



**ANA FLÁVIA TEÓFILO DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
RECICLADO REFORÇADO COM FIBRA DE PALHA DE MILHO**

**LAVRAS – MG**

**2021**

**ANA FLÁVIA TEÓFILO DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
RECICLADO REFORÇADO COM FIBRA DE PALHA DE MILHO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2021**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Ana Flávia Teófilo da.

Desenvolvimento de compósitos de polipropileno reciclado  
reforçado com fibra de palha de milho / Ana Flávia Teófilo da  
Silva. - 2021.

43 p.

Orientador(a): Rafael Farinassi Mendes.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2021.  
Bibliografia.

1. Resíduos poliméricos. 2. Fibras vegetais. 3. Interação fibra-  
matriz. I. Mendes, Rafael Farinassi. II. Título.

**ANA FLÁVIA TEÓFILO DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
RECICLADO REFORÇADO COM FIBRA DE PALHA DE MILHO  
DEVELOPMENT OF RECYCLED POLYPROPYLENE COMPOSITES  
REINFORCED WITH CORN STRAW FIBER**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
à Universidade Federal de Lavras, como  
parte das exigências do Curso de Engenharia  
de Materiais, para a obtenção do título de  
Bacharel.

APROVADA em 19 de março de 2021.

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes UFLA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Soares Fonseca UFLA

Dr<sup>a</sup>. Juliana Farinassi Mendes EMBRAPA

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2021**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar força e direcionamento.

À minha mãe, Rose, por sempre acreditar em mim, quando nem eu mesma acreditava, e pelo carinho e dedicação em todas as etapas da graduação.

Ao meu pai, Ax, por todos os conselhos e ensinamentos que me mantiveram firme nos momentos mais difíceis.

À minha irmã, Vanessa, por ser meu maior exemplo de vida e meu porto seguro.

Ao Boris, por ter sido o melhor companheiro que poderia existir.

À minha amiga, Maria Júlia, por ter sido minha família em Lavras, e por estar presente comigo nos momentos de mais aflição e alegria.

À minha amiga, Marina, por todas as risadas, conselhos e pelas noites de estudos que se tornaram mais leves com você.

À equipe do Studio Glaucia Terra, pela oportunidade de trabalhar com vocês e por todo cuidado que sempre tiveram comigo.

Ao Mariju Alfajor, pelos momentos de troca, muitas risadas e aprendizado.

Ao grupo de Maracatu Baque do Morro e de capoeira Uniginga, pelo esporte e lazer essenciais durante a graduação, além de terem me ensinado tanto sobre a cultura afro-brasileira.

À Transforma Júnior, pelas amizades e experiências que muito me acrescentaram para chegar onde estou.

Aos meus professores, Rafael e Izabela, por acreditarem no meu potencial e ter me dado a oportunidade de crescimento.

Às minhas colegas de estágio, Laura e Mariane, por estarem comigo na etapa final do curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

Muito obrigada!

## RESUMO

O Polipropileno é um polímero que pode ser beneficiado e aplicado em diversos segmentos industriais, no entanto, devido a sua utilização em diversas aplicações, há também uma grande geração de resíduos deste material que se acumulam nos aterros, gerando problemas ambientais consideráveis. A utilização de fibras vegetais para reforço na matriz polimérica pode dar origem a compósitos com baixo custo, baixa densidade e adequadas propriedades mecânicas, além de reduzir o consumo polimérico, pois o substitui parcialmente por resíduos lignocelulósicos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes porcentagens de reforço com fibra de palha de milho sobre as propriedades físico-mecânicas de compósitos produzidos com matriz de polipropileno reciclado (PPr). Foi utilizado polipropileno proveniente de tampinhas de garrafa PET, reforçado com 10, 20 e 30% de palha de milho, além do tratamento controle sem a fibra vegetal. Os compósitos foram produzidos por extrusão e posterior prensagem a quente. A palha de milho foi avaliada quanto a sua composição química, densidade e análise térmica. Enquanto os compósitos foram analisados quanto as propriedades mecânicas (tração e flexão), morfológicas e térmicas. A partir do FTIR e do MEV foi observado uma baixa interação fibra-matriz. O tratamento com 10% de fibra, apresentou melhor interação entre os componentes a partir da micrografia e conseqüentemente maior temperatura de degradação em relação aos demais tratamentos na análise termogravimétrica. Pela baixa densidade da fibra, à medida que a sua concentração aumentou, houve o surgimento de poros na matriz causado pelo seu alto volume, prejudicando também a aderência entre os componentes. O efeito dessa má interação nos compósitos foi observado nas propriedades mecânicas de flexão e tração. A fibra proporcionou aos compósitos menor módulo de ruptura e resistência à tração e nenhuma influência no módulo de elasticidade tracional, enquanto que o módulo de elasticidade no ensaio de flexão foi superior no tratamento com 30% de fibra.

Palavras-chave: Resíduos poliméricos, fibras vegetais, propriedades físico-mecânica, interação fibra-matriz.

## ABSTRACT

Polypropylene is a polymer that can be processed and applied in various industrial segments, however, due to its use in various applications, there is also a large generation of waste of this material that accumulates in landfills, generating considerable environmental problems. The use of vegetable fibers for reinforcement in the polymeric matrix can originate composites with low cost, low density, and adequate mechanical properties, besides reducing the polymeric consumption, because it is partially replaced by lignocellulosic residues. In this context, the objective of this work was to evaluate the effect of different percentages of reinforcement with corn straw fiber on the physical-mechanical properties of composites produced with recycled polypropylene matrix (PPr). Polypropylene from PET bottle caps was used, reinforced with 10, 20 and 30% corn straw, in addition to the control treatment without the vegetal fiber. The composites were produced by extrusion and subsequent hot pressing. The corn straw was evaluated for its chemical composition, density and thermal analysis. While the composites were analyzed for mechanical (tensile and flexural), morphological and thermal properties. From FTIR and SEM a low fiber-matrix interaction was observed. The treatment with 10% fiber, showed better interaction between the components from micrographs and consequently higher degradation temperature compared to other treatments in thermogravimetric analysis. Due to the low density of the fiber, as its concentration increased, there was the appearance of pores in the matrix caused by its high volume, also impairing the adherence between the components. The effect of this bad interaction in the composites was observed in the mechanical properties of bending and traction. The fiber provided the composites with lower modulus of rupture and tensile strength and no influence on the tensile modulus of elasticity, while the modulus of elasticity in the flexural test was higher in the treatment with 30% fiber.

**Keywords:** Polymeric residues, vegetable fibers, physical-mechanical properties, fiber-matrix interaction.

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>10</b>
<b>2. Revisão da literatura.....</b>	<b>12</b>
2.1.Compósitos.....	12
2.2.Polipropileno.....	12
2.3.Fibras naturais.....	15
2.4.Resíduo de milho.....	16
<b>3. Material e métodos.....</b>	<b>19</b>
3.1.Materiais.....	19
3.2.Análises químicas.....	20
3.2.1. Umidade na base seca.....	20
3.2.2. Extrativos totais.....	20
3.2.3. Lignina.....	21
3.2.4. Cinzas.....	21
3.2.5. Holocelulose.....	21
3.3.Processamento.....	21
3.3.1. Extrusão.....	21
3.3.2. Prensagem.....	22
3.4.Caracterização.....	22
3.4.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	22
3.4.2. Densidade.....	22
3.4.3. Propriedades mecânicas.....	22
3.4.4. Análise termogravimétrica (TG) .....	24
3.4.5. Ângulo de contato.....	24
3.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
3.5.Análise de dados.....	25
<b>4. Resultados e discussão.....</b>	<b>26</b>
4.1.Dimensionamento das fibras.....	26
4.2.Análise química.....	26
4.3.Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)....	27
4.4.Análise termogravimétrica (TG) .....	28
4.5.Ângulo de contato.....	30



4.6.Densidade.....	31
4.7.Ensaio mecânico de flexão.....	32
4.8.Ensaio mecânico de tração.....	34
5. Conclusão.....	37
6. Referências.....	38

## 1. Introdução

O polipropileno (PP) é o polímero mais consumido do Brasil (ABIPLAST, 2020). O PP comercial é o isotático (PPi), no qual os radicais de metila estão todos organizados para um lado da cadeia carbônica, na temperatura ambiente, e se apresenta no estado sólido parcialmente cristalizado. A cadeia do PPi é linear com um radical de metila a cada mero posicionado de forma organizada. Por ser organizado possui excelente propriedades físico-químicas, encontrando boas aplicações comerciais (BAI; WANG; JIN, 2020).

Por ser muito utilizado em aplicações diversas há também uma grande geração de resíduos deste material que se acumulam nos aterros gerando problemas ambientais consideráveis. Os polímeros não biodegradáveis possuem elevada resistência a degradação e demoram anos para se decompor e por isso devem ter um descarte adequado e outras alternativas devem ser encontradas, como a sua reutilização e reciclagem (HANSEN et al., 2019).

Além de reduzir o consumo do material polimérico, a sua substituição parcial por fibras vegetais possibilita a utilização de polímeros em aplicações nas quais é exigida maior resistência (CATTO; AUR; HANSEN, 2019). Por possuir baixa tenacidade, o polipropileno encontra grande aplicação quando reforçado com fibra (PISANU et al., 2019), como por exemplo, em aplicações para indústria automotiva, embalagens, painéis e móveis.

O material que possui a combinação de dois ou mais materiais a fim de buscar um conjunto de propriedades que não são encontradas de forma individual pelos materiais, é nomeado como compósito. Os materiais compósitos são formados por duas fases distintas, a matriz e o reforço (fibras ou partículas), as quais se diferenciam em composição química e/ou morfológica (KARTHI et al., 2020).

As fibras utilizadas como reforço, podem ser de origem sintética ou natural. As fibras sintéticas já são amplamente utilizadas na indústria de manufatura e produção por possuir propriedades bem conhecidas. São utilizadas principalmente em compósitos de matriz polimérica de alto desempenho, e as mais comuns são: fibra de vidro, carbono e aramida (RAHMAN; PUTRA, 2018).

Contudo, em relação as fibras sintéticas, as fibras naturais apresentam vantagens como abundância, disponibilidade e baixo custo. Além disso, por possuir menor densidade, as fibras naturais são introduzidas no lugar da sintética com o objetivo de tornar o compósito mais leve (THYAVIHALLI GIRIJAPPA et al., 2019). As fibras

naturais podem ser de origem vegetal, como o algodão e a celulose, ou animal, como a seda, por exemplo (TONK, 2020).

A utilização de fibras vegetais para reforço na matriz polimérica, além de poder conferir maior resistência mecânica, maior módulo de elasticidade e maior tenacidade, aumenta a degradabilidade do material, ou seja, facilita a sua decomposição após o descarte (PISANU et al., 2019). Além disso, reduz o consumo do polímero, pois o substitui parcialmente por materiais lignocelulósicos, que é um material mais aceito entre os consumidores pelo uso de matérias-primas renováveis, não poluentes e podem ser provenientes de resíduos agrícolas, que são materiais abundantes, mas pouco aproveitados para geração de renda (CATTO; AUR; HANSEN, 2019).

O milho é uma cultura disseminada globalmente, e conseqüentemente, a palha de milho é um resíduo lignocelulósico em abundância, principalmente no Brasil. Esse resíduo equivale a 10% do peso do grão produzido, sendo que na safra de 2019/2020 a sua geração foi em torno de 10,2 milhões de toneladas e estima-se que na safra 2020/2021 esse número cresça para 11,0 milhões de toneladas no país (USDA, 2021). Além disso, a palha é de fácil obtenção, uma vez que os plantios de milho estão espalhados pelo país. Desta forma a destinação dessa palha para outros fins é importante do ponto de vista ambiental e econômico (JIANG et al., 2019).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes porcentagens de reforço com fibra de palha de milho sobre as propriedades físico-mecânicas de compósitos produzidos com matriz de polipropileno reciclado.

## **2. Revisão de literatura**

### **2.1. Materiais Compósitos**

A fim de buscar um conjunto de propriedades que não são encontradas em um único material surgem os materiais compósitos, que consiste na mistura de dois ou mais materiais que se diferem química ou fisicamente, com a finalidade de obter uma melhor combinação de propriedades (CALLISTER, 2016). De acordo com Levy e Pardini (2018) compósito é a combinação de duas fases distintas (interface) denominadas matriz e reforço ou fase dispersa. A matriz pode ser definida como a fase contínua que envolve a fase dispersa (reforço).

O estudo desse tipo de material é de extrema importância pois possibilita o desenvolvimento de novos materiais, novas tecnologias e concepção de design de produtos. Porém, por envolver mais de um material em fases diferentes existe uma dificuldade na reciclagem dos materiais compósitos (PEÇAS et al., 2018).

Por conta da grande possibilidade de combinações possíveis para a produção desse material, encontra-se aplicações em diversos ramos. No ramo aeronáutico é utilizado para construção das asas, trem de pouso e lâminas de hélices de helicóptero. Na indústria automotiva, o compósito está presente no para-choque e na cabeça de pistão por exemplo (LAU et al., 2018).

De acordo com a Associação Latino-Americano de Materiais Compósitos – ALMACO em 2017 a maior parte do mercado de compósitos está voltada para a indústria de saneamento e corrosão, seguido pela indústria de construção civil. É um ramo que estará sempre em crescimento pois sempre é possível encontrar novas combinações de materiais que atendam às necessidades que uma classe sozinha não é capaz.

A associação da matriz polimérica termoplástica com fibras de reforço de fonte renovável pode dar origem a compósitos de baixo custo, baixa densidade e interessantes propriedades mecânicas (LUZ et al., 2006). Esse tipo de compósito tem recebido muita atenção em aplicações nas indústrias de plástico, automóveis, móveis e embalagens para reduzir o custo do material (PISANU et al., 2019).

### **2.2. Polipropileno**

Os polímeros podem ser divididos em categorias de acordo com o seu comportamento mecânico em relação a temperatura. Os termofixos são aqueles que quando elevados a altas temperaturas não apresentam uma diminuição da viscosidade, e sim uma quebra das ligações de suas moléculas, ocasionando a degradação do material

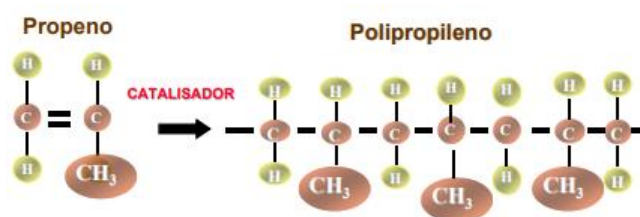
devido a presença de ligações cruzadas. Os termoplásticos, quando elevados a temperaturas previamente determinadas, apresentam uma diminuição da viscosidade tornando-se fluido e quando retornam a temperatura ambiente se solidificam novamente. Assim é possível processá-los e reprocessá-los em temperaturas maiores sem que haja degradação do material (CANEVAROLLO, 2006).

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico devido as cadeias serem do tipo linear ou ramificada, mas com a ausência de ligações cruzadas, muito utilizado devido suas propriedades mecânicas, baixa temperatura de fusão, cristalinidade, baixa densidade, baixo custo, e outras propriedades importantes como alto alongamento e resistência a mistura (CATTO; AUR; HANSEN, 2019).

O PP foi sintetizado no início da década de 1950 na Itália a partir dos catalisadores desenvolvidos na Alemanha por Karl Ziegler, para polimerização de olefinas. Inicialmente, foi produzido o polipropileno isotático e o seu interesse comercial foi tão significativo que em 1957 iniciou-se a produção em larga escala. Hoje é um dos termoplásticos mais utilizados devido ao custo ser relativamente baixo e possuir excelente tecnologia de polimerização quando comparado a outros polímeros. Além de que a maioria de suas características podem ser modificadas pelo processo de produção da resina e condições de processamento tornando-se um material extremamente versátil. E finalmente possui uma facilidade na modificação do seu comportamento reológico aumentando ainda mais sua versatilidade em questão de processamento (MAHMOUD, 2018).

O polipropileno é obtido através da polimerização do seu monômero propeno que é um subproduto do refinamento do petróleo. A reação ocorre através da quebra da dupla ligação do monômero e é uma reação de poliadição (RAMOS, 2013). A Figura 2 abaixo demonstra a composição do monômero e simplificada a reação de polimerização que ocorre para a formação do polipropileno.

Figura 1 – Esquema simplificado da reação de polimerização do PP.

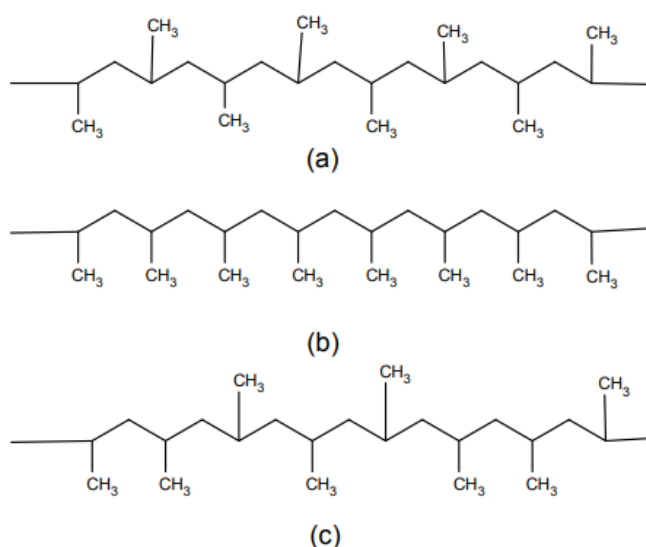


Fonte: WASCHBURGER (2006)

A maioria dos produtos de polipropileno são processados e moldados através da extrusão, injeção ou sopro. O PP pode ser beneficiado e aplicado em diversos segmentos industriais, como em embalagens alimentícias, recipientes farmacêuticos, médicos e cosméticos. Além de ter aplicações potenciais nas áreas da biotecnologia composta, catálise, optoeletrônica, tratamento de águas residuais, tecnologia de revestimento de superfície, retardadores de chama (HWANG et al., 2019). Possuem elevada resistência química e a solventes e boa resistência a flexão ou fadiga.

Existem três configurações possíveis para o polipropileno devido à disposição do carbono assimétrico na molécula do monômero, que podem ser visualizados na Figura 2 abaixo, na qual o PP (a) representa o sindiotático, onde os carbonos assimétricos estão organizados um para cada lado da cadeia, (b) isotático, pois os carbonos assimétricos estão todos no mesmo lado da cadeia, e no (c) não existe organização, ou seja, atático (TZOUNIS et al., 2018).

Figura 2 – Maneira como o grupo lateral CH<sub>3</sub> se distribui ao longo da cadeia polimérica.



Fonte: CANEVAROLLO (2006)

De acordo com a Abiplast (2020), em 2019 o polipropileno foi a resina mais consumida no Brasil, com 21% do consumo. Porém, esse material é um polímero utilizado em aplicações de vida curta, havendo uma grande geração de resíduos pós-consumo. Por ser um polímero termoplástico, o polipropileno pode ser reprocessado e retornar para a cadeia produtiva. Em 2018, foi constatado que apenas 22,1% de todo o polímero consumido no mundo foi reciclado, sendo que neste ano a geração de plástico pós-consumo foi de 3,4 milhões de toneladas. Isso indica que todo restante foi descartado em locais incorretos ou depositados em aterros sanitários, locais destinados a resíduos que não podem ser reaproveitados. Além de reduzir o resíduo plástico disposto em aterro, a cada 1 tonelada de material reciclado, 3 empregos são gerados mensalmente para catadores (ABIPLAST, 2020).

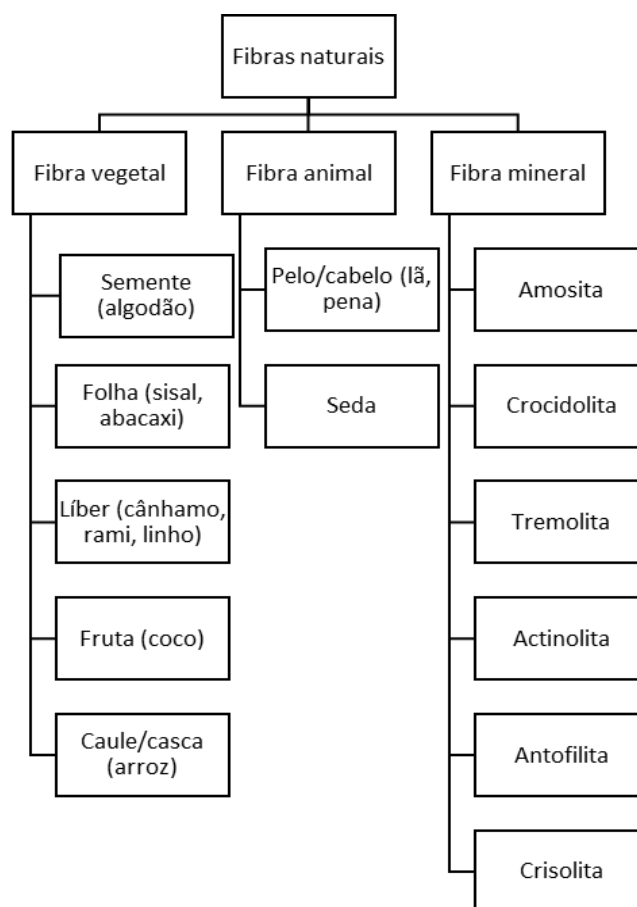
Os dois principais motivos que dificultam a reciclagem do polipropileno e de outros polímeros são a falta de tecnologia adequada e baixo valor de mercado do plástico reciclado (BRASKEM, 2018). Outro empecilho na reutilização do termoplástico é a redução das propriedades a cada ciclo de reciclagem. Não se sabe ao certo o limite máximo de ciclos, porém alguns estudos comprovaram um aumento da fragilidade e diminuição do peso molecular e resistência ao impacto quando reprocessado (HYIE et al., 2020).

### **2.3. Fibras naturais vegetais**

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e utilizadas “*in natura*” ou após beneficiamento. As fibras naturais se dividem em fibras de origem animal, fibras de origem vegetal e fibras de origem mineral (EDUARDO et al., 2019).

As fibras vegetais são componentes estruturais encontrados nas plantas, e utilizadas desde a pré-história para aplicações culturais, econômicas e arquitetônicas, exercendo hoje um importante papel em diversas aplicações industriais e comerciais em diferentes ramos, como saúde humana e animal, construção civil, vestuário, cosméticos e indústria automobilística (SANJAY et al., 2018).

Figura 3 – Classificação das fibras naturais.



Fonte: SAXENA (2015)

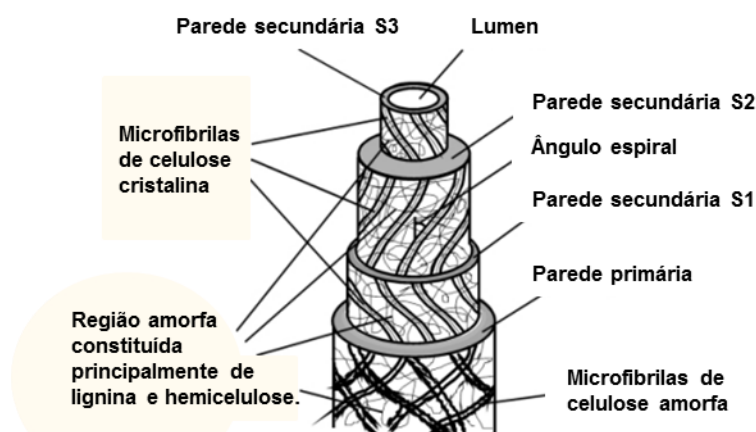
Elas são obtidas a partir do tecido estrutural das plantas e são formadas principalmente por lignina, celulose e hemicelulose, que são biopolímeros que constituem as madeiras das árvores e arbustos (CHABBERT et al., 2020). A parede celular interfere profundamente nas suas propriedades devido as funções que ela exerce, que inclui resistência mecânica, proteção contra variação de temperatura, impacto e agentes xilófagos, que são organismos deterioradores da madeira, além de ser fundamental para a comunicação entre uma célula e outra (CORREIA et al., 2019).

As células dos materiais lignocelulósicos compõem-se de microfibrilas dispostas em camadas de diferentes espessuras e ângulos de orientação. As microfibrilas são ricas em celulose, que atua como um tijolo em uma parede, e aglomeradas por lignina que faz a função de unir uma célula e outra, como o cimento (CHABBERT et al., 2020). Como ilustra a Figura 4, quatro camadas de microfibrilas compõem a célula da fibra: camada primária, é a camada mais externa, de estrutura reticulada; camada secundária, que pode ser nomeada como S1, de estrutura também reticulada; camada secundária S2, onde



possui maior organização dos microtubos e a maior quantidade em massa de lignina em relação a outras camadas; e camada secundária S3 onde as microfibrilas também são orientadas, mas no sentido oposto da camada S2 (REIS et al., 2020). A parede celular secundária, ao contrário da primária, é altamente organizada, por isso é uma estrutura compensante, atuando como distribuidoras de tensão.

Figura 4 – Constituição estrutural da célula de uma fibra vegetal.



Fonte: ZHI et al. (2001)

A região central da fibra também pode apresentar uma cavidade denominada de lumen, que são responsáveis pela grande incidência de poros permeáveis nas fibras, o que acarreta na elevação da absorção de água e massa específica aparente bastante inferior a real. A estrutura que une uma célula a outra é nomeada de lamela média e é composta majoritariamente de lignina (REIS et al., 2020).

#### 2.4. Fibras da palha de milho

O milho é um dos cereais mais consumidos do mundo, de acordo com o USDA (2021), o levantamento para a safra 2020/21 prevê uma produção mundial do milho de 1,16 bilhões de toneladas, sendo que o Brasil deverá colher 265,9 milhões de toneladas de grãos na safra 2020/2021, sendo 9 milhões de toneladas (3,5%) a mais na comparação com a temporada de 2019/2020.

As tabelas abaixo mostram a produção e o consumo mundial dos países responsáveis pelas maiores produções e consumo nas safras 2017/2018 e 2018/2019, sendo o Brasil o terceiro maior produtor e o quarto maior consumidor mundial. Sua importância econômica é caracterizada pelas diversas formas de utilização, que vão desde a alimentação animal até a indústria de alta tecnologia, como produção de filmes e embalagens biodegradáveis (OLIVEIRA; MIRANDA; COOKE, 2018).

Tabela 1 – Produção mundial de milho (milhões de toneladas)

Países	Safras		Variação	
	17/18	18/19	Abs.	(%)
EUA	371,1	366,3	-4,8	-1,3
China	259,1	257,3	-1,7	-0,7
Brasil	82,0	96,0	14	17,1
U.E.28	62,1	63,0	0,9	1,4
Demais	302,1	324,8	22,6	7,5
<b>Mundo</b>	<b>1.076,4</b>	<b>1.107,4</b>	<b>31,0</b>	<b>2,9</b>

Fonte: USDA (2019)

Tabela 2 - Consumo mundial de milho (milhões de toneladas)

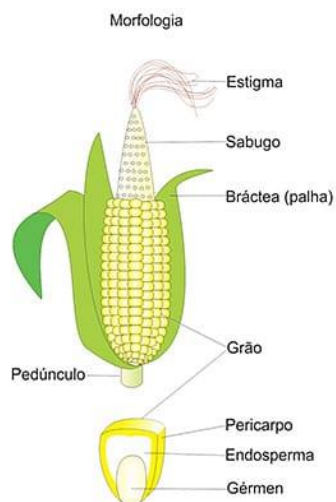
Países	Safras		Variação	
	17/18	18/19	Abs.	(%)
EUA	314,0	311,5	-2,4	-0,8
China	263,0	280,0	17,0	6,5
U.E.28	76,5	86,5	10,0	13,1
Brasil	64,5	66,5	2,0	3,1
Demais	371,7	389,2	17,6	4,7
<b>Mundo</b>	<b>1.080,6</b>	<b>1.133,8</b>	<b>44,1</b>	<b>4,1</b>

Fonte: USDA (2019)

Assim como toneladas de milho são produzidas, toneladas de resíduos agrícolas são gerados, que geralmente são incinerados ou utilizados como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras. Aproximadamente 68,1% da planta do milho é considerado resíduo agrícola, no qual 52,1 % correspondem ao caule, 11,5% ao sabugo e 4,5% à palha (MISHRA; TRIPATHI; BHARDWAJ, 2020), ou seja, é um material abundante, mas pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à confecção de produtos artesanais (JIANG et al., 2019).

O milho pertence à família das Gramineae/Poaceae, ele é composto macroscopicamente pelo sabugo, grãos, caule e palha. De acordo com os estudos de Santos (2014) e Ibrahim et al. (2019) a palha de milho é uma fibra natural do tipo lignocelulósica, que é constituída majoritariamente de celulose, aproximadamente 37%, e possui baixa quantidade de lignina e cinzas, o que se assemelha à de outros resíduos agrícolas como casca de arroz e palha de trigo.

Figura 5 – Morfologia do milho.



Fonte: Hortiescolha (2017)

A palha do milho possui características como flexibilidade, durabilidade, resistência, baixa densidade e alto alongamento. Essas características são atraentes para determinadas aplicações, como reforço em compósitos de matriz polimérica por exemplo (IBRAHIM et al., 2019). Em Youssef et al. (2014) é analisado a fibra da palha de milho como agente de reforço em compósitos de polietileno de baixa densidade reciclado. Uma abordagem interessante que busca a produção de um compósito com propriedades atrativas utilizando apenas resíduos poliméricos e agrícolas.

Em Delgado-Aguilar et al. (2018) foi observado que as propriedades de tração (resistência e módulo de elasticidade) do compósito de polipropileno reforçado com fibra da palha de milho foram semelhantes à compósitos poliméricos reforçados com fibra de juta, abacá ou cânhamo. Essas fibras já são utilizadas como reforço nesses compósitos na indústria automotiva, entretanto, a utilização da palha de milho fornece uma fonte mais barata em comparação a elas. Outro estudo propõe a utilização da fibra da palha de milho em compósitos de polipropileno como alternativa às fibras de madeira e demonstrou que as fibras obtidas a partir do resíduo agrícola podem ser tão competitivas no mercado como o reforço de madeira (SERRA-PARAREDA et al., 2020).

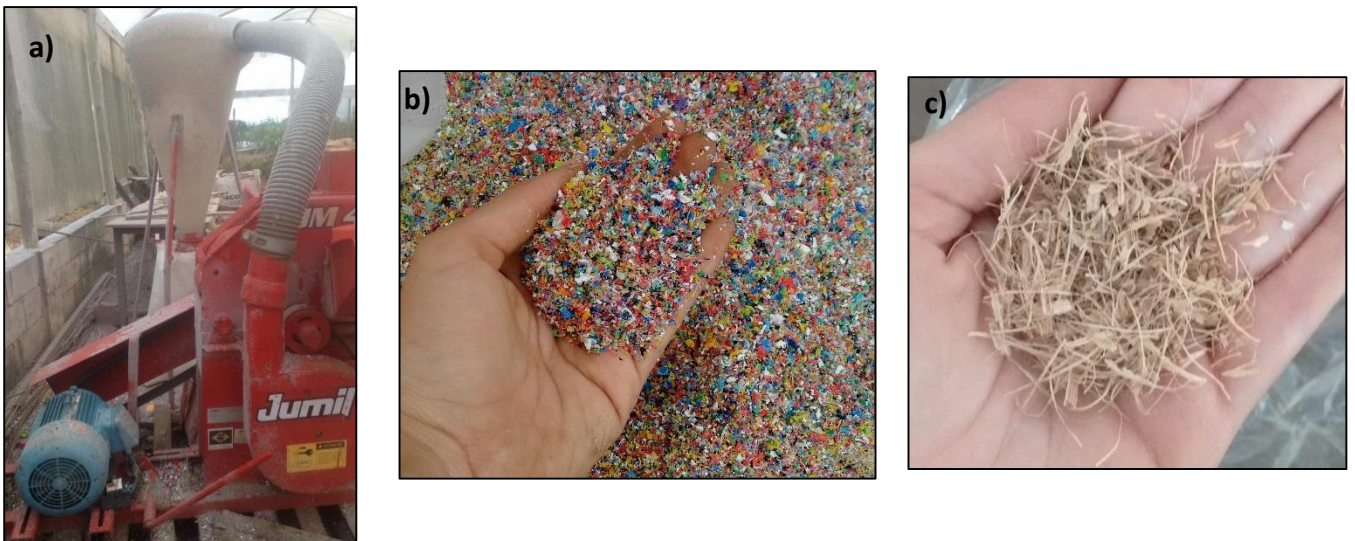
### 3. Material e métodos

#### 3.1. Materiais

Para obtenção dos compósitos foi utilizado como matriz o polipropileno reciclado (PPr) obtido a partir de tampas de garrafa PET, coletadas em um projeto de extensão realizado por docentes e discentes do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Lavras. Como material de reforço foi utilizada a palha de milho, resíduo da cultura de milho, obtido no setor de sementes do Departamento da Agronomia da Universidade Federal de Lavras.

O PPr e a palha de milho passaram pelo processo de lavagem e secagem. No caso das tampinhas foi necessário retirar restos de silicone que estavam aderidos a elas. Posteriormente ambos os materiais foram trituradas em um picador e desintegrador modelo Jumil – JM4000, do Laboratório de Óleos e Biodiesel, da Universidade Federal de Lavras (Figura 6a).

Figura 6 – a) Moagem das tampas de garrafa. b) Tampas de polipropileno trituradas. c) Palha de milho após ser triturada.



Fonte: Do autor (2019)

Posteriormente a palha triturada foi classificada com as peneiras de 20 e 40 mesh. O material utilizado para a fabricação do compósito foi o que ficou retido na peneira de 40 mesh. Para as análises químicas foi utilizado o material que passou na peneira de 40 mesh e ficou retido na peneira de 60 mesh. O comprimento e diâmetro médio das fibras foi obtido com o auxílio do software ImageJ.

## 3.2. Caracterização química das fibras

A palha de milho foi caracterizada quanto sua composição química, para isso foi determinado os teores de holocelulose, lignina, extrativos e cinzas. Para determinação dos componentes químicos da fibra vegetal, as análises foram realizadas com base na massa seca do material.

### 3.2.1. Umidade na base seca

Para determinar a umidade foi utilizada a NBR 14929 (ABNT, 2017) e foi pesado 5g da palha de milho processada e levada a estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  fazendo pesagens periódicas até a massa constante. A umidade foi obtida pela Equação 1:

$$U_{bs} = \frac{M_u + M_s}{M_s} \times 100 \quad (1)$$

Sendo que  $U_{bs}$  é a umidade da amostra base seca em porcentagem,  $M_u$  e  $M_s$  é a massa úmida e massa seca respectivamente em gramas.

### 3.2.2. Extrativos totais

Os extrativos totais foram determinados seguindo a ISSN 0103 – 0205 (EMPRAPA, 2010) e pesando aproximadamente 4g da fibra, que foi colocado em um filtro de papel seco em estufa. Foi fechado e levado ao extrator acoplado a um balão de fundo chato contendo 150mL de solução cetona diluída em água (70% cetona). A extração teve duração de 4 horas, contando a partir do primeiro refluxo. Após esse tempo os filtros foram lavados com água destilada quente e posteriormente secos em estufa a  $105^\circ \pm 3^\circ\text{C}$  até a massa constante. Os filtros foram transferidos para o dessecador, deixando esfria-los até temperatura ambiente e depois pesados. Os extrativos foram obtidos mediante a utilização da Equação 2:

$$Ext (\%) = \left( \frac{M_i + M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que  $Ext$  é o teor de extrativos totais em porcentagem,  $M_i$  é a massa inicial e  $M_f$  a massa da amostra final, ambas em gramas.

### 3.2.3. Lignina

A quantificação da lignina foi realizada de acordo com a norma NBR 7989 (ABNT, 2010). As amostras livres de extrativos foram hidrolisadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (15 ml

por amostra) por um período de 2 horas em banho-maria a temperatura ambiente. As amostras passaram por um processo de fervura durante 4 horas e foram filtradas em cadinhos forrados com polpa celulósica. Ao final, o cadinho foi levado para a estufa calibrada  $105^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$ . O teor de lignina foi determinado de acordo com a Equação 3:

$$T_{lig} (\%) = \frac{M_{lig}}{M_s} \times 100 \quad (3)$$

Em que  $T_{lig}$  é o teor de lignina em porcentagem,  $M_{lig}$  é a massa seca de lignina retida no cadinho em gramas e  $M_s$  é a massa seca (livre de extrativos), também em gramas.

#### 3.2.4. Cinzas

Utilizou-se a norma NBR 13999 (ABNT, 2017) para a quantificação das cinzas. Aproximadamente 2g da amostra foi colocada em cadinho e transferidos para um forno mufla que foi aquecido à taxa de  $1,67^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $525^{\circ}\text{C}$ . O teor de cinzas foi quantificado de acordo com a equação abaixo:

$$T_c(\%) = \frac{M_c}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

Em que  $T_c$  é o teor de cinzas em porcentagem,  $M_c$  é a massa de cinzas e  $M_i$  é a massa inicial, em gramas.

#### 3.2.5. Holocelulose

A holocelulose foi obtida por diferença, mediante a utilização da Equação 5:

$$\text{Holocelulose} (\%) = 100 - (\text{Lignina} + \text{Extrativos totais} + \text{Cinzas}) \quad (5)$$

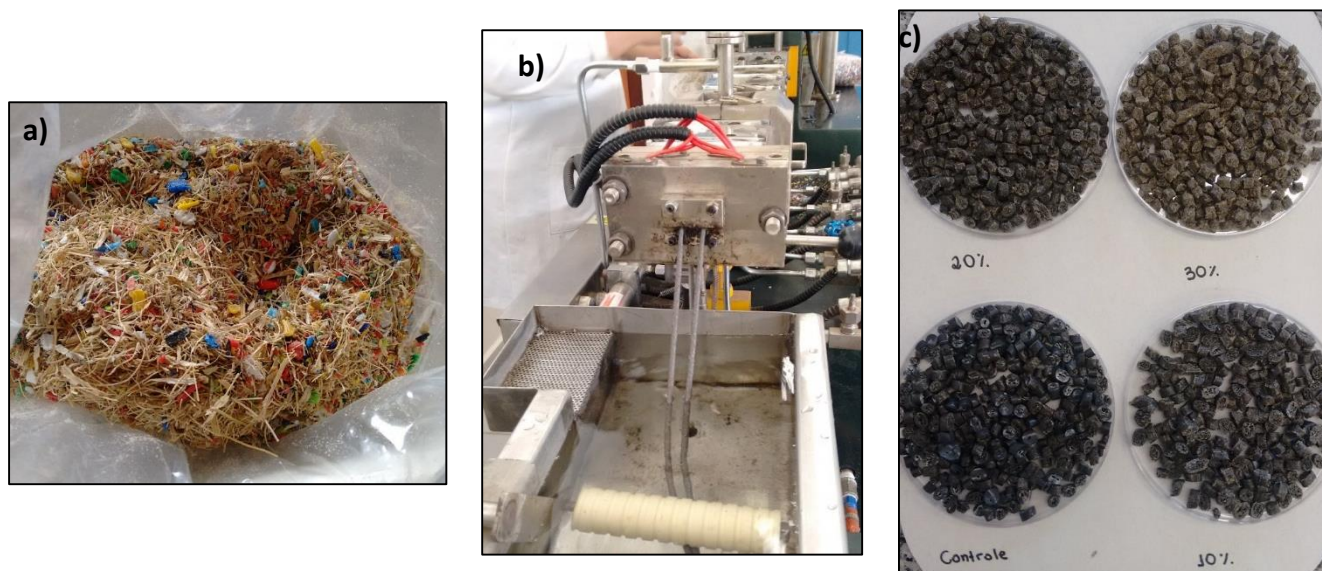
### 3.3. Processamento dos compósitos

#### 3.3.1. Extrusão

A incorporação da fibra vegetal na matriz polimérica foi realizada pelo processo de extrusão seguindo a metodologia utilizada em Mendes et al. (2016). Foram analisadas três proporções diferentes de substituições em massa de polipropileno por palha de milho (10, 20 e 30% m/m), além do tratamento controle sem a fibra vegetal. Cada tratamento foi previamente misturado manualmente (Figura 7a) e depois extrudado em uma extrusora dupla-rosca co-rotante modelo SJS-20 (Nz Philpolymer Ltd, SP, Brasil), com  $L/D = 40$ , localizada no departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras, equipada com sete zonas de aquecimento, nas quais foram utilizadas as seguintes temperaturas (do alimentador para a matriz):  $160^{\circ}\text{C}$ ,  $165^{\circ}\text{C}$ ,  $170^{\circ}\text{C}$ ,  $175^{\circ}\text{C}$ ,  $180^{\circ}\text{C}$ ,  $185^{\circ}\text{C}$  e  $190^{\circ}\text{C}$ . Os

compósitos foram pelletizados usando um granulador automático acoplado a extrusora, que produzem *pellets* de 3 mm (Figura 7c).

Figura 7 – a) Polipropileno e fibra previamente misturados. b) Processo de extrusão dos compósitos. c) Compósitos pelletizados.



Fonte: Do autor (2019)

### 3.3.2. Prensagem

Os compósitos foram moldados por prensagem em uma prensa hidráulica de 10 toneladas com aquecimento. Foram produzidos corpos de prova para os ensaios de tração e flexão de acordo com a norma ASTM D638 (2014) e ASTM D790 (2017), respectivamente. Para a prensagem foi utilizada a temperatura de 170°C para os corpos de prova de flexão e 200°C para os corpos de prova de tração. A rotina utilizada foi adaptada de Pach et al. (2017). Inicialmente o material foi prensado com 1 tonelada durante 0,5min e esse procedimento foi repetido 3 vezes. Posteriormente foi prensado com 1,5 toneladas durante 2min e com 3 toneladas durante 5min.

### 3.4. Caracterização

#### 3.4.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizada a análise FTIR para identificação e determinação de características estruturais do polímero, do compósito e da fibra e verificar possível interação entre os componentes. As medições de FTIR foram obtidas usando um espectrofotômetro FTIR modelo Vertex 70 Bruker (Bruker, Alemanha) equipado com um módulo ATR de cristal de diamante de reflexão única. Os espectros foram registrados em uma faixa espectral

entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  a uma taxa de varredura de 32 varreduras e uma resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.2. Densidade

A caracterização física das partículas da palha de milho foi obtida a partir do ensaio de densidade aparente conforme a NBR 11941 (ABNT, 2003), com adaptações. Para a determinação da densidade dos compósitos seis corpos de prova de flexão de cada tratamento foram pesados em uma balança de precisão e através das medidas de espessura, largura e comprimento foi calculado o volume e utilizada a Equação 8:

$$\text{Densidade (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad (10)$$

### 3.4.3. Propriedades Mecânicas

Os ensaios de flexão foram realizados seguindo a norma ASTM D790 (2017) em uma máquina de ensaio universal modelo Arotec, equipada com célula de carga de 5 toneladas, localizada no Departamento de engenharia da UFLA (DEG). Foram avaliadas seis amostras para cada composição. Foi realizado o ensaio de flexão com uma configuração com três cutelos, vão de 75 mm e velocidade de ensaio de 1,5 mm/min. Foi determinado com esse ensaio módulo de ruptura e módulo de elasticidade, através das equações a seguir:

$$\text{Módulo de ruptura (MOR, MPa)} = \frac{3 \times C_{\text{máx}} \times \text{vão}}{2 \times b \times d^2} \quad (6)$$

$$\text{Módulo de elasticidade (MOE, MPa)} = \frac{\text{vão}^3 \times (C_2 - C_1)}{4 \times (D_2 - D_1) \times b \times d^2} \quad (7)$$

Em que:

$C_{\text{máx}}$ : carga máxima aplicada, em Newton;

$b$ : largura do corpo de prova, em milímetros;

$d$ : espessura do corpo de prova, em milímetros;

$C_1$ : Carga obtida dentro do regime elástico e menor que a  $C_2$ , em Newton;

$C_2$ : Carga obtida dentro do regime elástico e maior que a  $C_1$ , em Newton;

$D_1$ : Deformação obtida dentro do regime elástico e menor que a  $D_2$ , em milímetros;

$D_2$ : Deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a  $D_1$ , em milímetros;



Os ensaios de tração foram realizados na Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária de São Carlos – SP, de acordo com a norma ASTM D638 (2014). A partir dos dados fornecidos foi possível calcular resistência a tração e o módulo de elasticidade de acordo com as Equações 8 e 9 a seguir. Foram testadas dez amostras para cada tratamento.

$$\text{Resistência à tração (TS, MPa)} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{a} \quad (8)$$

$$\text{Módulo de elasticidade (EM, GPa)} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (9)$$

Em que:

$F_{m\acute{a}x}$ : força máxima obtida, em Newton;

$a$ : área da seção transversal, em metros quadrados;

$\sigma$ : tensão na zona elástica, em MPa;

$\varepsilon$ : deformação na zona elástica, em milímetros.

#### **3.4.4. Análise termogravimétrica (TG)**

Para identificar a temperatura de degradação térmica dos materiais produzidos e das fibras da palha de milho foi utilizada a análise termogravimétrica. É importante analisar a temperatura de degradação desses componentes para adequar os parâmetros de processamento para que não ocorra a sua degradação. Os perfis de degradação térmica das amostras foram obtidos em um TGA Q500 (TA Instruments). As amostras foram pesadas com precisão em uma panela de platina e aquecidas de 25 a 600 ° C a uma taxa de 10 ° C min<sup>-1</sup> em uma atmosfera com ar sintético (21% O<sub>2</sub>) com fluxo de 40 mLmin<sup>-1</sup>.

#### **3.4.5. Ângulo de contato**

Para determinar os efeitos da presença da fibra na hidrofobicidade do compósito foi determinado o ângulo de contato para cada tratamento por um medidor de ângulo de contato óptico CAM 101 (KSV Instruments) equipado com uma câmera digital CCD KSV-5000, usando água destilada como solução de teste, de acordo com a norma ASTM D5725-99 (2008).

#### **3.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise da interação fibra-matriz foi realizada na superfície de fratura do ensaio de flexão dos compósitos de PP com fibras da palha de milho. As imagens foram obtidas por

um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO EVO 40 XVP. Antes da avaliação as amostras foram recobertas com fina camada de ouro.

### **3.5. Análise de dados**

As propriedades físicas e mecânicas dos compósitos foram avaliadas em um delineamento inteiramente casualizado. Para a análise de dados foi utilizado o software livre R Studio. Os dados foram avaliados por análise de variância (função ANOVA), para avaliar se os vetores das variáveis para cada tratamento são iguais e teste de média Tukey para comparação entre médias duas a duas, ambos a 5% de significância.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Dimensionamento das fibras

Na análise do comprimento das fibras foi obtido um comprimento médio de  $2,17 \pm 0,71$  cm e diâmetro médio de  $0,054 \pm 0,009$  cm. Porém, de acordo com Luz et al. (2006), devido à alta ação cisalhante da extrusora e posterior pelletização as fibras tendem a ter o comprimento reduzido. Estudos comprovam que o tamanho da fibra tem grande influência no desempenho mecânico do compósito. Em Radzi et al. (2017) foi analisado o efeito do comprimento das fibras em compósitos de poliuretano. Os autores observaram que as fibras maiores proporcionaram ao material maior resistência à tração e alongamento na ruptura. Sanjay et al. (2018) também observaram que os maiores valores de resistência ao impacto foram obtidos com fibras mais compridas.

### 4.2. Análise química

Os valores obtidos na análise química estão apresentados na Tabela 3. Em relação ao teor de holocelulose, a palha do milho apresentou um valor semelhante quando comparado a outros resíduos agrícolas como a casca de arroz, 63%, e a palha de trigo, 72% (ARMYNAH et al., 2018; LARIBI et al., 2020). No trabalho realizado por Augusto et al. (2015), também com a palha de milho, foi apresentado um valor aproximado de 73,1%. A holocelulose é um dos componentes que define a rigidez da fibra, quanto mais abundante, maior o seu módulo de elasticidade, o que interfere também na propriedade final que o compósito irá adquirir (CORREIA et al., 2019).

Tabela 3 – Média e desvio padrão dos valores obtidos na análise química.

Componente	Média (%)	Desvio padrão
Lignina	27,07	1,22
Extrativos	5,99	0,44
Cinzas	0,89	0,21
Holocelulose	66,05	3,76

O valor de lignina e de extrativos encontrados também estão a cima dos valores da literatura, 17,7% e 3,2% respectivamente, e o de cinzas menor, 3,1% (SERRA-PARAREDA et al., 2020), isso pode ser justificado pelo fato de que as condições

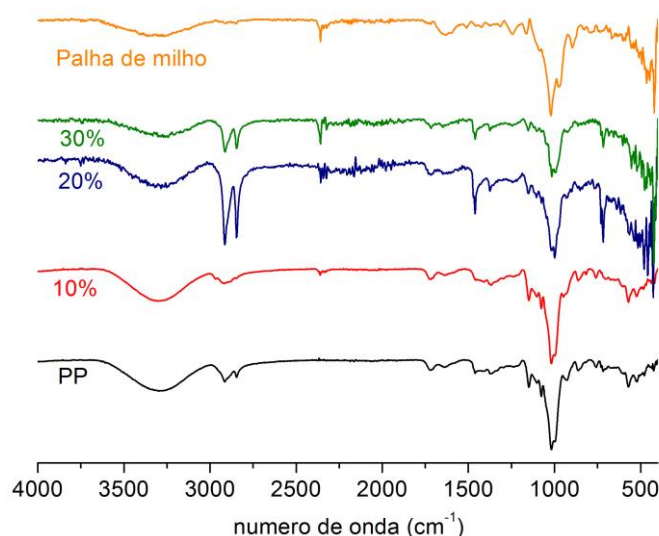
ambientais e de solo são diferentes para cada região, e isso influencia nas propriedades que as fibras vegetais irão adquirir. Fibras com grande quantidade de extrativos e lignina podem afetar negativamente as propriedades mecânicas dos compósitos, pois prejudicam a aderência fibra-matriz e podem causar estouros no produto final na etapa de prensagem (GUIMARÃES et al., 2013). O alto teor de lignina pode influenciar positivamente na biodegradação do material, pois existe um vasto grupo de enzimas que está relacionado a degradação deste componente (AGUIAR e FERRAZ, 2011), isso pode ser um fator positivo já que atualmente busca-se produzir materiais com menor impacto ambiental.

### **4.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A Figura 8 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) das diferentes amostras. O espectro de infravermelho do PPr entre 2800 e 2950  $\text{cm}^{-1}$  revela bandas de absorção típicas de ligações C-H presentes no polipropileno, mais especificamente, estiramento de grupos CH/CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>. Em todos os tratamentos está presente a banda entre 1000 e 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes à vibração de deformação do polipropileno e ao estiramento C-O da fibra da palha de milho (COSTA et al., 2015).

A região de 3600-3000 $\text{cm}^{-1}$  é caracterizada por bandas largas relacionadas às vibrações de alongamento e flexão de grupos químicos característicos de compostos lignocelulósicos: celulose, hemicelulose e lignina, conforme comprovado nas análises químicas. Essas bandas são atribuídas à vibração de alongamento O-H dos grupos hidroxila nessas macromoléculas. Nos compósitos e no polipropileno reciclado a presença desta banda também está relacionada aos grupos OH, que se torna mais sutil nos tratamentos com maior porcentagem de fibra (CATTO; AUR; HANSEN, 2019). De acordo com Zulkifli et al. (2015) a diminuição das bandas na região de 3600–3000 $\text{cm}^{-1}$  nos compósitos também pode estar relacionada à boa interação entre a fibra e a matriz polimérica, a qual não foi muito pronunciada neste trabalho. Não houve interações químicas de primeiro grau entre a fibra e a matriz devido ao não surgimento de novas bandas nos tratamentos com fibra.

Figura 8 – Espectros da região do infravermelho para as amostras de PP puro, PP com diferentes porcentagens de fibra vegetal e palha de milho.



#### 4.4. Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 9 apresenta os termogramas de TG e derivada de perda de massa (DTG) para o PP, tratamento com 10, 20 e 30% de palha de milho e para a palha de milho. Para o polipropileno e para os compósitos, a curva DTG apresentou uma temperatura máxima de degradação por volta de 400°C. Foi encontrado na análise da derivada da curva um evento em aproximadamente 280°C nos compósitos e na palha de milho, que pode ser atribuído a degradação da celulose e das regiões periféricas da lignina (PISANU et al., 2019). Outro evento a 300°C foi atribuído como a maior degradação da lignina e consequentemente temperatura máxima de degradação da fibra (BALLA et al., 2019).

A adição da fibra vegetal influenciou a temperatura de degradação dos tratamentos de forma que quanto maior a quantidade de fibra no material menor a temperatura de degradação. A Tabela 4 apresenta as temperaturas  $T_{onset}$  e  $T_{offset}$ . O tratamento com 10% de fibra foi o único que apresentou maior temperatura inicial de degradação em relação ao polímero puro, com uma  $T_{onset}$  de 351,90°C, enquanto o polímero puro apresentou uma  $T_{onset}$  de 315,65°C. Isso sugere melhor interação mecânica fibra-matriz conforme verificado na micrografia apresentada na Figura 10. Esse comportamento pode ter dificultado a degradação deste compósito, obtendo assim maior estabilidade térmica em relação aos demais (KARGARZADEH; JOHAR; AHMAD, 2017).

Para os demais tratamentos, a temperatura inicial de degradação diminuiu a medida que a porcentagem de fibra aumentou (315,68°C para o tratamento com 20% de fibra e 313,44°C para o tratamento com 30% de fibra). Com a temperatura de degradação acima de 200°C a palha de milho se torna adequada a ser incorporada ao polipropileno para a formação dos compósitos, tendo em vista que as faixas de temperatura utilizadas para o processo de extrusão e prensagem do polipropileno não ultrapassam essa temperatura.

Figura 9 – Perfis termogravimétricos (TG, direita) e derivada da TG (esquerda) para o PP, tratamentos com 10, 20 e 30% de reforço e para a palha de milho.

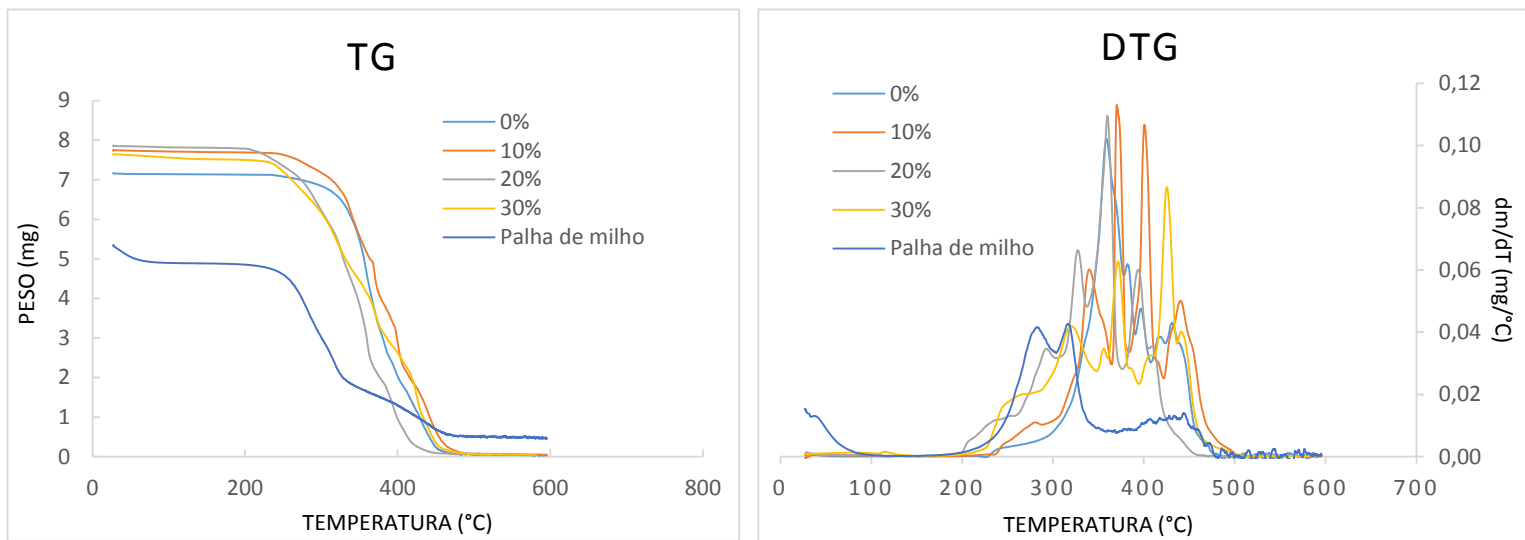
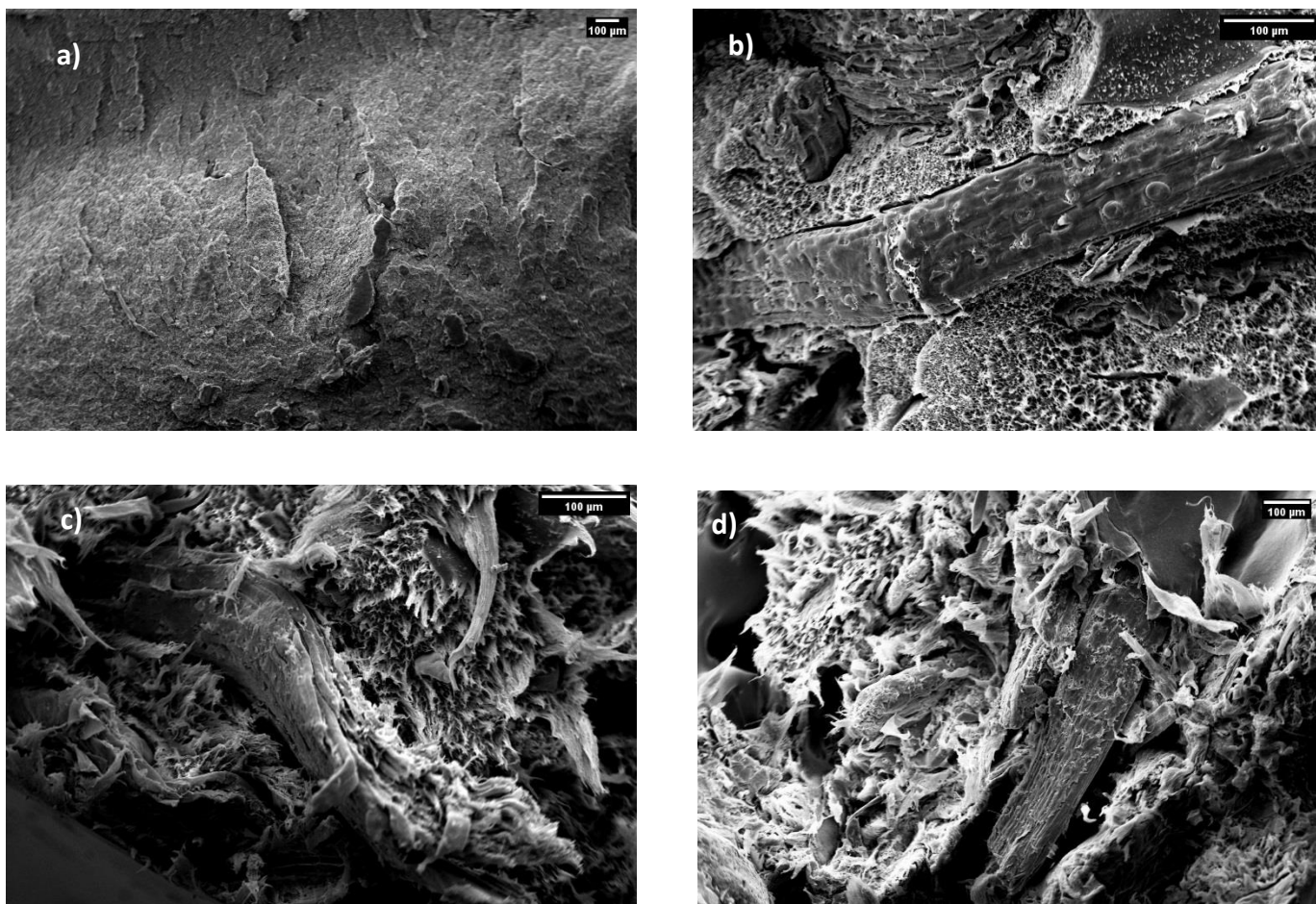


Tabela 4 – Temperaturas de degradação inicial ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{offset}$ ) do PPr, tratamentos com 10, 20 e 30% m/m de reforço e da palha de milho.

PP (%)	Palha de milho (%)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{offset}$ (°C)
100	0	315,65	437,43
90	10	351,90	433,62
80	20	315,68	439,40
70	30	313,44	436,36
0	100	241,20	408,54

Figura 10 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos de PP com (a) 0%, (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de fibra da palha de milho.



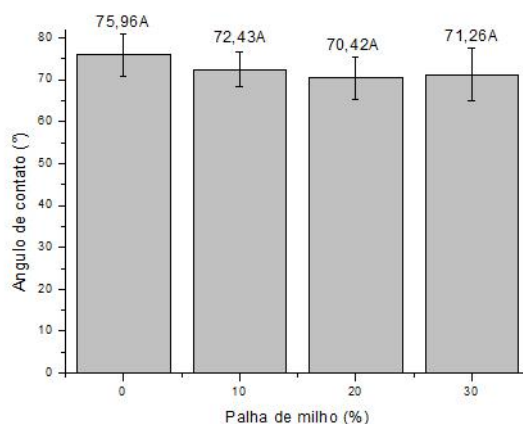
#### 4.5. Ângulo de contato

Para determinar o carácter hidrofóbico dos compósitos o ângulo de contato da superfície de cada tratamento foi medido (Figura 11). Quanto maior o ângulo de contato, maior a hidrofobicidade do material (LI et al., 2019). Uma das desvantagens em utilizar fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos é o seu carácter hidrofílico. Essa propriedade pode ser transferida para o compósito, fazendo com que ele seja menos hidrofóbico e limite algumas aplicações (BALLA et al., 2019). Porém, nesse estudo os tratamentos não se diferenciaram estatisticamente entre si pelo fato do revestimento formado pelo polipropileno sobre as fibras ter sido suficiente para manter essa característica.

Desta forma, apesar da utilização de fibras de palha aumentar a porosidade do compósito (Figura 10), essa característica não teve efeito sobre a hidrofobicidade do

material, uma vez que o mesmo apresentou adequado recobrimento na superfície.

Figura 11 – Ângulo de contato obtido para os compósitos produzidos com resíduos poliméricos e palha de milho



Letras iguais indicam valores iguais de ângulo de contato considerando  $p > 0,05$ .

#### 4.6. Densidade

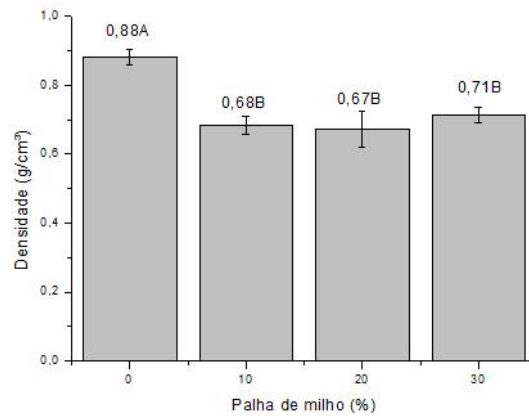
. Os compósitos produzidos com palha de milho apresentaram redução significativa da densidade em relação ao material produzido apenas com polipropileno (Figura 12). Não foi verificado efeito da porcentagem de utilização das fibras sobre as densidades dos compósitos poliméricos obtidos.

A diminuição da densidade dos compósitos com palha milho era esperada já que a densidade da palha de milho encontrada neste trabalho foi de 0,16 (0,01) g/cm<sup>3</sup> e a do polipropileno reciclado de 0,88 (0,02) g/cm<sup>3</sup>.

Apesar de ser um fator benéfico a baixa densidade da fibra da palha de milho, na matriz aumenta a porosidade e cria uma estrutura menos homogênea e menos densa do que a do polipropileno reciclado (IBRAHIM et al., 2019). A presença de poros na matriz pode provocar fragilização do material prejudicando suas propriedades mecânicas. Além disso, as fibras com baixa densidade geralmente exibem menor resistência e rigidez em comparação com aquelas de maior densidade. Essa característica influenciará as propriedades mecânicas dos compósitos, pois elas dependem das propriedades mecânicas inerentes à essas fibras naturais (BALLA et al., 2019).



Figura 12 – Densidade dos compósitos produzidos com resíduos poliméricos e palha de milho.

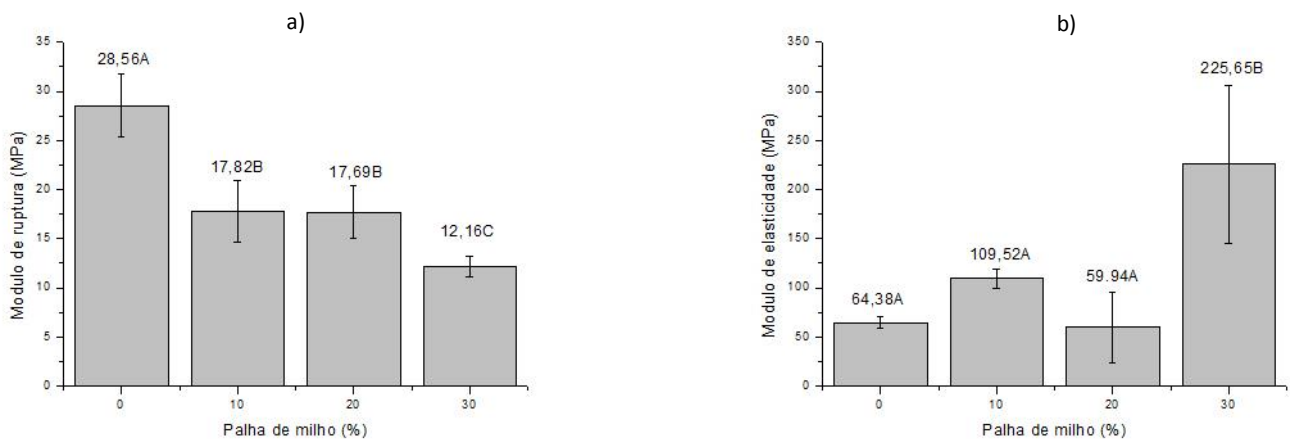


Letras iguais indicam valores iguais de densidade ( $p>0,05$ ).

#### 4.7. Ensaio mecânico de flexão

A Figura 13a apresenta os resultados de módulo de ruptura (MOR) obtidos no ensaio de flexão estática. Houve um decréscimo significativo do MOR com a utilização de fibras de reforço na matriz de PPr. Os compósitos produzidos com 30% de fibras de palha de milho apresentaram os menores valores de resistência, diferenciando-se estatisticamente dos tratamentos com 10 e 20% de material de reforço.

Figura 13 – Propriedades de flexão obtidos para os compósitos produzidos com resíduos poliméricos e palha de milho. (a) Módulo de ruptura (MPa) e (b) Módulo de elasticidade (MPa)



Letras iguais indicam valores iguais de módulo de ruptura (a) e módulo de elasticidade (b) considerando  $p>0,05$ .

A redução do MOR é justificada pelos poros gerados devido à baixa densidade do

material fibroso e a baixa interação fibra-matriz (Figura 10), sendo esta maior quanto maior a porcentagem de fibra utilizada para reforço. A presença de vazios entre a fibra e a matriz foi observada na micrografia de todos os tratamentos reforçados, com menor intensidade no tratamento com 10% de fibra. Todos os compósitos apresentaram a superfície de fratura porosa, o que pode indicar que as fibras foram arrancadas da matriz quando solicitadas mecanicamente.

O mesmo comportamento foi observado em Nyambo, Mohanty e Misra (2010), no qual foram testados resíduos agrícolas, incluindo a palha de milho, em uma matriz polimérica, com o objetivo principal de investigar o efeito da utilização desses materiais sem modificação superficial. A má aderência da fibra à matriz e as quebras das fibras são alguns dos principais fatores que têm sido relatados como principal causa de falhas nos compósitos de fibras naturais. Em Serra-Parareda et al. (2020) as fibras da palha de milho foram quimicamente tratadas para alcançar maior interação com a matriz polimérica e observou-se que o compósito reforçado com fibras não tratadas apresentou uma superfície mais rugosa e irregular, enquanto os com fibras tratadas, uma superfície lisa e uniforme e uma maior interação fibra-matriz. As modificações superficiais das fibras por tratamento alcalino, acoplamento de silano, acetilação, ou utilização de compatibilizador são alguns dos métodos que têm sido desenvolvidos para melhorar a aderência interfacial da fibra e da matriz.

Ao analisar o módulo de elasticidade (MOE) à flexão estática (Figura 12b), os compósitos com 30% de palha de milho diferenciaram-se estatisticamente dos demais tratamentos, obtendo os maiores valores médio. Não foi observada diferenciação estatística entre os tratamentos controle e com 10 e 20% de palha de milho.

O aumento no MOE do compósito no tratamento com maior quantidade de fibras na matriz (Figura 13b) era esperado, pois a fibra da palha de milho não é tão flexível quando comparada ao material polimérico. Assim, mesmo sendo observada uma baixa aderência fibra-matriz, o compósito com maior quantidade de fibra adquiriu maior rigidez em relação aos outros tratamentos, indicando que a pouca interação que houve foi suficiente para influenciar nessa propriedade.

O MOR obtido no ensaio de flexão do polipropileno reciclado sem fibra está compatível com os valores apresentados nos estudos realizados por Luz, et. al. (2006) e Ishizaki, Visconte e Leblanc (2006). Enquanto a presença de fibras vegetais reduz essa

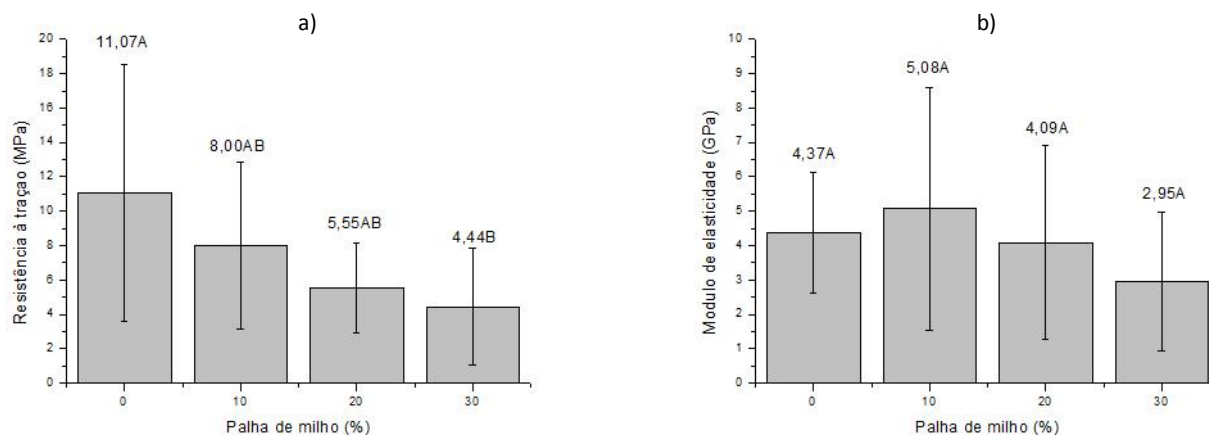
propriedade no presente trabalho, elas proporcionam um aumento na pesquisa realizada por eles. Por outro lado o módulo de elasticidade está abaixo do encontrado nessas literaturas, variando de 1139 a 2070MPa em Luz, et. al. (2006) e 353 a 370MPa em Ishizaki,Visconte e Leblanc (2006), sendo o menor valor para o polímero puro e o maior para o compósito com maior quantidade de fibra. O processo utilizado para a produção dos corpos de prova nesses trabalhos foi injeção, que possibilita a obtenção de materiais com menos defeitos e assim melhores repostas mecânicas, como maior módulo de elasticidade e de ruptura.

#### **4.8. Ensaio mecânico de tração**

A presença de fibra na matriz polimérica proporcionou efeito significativo na resistência à tração (TS) dos compósitos. Pode-se observar na Figura 14a que os únicos tratamentos que se diferenciaram entre si significativamente foram os tratamentos com 0% e 30% de palha de milho. O tratamento de 30% apresentou o menor valor de resistência à tração, enquanto o PPr apresentou o maior valor. Esse resultado significa que o material com maior quantidade de fibra é menos resistente quando solicitado à tração. Tal fato pode ser atribuído à incompatibilidade entre a palha de milho e a matriz polimérica, promovendo a geração de maior quantidade de poros e atuando na baixa adesão fibra-matriz (Figura 10).

Os valores obtidos para TS não atendem ao valor de 32MPa determinado pela norma (ASTM D638, 2014). Um fato que colabora pra esse resultado é que por se tratar de um material reciclado, o reprocessamento do polipropileno, assim como de outros polímeros, degrada suas propriedades mecânicas e térmicas devido às altas temperaturas envolvidas no processo (ZULKIFLI et al., 2015). Essas propriedades mecânicas podem ser recuperadas utilizando reforço na matriz polimérica, porém devido a incompatibilidade entre os materiais esse reparo não foi alcançado neste trabalho.

Figura 14 – Propriedades de tração obtidos para os compósitos produzidos com resíduos poliméricos e palha de milho. (a) Resistência à tração (MPa) e (b) Módulo de elasticidade (GPa).



Letras iguais indicam valores iguais de resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) considerando  $p > 0,05$ .

De acordo com Khan, Srivastava e Gupta (2018) o reforço de fibra natural aumenta a TS em relação ao polímero puro. Essa propriedade depende principalmente da adesão interfacial fibra-matriz, pois essa característica suaviza a transferência de tensão entre os componentes. Pelo fato das fibras vegetais apresentarem comportamento hidrofílico e o polímero hidrofóbico, em alguns casos esse resultado só é alcançado com tratamento químico das fibras ou com a utilização agentes de acoplamento. O tipo de processamento e comprimento das fibras também são fatores que influenciam fortemente nas propriedades tracionais dos compósitos.

Em Pisanu et al. (2019) foi testado o comportamento mecânico de compósitos de polipropileno reforçados com fibra de coco. Os corpos de prova foram produzidos por injeção em quatro formulações, todas com 30% de fibra, sendo que em três delas foram utilizados agentes de acoplamentos distintos. No compósito sem agente compatibilizante, obteve-se uma resistência à tração de  $16,95 \pm 0,29$  MPa, valor bem acima do encontrado para o tratamento com a mesma porcentagem fibra da palha de milho neste trabalho. Esse comportamento pode estar associado ao método de processamento utilizado, pois com a injeção obtém-se corpos de prova mais uniformes e com menos imperfeições; ou à maior compatibilidade entre a fibra de coco com o polipropileno em relação a fibra da palha de milho.

Em outro estudo, CATTO; AUR; HANSEN (2019) compararam a inserção de fibras de erva-mate em uma matriz de polipropileno virgem e reciclado, ambas em 4 proporções de fibra (0%, 20%, 30% e 40% m/m), também pelo método de injeção. Observou-se que enquanto as fibras vegetais proporcionaram um aumento na TS nos compósitos de matriz de polipropileno virgem nos tratamentos com 0%, 20% e 30% de fibra, nos compósitos com matriz reciclada o comportamento foi o contrário, havendo uma diminuição dessa propriedade. A partir disso é possível afirmar que a baixa resistência à tração está associada também a perda das propriedades mecânicas no processo de reciclagem e a piora na adesão da fibra na matriz quando se trata de polipropileno reciclado.

Para o módulo de elasticidade (EM) não houve diferença significativa entre os tratamentos no ensaio de tração (Figura 14b). Assim como citado na resistência à tração, a presença das fibras vegetais também deveria aumentar o módulo de elasticidade dos compósitos, por elas serem naturalmente mais rígidas, o que não foi observado. Contudo, em comparação com outros estudos que também utilizaram fibras vegetais como reforço no polipropileno, os valores de EM obtidos foram consideravelmente maiores e observou-se o mesmo comportamento.

Em Luz et al. (2006) foi utilizado dois tipos de fibras vegetais obtidas da cana de açúcar, a palha e o bagaço, em duas proporções diferentes (20% e 30%), em uma matriz de PP. Obteve-se módulos de elasticidade maiores que o de polipropileno puro, porém eles também não se diferenciaram consideravelmente entre si, isto indica que mesmo com a inserção de uma grande quantidade em volume de reforço, o módulo de elasticidade é mantido. Além disso, os valores de MOE observados na literatura variaram entre  $1,69 \pm 0,04$  a  $1,80 \pm 0,19$  GPa, quase três vezes menor que o maior valor obtido nesse trabalho. Esse fato pode estar associado a maior rigidez do próprio polipropileno utilizado, já que o tratamento com 0% de fibra também apresentou um valor elevado.

## **5. Conclusão**

A partir do FTIR e do MEV foi observado uma baixa interação fibra-matriz. O tratamento com 10% de fibra, foi o único que apresentou melhor interação mecânica entre os componentes a partir da micrografia e conseqüentemente maior temperatura de degradação em relação aos demais tratamentos na análise termogravimétrica. O efeito dessa má interação nos compósitos foi observado nas propriedades mecânicas de flexão e tração. A fibra proporcionou aos compósitos menor módulo de ruptura e resistência à tração e nenhuma influência no módulo de elasticidade tracional, enquanto que o módulo de elasticidade no ensaio de flexão foi superior no tratamento com 30% de fibra.

A baixa densidade da palha de milho proporcionou diminuição dessa propriedade nos compósitos e causou a presença de vazios na matriz prejudicando também o desempenho mecânico dos materiais. Não houve influência das fibras na hidrofobicidade dos compósitos devido a formação de um revestimento polimérico que impede a penetração do líquido.

Para se alcançar maior compatibilidade há estudos que analisam o tratamento superficial das fibras vegetais que promovem maior interação com a matriz e alcançam bons resultados. O modo de processamento também interfere no desempenho mecânico do material. Em estudos que foi utilizado o método de injeção para a produção dos corpos de prova, foi obtido compósitos mais uniformes, com menos defeitos e conseqüentemente maior resistência mecânica

## 6. Referências

ABIPLAST. Perfil 2019. 2020.

AGUIAR, A. e FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 10, 1729-1738, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR - 7989. Pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR - 13999. Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos - Método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR - 14929. Madeira - Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR - 14929. Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira — Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 °C. Rio de Janeiro, 2017.

ASTM International. ASTM D638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. *Annual Book of ASTM Standards*. 2014.

ASTM International. ASTM D790 - Standard Test Method Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. *Annual Book of ASTM Standards*. 2017.

ASTM International ASTM D5725-99 - Standard test method for surface wettability and absorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester. *Annual Book of ASTM Standard*. 2008.

ARMYNAH, B. et al. Analysis of Chemical and Physical Properties of Biochar from Rice Husk Analysis of Chemical and Physical Properties of Biochar from. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018.

AUGUSTO, C. et al. CHEMICAL , PHYSICAL , MECHANICAL , THERMAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF CORN HUSK RESIDUE. *Cellulose Chemistry*, 2015.

BAI, B.; WANG, W.; JIN, H. Experimental study on gasification performance of polypropylene (PP) plastics in supercritical water. *Energy*, v. 191, p. 116527, 2020.

BALLA, V. K. et al. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. *Composites Part B: Engineering*, v. 174, n. May, p. 106956, 2019.

CALLISTER JR., W. D., RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução*. 9ª edição. P 534-560. 2016.

CANEVAROLLO JR., S.V., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª ed, Editora. Artliber. São Carlos, SP, 2006.

CATTO, L.; AUR, M.; HANSEN, B. Characterization of polypropylene composites using yerba mate fibers as reinforcing filler. v. 174, n. March, 2019.

CHABBERT, B. et al. Multimodal assessment of flax dew retting and its functional impact on fibers and natural fiber composites. *Industrial Crops and Products*, v. 148, n. January, p. 112255, 2020.

CORREIA, V. C. et al. Characterization of vegetable fibers and their application in cementitious composites. Elsevier Ltd, 2019.

COSTA, L. et al. EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, v. 49, n. 2, p. 127–133, 2015.

DELGADO-AGUILAR, M. et al. Extending the value chain of corn agriculture by evaluating technical feasibility and the quality of the interphase of chemothermomechanical fiber from corn stover reinforced polypropylene biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, v. 137, p. 16–22, 2018.

EDUARDO, J. et al. Synergic effect of fiber and matrix treatments for vegetable fiber reinforced cement of improved performance. *Construction and Building Materials*, v. 205, p. 52–60, 2019.

EMBRAPA, Procedimentos para análise lignocelulósica. Documentos 236, ISSN 0103 – 0205. (2010)

GUIMARÃES, M. et al. Caracterização físico-química de fibra e polpas de bambusa vulgaris schrad para utilização em compósitos poliméricos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, v. 33, n. 1, p. 33–42, 2013.

HANSEN, B. et al. Thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene composites using yerba mate residues as reinforcing filler. *Industrial Crops & Products*, v. 140, n. August, p. 111696, 2019.

HWANG, J. et al. An assessment of the toxicity of polypropylene microplastics in human derived cells. *Science of the Total Environment*, v. 684, p. 657–669, 2019.

HYIE, K. M. et al. Durability of Repetitive Polypropylene Recycling: Challenge on Securing The Mechanical Properties. 2020.

HORTIESCOLHA. Principais variedades de milho verde comercializadas na CEAGESP. 2017. Disponível em <<http://www.ceagesp.gov.br/entrepostos/servicos-entrepостagem/produtos/guia-de-variedades/>>.

IBRAHIM, M. I. J. et al. International Journal of Biological Macromolecules Potential of using multiscale corn husk fiber as reinforcing filler in cornstarch-based biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 139, 2019.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; LEBLANC, J. L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde : Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. *Polímeros*, v. 16, p. 182–186, 2006.

JIANG, D. et al. Environmentally Friendly Alternative to Polyester Polyol by Corn Straw on Preparation of Rigid Polyurethane Composite. *Composites Communications*, 2019.



KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. *Composites Science and Technology*, v. 151, p. 147–155, 2017.

KARTHI, N. et al. *Materials Today : Proceedings An overview : Natural fiber reinforced hybrid composites , chemical treatments and application areas. Materials Today: Proceedings*, n. xxxx, p. 1–7, 2020.

KHAN, M. Z. R.; SRIVASTAVA, S. K.; GUPTA, M. K. Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites : A review. *Reinforced Plastics and Composites*, v. 37, n. 24, p. 1435–1455, 2018.

LARIBI, N. et al. Low-cost carboxymethyl holocellulose and carboxymethyl cellulose from wheat straw. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, n. April, 2020.

LAU, K. TAK et al. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. *Composites Part B: Engineering*, v. 136, n. November 2017, p. 222–233, 2018.

LEVY, N., *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. 2ª ed. ampl. São Paulo: Blucher, 2018.

LI, W. et al. *International Journal of Biological Macromolecules* Study on the compatible interface of bamboo fiber / polylactic acid composites by in-situ solid phase grafting. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 141, p. 325–332, 2019.

LUZ, S. M. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Cellulose from Sugarcane Bagasse and Straw. *Revista Matéria*, v. 11, n. 2, p. 101–110, 2006.

MAHMOUD, B. *Improved catalytic productivity and performance of a Polypropylene polymerization plant*. 1. ed. 2018.

MENDES, J. F., PASCHOALIN, R. T., CARMONA, V. B., SENA, A. R., MARQUES, A. C. P., MARCONCINI, J. M., MATTOSO, L. H. C., MEDEIROS, E. S., OLIVEIRA, J. E.; *Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. Carbohydrate Polymers*. Elsevier. 2016.

MISHRA, O. P.; TRIPATHI, S. K.; BHARDWAJ, N. K. Suitability of corn stalk pulp for improving physical strength properties of agro-residue pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, v. 54, n. 1–2, p. 65–71, 2020.

NYAMBO, C.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Polylactide-Based Renewable Green Composites from Agricultural Residues and Their Hybrids. *Biomacromolecules*, v. 11, n. 6, p. 1654–1660, 2010

OLIVEIRA, L. A. DE; MIRANDA, J. H. DE; COOKE, R. A. C. Water management for sugarcane and corn under future climate scenarios in Brazil. *Agricultural Water Management*, v. 201, p. 199–206, 2018.

PACH, J. et al. The experimental and numerical analysis of the ballistic resistance of polymer composites. *Composites Part B*, 2017.

- PEÇAS, P. et al. Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review. *Journal of Composites Science*, v. 2, n. 4, p. 66, 2018.
- PISANU, L. et al. Evaluating the influence of coupling agents in the structural properties of polypropylene coconut fiber composites. *Materials Research Express*, 2019.
- RADZI, A. M. et al. Mechanical and Thermal Performances of Roselle Fibre Reinforced Thermoplastic Polyurethane Composites. v. 2559, n. May, 2017.
- RAHMAN, R.; PUTRA, S. Z. F. S. Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018.
- RAMOS, R. R. F. Desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP) com sabugo de milho proveniente de resíduos agrícolas. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba, 2013.
- REIS, R. H. M. et al. Guaruman fiber: Another possible reinforcement in composites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 1, p. 622–628, 2020.
- SANJAY, M. R. et al. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. Elsevier B.V., 2018. v. 172
- SANTOS, M. S. R. Estudo de pré-tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2014.
- SERRA-PARAREDA, F. et al. Influence of lignin content on the intrinsic modulus of natural fibers and on the stiffness of composite materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 155, p. 81–90, 2020.
- THYAVIHALLI GIRIJAPPA, Y. G. et al. Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review. *Frontiers in Materials*, v. 6, n. September, p. 1–14, 2019.
- TONK, R. Natural fibers for sustainable additive manufacturing: A state of the art review. *Materials Today: Proceedings*, n. xxxx, 2020.
- TZOUNIS, P. N. et al. Tacticity Effect on the Conformational Properties of Polypropylene and Poly(ethylene-propylene) Copolymers. *Macromolecules*, v. 51, n. 17, p. 6878–6891, 2018.
- USDA. Safra mundial de Milho 2018/19. Veja on-line, Federação das Indústrias do estado de São Paulo, Abril, 2019. Disponível em: < <https://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/attachment/file-20190415194851-boletim milho abril 2019/> > Acesso em: 15 abril. 2019.
- WASCHBURGER, M. R., Compósito de polipropileno com nanocarga. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
- WEARN, Y. N.; MONTAGNA, L. S.; PASSADOR, F. R. Compósitos de fibra de coco/LDPE: efeito do tratamento superficial das fibras de coco em compósitos verdes. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, n. 1, 2020.

YOUSSEF, A. M.; EL-GENDY, A.; KAMEL, S. Evaluation of corn husk fibers reinforced recycled low density polyethylene composites. *Materials Chemistry and Physics*, p. 1–8, 2014.

ZHI, M. et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. v. 61, p. 1437–1447, 2001.

ZULKIFLI, N. I. et al. Mechanical Properties and Failure Modes of Recycled Polypropylene/Microcrystalline Cellulose Composites. *JOURNAL OF MATERIALS&DESIGN*, 2015.