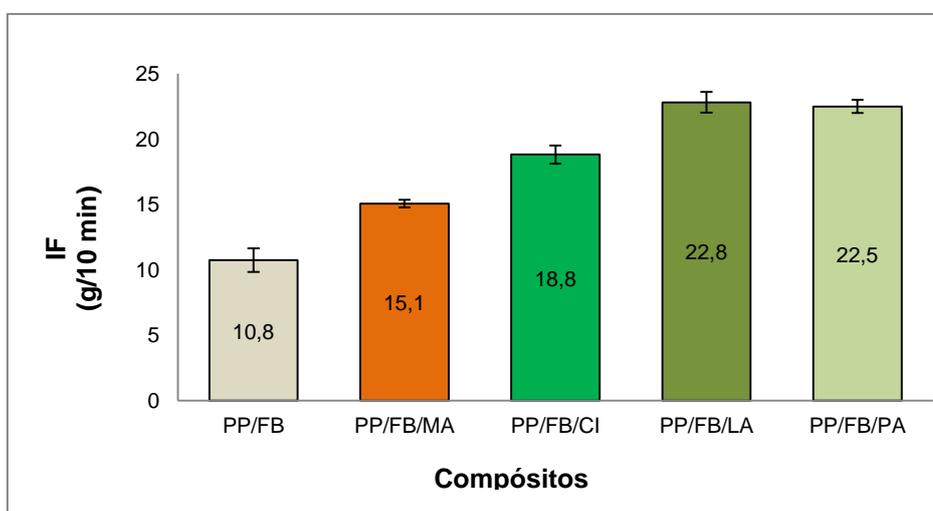
Tabela 21. Resultados das propriedades térmicas e índice de cristalinidade dos compósitos sem e com AC obtido por DSC

Amostra	Tf (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PP/FB	165	76,11	52,27
PP/FB/MA	166	57,55	41,29
PP/FB/CI	166	64,87	46,54
PP/FB/LA	163	60,26	43,24
PP/FB/PA	162	58,59	42,11

5.3.5 Propriedade reológica dos compósitos de PP/FB sem e com o uso de AC

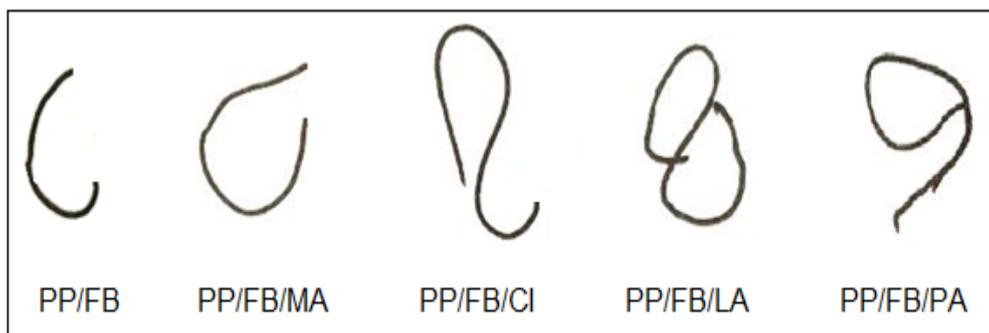
Na Figura 66 são mostrados resultados do IF expressados em gramas por 10 minutos dos compósitos avaliados, verifica-se que todos os compósitos com AC apresentaram IF maior do que o compósito PP/FB. Entre os compósitos com AC, aqueles acoplados com AOs, apresentaram maior IF. O compósito PP/FB/CI foi que apresentou menor IF quando comparado aos compósitos PP/FB/LA e PP/FB/PA. A incorporação de AC em compósitos PP/FB pode atuar como lubrificante e/ou plastificante (RABELLO, 1997), aumentando a fluidez do compósito.

Figura 66. Resultados do IF dos compósitos sem e com AC



Na Figura 67 pode ser confirmado esse aumento, em fotos tiradas das amostras testadas por MFI, onde o espaguete mais longo e fino é o do compósito PP/FB/LA.

Figura 67. Imagens das amostras testadas por MFI dos compósitos sem e com AC



O incremento do IF em compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras vegetais compatibilizados quando comparados com aqueles não compatibilizados, também foi observado por outros autores (CORREA, 2003; NADOLNY 2013; CATTO, 2012; FARUK, 2012; XIE et al., 2011).

5.3.6 Propriedades dos compósitos de PP/FB sem e com AC expostos a envelhecimento natural

Os compósitos obtidos na etapa III, sem AC (PP/FB), com AC comercial (PP/FB/MA) e os compósitos com AOs (PP/FB/CI, PP/FB/LA, PP/FB/PA) foram avaliados em função do tempo de exposição a envelhecimento natural (09 de janeiro de 2016 a 09 de janeiro de 2017), o primeiro grupo foi avaliado nos 6 primeiros meses (janeiro a junho de 2016) e o segundo grupo foi avaliado em 12 meses de exposição (janeiro de 2016 a janeiro de 2017).

Na Tabela 22, se apresentam as variáveis climatológicas analisadas para o período de exposição a envelhecimento natural dos compósitos expostos, de acordo com dados obtidos do INMET (Inmet, 2016 a 2017), e dados do CPTED/INPE para a cidade de Porto Alegre (Climatempo, 2016 a 2017).

Pode ser observado que nos primeiros 6 meses (09/01/2016 a 09/06/2016), correspondente as estações de verão e outono, o primeiro grupo de compósitos enfrentou condições atmosféricas consideradas como extremas, com temperaturas altas, alto nível de precipitação e o índice UV (IUV) acima de 10 (considerados como

muito altos), chegando inclusive a índices elevados (14). Neste período, a precipitação total foi aproximadamente de 780 mm, as temperaturas máximas variaram entre 24 °C e 36 °C, e a média de temperaturas baixas 11°C. Em geral foi um período afetado pelo fenômeno de “*El Niño*”, com eventos meteorológicos extremos; assim, no final do mês de janeiro, aconteceu um “*downburst*”, que de acordo com o centro integrado de comando da cidade de Porto Alegre (CEIC-POA) (Inmet, 2016), significa uma explosão atmosférica que pode resultar em ventos destrutivos com força até de tornado, ainda o mês de março apresentou temperatura média alta (acima da média), e neste caso também um dos sistemas causadores dessa onda de calor foi o fenômeno cíclico “*El Niño*”; no mês de abril foi registrada uma temperatura de 36 °C, segundo o INMET a maior temperatura para este mês desde 1916 (Inmet, 2016 a 2017).

Tabela 22. Dados das variáveis climatológicas analisadas durante o período de exposição a envelhecimento natural dos compósitos sem e com AC

Variáveis climatológicas analisadas		6 meses	12 meses
		Período de exposição: 09/01/2016 a 09/06/2016	Período de exposição: 09/01/2016 a 09/01/2017
Temperatura	Média mínima	11 °C	9 °C
	Menor registrada	4.5 °C	4.5 °C
	Média máxima	31 °C	32.2 °C
	Máxima registrada	36 °C	38 °C
	Variação média diária	9 °C	10 °C
Precipitação	Precipitação média	97 mm	114 mm
	Precipitação acumulada	780 mm	1558 mm
	Média registrada	97.5 mm	130 mm
pH	Mínimo registrado	3.0	4
	Máximo registrado	7.9	7.9
Índice UV	Média registrada	7	9.8
	Mínimo registrado	2	2
	Máximo registrado	12	14

Fonte. Inmet (2016-2017); ClimaTempo (2016-2017)

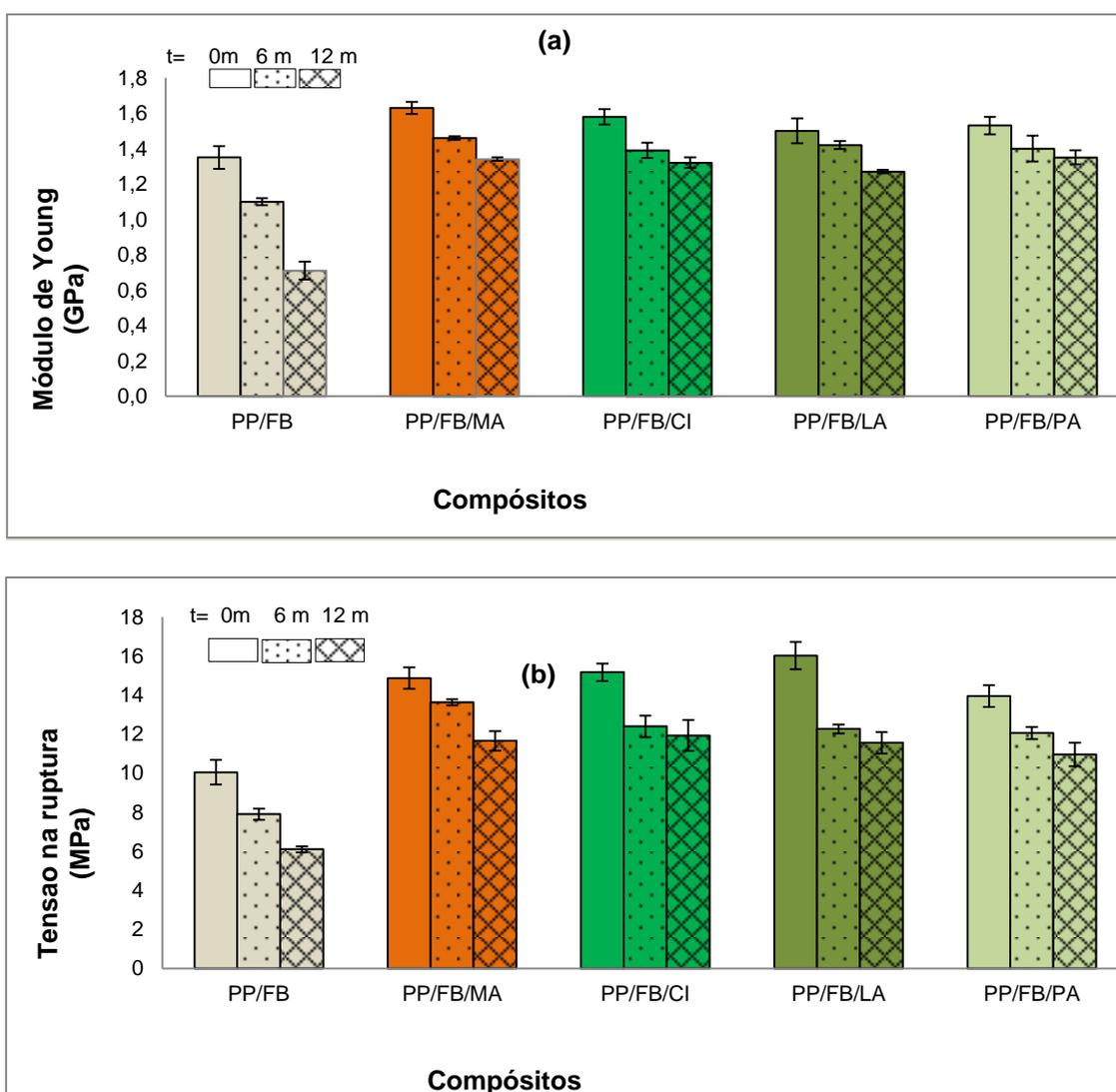
O segundo grupo de compósitos enfrentaram as 4 estações (09/01/2016 a 09/01/2017), além de temperaturas altas e baixas, altonível de precipitação, índices de IUV extremos chegando a 14, pode ser observada uma alta variação média diária. O inverno (junho, julho, agosto) foi marcado por chuvas, temperaturas mais baixas e ondas de frio, diminuindo ao longo da estação; no mês de agosto aconteceram

temperaturas típicas de verão (33,6 °C), com calor histórico 15°C acima da média para esta época do ano, segundo o CEIC, alterações provocadas pelo fenômeno do “El Niño” (enfraquecimento do fenômeno) (Climatempo, 2016 a 2017). A primavera (setembro, outubro, novembro) foi caracterizada pela entrada do fenômeno de “La Niña” com prolongamento de temperaturas baixas e redução de chuvas nesta região do Brasil.

5.3.6.1 Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC expostos a envelhecimento natural

Na Figura 68 (a) e (b) são apresentados os resultados do ensaio de tração dos compósitos (com e sem AC) em função do tempo de exposição ao envelhecimento natural.

Figura 68. Resultados do ensaio de tração dos compósitos sem e com AC antes e após envelhecimento natural: **(a).** Módulo de Young; **(b).** Tensão na ruptura



Na Figura 68 (a) são apresentados o módulo de Young onde é possível observar que todos os compósitos expostos apresentaram um decréscimo no módulo de Young. Os compósitos sem AC (PP/FB) apresentaram maior queda (47%) após 12 meses de exposição a envelhecimento natural. O compósitos com AOs apresentaram a menor queda, na sequência, PP/FB/PA (12%) e PP/FB/LA e PP/FB/CI (15 e 16 % respectivamente), e o compósito funcionalizado com AC comercial PP/FB/MA apresentou uma queda de 18%, estes resultados são estatisticamente similares, assim o uso de AC de origem natural foi similar ao comercial (de origem sintético), o uso de AC promoveu a estabilidade nos compósitos. Este comportamento também foi observado por POLETTO et al. (2014), onde a influência do ácido caprílico foi similar à promovida pelo MA, na estabilidade térmica e degradação cinética de compósitos de PP reciclado e farinha de madeira.

Na Figura 68 (b), os resultados da tensão na ruptura indicam um comportamento similar do que o módulo elástico; todos os compósitos apresentaram perda da resistência a tração ao longo do tempo de exposição. Os compósitos sem AC (PP/FB) apresentaram maior perda (39%) após 12 meses de exposição a envelhecimento natural, os compósitos PP/FB/MA, PP/FB/CI e PP/FB/PA apresentaram perda de menos de 21% após 12 meses, com valores estatisticamente similares; já o compósito PP/FB/LA apresentou uma perda de 27%.

O uso de AC promoveu a compatibilidade interfacial entre a fibra lignocelulósica e a matriz polimérica (LI et al., 2007; KABIR et al., 2013). Outros autores que estudaram os efeitos do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas de compósitos de PP reforçados com FB, reportaram comportamento similar, a adesão interfacial entre fibra e matriz foi melhorada com a adição de AC (CHATTOPADHYAY et al., 2011; CHEN et al., 1998; ZHOU et al., 2013; MI et al., 1997). Por outro lado, no caso de compósitos sem AC, podem ter ocorrido defeitos estruturais devido à falta de superfícies homogêneas, causando maior absorção de água e acelerando o início do processo de degradação. Nos seis primeiros meses de exposição, é possível observar perda de propriedades mecânicas de tração; durante esse período (verão e primavera), os compósitos foram menos rígidos, o que pode estar relacionado à absorção de água devido à alta frequência de chuva, esta água da chuva pode ter atuado como plastificante. Embora as amostras tenham sido previamente secas em estufa, conforme exigido pelas normas ASTM, existe a possibilidade de ainda existir moléculas de água ocluídas no interior dos compósitos, retidas pelas forças intermoleculares de hidrogênio, principalmente nas amostras expostas durante todo o período avaliado. A formação de *stress cracking* ambiental na

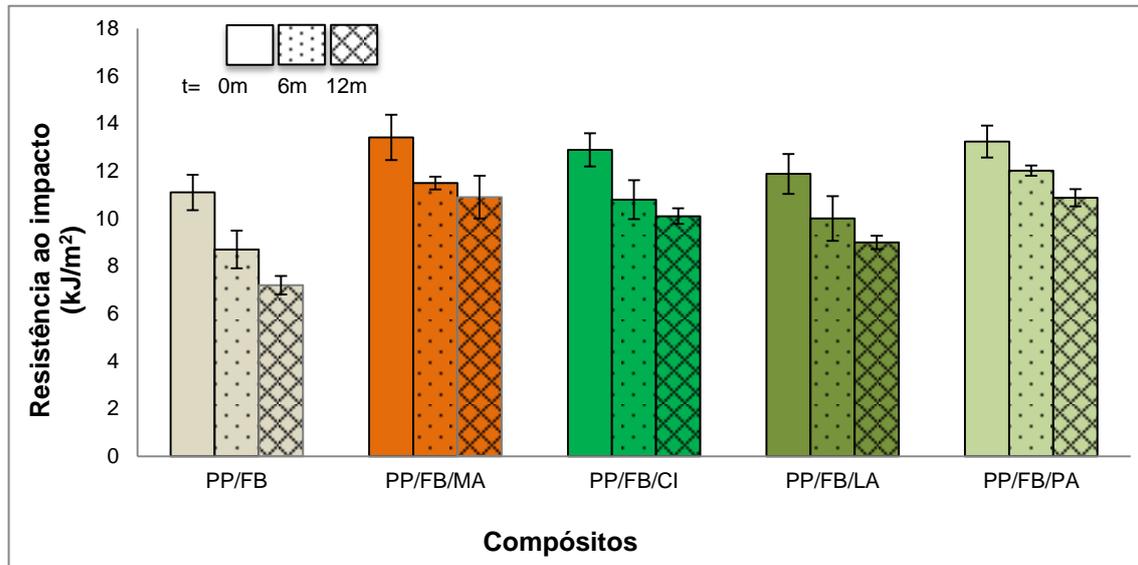
superfície dos compósitos expostos facilitou a difusão da água da chuva em seu interior, causando o inchamento nas fibras de bambu. Em geral, este período foi caracterizado por condições atmosféricas extremas (de acordo com as informações da Tabela 22) Assim, os compósitos foram submetidos a altos índices de chuva, altas temperaturas e valores extremos no índice de UV. Essas condições levaram à degradação foto-oxidativa, que pode ter favorecido a degradação hidrolítica da holocelulose da FB e *stress cracking* devido à alta precipitação. O fenômeno de tenso fissuramento conhecido como *stress cracking* é decorrente de dois fatores: solicitação mecânica e exposição a fluidos (precipitação da chuva).

Em 12 meses de exposição, todos os compósitos apresentaram maior decréscimo no seu desempenho mecânico, indicando maior fragilidade. Assim o segundo grupo de compósitos ficou exposto durante as quatro estações do ano, além das condições climáticas mencionadas anteriormente, enfrentaram o inverno marcado por uma média de temperaturas mais baixas, ondas de frio e redução de chuva; e a primavera caracterizada por prolongamento de temperaturas baixas, temperaturas altas e menor precipitação. A diminuição de propriedades mecânicas à tração em compósitos termoplásticos reforçados com fibras vegetais, expostos a envelhecimento natural, também foi observado por outros autores (JOSEPH et al., 2002; BLEZKI et al., 1996; KRASOWSKA, 2010; Yew et al., 2009; KOMURIAH, 2014). A redução nos valores do módulo de Young apresentado pelos compósitos em função do tempo de exposição pode ser devido à degradação como resultado da cisão de cadeias poliméricas (JOSEPH et al., 2002).

Na Figura 69 são apresentados resultados comparativos da resistência frente ao impacto em função do tempo de exposição. O uso de AC promoveu o aumento da resistência ao impacto (antes da exposição), isto é, houve transferência de energia da matriz para a fibra, tal como foi mencionado anteriormente.

Após a exposição a envelhecimento natural, todos os compósitos apresentaram perda na resistência ao impacto, porém, os compósitos não acoplados (PP/FB) apresentaram uma maior queda (36%) após 12 meses de exposição; assim o uso de AC promoveu uma melhor estabilidade, a menor perda apresentada foi para os compósitos PP/FB/MA e PP/FB/PA com 18%, seguidos dos compósitos PP/FB/CI e PP/FB/LA com 21% e 24% de perda respectivamente, após 12 meses de exposição. O decréscimo das propriedades mecânicas é consequência de vários fatores climáticos, sendo o mais relevante o da ação da luz UV proveniente da radiação solar (DOMINGOS et al., 2016).

Figura 69. Resistência ao impacto dos compósitos sem e com AC antes e após envelhecimento natural



Na Tabela 23 é mostrado um resumo dos resultados das propriedades mecânicas dos compósitos obtidos na etapa III, em função do tempo de exposição a envelhecimento natural.

Tabela 23. Resumo das propriedades mecânicas dos compósitos sem e com AC antes e após a exposição a envelhecimento natural

Amostra/tempo de exposição (meses)	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Extensão na ruptura (mm)	Impacto Izod (kJ/m ²)
PP/BF	0	12,45 ± 0,63	0,99 ± 0,10	11,10 ± 0,48
	6	10,00 ± 0,29	1,00 ± 0,10	8,70 ± 0,79
	12	7,80 ± 0,15	0,80 ± 0,12	7,20 ± 0,23
PP/BF/MA	0	14,87 ± 0,55	2,14 ± 0,31	13,42 ± 0,92
	6	13,63 ± 0,15	1,24 ± 0,12	11,50 ± 0,27
	12	11,66 ± 0,50	1,09 ± 0,13	10,90 ± 0,71
PP/BF/CI	0	15,17 ± 0,45	2,27 ± 0,06	12,89 ± 0,34
	6	12,40 ± 0,55	1,16 ± 0,07	10,80 ± 0,46
	12	11,93 ± 0,79	1,08 ± 0,04	10,10 ± 0,70
PP/FB/LA	0	16,03 ± 0,70	1,99 ± 0,43	11,88 ± 0,84
	6	12,27 ± 0,23	1,11 ± 0,36	10,01 ± 0,94
	12	11,56 ± 0,55	1,00 ± 0,40	9,00 ± 0,28
PP/FB/PA	0	13,95 ± 0,55	2,05 ± 0,10	13,24 ± 0,67
	6	12,06 ± 0,31	1,20 ± 0,46	12,02 ± 0,22
	12	10,96 ± 0,60	1,08 ± 0,46	10,88 ± 0,36

Tal como foi mencionado anteriormente, se observa que o uso de AC promoveu uma melhor adesão interfacial levando a melhores propriedades mecânicas em compósitos PP/FB, antes da exposição e uma melhor estabilidade frente às variáveis climatológicas analisadas (Tabela 22) no período de exposição.

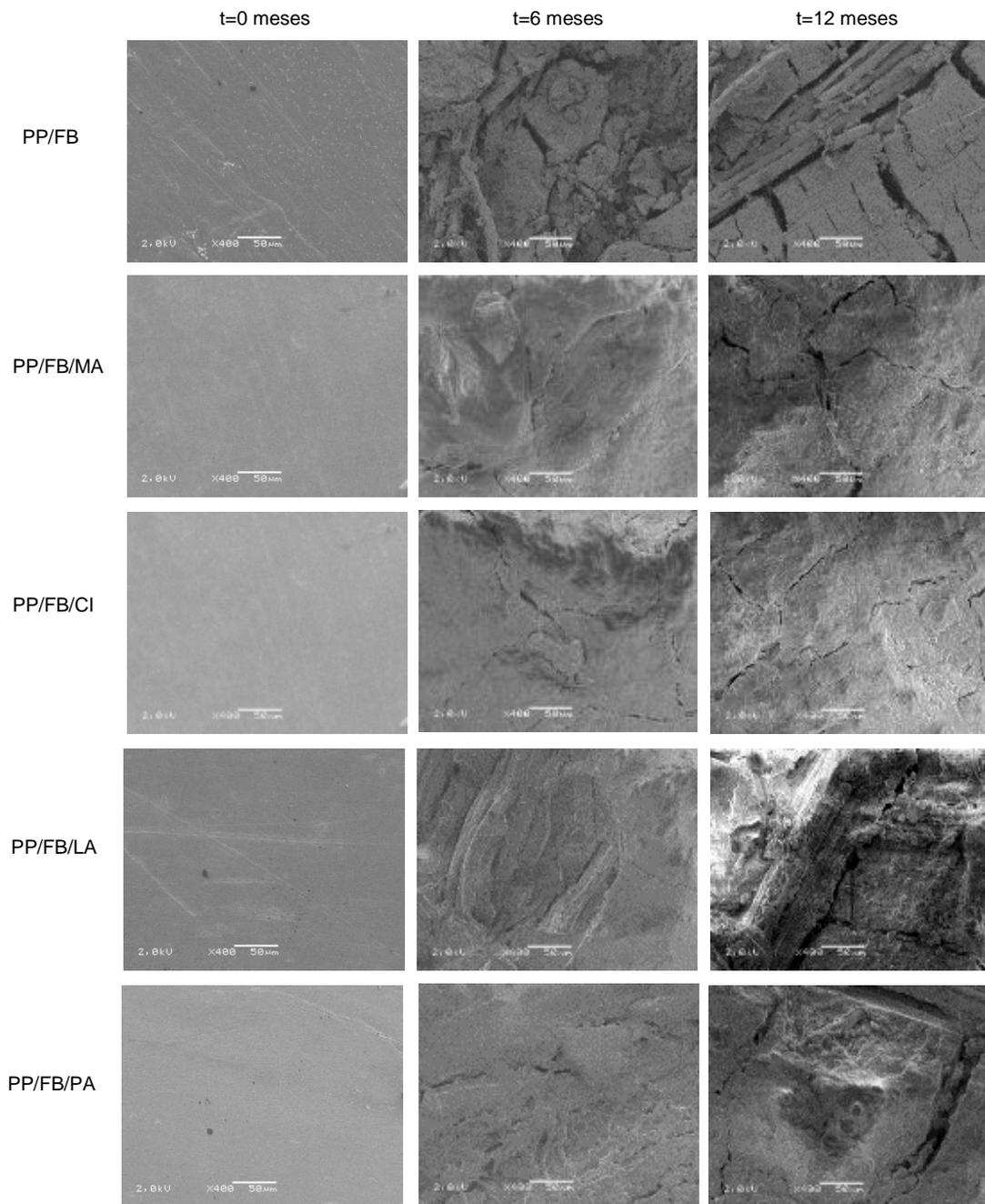
5.3.6.2 Propriedades morfológicas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC expostos a envelhecimento natural

Na Figura 70 são mostradas micrografias da superfície dos compósitos antes e após a exposição a envelhecimento natural nos períodos de 6 meses e total (12 meses). Observa-se em todos os compósitos expostos mudanças na superfície com aparecimento de fissuras já nos primeiros 6 meses de exposição. As alterações no compósito são mais intensas e profundas com 12 meses de exposição. Notam-se mudanças drásticas na superfície do compósito sem AC (PP/FB) com fraturas mais profundas, já os compósitos com AC apresentam fraturas mais superficiais e numerosas. Estas observações são coerentes aos resultados obtidos nas propriedades mecânicas mencionadas anteriormente, onde foi evidenciado que ditas propriedades diminuíram com o tempo de exposição ao envelhecimento natural e em compósitos sem AC, a diminuição de propriedades mecânicas ocorreu em maior proporção quando comparados com aqueles compatibilizados, pois uma forte interação interfacial faz com que diminuam as tensões internas, a porosidade e a degradação ambiental. Isto também foi observado por outros autores (JOSEPH et al., 2002; BLEZKI et al., 1996).

A diminuição nas propriedades em compósitos expostos a envelhecimento natural pode ocorrer devido à cisão das cadeias e degradação nas moléculas de PP, como resultado da foto-oxidação promovida pela radiação UV; isto também é evidenciado na presença de fissuras na superfície de compósitos expostos. Mudanças morfológicas confirmam a diminuição de propriedades a tração, devido à degradação (JOSEPH et al., 2002; KRASOWSKA et al., 2010; KOMURIAH et al., 2014). Compósitos expostos a envelhecimento natural mostraram propriedades morfológicas com superfícies que indicavam degradação severa, isto se evidencia em um comportamento mais frágil (YEW et al., 2009). As fissuras presentes em superfícies de compósitos podem ser causadas pelo tensofissuramento (*stress-cracking*) e também por tensões térmicas durante exposições ao envelhecimento natural, devido às variações de temperatura durante dia-noite, ou devido à assistência de tensões residuais de tração que se desenvolvem na superfície de alguns polímeros durante o envelhecimento (JOSEPH et al., 2002).

A primeira etapa de degradação do PP pode estar relacionada ao rompimento da cadeia que gera espécies reativas, radicais livres, responsáveis pela propagação do processo. A geração desta espécie, ou seja, a iniciação pode ser causada por agentes como: luz, alto índice UV, calor, ataque biológico, químico entre outros. Estas formas de iniciação sugerem em fornecer energia para o rompimento de ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

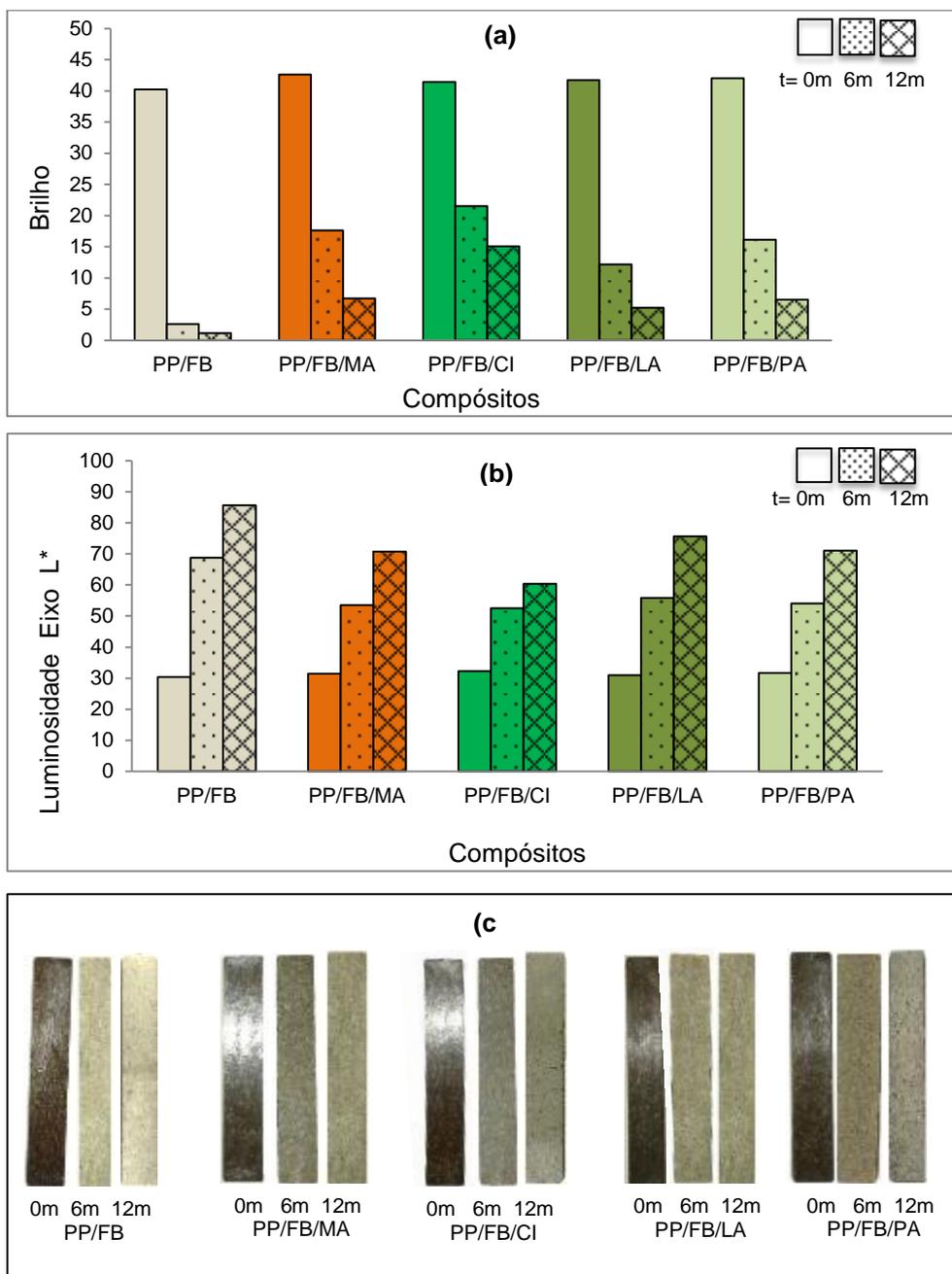
Figura 70. Micrografias das superfícies dos compósitos sem e com AC antes e após a exposição ao envelhecimento natural



5.3.6.3 Propriedades ópticas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC expostos ao envelhecimento natural

Na Figura 71 (a) e (b) são apresentados os resultados das propriedades ópticas: brilho e luminescência respectivamente, dos compósitos avaliados na etapa III, antes e após a exposição a envelhecimento natural, e na Figura 71 (c) apresenta imagens dos corpos de prova antes e após a exposição.

Figura 71. Propriedades ópticas dos compósitos sem e com o AC antes e após o envelhecimento natural: (a) Brilho, (b) Luminescência; (c) Imagens das amostras avaliadas



A aparência visual é muito importante para o estudo da degradação em materiais poliméricos, estes tendem a perder brilho (Figura 71 (a)), começando a amarelar e a perder sua cor (clareamento) (Figura 71 (c)) apresentando rachaduras e fissuras na superfície, entre outros que defeitos que reduzem sua vida útil (YOUSIF et al., 2013).

A exposição do PP à luz ultravioleta causa a degradação foto-oxidativa por via radicalar, que é formada pela quebra de cadeias poliméricas, no carbono terciário, produzindo radicais livres, levando a uma diminuição da massa molecular e à diminuição nas propriedades mecânicas (RIBEIRO, 2004).

Na Figura 71 (a) observa-se que todos os compósitos expostos apresentaram perda de brilho nas superfícies, esta perda foi mais intensa nos primeiros seis meses, com a formação de superfícies mais ásperas, devido ao fato de esse período ter sido caracterizado por eventos climáticos extremos, mencionados anteriormente (Tabela 22).

Os compósitos sem AC apresentaram maior perda, próximo de 100% após 12 meses de exposição. Os compósitos PP/FB/MA apresentaram uma perda aproximada de 75%, entre os compósitos acoplados com AO o PP/FB/CI foi o que apresentou menor perda de brilho aproximadamente de 60%, os compósitos PP/FB/LA e PP/FB/PA com 80% e 76% respectivamente.

Estes resultados indicam mais uma vez que o uso de AC promoveu maior interação da fibra com a matriz, onde a matriz encapsularia a fibra protegendo-a da umidade da chuva, retardando a degradação hidrolítica da fibra (BROWNING, 1963; KASS et al., 1970; CHANG et al., 2018). Nos compósitos sem CA, a fraca adesão facilitou a entrada de umidade e água, permitindo a lixiviação de algumas substâncias com menor massa molecular (extrativos e hemicelulose) e a degradação hidrolítica da fibra lignocelulósica.

Na Figura 71 (b) se observa que todos os compósitos experimentaram aumento na luminescência ou clareamento (índice L) ao longo dos 12 meses de exposição, os compósitos sem AC apresentaram maior clareamento, aproximadamente de 133% nos primeiros 6 meses chegando a 180% após 12 meses de exposição a envelhecimento natural.

Na Figura 71 (c) se indica a perda de cor do marrom para esbranquiçado (aumento de L), isso indica que as condições climáticas da radiação solar e das chuvas produziram o clareamento nos compósitos e possível lixiviação dos extrativos. De acordo com POLETTO (2016), a composição química dos extrativos, influencia na

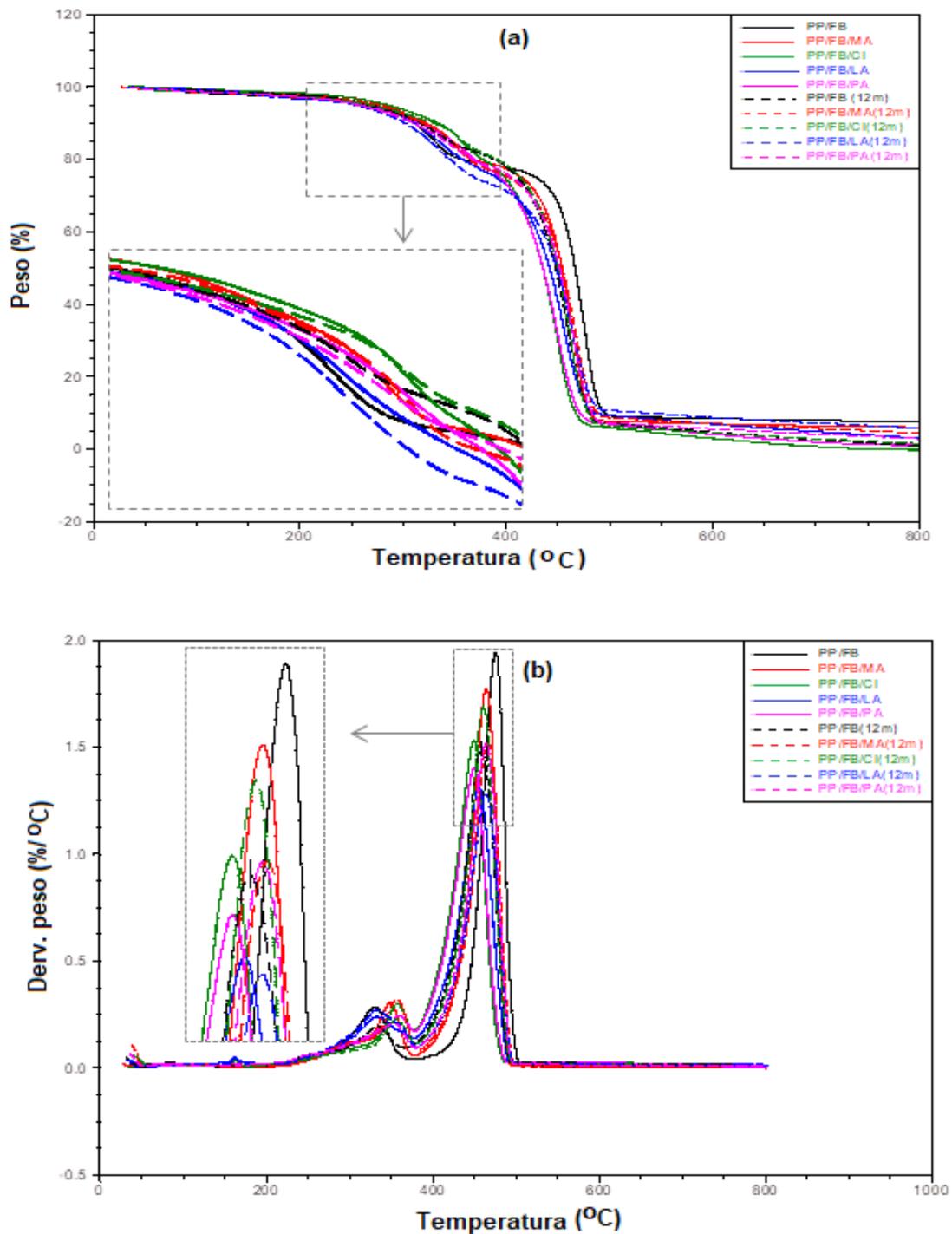
cor da madeira e a remoção destes componentes causa clareamento (perda de cor). Observa-se que os compósitos sem AC apresentam um maior clareamento, superfícies com mais fraturas ao longo do tempo de exposição, já os compósitos acoplados mostraram menor aumento no índice L, com superfícies menos esbranquiçadas após 12 meses de exposição, o uso de AC (MA e AOs) favoreceram maior estabilidade nos compósitos, estes resultados são coerentes com os observados nas micrografias e nas propriedades mecânicas mencionadas anteriormente.

5.3.6.4 Propriedades térmicas dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC expostos a envelhecimento natural

Na Figura 72 (a) e (b) são mostradas as curvas termogravimétricas (TGA) e as derivadas termogravimétricas (DTG) respectivamente, dos compósitos avaliados na Etapa III, antes e após 12 meses de exposição a envelhecimento natural.

Observa-se que os compósitos apresentam quatro estágios de perda de massa (tal como mencionado anteriormente), o primeiro ocorre a temperatura inferior a 100 °C relacionado à umidade presente na FB devido à característica hidrofílica apresentada pelas fibras lignocelulosicas, o segundo estágio corresponde à decomposição da hemicelulose, em compósitos sem CA (PP/FB) com pico de temperatura (T_p) de DTG a 259 °C antes e 265 °C após 12 meses de exposição ao envelhecimento natural; no compósito PP/FB/MA a 290 antes e 299 °C após a exposição; no compósito PP/FB/CI a 295 e 289 °C (antes e depois da exposição respectivamente); no compósito PP/FB/LA a 257 e 246 °C (antes e depois da exposição respectivamente); no compósito PP/FB/PA a 269 e 252 °C (antes e depois da exposição respectivamente). O terceiro estágio corresponde à decomposição da celulose a 330 °C e 333 °C para compósitos sem AC (antes e após a exposição respectivamente); já nos compósitos: PP/FB/MA a 348 °C e 357 °C; PP/FB/CI a 357 °C; PP/FB/LA a 332 °C e 331 °C e no compósito PP/FB/PA a 359 e 351 °C. O quarto estágio corresponde à decomposição da matriz polimérica, tal como mostrado na Tabela 24, se observa decréscimo na T_p (4º) nos compósitos sem AC de 18 °C após a exposição, já em compósitos acoplados se observa incremento de 3 °C para PP/FB/MA e de 10, 9 e 14 °C para PP/FB/CI, PP/FB/LA e PP/FB/PA respectivamente.

Figura 72. Curvas térmicas comparativas dos compósitos sem e com o AC antes e após o envelhecimento natural (12 meses): **(a)** Curvas termogravimétricas (TGA); **(b)** Derivadas termogravimétricas (DTG)



Os compósitos com AC mostraram maior estabilidade térmica quando comparados com aqueles sem AC, este comportamento também foi observado por outros autores (CORREA et al., 2003; MACHADO et al., 2000; CHATTOPADHYAY et al., 2010). Isto se refere ao fato dos compósitos acoplados apresentarem maior interação interfacial devido à reação dos grupos funcionais do CA e dos grupos

hidrofílicos da superfície da fibra (ARAUJO et al., 2008). Esse comportamento pode ser atribuído à redução da movimentação das moléculas da matriz devido à presença da fibra modificada com AC (ZHOU et al., 2013). O compósito PP/FB/CI apresentou maior estabilidade térmica. De acordo com POLETTO (2014), o uso de ácidos orgânicos em compósitos termoplásticos reforçados com farinha de madeira, promoveu estabilidade e maior interação interfacial. Estes resultados provavelmente são devido à formação de ligações de hidrogênio (POLETTO et al. 2014) e uma menor reação de esterificação (POLETTO et al., 2014; POLETTO et al. 2011; Hee-Soo et al. 2006) entre os grupos hidroxila da fibra lignocelulósica e os grupos carboxila dos ácidos orgânicos (POLETTO, 2011).

Na Tabela 24 são mostrados os resultados correspondentes às propriedades térmicas dos compósitos avaliados na etapa III após o envelhecimento natural, dados da temperatura com 10% de perda de massa e porcentagem de cinzas (TGA); pico de temperatura de DTG de cada estágio de decomposição.

Tabela 24. Resultados das propriedades térmicas (TGA e DTG) dos compósitos sem e com AC antes e após a exposição a envelhecimento natural (12 meses)

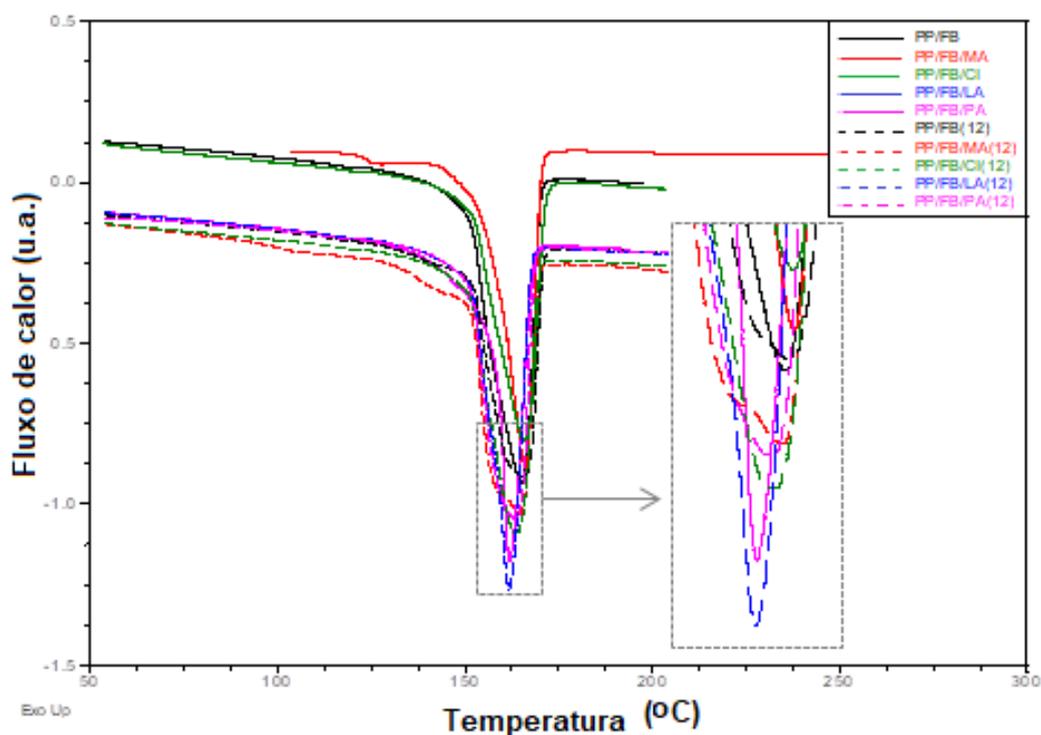
Amostra	Tempo (meses)	TGA		DTG			
		T (°C) 10% wt	Cinzas (%)	1º Tp (°C)	2º Tp (°C)	3º Tp (°C)	4º Tp (°C)
PP/FB	0	310	7.5	84	259	330	475
	12	316	2.3	86	265	333	457
PP/FB/MA	0	320	6.1	90	290	348	464
	12	319	4.5	92	299	357	467
PP/FB/CI	0	333	1.0	96	295	357	451
	12	328	1.5	98	289	357	461
PP/FB/LA	0	310	3.0	98	257	332	455
	12	301	5.0	88	246	331	464
PP/FB/PA	0	315	1.0	97	269	359	450
	12	308	3.0	92	252	351	464

T_p: Pico de temperatura da curva DTG de cada estágio de decomposição

Na Figura 73 se observa as curvas comparativas de DSC dos compósitos sem e com AC antes e após 12 meses de exposição a envelhecimento natural. Pode ser observado que os compósitos não apresentaram diferença significativa na temperatura de fusão; porém, observa-se uma maior intensidade no pico das curvas dos compósitos acoplados, após 12 meses de exposição a envelhecimento natural. Em compósitos sem AC (PP/FB) se observa diminuição na ΔH_m após a exposição, enquanto nos compósitos acoplados nota-se um incremento. O decréscimo da ΔH_m em

compósitos sem AC pode ter sido influenciada pela súbita degradação ambiental *stress cracking*, devido à fraca ligação interfacial entre fibra e matriz, que ao longo de 12 meses de exposição a envelhecimento natural, pode ter favorecido a difusão de moléculas da água da chuva na fase amorfa do PP, estas moléculas de água dificultam a recristalização das cadeias menores de PP, produto da cisão causada por foto oxidação (DE PAOLI, 2008).

Figura 73. Curvas DSC comparativas dos compósitos sem e com o AC antes e após o envelhecimento natural (12 meses)



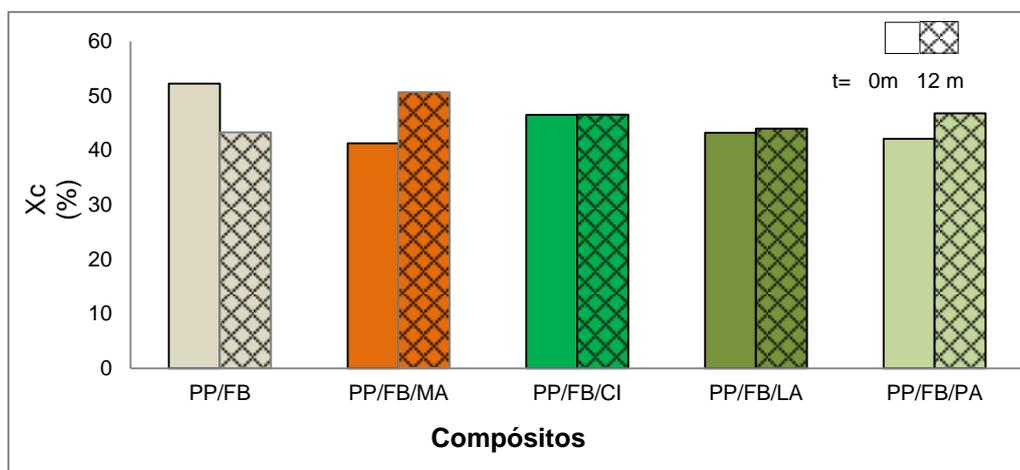
Na Tabela 25 são mostrados resultados correspondentes às propriedades térmicas obtidas por DSC assim como o índice de cristalinidade dos compósitos avaliados antes e após a exposição (12 meses).

Na Figura 72 é mostrado o resultado do índice de cristalinidade. Observa-se um decréscimo no X_c dos compósitos sem AC, enquanto quase todos os compósitos acoplados apresentam aumento, sendo maior para o compósito PP/FB/MA, o compósito PP/FB/CI apresenta estabilidade no X_c com o mesmo valor antes e após a exposição.

Tabela 25. Resultados das propriedades térmicas e índice de cristalinidade obtido por DSC dos compósitos sem e com o AC antes e após a exposição a envelhecimento natural (12 meses)

Amostra	Tempo (meses)	2º Aquecimento		
		Tf (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PP/FB	0	165	76,11	52,27
	12	166	63,08	43,32
PP/FB/MA	0	166	57,55	41,29
	12	165	70,6	50,66
PP/FB/CI	0	166	64,8	46,54
	12	164	64,8	46,54
PP/FB/LA	0	163	60,26	43,24
	12	162	61,30	43,98
PP/FB/PA	0	162	58,59	42,11
	12	163	65,20	46,78

Figura 74. Índice de cristalinidade dos compósitos sem e com o AC antes e após o envelhecimento natural (12 meses)

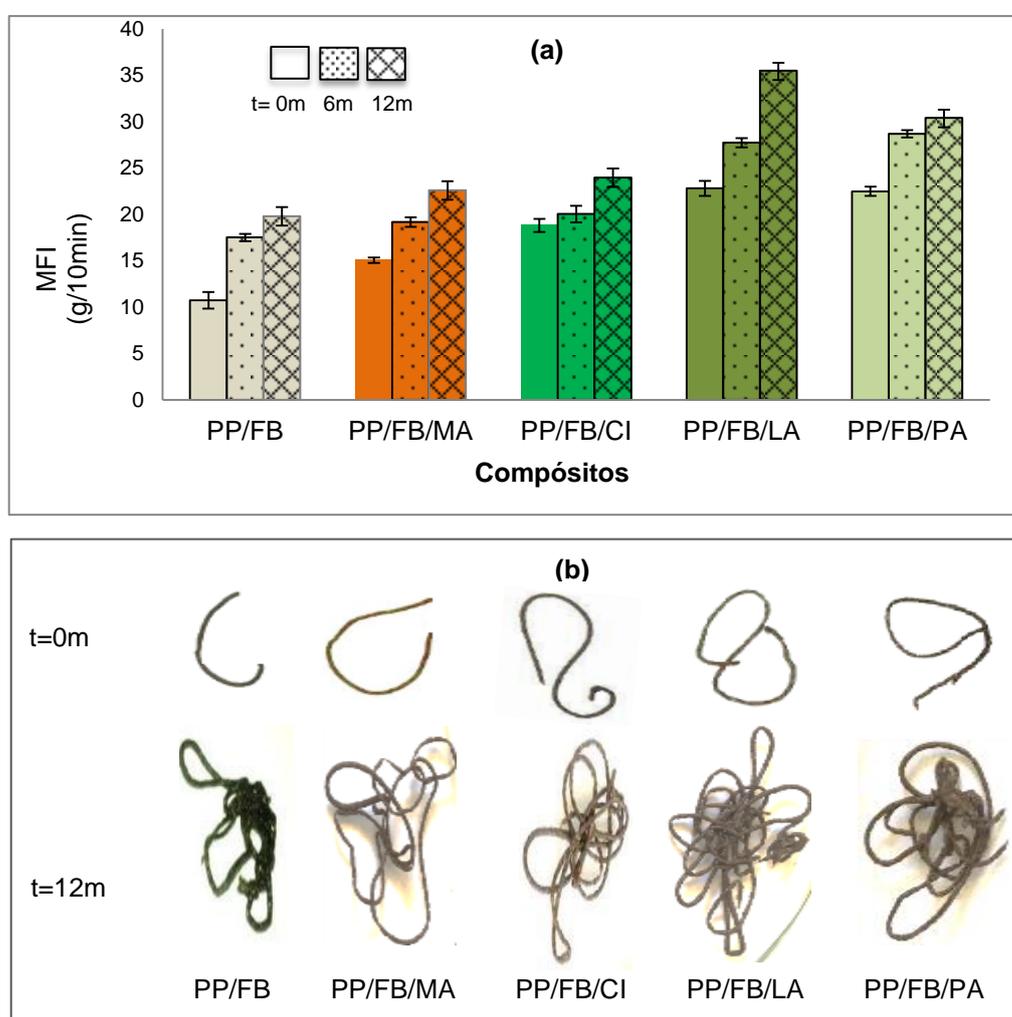


Este comportamento coincide com o observado nas propriedades mecânicas, onde os compósitos sem AC apresentaram uma queda brusca no módulo, tornando-se muito frágeis após a exposição. O uso de AC promoveu uma melhor interação fibra/matriz. O incremento de Xc após o envelhecimento em compósitos acoplados pode ser devido ao fato que com a degradação do PP acontece a cisão das cadeias de maior massa molar originando cadeias de menor tamanho, que podem favorecer a formação de fases cristalinas (Motagna et al. 2016).

5.3.6.5 Propriedade reológica dos compósitos de PP/FB sem e com uso de AC expostos a envelhecimento natural

Na Figura 75 (a) são mostrados resultados comparativos do índice de fluidez (MFI) expressado em gramas por 10 minutos, dos compósitos sem e com AC antes e após exposição a envelhecimento natural. Na Figura 75 (b) se indicam imagens das amostras avaliadas por MFI antes e após 12 meses de exposição a envelhecimento natural.

Figura 75. Resultados do MFI dos compósitos sem e com o AC: (a) Antes e após 6 e 12 meses de exposição a envelhecimento natural; (b) Imagens das amostras avaliadas por MFI antes e após 12 meses de exposição.



Observa-se que a incorporação de CA nos compósitos PP/FB pode influenciar atuando como lubrificante e/ou plastificante (RABELLO, 1997), aumentando a fluidez do compósito, os compósitos acoplados com AO apresentam maior IF antes da exposição, tal como foi mencionado anteriormente. Pode ser observado na Figura 75

(a), que todos os compósitos aumentaram o IF após exposição ao envelhecimento natural, porém os compósitos sem AC apresentaram maior incremento após 12 meses de exposição (83%) com relação ao IF apresentado antes da exposição, já os compósitos com AC apresentaram menor incremento de IF com relação ao valor apresentado antes da exposição, na sequência, PP/FB/LA, PP/FB/MA, PP/FB/PA e PP/FB/CI com 56%, 50%, 35% e 28% respectivamente. Na Figura 75 (b), se confirmam estas observações do incremento do IF após 12 meses de exposição a envelhecimento natural.

Estes resultados são consistentes com os apresentados nas propriedades térmicas mencionadas anteriormente, a análise termogravimétrica indicou que a presença de AC nos compósitos PP/FB promoveu maior estabilidade térmica. O aumento no MFI está relacionado à cisão das cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2007). Este comportamento é consequência dos mecanismos de degradação do PP, que envolve a quebra da cadeia devido à cisão β de radicais alcoxi gerados pela auto-oxidação do PP (BUTYLINA et al., 2012). A cisão da cadeia geralmente transforma as resinas commodities com baixo IF em resinas com alto IF (Mehrdad et al. 2012). Este comportamento em compósitos expostos ao envelhecimento natural também foi observado por outros autores (BUTYLINA et al., 2012; GONDAK, 2005; SEMKIW et al., 2004; LUPPI et al., 2013).

5.3.7 Conclusões Etapa III

- O uso de AC (MA, CI, LA, PA) proporcionou maior interação interfacial fibra-matriz.
- Entre os compósitos compatibilizados com ácidos orgânicos, foi observado que o ácido cítrico e o ácido palmítico proporcionaram melhor dispersão das fibras na matriz polimérica, favoreceram significativamente a ligação interfacial FB/PP.
- Em geral os compósitos funcionalizados com ácidos orgânicos apresentaram módulo de Young e módulo de flexão similar a aqueles funcionalizados com MA.

- O uso de AC influenciou na diminuição da densidade em compósitos PP/FB, os valores apresentados pela influência do MA e dos ácidos orgânicos avaliados (CI, LA, PA) foram estatisticamente iguais.
- Os compósitos com AC apresentaram menor índice de absorção de água quando comparados com o compósito sem AC, destacando-se os compósitos acoplados com ácido cítrico que apresentaram 51% menos absorção de água que os compósitos sem AC.
- Os compósitos acoplados apresentaram superfícies com maior aderência e menos vazios, a influência do CI e do PA foi similar à apresentada pelo uso de MA. Nas propriedades térmicas em geral, o uso de AC promoveu estabilidade nos compósitos, o uso de CI promoveu uma melhor estabilidade.
- O PP é conhecido como um polímero não biodegradável, porém é sensível a uma série de reações térmicas e fotooxidativas, que afetam o desempenho do material em condições de envelhecimento, processo no qual interagem a incidência da radiação ultravioleta e oxigênio atmosférico, o que foi confirmado após a exposição a envelhecimento natural dos compósitos avaliados.
- Os compósitos PP/FB mostraram ser sensíveis ao envelhecimento natural; a degradação das suas propriedades mecânicas e morfológicas depende do período de exposição e das condições climáticas, o uso de AC comercial e os ácidos orgânicos avaliados neste estudo, promoveram melhor desempenho mecânico e estabilidade nos compósitos, com superfícies menos afetadas após o envelhecimento natural.

6. CONCLUSÕES GERAIS

As conclusões gerais com relação aos objetivos específicos desta tese de doutorado sobre compósito de PP reforçado com fibra de bambu: uso de ácidos orgânicos como agente de acoplamento são as seguintes:

- Os resultados gerais das propriedades mostraram que os compósitos PP/FB são influenciados significativamente pelo teor de fibra, assim os compósitos com maior teor de fibra (30%) mostraram melhores resultados. Já quanto à granulometria, foi observado que a influência é menos expressiva, porém melhores resultados foram apresentados com a fibra de menor tamanho (250 μm).
- O uso de agente de acoplamento em compósitos PP/FB promoveu maior interação interfacial fibra-matriz, superfícies com maior aderência e menos vazios, melhor dispersão das fibras na matriz polimérica.
- Os resultados gerais das propriedades mostraram que os ácidos orgânicos cítrico e palmítico se apresentam como opções de agente de acoplamento de origem orgânica em consideração com o meio ambiente frente ao agente de acoplamento MA de origem sintética em compósitos PP/FB.
- O uso de agente de acoplamento em compósitos PP/FB promoveu maior estabilidade térmica.
- As condições climáticas extremas experimentadas pelos compósitos durante a exposição a envelhecimento natural afetaram o desempenho do material, os compósitos acoplados apresentaram menos perda de propriedades.
- Neste tipo de compósitos com matriz polimérica e reforçados com fibras lignocelulosicas é necessário adicionar agentes protetores para otimizar suas aplicações expostas a envelhecimento natural.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outras espécies de bambu como reforço, para avaliar a influência da espécie de bambu na obtenção de compósitos PP/FB.
- Avaliar o uso de matriz reciclada em compósitos PP/FB.
- Utilizar agentes protetores para avaliar as propriedades dos compósitos quando expostos a condições ambientais extremas.
- Avaliar os compósitos à degradação em câmaras de envelhecimento artificial.
- Realizar uma avaliação comparativa da degradação ao envelhecimento natural e artificial dos compósitos.
- Fazer uma avaliação comparativa das propriedades obtidas após o envelhecimento natural e as obtidas a partir da simulação com o uso do método de elementos finitos
- Avaliar os compósitos em contato com ambientes diversos: piscinas, para-choques em veículos, jardins (em contato com a terra) para verificar prováveis aplicações: *decks*, mobiliário exterior, elementos construtivos para mobiliário urbano, peças automotivas.
- Propor possíveis aplicações dos compósitos obtidos no design de produtos, a partir do uso do método de elementos finitos.

ANEXO 1

CARACTERÍSTICAS DO PP CP 141 (Braskem)



Folha de Dados

Rev. 5 – Maio/07

CP 141

Polipropileno CP 141

Subfamília:

Copolímero Heterofásico

Descrição:

O CP 141 é um copolímero heterofásico de propeno e eteno com alto índice de fluidez, especialmente desenhado para proporcionar elevada produtividade (ciclo rápido). Produto atóxico, apresenta ótima processabilidade, ótimo balanço rigidez/impacto e boa resistência ao impacto em baixas temperaturas.

Aplicações:

Utilidades domésticas

Peças de parede fina e elevada razão de fluxo

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230° C/2,16kg)	D-1238-L	g/10 min	45

Propriedades Típicas^{a)}:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade(23°C)	D-792A	g/cm ³	0,900
Módulo de Flexão	D-790	GP _a	1,45
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MP _a	26
Alongamento no Escoamento	D-638	%	6
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	85
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	56
Resistência ao Impacto IZOD a - 20°C	D-256-A	J/m	30
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	°C	57
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	D-648	°C	110
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	149

a) Ensaios em placa moldada por injeção de acordo com a classificação ASTM D-4101

Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação para polímeros de olefinas do 21 CFR, seção 177.1520 do FDA Food and Drugs Administration . Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção Individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ - Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
8. As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover a oxidação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação comprometem a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. O uso destes aditivos implica a perda das garantias de desempenho descritas neste documento.

8. REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. Disponível em: www.abiplast.org.br (acessado em 27 de julho de 2016).
www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/10/perfil2018-web_VC.pdf (acesso em 01/04/2020).
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Disponível em: <https://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf> (acesso em 27/09/2015).
- Adhikary, K. Development of wood flour recycled polymer composite panels as building materials. *University of Canterbury, New Zeland, Ph.D thesis, 2008.*
- ALMACO - Associação Latino-Americana de Materiais Compositos. Disponível em: <http://almaco.org.br/2019/11/> (acesso em 15/04/2020).
- Alvarez, V., Vázquez, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical modification procedure on the mechanical properties an water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*. 2006, 37(10), 1672-1680.
- American Society for Testing Materials ASTM D 3878-07 Standard Terminology for Composite Materials.
- American Society for Testing Materials ASTM D 256-00 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.
- American Society for Testing Materials ASTM D 2240-15 Standard Test Methods for Rubber Property – Durometer Hardness
- American Society for Testing Materials ASTM D 792 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of plastics by Displacement.
- American Society for Testing Materials ASTM D 570 Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.
- American Society for Testing Materials ASTM D 3418 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.
- American Society for Testing Materials ASTM E 1131 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.
- American Society for Testing Materials ASTM D 638-10 Standard Test Method for Tensile e Properties of Plastics.

- American Society for Testing Materials ASTM D 790 Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics.
- American Society for Testing Materials ASTM D6662 – Standard specification for polyolefin-based plastic lumber decking boards, USA, 2001, 14 p.
- American Society for Testing Materials, ASTM 2244-14 Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates.
- American Society for Testing Materials, ASTM D1435 – 05 Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.
- Amim, P. Estudo de misturas de HDPE e fibra de coco como mecanismos de desenvolvimento limpo para utilização em madeira plástica. *Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de polímeros*, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- Andrady, A., Hamid, S., Torikai, A.. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1998, 46 (1-3), 96-103.
- Araujo, J.; Waldman, W.; De Paoli, M. *Polymer Degradation and Stability*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008.
- Asif, M., Rahman, K., Faisal, M., Islam, S. Comparative study on mechanical properties of bamboo strip and bamboo strip-glass fiber reinforced hybrid composites. *Journal of Engineering Advancements*. 2020, 01(01), 6-10.
- Attwood, J., Philip, M., Hulme, A., Williams, G., Shipton, P. The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends. *Polymer Degradation and Stability*., 2006, 91, 3407-3415.
- Ayrlimis, N.; Kwon, J.; Han, T.; Durmus, A. Effect of wood-derived charcoal content on properties of wood plastic composites. *Materials Research*, 2015, 18(3) 654-659.
- Awal, A., Ghosh, S., Sain, M. Development and morphological characterization of wood pulp reinforced biocomposite fibers. *Journal Mater Science*. 2009, 44, 2876-2881.
- Barros, A.R. Compósitos híbridos: desenvolvimento de configuração e efeito de umidificação. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- Bledzki, A., Reihmane, S., Gasan, J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, 59, 1329-1336.
- Bledzki, A., Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science*. 1999, 24, 221-274.

- Bledzki, A., Letman, M., Viksne, A., Rence, L. A comparison of compounding and wood type for wood fiber – PP composites. *Composites par A*. 2005, 36, 789- 797.
- Bouza, R. Diseño y caracterización de nuevos materiales compuestos polipropileno y madera: estudio del viniltrimetoxilano como agente de acoplamiento. *Tese para obtenção do título de Doutorado grupo de polímeros*, departamento de Física. Universidad de A Coruña, Ferrol, 2008.
- BRASKEM. Disponível em: www.braskem.com.br (acessado em 14/06/ 2014)
- BRASKEM. Disponível em: www.braskem.com.br/detalhe-noticia/braskem-desenvolve-solucao-inovadora-com-pvc (acessado em 20/07/2018)
- BRASKEM. Disponível em: <http://plasticoverde.braskem.com.br/> (acessado em 20/04/ 2020)
- Browning, B.L. The Chemistry of Wood; Interscience Publishers: New York, NY, USA, 1963; 689p.
- Brunelli D. Materiais Compósitos Poliméricos. Departamento de Química, Divisão de ciências fundamentais. *Instituto tecnológico de aeronáutica*, 2012. Disponível em: <http://evfita.its.br/evfita2012>. (Acesso 30 de julho de 2015).
- Brydson, J. *Plastics Materials*. London, Butterworth Heinemann, Londres, 1999.
- Butylina, S., Hyvarinen, M., Karki, T. A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, 97, 337–345.
- Canevarolo Jr., S. *Ciência dos polímeros*. Editora Artliber. São Paulo, 2002.
- Canevarolo Jr., S. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber, São Paulo, 2007
- Caraschi, J. Estudo das relações estrutura propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de cana de açúcar. *Tese de doutorado*, Universidade de São Paulo – USP. São Carlos, 1997.
- Castaño, F., Moreno, R. *Guadua para todos cultivo y aprovechamiento*. Panamericana Formas e impresos S.A, Bogotá, 2004.
- Catto, A. Estudo da compatibilização da matriz poliolefínica em compósitos termoplásticos a partir de resíduos pós-uso. *Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS. Porto Alegre, 2012.
- Catto, A. Resistência ao envelhecimento natural e ataque fúngico de compósitos polímero-madeira. *Tese para obtenção do título de Doutor*

em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS. Porto Alegre, 2015.

- Cavalcanti, J. O Plástico na prática; 1º. Edição. Editora Sagra Luzzato, São Paulo, 1999.
- Césari, M.; Hilario, F.; Callupe. N.; Cruz, I.; Calle, J.; Gonzales; H. ímica y física del bambú. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 2019, 10(4), 1-13.
- Cestari, S. Compósitos poliméricos com fibras vegetais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- Chang, J.K., Duret, X., Berberi, V., Duret, H., Lavoie, J. Two-step thermochemical cellulose hydrolysis with partial neutralization for glucose production. *Frontiers in Chemistry*. 2018, 6, 1–11.
- Chattopadhyay, S., Khandal, R., Uppaluri, R., Ghoshal, A. Bamboo fibre reinforced polypropylene composites and their mechanical, thermal, and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, 119, 1619–1626.
- Chawla, K K . Composite Materials. Science and Engineering, *Springer-Verlag*, New York. 1987.
- Chen, X., Guo, Q., Mi, Y. Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: A study of the mechanical properties. *Journal of applied polymer science*. 1998, 69(10), 1891-1899.
- Chiellini, E., Corti, A., Antone, S., Baciú, R. Oxobiodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91, 2739-2747.
- Clemons, C. Wood-Plastic Composites in the United States: the interfacing of two industries. *Forest Products Journal*. 2002, 52(6), 10-18.
- Climatempo. Disponível em: <https://www.climatempo.com.br/previsao-do-tempo/cidade/363/portoalegre-rs/>. Acesso desde setembro de 2015 até janeiro de 2017.
- Correa, C., Fonseca, C., Neves, S. Compósitos termoplásticos com madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2003, 13(3), 154-165.
- Cristofolletti, G. Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana de açúcar. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais*. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- Cruz, H. Bambu *Guadua angustifolia kunth*. Gráficas OLIMPICA S.A, Pereira, Colombia, 2009.
- Cuellar, A., Muñoz, I. Bamboo fiber reinforcement for polymer matrix. *Dyna*. 2010, 77(162), 137-142.

- Da Silva, R. Compósito de resina de poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. *Tese de doutorado em Engenharia de Materiais*. Universidade de São Paulo. São Carlos S.P, 2003.
- De Paula, P. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. *Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais*. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, R.J, 2011.
- De Paoli, M. *Degradação e Estabilização de polímeros*. Cap. 1. Conceitos básicos sobre polímeros relacionados com a degradação. Chemkeys, 2 Ed., 2008.
- Deng, S., Ye, L., Mai, Y. Influence of fibre cross-sectional aspect ratio on mechanical properties of glass fibre/epoxy composites I. Tensile and flexure behaviour. *Composites Science and Technology*. 1999, 59(9), 1331-1339.
- Dixon, P., Ahvenainen, P., Aijazi, A., Chen, S., Lin, S., Augusciak, P., Borrega, M., Svedstöm, K., Gibson, L. Comparison of the structure and flexural properties of Moso, Guadua and Tre Gai bamboo. *Construction and Building Materials*. 2015, 90 11-17.
- Domingos, Y., Rocha, M., Felipe, R.C, Felipe, R.N. Avaliação do comportamento mecânico do compósito polimérico reforçado com fibras de vidro quando expostas a envelhecimento natural. 22º CBECiMat – *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. novembro 2016 Natal. Brasil
- Drzal, L. Interfaces and Interphases. *ASM Handbook: Composites*. V. 21, ASM International, 2001
- Echeverri, L., García, M. Morphological and structural characterization of bamboo fiber into culm-Guadua angustifolia Kunth. *Ciência Florestal*. 2018, 28(4): 1676-1687.
- ECO FRONT. Disponível em: www.ecofront.com.br acessado em (16/02/2020)
- ECOWOOD. Disponível em: www.ecowood.ind.br acessado em (01/03/2020)
- Espi, E., Salmerón, A., Fontecha, A., García, Y., Real, A. The effect of different variables on the accelerated and natural weathering of agricultural films. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, 92, 2150-2154.
- Estrada, M. Extracción y caracterización mecánica de las fibras de bambú Guadua angustifolia para su uso potencial como refuerzo de materiales compuestos. *Tesis para optar el título de Magister en Ingeniería*. Universidad de los Andes. Bogotá, 2010.
- Fajardo L. Bambu: materia prima para o design de ambientes sustentáveis. *Dissertação de mestrado em Design de Produto*. IADE, Lisboa, 2012.
- FAO. Fats and acids in human nutrition: report of an expert consultation. *FAO Food and nutrition*. 2008, 91. Farrelly, D. The book of bamboo. EAU, San Francisco: Sierra Club Books, 1984. 340 p.

- Faruk, O., Blezki, A., Fink, H., Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibres. *Progress in Polymer Science*. 2012, 37, 1552-1596.
- Faxaju. As leis sobre Resíduos Sólidos que as empresas precisam entender. Disponível em: <http://www.faxaju.com.br/index.php/2019/10/08/as-leis-sobre-residuos-solidos-que-as-empresas-precisam-entender/> Acesso em (12/12/2019).
- Felix, J., Gatenholm, P. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fiber and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991, 42, 609 – 620.
- Fengel, D., Wegener, G. Wood: Chemistry ultrastructure reactions. Walter de Gruyter, Berlin, 1989.
- Fernandes, P., Rosa, M., Cioffi, M., Benini, K., Milanese, A., Voorwald, H., Mulinari, D. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*. 2015, 25 (1), 9-22.
- Fombuena, V., Bernardi, L., Fenollar, O., Boronat, T., Balart, R. Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wates. *Materials & Design*. 2014, 57, 168-174.
- Fontes, J. Autossuficiência energética em serraria de Pinnus e aproveitamento dos resíduos. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal*, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1994.
- Gao, H., Xie, Y., Ou, R., Wang, Q. Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012, 43(1), 150-157.
- Ghavami, K., Marinho, A.. Propriedades físicas e mecânicas do colmo inteiro do bambu da espécie *Guadua angustifolia*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 2005, 9 (1), 107-114.
- Giraldo, E., Sabogal, A. Morfometría de la inflorescencia Epicoide de *Guadua angustifolia kunth*. *Nota técnica. Centro nacional para el estudio de Bambú-guadua Área de investigación*. Corporación Autónoma Regional del Quindío, Armenia Q. 1996.
- Giraldo, E., Sabogal, A. Una alternativa sostenible: la *Guadua*. *Corporación Autónoma Regional del Quindío*. 2005, 2ª edición, Colombia.
- Gnatowsky, M., Mah, C. Testing of Wood plastic composites. *7th International on Woodfiber-Plastic Composites Conf.*, 2003, 19-20 May, Madison, WI.
- Gomes, P. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. *Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais*. Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ, 2011.

- Gonçalves, F., Amaral, E., Lopes, J., Lopes, J., Ribeiro-Junior, L., Brabo, D., Amarante, C. Fibras fegetais: aspectos gerais, aproveitamento, innovacao tecnológica e uso em compósitos. *Revista Espacios*. 2017 39(6) 12-27.
- Gondak, M. Desenvolvimento de Compósito Termoplástico Farinha de Madeira/Amido de Milho para Moldagem por Injeção. *Disertacao de mestrado*, Universidad tecnológica federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2005.
- Green, F., Highley, T. Mechanism of brown-rot decay: paradigm or paradox. *Internationa Biodeterioration & Biodegradation*. 1997, 39(2-3), 113 – 124.
- Guadanini, M. A. Madeiras plásticas como materiais alternativos para madeiras naturais. *Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros*, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, 2001.
- Guamá, F., Costa, R., Rocha, H., Futuo, L. Lixo plástico – de sua produção até a madeira plástica. *XXVIII Encontro nacional de Engenharia de Produção “A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável*. Rio de Janeiro, 13 – 16 de outubro de 2008.
- Harper, C. A. Thermoplastics. *Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance*. New York: McGraw-Hill Professional, 2006, p. 48-164.
- Harper, C. *Modern Plastics Handbook*. Ed. McGraw-Hill, p. 1298. New York, 2000.
- Hauschild, F. Compósitos de polipropileno e farinha de madeira. *Dissertação de Mestrado em Química*. Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- Hee-Soo, K., Sumin, K., Hyun-Joong, K., Han-Seung, Y. Thermal properties of bio-fluor-filler polyolefin composites with different compatibilizing agent type and contend. *Thermochimica Acta*. 2006, 45, 181–188.
- Hellerich, W., Harsch., Haenle, S. *Guia de materiales plásticos*. Barcelona. Hanser, 1992.
- Hidalgo, O. *Bamboo: The gift of the gods*. Colômbia, Bogotá: D´vinni Ltda. 2003.
- Hidalgo-Lopez, O. Bambú: cultivo y aplicaciones en: fabricación de papel, construcción, arquitectura, ingeniería, artesanía. 318 pp. Illus. *Estudios Técnicos Colombianos (ETC)*, Bogotá, Colombia. 1974.
- Hill, C., Hughes, M. Natural fibre reinforced composites opportunities and callenges. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. 2010, 4(2), 148-158.

- Hwang, C., Choong, E. Effect of conFIGuration and some processing variables on the properties of wood fiber-polyethylene composites. In: *Proceedings of the international Conference on effective utilization timber – Timber and Wood Composites for the Next Century*. May 21-23, 1999; Taiwan, Forest Products Association of R.O.C. Bulletin 16, 1999.
- INMET. Disponível em: www.inmet.gov.br (acesso em 10 de setembro de 2014 a 10 de março de 2015 e 10 de janeiro de 2016 a 09 de janeiro de de 2017).
- IUPAC. Definitions of terms relating to degradation, Aging and related chemical transformations of polymers. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, nº 12, 2313-2323 p, 1996.
- IUPAC. Definitions of terms relating to degradation, Aging and related chemical transformations of polymers. *Pure & Appl. Chem.*, v. 76 nº 4, 889-906 p, 2004.
- Janssen, J.A. The mechanical properties of bamboo used in construction. IDRC Mai. Ottawa, 2000.
- Jones, F.R. Handbook of Polymer-Fibre Composites. Logman Scientific & Technical, Harlow, 1994.
- JORPLAST. Disponível em: www.jorplast.com.br/pfer07/pag06.htm. Acesso em 01/06/2016)
- Joseph, P., Rabello, M., Mattoso, L., Joseph, K., Thomas, S. Environmental effects on the degradation behavior of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*. 2002, 62, 1357-1372.
- Kabir, M., Wang, H., Lau, K., Cardona, F. Tensile properties of chemically treated hem fibres as reinforcement for composites. *Compos. Part B*. 2013, 53, 362-368.
- Kass, A., Wangaard, F., Schroeder, H. Chemical degradation of wood: The relationship between strength retention and pentosan content. *Wood Fiber* 1970, 2, 31–39.
- Kieling, A. Viabilidade técnica e econômica da madeira plastic (Wood plastic) produzida com plástico reciclável e endocarpo de tucuma (*Astrocaryum* sp.). *Tese de Doutorado em Biotecnologia*. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2018.
- Komuriah, A., Shyam-Kumar, N., Durga-Prasad, B. Determination of energy changes and length of micro cracks formed in cotton fiber reinforced natural composite laminate due to environmental degradation. *APCBEE Procedia*. 2014, 9, 120-125.
- Kotik, H.G. Fibras naturais e compósitos reforçados com fibras naturais: a motivação para sua pesquisa e desenvolvimento. *Revista Matéria*, 2019 24(03).
- Krasowska, K., Brzeska, J., Rutkowska, M., Janik, H., Sadasivan, M., Goda, K., Thomas, S. Environmental degradation of ramie fibre reinforced

- biocomposites. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2010, 19 (5), 937-945.
- Kurlov, W. Aplicação de materiais compósitos na indústria automobilística. *Plástico Brasil* 2019. Disponível em: <https://mundodoplastico.plasticobrasil.com.br/pl-stico-brasil/aplica-o-de-materiais-comp-sitos-na-ind-stria-automobil-stica> (acesso 10/04/2020).
- Leal SR. Degradación química de la madera y PET reciclado y su aplicación en las síntesis de resinas poliéster: Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- Li, X., Tabil, L., Panigrahi, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J. Polymer Environment*. 2017, 15, 25-33.
- Liese, W. The anatomy of bamboo culms. *INBAR Technical report No 18. International Network for bamboo and rattan*. Beijing, China. 204 p. 1998.
- Lima, L.P.; Santana, R.M.C.; Rodriguez, C.D. Influence of Coupling Agent in Mechanical, Physical and Thermal Properties of Polypropylene/Bamboo Fiber Composites: Under Natural Outdoor Aging. *Polymers*. 2020, 12, 929.
- Liu, H., Wu, Q., Han, G., Yao, F., Kojima, Y., Suzuki, S. Compatibilizing and toughening bamboo flour-filled HDPE composites: mechanical properties and morphologies. *Composites Part A*. 2008, 39, 1891-1900.
- Liu, W., Wang, Y., Sun, Z. Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MA) on thermal properties, morphology, and tensile properties of low polyethylene (LDPE) and corn starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, 88(13), 2904 – 2911.
- López-Manchado, M., Arroyo, M. Fibras naturales como refuerzos de matrices poliméricas. *Revista de plásticos modernos*, 2003, 85(564), 552-560.
- López-Manchado, M., Biagiotti, J., Kenny, J. Comparative Study of the effects of different fibers in the processing and properties of polypropylene matrix composites. *Journal of thermoplastic composite materials*. 2002, 15, 337-353.
- Luppi, B.T., Gadioli, R., De Paoli, M.A. Lignina de Eucalyptus como antioxidante para polipropileno: Envelhecimento ambiental e acelerado. In *Proceedings of the 12th Congresso Brasileiro de Polímeros*, Florianópolis, Brazil, 22–26 September 2013.
- Machado, A., Stuart, K. A comparison of process configuration for compounding wood-plastics composites. In *Proceedings of the Wood-Plastic Conference*, Baltimore, MD, USA, 2000; pp. 73–85.
- Machado, K., Kamiya, I., Fornari, C. Resistência a flexão de compósito polimérico com fibra vegetal com diferentes tamanhos de partícula. Em *VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica CONEM*. Campina Grande, agosto de 2010.

- MADEPLAST. Disponível em: www.madeplast.com.br (Acesso em 10/03/2020).
- Maia, D., De Paoli, M. Esbranquecimento do polipropileno isotático injetado contendo TiO₂ como pigmento. *Revista Polímeros Ciência e Tecnologia*. 2000, 10(4), 209-217.
- Manechini, L, et al. Wood plastic composition: uma revisão da produção à aplicação. Disponível em: www.pg.utfpr.edu.br/epege-2010/artigos/Wood_Plastic_Composition_uma_Revisao_da_Producao_a_Aplicacao.pdf. Acesso em: 02/03 2015.
- Mano, E., Mendes, L. *Introdução a polímeros*. São Paulo, 2ª Edição revisada e ampliada. Editora: Blucher, 191 p. 2001.
- Mano, E., Pacheco, E., Bonelli, C. *Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem*. Ed: Edgard Blücher, São Paulo, 2005.
- Marabezi, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana de açúcar. *Dissertação de Mestrado*. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- Marek, A., Kaprálková, L., Schmidt, P . Spatial resolution of degradation in stabilized polystyrene and polypropylene plaques exposed to accelerated photo degradation of heat aging. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91(3), 444-458.
- Marinelli, A., Monteiro, M., Ambrosio, J. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2008, 18(2), 92-99.
- Martinez-López, J., Fernández, R., González, M., Rodríguez, E. Evaluation of physico-mechanical properties of wood-plastic boards produced in Cuba compared to conventional boards. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*. 2014, (02).003, 227-236.
- Mehrdad, A., Mehdi, N., Hamid, Y. Effect of the melt flow index and melt flow rate on the thermal degradation kinetics of commercial polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 126, 1739–1745.
- Mi, Y., Chen, X., Guo, Q. Bamboo Fiber-reinforced Polypropylene Composites: Crystallization and Interfacial Morphology. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, 64(7), 1267-1273.
- Michaeli, W., Greif, H., Kaufmann, H. *Tecnologia dos Plásticos*. São Paulo: Edgar Bluncher, 1995.
- MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE.
Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos>. Acessado em 30/05/ 2020

- Minke, G. *Manual de construcción con bambú*. Merlin 1ª edición, Cali, Colombia, 2010, 154 p.
- Mohanty, A., Misra, M., Drzal, L. *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites: An introduction*. Taylor & Francis, 2005.
- Mohanty, S., Nayak, S. Rheological characterization of HDPE/ sisal fiber composites. *Polymer Engineering & Science*. 2007, 47(10), 1634-1642.
- Montagna, L., Pezzini, A., Forte, M., Santana, R. Comparative study of degradation of PP modified with an organic pro-degradant subjected to natural and artificial ageing. *Polyolefins J*. 2016, 3, 93–111.
- Montañés, N., Boronat, T., Fenollar, O., Samper, M., Carbonell, A. Determinación del agente de acoplamiento en composites de bioPE y cascara de huevo. *II Congres I+D+I Campus de Alcoi. Creando sinergias*. Alcoi, España, 11 Noviembre 2014.
- Montoya L, Trujillo E, Osorio L. Estudio de las características físicas de haces de fibra de guadua angustifolia. *Scientia et Technica*, 34, 2007, 613-617.
- Moreno, L., Rojas, W., Junco, O. Caracterización de la guadua Angustifolia kunth cultivada em Miraflores (Boyacá) de acuerdo com la NSR-10. *Revista Facultad de Ingeniería UPTC*. 2012, 21(33), 53-71.
- Moura, A., Bolba, C., Demori, R., Lima, LP, Santana, RM. Effect of rice rusk treatment with hot water on mechanical performance in poly(hydroxybutyrate)/rice rusk biocomposite. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018, 26, 2632-2639.
- Mulinari, D. Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar. *Tese de doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais*, Faculdade de Engenharia do campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, S.P, 2009
- Nadolny, P. Utilização de reforço lignocelulosico em polietileno de alta densidade. *Dissertação de Mestrado: Engenharia e Ciência dos Materiais*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- Nascimento, S., Dutra, R., Numazawa, S. Resíduos de insutria madeireira: caracterização, consequências sobre o meio ambiente e opções de uso. *HOLOS Environment*. 2006, 6(1), 8-21.
- Oliveira, J. Processamento e caraterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras da palmeira real australiana. *Dissertação de mestrado profissional em Materiais*, Programa de Mestrado Profissional em Materiais, Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA. Fundação Oswaldo Aranha, Volta Redonda, 2015.
- Osorio, J. Caracterización de la estructura interna de la Guadua angustifolia kunth y su relación con sus propiedades mecánicas. *Dissertacao de Mestrado em Engenharia de materiais e processos*. Universidade Nacional de Colômbia, Medellin 2006.

- Paoli, M.A., Spinacé, M.A.S., Mano, B.I.S., Araujo, J.R., Janeiro, L.G., Bernardino, F.C. "Substitución das fibras curtas de vidro por fibras vegetais em termoplásticos reforçados" in: *1ª Feira e Congresso Plastshow*, p.1. São Paulo (2010). Relatório.
- Pereira, F. Um estudo sobre a reciclagem de embalagens plásticas de óleo lubrificantes pós consumo. *Dissertação de Mestrado em Ciências da Engenharia de Produção*. Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ. Rio de Janeiro, dezembro de 2002.
- Pereira, M. A. R., Beraldo, A. L. Bambu de corpo e alma. Bauru: canal 6 Projetos Editoriais, 2007.
- Poletto, M. Jungles, J. Zattera, A. Santana, R. Compósitos de polipropileno reciclado com pó de madeira: efeito da adição de compatibilizantes oriundos de fontes renováveis. In: *3º Congresso Internacional de Tecnologías para o Meio Ambiente*. Bento Gonçalves (2012).
- Poletto, M. Thermal degradation and morphological aspects of four wood species used in lumber industry. *Revista Árvore*. 2016, 40, 941–948.
- Poletto, M., Zattera, A., Santana, R. Effect of natural oils on the thermal stability and degradation kinetics of recycled polypropylene wood flour composites. *Polymer Composites*, 2014., 35(10), 1935-1942.
- Poletto, M., Zeni, M., Zattera, A. Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites. *Journal of thermoplastic composite materials*. 2011, 25, 821-833.
- Poletto, M., Zattera, A., Santana, R.M. Natural oils improve interfacial adhesion between wood flour and matrix. Society of Plastics Engineers. 2014.
- PORTAL SANEAMENTO BASICO (2020). Disponível em: saneamentobasico.com.br. Acesso em 01/06/2020
- Quintero, K. Madera plástica; un Mercado que no para de crecer. Disponível em: www.plastico.com/temas/madera-plastica. Acesso em 01/05/2020
- Quirino, W. *Utilização energética de resíduos vegetais*. Laboratorio de produtos forestais. IBAMA, Brasília, 2004.
- Rabello, M. *Aditivação de polímeros*. Artliber, São Paulo, 2000.
- Rabello, M., White, J. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1997, 7(2), 47-57.
- Riaño, N. Quantification of the carbon sump effect by guadua (*Guadua angustifolia* Kunth). CENICAFE, 2002.

- Ribeiro, K., Alves, C., Henrique, L. Ecodesign via biocompósitos poliméricos: envelhecimento, análise estrutural e reciclagem. *Revista Mix Sustentável*. 2019, 5(1), 35-42.
- Ribeiro, M. Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos às intempéries. *Dissertação para optar o título de Mestre em Engenharia de Construção Civil e Urbana*. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2004.
- Rivaton, A., Gardette, J., Mailhot, B., Therlas, S. Basics aspects of polymer degradation. *Macromolecular Symposia*. 2005, 225, 129-146.
- Roberts, D., Constable, R. Chemical coupling agents for field and grafted polypropylene composites. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. 2003.
- Rosa, S., Santos, E., Ferreira, C, Nachtigall, S. Studies on the properties of rice-husk-filled-PP composites – Effect of maleated PP. *Materials Research*. 2009, 12, 333-338.
- Rowell, R. Natural Fibers: Types and properties. In Kim L. Pickering, editor, Properties and performance of natural-fiber composites, *Woodhead publishing in materials*, Cambridge, 2008.
- Rowell, R.; Pettersen, R.; Mandla; T. Handbook of chemistry and wood composites. Second edition. Cell Wall Chemistry. 2012
- Rowell, R., Han, J., Rowell, J. Characterization and factors affecting fiber properties. In: Natural polymers and agrofibers based composites, *section II Agrofibers composites*, Ed. Embrapa instrumentação agropecuaria. São Carlos, 2000.
- Rozman, H. et al . Effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fibre-polypropylene composites. *European Polymer Journal*. 2000, 36, 1483-1494.
- Sabogal, A. Apuntes sobre el Aprovechamiento y Manejo de la Guadua en el Departamento del Quindío. CRQ. 1983.
- Samper M. Desarrollo y optimización de “Green composites” basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales. *Tesis de doctorado en Ingeniería y Producción Industrial*. Instituto de Tecnología de Materiales. Universitat Politècnica de Valencia. Valencia, España, junio de 2015.
- Santos, L.A. Desenvolviemnto de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica. Tese de doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- Santos, A., Agnelli, J., Trevisan, D., Manrich, S. Degradation and stabilization of polyolefin from municipal plastics waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. *Polymer degradation and Stability*. 2002, 77(3), 441-447.

- Savastiano-Jr, H., Dos Santos, S. Uso de resíduos de fibra vegetal em construção. *Revista Eletrônica de Jornalismo Científico*, Fevereiro 2008.
- Semkiw, L., Araujo, M., Bueno, E. Influência da distribuição de tamanho de partículas de farinha de pinus elliotti em compósitos de polipropileno. *In Proceedings of the Congresso Anual da ABM*, São Paulo, Brazil, 19–22 June 2004.
- SEVENTRUST. Empresa Shangai Seven Trust co. Disponível em: <https://diyonline.com/product/wpc-fence.html> (acesso em 20/04/2020)
- Silva, C., Martins, A., Catto, A., Santana, R. Effect of natural ageing on the properties of recycled polypropylene/ethylene vinyl acetate/wood flour composites. *Revista Materia*. 2017, 22(2) e11835.
- Silva, J., Al-Qureshi, H. Mechanics of wetting systems of natural fibers with polymeric resin. *Journal of Materials Processing Technology*. Amsterdam. 1999, 92/93, 124-128.
- Singh, B., Sharma, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, 93, 561-584.
- Sobczak, L., Lang, R., Haider, A. Polypropylene composites with natural fibers and wood-General mechanical property profiles. *Composites Science and Technology*. 2012, 72, 550-557.
- Stark, NM. Effect of weathering cycle and manufacturing method on performance of wood flour and high-density polyethylene composites. *Journal of applied Polymer Science*,. 2006, 100, 3131-3140.
- UNAL AGENCIA DE NOTICIAS Disponível em: agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/article/ecogua-trabaja-con-residuos-de-guadua.html Acesso em: 12/07/2015
- UNITED NATIONS STATISTICS DIVISION. ENVIRONMENTAL INDICATORS (UNSTATS). Waste, Definitions and Technical notes, 2011. Disponível em: www.unstats.un.org/unsd/environment/wastetreatment.htm Aceso em 02/02/2019
- Valero, Y., Rodríguez, Y., Sánchez, D. Estudio térmico e infrarrojo de cinco tipos de madera comercializadas en Norte de Santander, para su posible uso como fuente de energía. *Revista Respuestas*. 2017, 22(2), 36-47
- Vallejo, A. Durabilidade da chapa de fibras de madeira: viabilidade de utilização como elemento de vedação na construção civil. *Dissertação de mestrado. Escola de engenharia*. Universidade de São Paulo. São Carlos. P 95-101, 1990
- Van Der Lugt. The bamboo sector in Colombia and Ecuador: a state-of-the-art analysis of opportunities and constrains. *J. Bamboo Rattan*. 2005, 4, 421-440.

- Wanasekara, N., Chalivendra, V., Calvert, P. Sub-micron scale mechanical properties of polypropylene fibers exposed to ultraviolet and thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, 2, 1-6.
- Wang, W., Saint, M., Cooper, P. Hygrothermal weathering of rice hull / HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, 90(3), 540-545.
- White, J., Turnbull, A. Review – weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modeling. *Journal of Materials Science*. 1994, 29, 584-613.
- Winandy, J., Morrell, J. Relationship between incipient decay strength, and chemical composition of Douglas-fir heartwood. *Wood Fiber Sci*. 1983, 25, 278–288.
- Winandy, J., Rowell, R. The Chemistry of Wood Strength. *The Chemistry of solid wood*. 1984, 207.
- Xie, Y., Xiao, Z., Grüneberg, T., Militz, H., Hill, H., Steuernagel, L., Mai, C. Effects of chemical modification of wood particles with glutaraldehyde and 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea on properties of the resulting polypropylene composites. *Composite Science and Technology*. 2011, 70 (30), 2003-2011.
- Yakimets, I., Lai, D., Guigon, M. Effect of photo-oxidation cracks on behavior of thick polypropylene samples. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, 86, 59-67.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, 86(12-13), 1781-1788.
- Yeh, CH., Yang, TC. Utilization of waste bamboo fibers in thermoplastic composites: influence of the chemical composition and thermal decomposition behavior. *Polymers*, 2020, 12(3), 636.
- Yew, G., Chow, W., Mohd, Z., Mohd Y. Natural weathering of poly(lactic acid): effects of rice starch and epoxidized natural rubber . *Journal of Elastomers and Plastics*. 2009, 41 (4), 369-382.
- Yousif, E., Haddad, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. *SpringerPlus J*. 2013, 2, 398.
- Zafeiropoulos, N., Williams, D., Baillie, C., Matthews, F. Engineering and characterization of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. *Composites: Part A*. 2002, 33 (8) 1083-1093.
- Zhang, Y., Wu, H., Qiu, Y. Morphology and properties of hybrid composites based on polypropylene/polylactic acid blend and bamboo fiber. *Bioresource Technology*. 2010, 101(20), 7944-7950.
- Zhou, X. X., Lin, Q. J., and Chen, L. H. (2012). Effects of the chemical foaming agents on mechanical properties and rheological behavior of the

bamboo powder/ polypropylene foamed composite. *BioResources*. 2012, 7(2), 2183-2198.

Zhou, X., Yu, Y., Lin, Q., Chen, L. Effects of Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene (MAPP) on the Physico-Mechanical Properties and Rheological Behavior of Bamboo Powder-Polypropylene Foamed Composites. *BioResources*. 2013, 8(4), 6263-6279.

Zoldan, M., Pereira, C. A Classificacao sustentavel dos residuos madeiros otimizando os processos-estudo de caso. *XXXII Encontro Nacional de Engenharia de Producao*. Bento Gonçalves RS, Brasil 15-18 de outubro de 2012