



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
(PP) COM SABUGO DE MILHO (SM) PROVENIENTE DE  
RESÍDUOS AGRÍCOLAS**

RÓGERSON RODRIGUES FREIRE RAMOS

JOÃO PESSOA - PB  
2013

RÓGERSON RODRIGUES FREIRE RAMOS

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
(PP) COM SABUGO DE MILHO (SM) PROVENIENTE DE  
RESÍDUOS AGRÍCOLAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto Medeiros

Co-orientador: Profa. Dra. Itamara Farias Leite

Agência Financiadora: CAPES

JOÃO PESSOA – PB

2013

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
(PP) COM SABUGO DE MILHO (SM) PROVENIENTE DE  
RESÍDUOS AGRÍCOLAS**

de autoria de

**RÓGERSON RODRIGUES FREIRE RAMOS**

submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de

**Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais**

---

Prof. Dr. Eliton Souto Medeiros  
UFPB/PPCEM, Presidente, Orientador

---

Profa. Dra. Itamara Farias Leite  
UFPB/PPCEM, Co-orientadora

---

Prof. Dr. Juliano Elvis Oliveira  
UFPB/PPCEM, Examinador Interno

---

Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho  
UFCG/UAEMa, Examinadora Externa

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Reinaldo Antônio Pereira Ramos e Suelma Rodrigues Freire Ramos, pelo amor e carinho incondicionais, incentivo, educação e exemplo de vida.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me fazer acreditar que é possível.

À minha companheira Martina Fonseca Martins, pelo amor, amizade, carinho, pela ajuda e paciência ao longo de todo o trabalho, e por me suportar durante essa fase.

Ao Professor Dr. Eliton Souto de Medeiros pela orientação, paciência, grande incentivo e transmissão de conhecimentos durante toda a realização deste trabalho.

À Professora Dra. Itamara Farias Leite pela orientação, discussões e sugestões.

À Professora Dra. Laura Hecker de Carvalho pela disponibilização de equipamentos de processamento e caracterização da UFCG e à Professora Dra. Suédina Maria L. S. Ramos pelas sugestões.

Ao Professor Dr. Juliano pelas discussões e incentivo.

Aos futuros engenheiros de materiais da UFCG Danilo Diniz Siqueira e Diego Fabrício Alcantara pela colaboração e discussões durante a fase de processamento dos compósitos.

A Lucas Ricardo Figueiredo pelas discussões, sugestões e amizade.

À Patrícia Melo pelo treinamento para uso dos equipamentos de processamento.

A Rosiane Farias e Roberta Bonan pela ajuda com a formatação dessa dissertação.

Aos meus amigos e colegas da UFPB pelo agradável convívio dentro e fora do ambiente de trabalho.

“Em momentos de crise, só a imaginação é mais importante que o conhecimento”

(Albert Einstein)

Quando tudo se apresenta sem saída e a corrida sem chegada e sem partida... Quando o espelho se apresenta tão sem jeito e o caminho percorrido é tão estreito... Não está perto do fim. Não pelo menos pra mim.

## RESUMO

Compósitos poliméricos reforçados com resíduos lignocelulósicos oriundos da agroindústria vêm sendo amplamente estudados ao longo dos anos e cada vez mais se percebe o valor de sua utilização como alternativa para substituição parcial de materiais poliméricos. Além disso, o uso de materiais lignocelulósicos em compósitos agrega valor a esse tipo de resíduo tão abundante em todo o mundo e que geralmente é subutilizado na alimentação de animais e/ou fertilização de terras. Este trabalho apresenta o sabugo de milho (SM) como alternativa para carga particulada de enchimento em compósito com matriz de polipropileno (PP). Os compósitos PP/SM foram misturados em extrusora, moldados por injeção e caracterizados por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram utilizados 5, 10, 20 e 30 % em peso de sabugo de milho para avaliar a influência do teor de carga nas propriedades dos compósitos. As caracterizações por termogravimetria demonstraram que a estabilidade térmica dos compósitos não é afetada significativamente com a incorporação do sabugo de milho e as análises de DSC demonstraram que há um aumento da cristalinidade do PP com a presença das partículas de sabugo de milho, porém as faixas de temperatura de transição de fase não sofreram alterações significativas. As fotomicrografias dos compósitos obtidas por MEV indicaram baixa adesão mecânica carga/matriz, com poucos indícios de transferência efetiva de tensões entre as fases, porém, os ensaios mecânicos apresentaram resultados satisfatórios com uma discreta redução na resistência mecânica dos compósitos com até 20 % de teor de carga, prosseguindo com maiores perdas para os compósitos com 30 % de teor de carga de sabugo de milho, indicando que todas as composições são aptas a artigos com aplicações de baixas solicitações mecânicas substituindo parcialmente o polipropileno, um polímero termoplástico com elevado tempo de degradação e oriundo de fonte fóssil não renovável, pelo sabugo de milho, disponível em todo o mundo em abundância, extraído de fonte renovável, é biodegradável e barato, por se tratar de um resíduo.

**Palavras chave:** compósitos; resíduos lignocelulósicos; agroindústria; sabugo de milho; polipropileno.

## ABSTRACT

Polymer composites reinforced with agricultural lignocellulosic wastes have been widely studied over the years and increasingly realize the value of its use as an alternative to partial substitution of polymeric materials. Furthermore, the use of lignocellulosic materials in composite adds value to this type of waste which has been used mostly in the feeding of animals and/or fertilization of soils. In this work, corn cob (SM) was used as an alternative particulate filler to polypropylene (PP). PP/SM composites were extruded, injection molded and characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), tensile, flexural and impact tests, and morphological analysis was performed by scanning electron microscopy (SEM). Composites with 5, 10, 20 and 30 wt.% corncob were prepared in order to evaluate the effect of filler content on composite properties. TGA analyses showed that thermal stability of the composites is not significantly affected by addition of corncob. DSC analyses showed that PP crystallinity increased with the presence of corn cob particles, however its transition temperatures did not change significantly. SEM photomicrographs of the composites indicated poor filler/matrix adhesion without evidence of effective stress transfer between the phases. Mechanical tests showed satisfactory results with a slight reduction in mechanical strength of the composites with up to 20 % corncob and decreases for higher filler content. This shows that corncob (a renewable, biodegradable and inexpensive material) can be used to partly replace PP (a non-biodegradable thermoplastic polymer derived from nonrenewable fossil source).

Keywords: Composites; lignocellulosic waste; agribusiness; corncob; polypropylene.

## PUBLICAÇÕES

RAMOS, R.R.F.; LEITE, I.F., MEDEIROS, E.S.; Estudo do sabugo de milho como carga para compósitos poliméricos: caracterizações térmica e morfológica. **VII Workshop de nanotecnologia aplicada ao agro-negócio**; 2013.

RAMOS, R.R.F.; LEITE, I.F., CARVALHO, L.H., MEDEIROS, E.S.; Influência do teor de carga nas propriedades tênses de compósitos de polipropileno/sabugo de milho, **12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol)**; 2013.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Mero do polipropileno originado a partir do monômero propeno	7
Figura 3.2	Maneira como o grupo CH, se distribui ao longo da cadeia polimérica para o polipropileno (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático	8
Figura 3.3.	Partes constituintes do sabugo de milho	10
Figura 3.4.	Estrutura de paredes celulares para materiais lignocelulósicos	11
Figura 4.1	Fluxograma esquemático do procedimento experimental	17
Figura 5.1	Sabugo de milho moído retido nas malhas (a) 16, (b) 20, (c) 48 e (d) 60 #	26
Figura 5.2	Fotomicrografias de MEV mostrando: (a-b) região do anel lenhoso que envolve a medula do sabugo de milho, (b-c) porosidade da medula e (e-f) palha grossa da região externa do sabugo de milho	29
Figura 5.3	(a) Vista geral do corte transversal do sabugo de milho utilizado para identificação das diferentes estruturas apresentadas e (b) corte lateral abrangendo desde a região externa (palha/grossa) até o interior do núcleo (medula)	30
Figura 5.4	Fotomicrografia da seção lateral do sabugo de milho	31
Figura 5.5	Fotomicrografia de partículas de sabugo de milho correspondente à palha fina (4), retida nas peneiras de malha 35 #	31
Figura 5.6	Fotomicrografia das partículas de sabugo de milho retidas nas malhas (a) 16, (b) 35, (c) 48 e (d) 100 #	32
Figura 5.7a	Curvas termogravimétricas para algumas frações granulométricas obtidas na moagem	33
Figura 5.7b	Curvas de DTG para as frações granulométricas do sabugo de milho	34
Figura 5.8	Perda de massa em função do tempo de secagem do sabugo de milho em estufa a 60 °C	34

Figura 5.9	Fotomicrografias da interface carga/matriz para os compósitos com (a) 5, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 % de teor de carga de sabugo de milho	36
Figura 5.10	Fotomicrografias apresentando a dispersão da carga na matriz para os compósitos com (a) 5, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 % de teor de carga	37
Figura 5.11a	Curvas de fusão do segundo ciclo de aquecimento obtidas por calorimetria exploratória diferencial para todas as composições	39
Figura 5.11b	Curvas de cristalização do primeiro ciclo de resfriamento obtidas por calorimetria exploratória diferencial para todas as composições	39
Figura 5.12	Curvas termogravimétricas para todas as composições, polipropileno puro e sabugo de milho	42
Figura 5.13	Corpos de prova para tração dos compósitos com (a) 5, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 % de teor de carga de sabugo de milho	43
Figura 5.14	Curvas Tensão x Deformação obtidas nos ensaios de tração	44
Figura 5.15	Extrapolação dos pontos em função de cada composição para (a) resistência à tração, (b) alongamento na ruptura e (c) módulo de elasticidade	45
Figura 5.16	(a) Resistência à tração, (b) deformação e (c) Módulo elástico para todas as composições	47
Figura 5.17	Propriedades mecânicas relativas à resistência à tração, deformação e módulo de elasticidade em função da composição estudada	48
Figura 5.18	Curvas tensão x deformação obtidas nos ensaios de flexão	49
Figura 5.19	(a) Módulo de flexão, (b) tensão de flexão, (c) Máxima deflexão e (d) máxima deformação em flexão	50
Figura 5.20	Resistência ao impacto dos compósitos	51

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1	Algumas das principais propriedades do polipropileno	9
Tabela 3.2	Propriedades físico-químicas para diferentes partes constituintes do sabugo de milho	12
Tabela 4.1	Dimensões em micrômetros das aberturas de tela para cada peneira utilizada	18
Tabela 4.2	Massa das frações de sabugo de milho retidas em cada granulometria e suas respectivas proporções mássicas	19
Tabela 5.1	Densidade, em ordem crescente, do sabugo de milho determinada por picnometria e das várias fibras celulósicas e resíduos agrícolas em geral encontrados na literatura	28
Tabela 5.2	Densidade dos compósitos, polímero puro e do sabugo de milho	35
Tabela 5.3	Parâmetros termodinâmicos obtidos através das curvas de DSC	40
Tabela 5.4	Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração em função do percentual de carga dos compósitos	44
Tabela 5.5	Propriedades mecânicas do sabugo de milho	46
Tabela 5.6	Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de flexão em função do percentual de carga dos compósitos	49
Tabela 5.7	Resistência ao impacto para todas as composições	52

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

### SÍMBOLOS

$A_1$  = Massa do picnômetro vazio;

$A_2$  = Massa da amostra + picnômetro;

$A_3$  = Massa da amostra + picnômetro + álcool;

$V_{pic}$  = Volume do picnômetro;

$d$  = Densidade

$d_{sm}$  = Densidade do sabugo de milho;

$d_{álcool}$  = Densidade do álcool;

$E_c$  = Módulo de elasticidade dos compósitos;

$E_m$  = Módulo de elasticidade da matriz;

$E_p$  = Módulo de elasticidade das partículas;

$\sigma_e$  = Ponto de escoamento

$\sigma_{máx}$  = Tensão máxima;

$\varepsilon$  = Alongamento;

$\Delta H_f$  = Entalpia de fusão;

$\Delta H_f^\circ$  = Entalpia de fusão para o polipropileno 100 % cristalino;

$T_m$  = Temperatura de fusão;

$T_c$  = Temperatura de cristalização;

$T_g$  = Temperatura de transição vítrea;

$V_m$  = Fração volumétrica da matriz;

$V_p$  = Fração volumétrica das partículas;

$W_m$  = Fração mássica da matriz;

$X_c$  = Grau de cristalinidade.

## ABREVIATURAS

PP = Polipropileno;

SM = Sabugo de milho

PP/SM = Compósito de polipropileno e sabugo de milho;

$MM_{\text{mero}}$  = Massa molar do mero;

TG = Termogravimetria;

DTG = Derivada das curvas termogravimétricas;

DSC = Calorimetria exploratória diferencial;

MEV = Microscopia eletrônica de varredura;

RT = Resistência à tração.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
PUBLICAÇÕES.....	IX
LISTA DE FIGURAS .....	X
SÍMBOLOS .....	XIII
ABREVIATURAS .....	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL .....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 COMPÓSITO .....	4
3.1.1 Matriz .....	4
3.1.2 Fase dispersa (carga/reforço) .....	5
3.1.3 Compósitos carregados com partículas grandes .....	5
3.1.4 Interface carga/matriz .....	6
3.2 POLIPROPILENO (PP).....	7
3.3 SABUGO DE MILHO .....	9
3.4 UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS COMO CARGA/REFORÇO NA FORMAÇÃO DE COMPÓSITOS COM MATRIZES POLIMÉRICAS .....	12
4 EXPERIMENTAL .....	17
4.1 MATERIAIS.....	18
4.2 MÉTODOS.....	18
4.2.1 Moagem e classificação granulométrica dos sabugos de milho .....	18
4.2.2 Caracterização morfológica do sabugo de milho por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	19
4.2.3 Determinação da densidade do sabugo de milho .....	20
4.2.4 Caracterização térmica do sabugo de milho por termogravimetria (TG) ..	20
4.2.5 Preparação dos compósitos de polipropileno com carga de enchimento de sabugo de milho (PP/SM) .....	21
4.2.5.1 Secagem do sabugo de milho .....	21

4.2.5.2 Incorporação do sabugo de milho na matriz de polipropileno (extrusão)	21
4.2.5.3 Moagem dos compósitos e polipropileno puro extrudado	21
4.2.6 Moldagem por injeção dos corpos de prova para ensaios mecânicos	22
4.2.7 Determinação da densidade dos compósitos e da matriz polimérica	22
4.2.8 Caracterização dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura	22
4.2.9 Caracterização térmica dos compósitos e matriz polimérica	23
4.2.9.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	23
4.2.9.2 Termogravimetria (TG)	23
4.2.10 Caracterização mecânica	24
4.2.10.1 Ensaio de tração	24
4.2.10.2 Ensaio de flexão	24
4.2.10.3 Ensaio de impacto	24
5.1 MOAGEM E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SABUGOS DE MILHO	26
5.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SABUGO DE MILHO	27
5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SABUGO DE MILHO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	28
5.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG) DO SABUGO DE MILHO	33
5.5 SECAGEM DO SABUGO DE MILHO	34
5.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DOS COMPÓSITOS E DA MATRIZ POLIMÉRICA	35
5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	35
5.8 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS DE PP/SM	38
5.8.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	38
5.8.2 Análise termogravimétrica (TG)	41
5.9 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	42
5.9.1 Ensaio de tração	42
5.9.2 Ensaio de flexão	48
5.9.3 Ensaio de impacto	51

# 1 INTRODUÇÃO

A velocidade com que as coisas acontecem no decorrer do dia a dia na atualidade exige ferramentas práticas e funcionais. Com o surgimento dos primeiros polímeros termoplásticos, desde 1938, quando W. Carothers, químico da DuPont desenvolveu a poliamida substituindo a seda na fabricação de meias femininas sintéticas, os materiais plásticos vem sendo desenvolvidos continuamente no sentido de atingir melhores propriedades e menores custos e, com isso, a abranger maiores possibilidades de aplicações.

Utilizados desde a construção civil em elementos estruturais, móveis e carcaças de eletroeletrônicos, a utilitários domésticos e embalagens descartáveis alimentícias e hospitalares, esses materiais são cada vez mais consumidos em todo o mundo por sua praticidade de produção e propriedades que permitem sua conformação em variadas formas e geometrias, e ainda pelo baixo custo e densidade [1].

Outra característica inerente aos materiais poliméricos tradicionais, porém com aspecto negativo, é a sua baixa degradabilidade, ou seja, a dificuldade de decomposição após o descarte, que, aliada a baixa densidade, o alto consumo e descarte diário, gera acúmulos por longos períodos de tempo e altos volumes, reduzindo o tempo de vida útil de aterros sanitários onde 80 % em volume dos resíduos sólidos são constituídos por polímeros termoplásticos, dos quais só o polipropileno representa 10 % [2].

Diante do grande problema ambiental gerado pelo acúmulo dos materiais poliméricos, que levam centenas de anos para serem decompostos no meio ambiente após o descarte, são necessárias alternativas que promovam a redução do consumo desses materiais e uma delas é a sua substituição parcial por resíduos celulósicos (formação de compósitos) que possam diminuir esse acúmulo de resíduos sem, pelo menos, comprometer suas propriedades mecânicas e aplicações.

Esses resíduos da agroindústria são biodegradáveis, possuem baixa densidade e são provenientes de fonte renovável. Sua utilização em aplicações mais nobres promove benefícios macroeconômicos para as comunidades rurais e para a sociedade como um todo. Mundialmente, a quantidade de resíduos lignocelulósicos produzidos é estimada em 1,55 bilhões de toneladas/ano incluindo sabugo de milho, palha de cevada, de trigo, de arroz e de sorgo e bagaço de cana. No Brasil, a quantidade de resíduos lignocelulósicos gerada anualmente é de aproximadamente 350 milhões de toneladas [3].

Este trabalho teve por objetivo, utilizar o sabugo de milho, que é um resíduo lignocelulósico da agroindústria, como carga particulada para compósitos com matriz de polipropileno, numa tentativa de apresentar alternativas para redução do consumo desse termoplástico sem, contudo, provocar grandes perdas de propriedades, tendo em vista sua alta produção mundial que gira em torno de 10 milhões de toneladas anuais e seu conseqüente acúmulo no meio ambiente [4]. Foram utilizados diferentes percentuais de carga na composição para avaliar a influência do teor de carga particulada de sabugo de milho nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos. Para tanto, o sabugo de milho foi caracterizado por termogravimetria (TG), para identificação da temperatura de degradação e avaliação da viabilidade técnica de sua incorporação ao polipropileno devido às altas temperaturas de processamento, e sua estrutura morfológica investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A estabilidade térmica do polipropileno puro e dos compósitos também foi avaliada por termogravimetria e suas temperaturas de transições identificadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A influência do teor de carga nas propriedades mecânicas dos compósitos, em comparação com as propriedades do polímero puro, foi avaliada através de ensaios de tração, flexão e impacto, e a adesão carga/matriz foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho visa à produção e caracterização de compósitos de polipropileno com carga particulada de sabugo de milho como alternativa para redução do consumo de polipropileno.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Moagem e classificação granulométrica do sabugo de milho para separação de suas diferentes fases;
- Caracterizações por termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das variadas frações granulométricas do sabugo de milho visando, respectivamente, identificar a estabilidade térmica e estrutura morfológica de cada fase;
- Produção de compósitos com 0, 5, 10, 20 e 30 % (m/m) de teor de carga de sabugo de milho em matriz de polipropileno através de mistura em extrusora e moldagem por injeção;
- Avaliação do efeito do teor de carga do sabugo de milho na estabilidade térmica e propriedades mecânicas dos compósitos;

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 COMPÓSITO**

Compósitos são materiais multifásicos cujas propriedades resultam da combinação das propriedades de suas diferentes fases constituintes. Geralmente são compostos por uma fase contínua denominada matriz, envolvendo uma carga ou reforço que se caracteriza como a fase dispersa [5,6].

O comportamento dos compósitos baseia-se no princípio da ação combinada das proporções das propriedades da matriz e da carga/reforço, e da interface entre as duas fases. Com a característica de combinar diferentes materiais para o aperfeiçoamento e melhor aproveitamento de suas propriedades, os materiais compósitos permitem a utilização de materiais produzidos artificialmente e de materiais oriundos da natureza, como alternativa para diferentes aplicações que surgem constantemente com as inúmeras necessidades tecnológicas dos dias atuais. O resultado efetivo nas propriedades mecânicas de um compósito depende das propriedades das fases constituintes e suas respectivas frações mássicas, e da geometria da fase dispersa considerando formato, tamanho, distribuição e orientação ao longo da matriz [7,8].

#### **3.1.1 Matriz**

A matriz é a fase contínua do compósito que acomoda a fase dispersa em seu interior e é responsável pela transmissão das cargas aplicadas ao compósito para o reforço, além de protegê-la de degradações e desgastes provenientes de contatos com o ambiente [2]. Os polímeros são muito utilizados como matriz em compósitos, pela facilidade e variedade de formas de processamento e as temperaturas de processo, relativamente baixas, que possibilitam sua utilização junto à cargas e reforços lignocelulósicos cuja estabilidade térmica não resiste a exposições em temperaturas muito elevadas [9]. Além de materiais poliméricos, também são utilizados metais e cerâmicas como matrizes para formação de inúmeros tipos de compósitos [10].

### **3.1.2 Fase dispersa (carga/reforço)**

A fase dispersa pode representar para o compósito um reforço aplicado à matriz, pois, dependendo de suas propriedades intrínsecas e das interações entre as fases através da interface, a fase dispersa age realmente como um reforço absorvendo as cargas aplicadas à matriz e melhorando as propriedades mecânicas do compósito. No entanto, o reforço acontece efetivamente quando a fase dispersa é utilizada na forma de fibra, ou seja, possui uma grande razão de aspecto. Para uma fase dispersa formada por partículas com eixos iguais (quando suas dimensões ao longo de várias direções não possuem grandes diferenças entre si), esta passa a agir apenas como carga de enchimento e não contribui efetivamente para a melhoria das propriedades mecânicas do compósito [9, 11].

Dessa forma os compósitos são divididos quanto à geometria da fase dispersa em: compósitos reforçados por fibras e compósitos com cargas particuladas, cuja fase dispersa, configura-se em uma carga de enchimento que reduz o consumo da matriz substituindo parte dela pela própria carga de enchimento. Neste caso a fase dispersa, geralmente é constituída de partículas pequenas de materiais mais baratos oriundos de resíduos industriais, urbanos e da agroindústria [9, 12].

### **3.1.3 Compósitos carregados com partículas grandes**

As cargas particuladas utilizadas como fase dispersa para formação de compósitos caracterizam-se pelas suas dimensões e subdividem-se em compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão [9].

Os compósitos carregados com partículas grandes apresentam como fase dispersa partículas relativamente grandes com diâmetros acima de 0,10  $\mu\text{m}$ . As interações partícula-matriz ocorrem por meio da interface entre as fases e para isso necessitam de uma boa adesão [9]. Geralmente as partículas utilizadas nesse tipo de compósitos possuem maior rigidez que os materiais utilizados como matriz [11]. Dessa forma, restringem o movimento da matriz em torno de cada partícula absorvendo parte da tensão aplicada [9,13,14].

Pode-se utilizar variadas partículas com diâmetros diferentes em uma mesma fase dispersa, mas para uma boa transferência de tensão, é importante que as partículas possuam dimensões aproximadas em todos os eixos e que haja uma boa distribuição ao longo da matriz [9,11]. O módulo de elasticidade desse tipo de compósito ( $E_c$ ) resulta da soma dos módulos individuais das fases constituintes, considerando suas frações volumétricas. De acordo com a regra da mistura, as Equações 3.1 e 3.2 representam, respectivamente, os limites superior e inferior para o módulo de elasticidade de compósitos constituídos por apenas duas fases [9].

$$E_c = E_m V_m + E_p V_p \quad (3.1)$$

$$E_c = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m} \quad (3.2)$$

Nestas equações, E e V representam o módulo e as frações volumétricas, respectivamente, e os índices subscritos c, m e p representam as fases compósito, matriz e partícula.

#### 3.1.4 Interface carga/matriz

A interface entre as partículas e a matriz polimérica é determinante no resultado das propriedades dos compósitos, pois representa o grau de interação entre as duas fases, e a eficiência com a qual as tensões aplicadas serão transmitidas de uma fase para outra [2]. Assim quanto melhor a adesão carga/matriz maior a transmissão de cargas entre as fases e maior será a contribuição das propriedades da fase particulada para o comportamento mecânico dos compósitos [10]. Quando não há uma boa interação na interface, não há efetiva transferência de tensões para o reforço e as propriedades dos compósitos ficam limitadas às propriedades da matriz [15]. Além disso, em caso de má fixação das partículas na matriz, se a adesão é baixa, formam-se vazios ao redor das partículas. Esses vazios agem como pontos concentradores de tensões, tendo em vista a interrupção da fase matriz através de sua substituição pontual pela fase dispersa, dando origem à falhas, contribuindo para redução da resistência mecânica dos compósitos [10,16].

Os principais mecanismos de interação na interface entre as fases são: adsorção e molhamento, interdifusão, atração eletrostática, ligações químicas e adesão mecânica, quando as cargas possuem muitas irregularidades como rugosidade, porosidade ou relevos na superfície gerando boa fixação mecânica à matriz [10].

### 3.2 POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno é um dos termoplásticos mais utilizados desde sua polimerização e primeira aplicação industrial [2]. Devido as suas boas características mecânicas e de isolamento térmico, podem ser empregados em embalagens térmicas e descartáveis a objetos das mais variadas formas e utilidades cotidianas [14]. Enquadra-se na classe das poliolefinas por serem originários de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa [17]. A Figura 3.1 representa um mero propileno originado a partir da polimerização por adição através da quebra da ligação dupla do monômero propileno ou propeno [13].

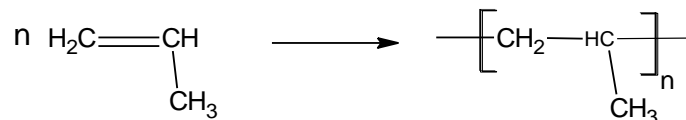


Figura 3.1 Mero polipropileno originado a partir do monômero propeno [4].

É um polímero termoplástico devido às cadeias serem do tipo linear ou ramificada com ausência de ligações cruzadas, o que possibilita o amolecimento e completa fusão com o aumento de temperatura e pressão. Assim o polipropileno é um polímero reprocessável, reutilizável e reciclável [18-20].

Segundo a Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas da Associação Brasileira da Indústria Química (COPLAST/ABIQUIM), o polipropileno é uma das resinas mais bem sucedidas na indústria do plástico, apresentando taxas de crescimento anuais de 7% no mundo e entre 8 e 10% no mercado brasileiro [21].

A maioria dos produtos em polipropileno é processada por moldagem por injeção, sopro ou extrusão. O PP também é disponível em chapas, tarugos e tubos, além de frascos e filmes em várias dimensões para beneficiamento e aplicação em

diversos segmentos industriais [18,19]. Os polipropilenos também são utilizados em aplicações de embalagem, tais como recipientes farmacêuticos, médicos e cosméticos moldados por sopro [19]. Também são aplicados a automóveis, aparelhos domésticos e elétricos, como carcaças de bateria, de lanterna, rotores de ventoinha, pás de ventiladores, e como suporte para peças elétricas condutoras de corrente, carretéis de bobinas, capas protetoras de cabo elétrico, jogos magnéticos de TV, cartuchos para fusíveis e como isoladores, entre outras aplicações [18-20]. Atualmente, é um dos termoplásticos comerciais mais importantes, pelo preço reduzido do produto devido ao baixo custo do monômero e eficiente tecnologia de polimerização; pela facilidade no processamento, boa moldabilidade e adequação a vários tipos de processos [18-20]. Possui elevada resistência química e a solventes, boa resistência térmica, boa resistência à fratura por flexão ou fadiga e boa resistência ao impacto [17].

A presença de um carbono assimétrico na estrutura monomérica do polipropileno resulta num encadeamento polimérico de três possíveis configurações que podem ser visualizadas na representação da Figura 3.2 para o PP (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático.

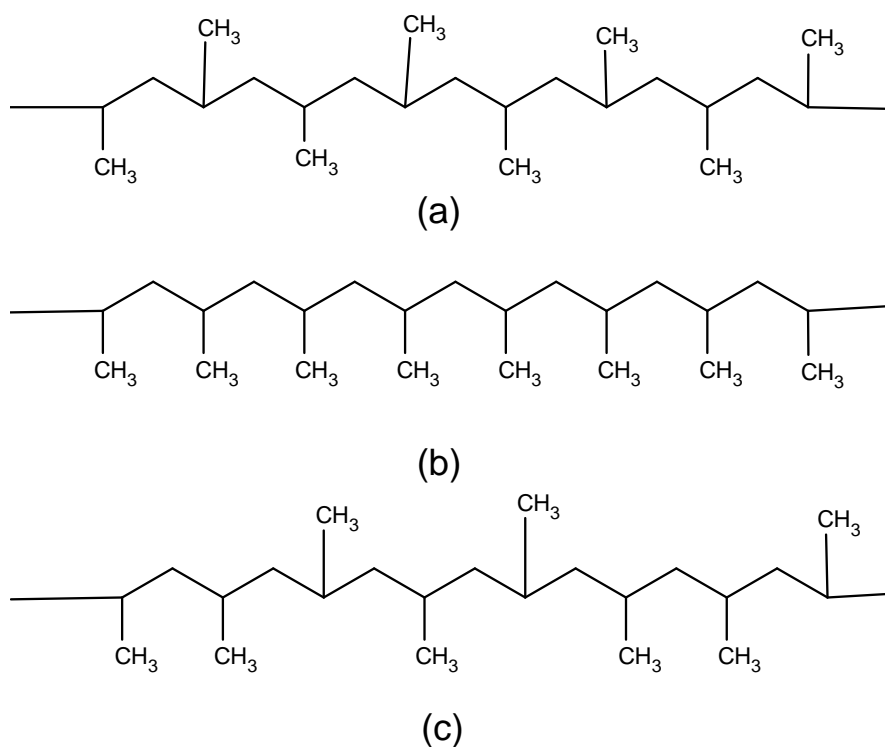


Figura. 3.2 Maneira como o grupo lateral CH<sub>3</sub>, se distribui ao longo da cadeia polimérica para o polipropileno dando origem às formas: (a) sindiotática, (b) isotática e (c) atática [17].

Quanto ao comportamento mecânico e fusão, o PP se enquadra na classe dos termoplásticos pelas suas características de reprocessamento. Quanto ao desempenho mecânico são termoplásticos convencionais (commodities) com baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento, etc [17].

A Tabela 3.1 apresenta algumas das principais características e propriedades do polipropileno.

Tabela 3.1 Algumas das principais propriedades do polipropileno.

<b>Propriedades</b>	<b>Polipropileno</b>
MM mero (g/mol)	42 <sup>[17]</sup>
d (g/cm <sup>3</sup> )	0,90-0,91 <sup>[9]</sup>
T <sub>m</sub> (°C)	160-176 <sup>[19, 20, 22]</sup>
T <sub>g</sub> (°C)	-13-0 <sup>[19]</sup>
X <sub>c</sub> (%)	40-70 <sup>[22]</sup>
σ <sub>e</sub> (MPa)	31,0-37,2 <sup>[9]</sup>
σ <sub>máx</sub> (MPa)	31,0-41,4 <sup>[9]</sup>
ε (%)	100-600 <sup>[9]</sup>
E (GPa)	1,14-1,55 <sup>[9]</sup>

### 3.3 SABUGO DE MILHO

O milho (*Zea mays*) pertence à família das poáceas, antigo grupo das gramíneas. É uma espécie que possui colheita anual e, devido seu valor nutritivo, vem sendo cultivado em todo o mundo, utilizado principalmente para alimentação humana e animal. O sabugo é um dos resíduos da planta de milho e se localiza na parte central das espigas onde os grãos ficam presos. É descartado após a espiga

ser debulhada para retirada dos grãos de milho, e é utilizado principalmente na alimentação animal [23-26].

O milho representa a terceira espécie vegetal mais cultivada pelo homem, depois do arroz e do trigo [25]. Para cada 100 kg de espigas de milho, aproximadamente 18 kg (70% base úmida) são formados pelo sabugo [23-28]. No Brasil, a safra de 2012/13 para o milho foi de 71.968,4 mil toneladas [29]. Assim, considerando para o sabugo um percentual de 18 % em peso do total da espiga de milho, sua produção gira em torno de 12.954,3 mil toneladas para esta mesma safra.

Estruturalmente, o sabugo é formado por quatro partes distintas: palha fina, palha grossa, anel lenhoso e medula. A palha fina constitui a parte externa do sabugo e representa 4,1 % de todo seu peso; a palha grossa configura-se numa camada interna à palha fina e representa 33,7 % do peso do sabugo de milho. O anel lenhoso localiza-se no interior do sabugo com 60,3%, recobrimdo a medula, que com 1,9 % do peso total, é o núcleo central do sabugo [23-26, 28]. A Figura 3.3 mostra a seção transversal do sabugo de milho e suas partes constituintes.

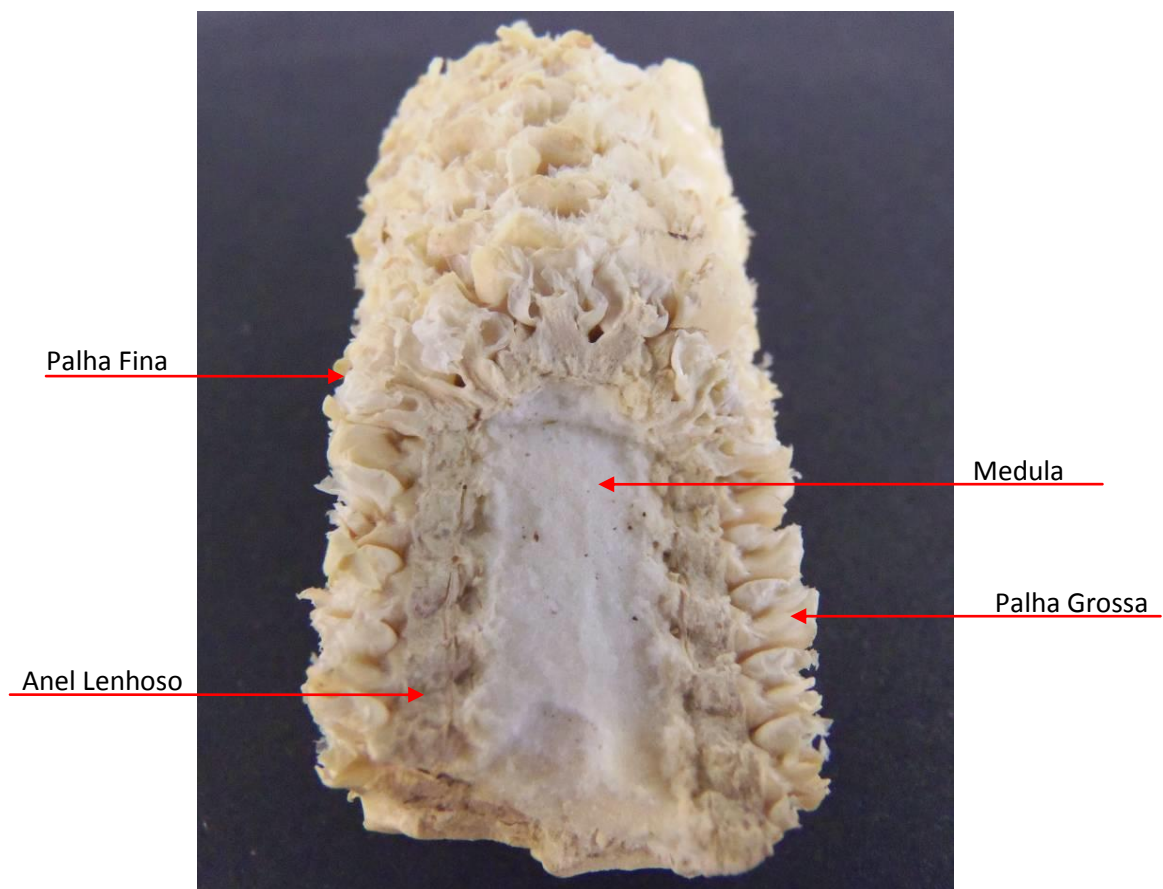


Figura 3.3 Partes constituintes do sabugo de milho.

Devido às características de dureza e resistência à abrasão, os componentes do sabugo possuem várias aplicações na indústria. A dureza do anel lenhoso na escala Mohs é de 4,5, sendo equivalente à do ferro [23, 24]. O sabugo de milho apresenta grande utilidade como carga (suporte) para vários produtos químicos, na produção de plásticos, colas adesivas, compostos de borracha, pneus, etc. Pode ser empregado em tratamentos de efluentes na adsorção de compostos orgânicos provenientes da extração de petróleo [30]. É também utilizado como abrasivo e polidor em produtos de limpeza, e na fabricação de tijolos e cerâmica. É utilizado também como veículo de vitaminas em veterinária e ração animal, é utilizado para alimentação bovina, fonte de fibras para dietas de ruminantes, e pode ser aplicado na confecção de feno e adubo [23-26, 31].

O sabugo de milho é constituído basicamente por 31,7 % de celulose (fibras), 34,7 % de hemicelulose, 20,3 % de lignina e 2,3 % de cinzas [3, 24, 32, 33]. A Figura 3.4 demonstra um esquema estrutural para materiais lignocelulósicos.

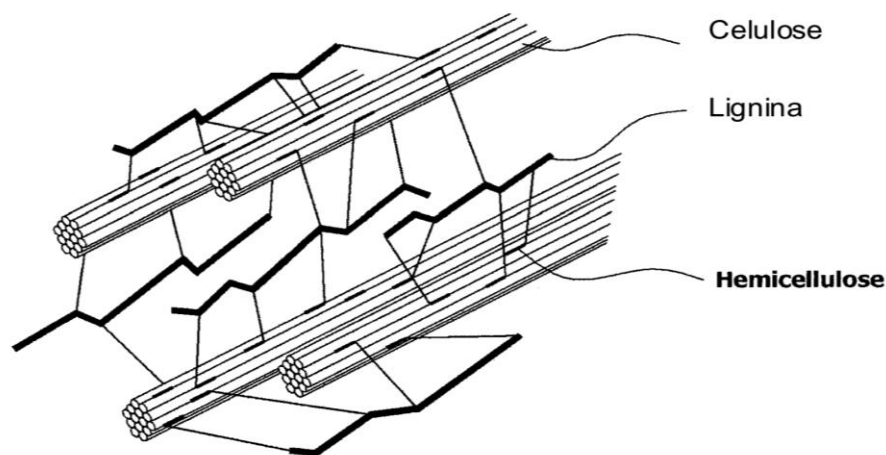


Figura 3.4 Estrutura de paredes celulares para materiais lignocelulósicos [34].

A Tabela 3.2 apresenta as propriedades físico-químicas para as diferentes partes constituintes do sabugo de milho.

Tabela 3.2 Propriedades físico-químicas para diferentes partes constituintes do sabugo de milho [23].

<b>Propriedade</b>	<b>Sabugo inteiro</b>	<b>Anel lenhoso</b>	<b>Medula/Palha</b>
umidade	9,6%	7,0%	6,0%
Absorção de água	396,0%	133,0%	727,0%
Dureza (Mohs)	-	4,5	1,0
Expansão (18 % H <sub>2</sub> O)	-	69,4%	69,4%
Solubilidade em H <sub>2</sub> O (100 °C)	8,7%	9,5%	7,4%
Solubilidade em H <sub>2</sub> O (20 °C)	6,6%	6,3%	7,1%
Celulose	41,2%	47,1%	35,7%
Hemicelulose	36,0%	37,3%	37,0%
Lignina	6,1%	6,8%	5,4%
Pectina	3,1%	3,2%	3,2%
Amido	0,014%	0,014%	0,015%
pH (superfície)	7,4	7,4	7,4
Poder Calorífico (bruto)	3998 Kcal/Kg	4113 Kcal/Kg	4157 Kcal/Kg
Poder Calorífico (líquido)	3752 Kcal-Kg	3860 Kcal/Kg	3901 Kcal/g
Temperatura de Ignição	205 °C	205 °C	205 °C

### **3.4 UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS COMO CARGA/REFORÇO NA FORMAÇÃO DE COMPÓSITOS COM MATRIZES POLIMÉRICAS**

Muitos materiais lignocelulósicos provenientes da agroindústria, sejam eles produtos ou resíduos, além de muitas fibras naturais até então pouco ou nada exploradas, vem sendo utilizados em pesquisas com compósitos de matrizes poliméricas direcionadas a várias aplicações. Suas propriedades térmicas e

morfológicas bem como características químicas e físicas são cada vez mais estudadas a fim de se definir a viabilidade técnica de processamento e aplicação em compósitos com matrizes poliméricas, visando atingir propriedades mecânicas e térmicas a níveis satisfatórios melhorando ou simplesmente mantendo as propriedades inerentes a matriz.

A substituição parcial de materiais poliméricos por frações de cargas ou reforços lignocelulósicos, oriundos de fontes renováveis e naturais cuja produção não agride o meio ambiente, é de suma importância para a sustentação do equilíbrio sócio-ecológico do planeta, pois reduz o consumo efetivo de plásticos. A baixa degradabilidade dos plásticos, os altos níveis de produção e a grande variedade de aplicações utilizadas frequentemente nos dias atuais promovem o acúmulo de resíduos sólidos com altos volumes em espaços de tempo relativamente grandes, gerando problemas urbanos e ambientais. Além disso, a utilização das fibras lignocelulósicas em aplicações mais nobres promove a valorização desses produtos e gera empregos a comunidade rural contribuindo para diminuição do êxodo e inchaço das cidades [10].

FURLAN et al. [11] avaliaram as propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia, sugerindo sua utilização como alternativa para o consumo dos resíduos provenientes da indústria alimentícia. Atualmente a aplicação desses resíduos se concentra na alimentação animal e não dá vazão ao volume descartado pela agroindústria. Eles concluíram que sua aplicação em compósitos obteve resultados satisfatórios, mantendo-se as propriedades mecânicas dos compósitos com até 20 % de carga incorporada.

RODRIGUES [2] estudou a compatibilização de compósitos de polipropileno e farinha de madeira com polipropileno enxertado com ácido acrílico e anidrido maleico em suas propriedades. O autor percebeu que a presença dos agentes compatibilizantes, apesar de não alterar significativamente os valores de energia necessários para romper os corpos de prova nas diferentes composições, não melhoraram a tenacidade dos compósitos, reduzindo levemente a resistência ao impacto dos compósitos com matriz de polipropileno virgem.

STEUDNER et al. [35] avaliaram o aproveitamento de resíduos da rizicultura (casca do arroz) em compósitos a base de polipropileno, como alternativa para redução do consumo de plásticos com a substituição de até 50 % de polímero. Os autores avaliaram a influência do teor de carga de casca de arroz incorporado na

matriz de polipropileno nas propriedades mecânicas dos compósitos e o efeito do uso de agentes de acoplamento como compatibilizante para interação entre as fases. Concluíram que a casca de arroz reduz a resistência à tração dos compósitos, mas se enquadra entre os valores obtidos com outros compósitos do gênero, com a vantagem da baixa densidade. Perceberam também que a presença do agente de acoplamento na mistura melhorou a interação carga/matriz.

ROSÁRIO et al. [36] estudaram as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de polipropileno virgem e reciclado reforçados por resíduos de sisal e concluíram que a resistência à tração, módulo de Young e especialmente resistência ao impacto melhoraram com a incorporação das fibras. Observaram também que não houve degradação das fibras durante o processamento e que sua presença na matriz não afetou a estabilidade térmica dos compósitos.

CARVALHO e LAURSEN [37] estudaram o efeito das condições de processamento e da adição de bentonita nanoparticulada nas propriedades tênsis de compósitos PP/sisal, adicionando bentonita nas formas natural e organofílica e variando o tempo e velocidade de mistura dos compósitos. Constataram que as propriedades do compósito PP/sisal aumentaram com a incorporação da argila, principalmente quando esta é organofílica e que as melhores propriedades foram obtidas para o compósito híbrido PP/sisal/argila organofílica.

MARCONCINI et al. [38] realizaram a caracterização de compósitos de poliolefinas recicladas com fibras de açaí com o intuito de observar seu comportamento térmico e mecânico. Observaram que a incorporação das fibras de açaí em matrizes de PE e PP reciclados elevaram ou mantiveram as propriedades mecânicas das matrizes e não reduziram sua estabilidade térmica.

MÜLLER et al. [39] produziram e caracterizaram compósitos de polipropileno pós-consumo com fibras de cana-de-açúcar com e sem tratamento químico para avaliar a influência das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos e do tratamento das fibras na interface fibra/matriz. Observaram que a incorporação das fibras na matriz de PP reduziu a deformação e a força máxima na ruptura e aumentou o módulo dos compósitos em comparação com a matriz pura. Perceberam também que o tratamento superficial das fibras melhorou a interação entre as fases.

SANTOS et al. [40] estudaram compósitos híbridos de polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações de engenharia com o intuito de reduzir os custos através da substituição de parte das fibras de vidro por fibras de coco. Para isso

submeteram as fibras de coco a tratamento químico superficial com NaOH e concluíram que as fibras tratadas levaram ao aumento do índice de fluidez, do módulo de Young e da resistência ao impacto dos compósitos.

WEBER [41] fez uma revisão sobre as principais características da madeira plástica para a construção civil, buscando expor a importância da reciclagem dos plásticos e da utilização de fibras vegetais para produção de compósitos que possam substituir a madeira em seu uso. Ressaltou a importância econômica, ambiental e urbana desses materiais perante a sua fácil adaptação no mercado, geração de empregos e redução de resíduos plásticos nas ruas.

PANTHAPULAKKAL e SAIN [42] estudaram a viabilidade de utilização de agro-resíduos como palha de trigo e sabugo de milho na incorporados em polietileno (HDPE) para a formação de compósitos. Identificaram através de termogravimetria (TG) que a temperatura de degradação desses materiais permite sua utilização em compósitos com matrizes poliméricas com temperatura de processamento até 200 °C.

GUAN e HANNA [43] avaliaram as propriedades físicas e mecânicas de compósitos de acetato de amido e acetato de celulose com sabugo de milho. Avaliaram a resistência à compressão desses compósitos e observaram que quanto maior o teor de sabugo de milho, melhores foram os resultados.

OBASI [44] realizou um estudo sobre a biodegradabilidade e propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade/farinha de sabugo de milho. Percebeu que a farinha de sabugo de milho ocasionou um aumento no módulo de Young dos compósitos. Observou também, que a utilização de agentes de acoplamento como anidrido maleico melhoram a dispersão do sabugo de milho na matriz e, por consequência, o desempenho mecânico dos compósitos.

FALUDI et al. [45] prepararam compósitos com matriz de PLA reforçada com três frações de sabugo de milho (com granulometrias de 108,1, 135,5 e 52,0 µm representando, respectivamente, o anel lenhoso, medula e palha fina/grossa) e com farinha de madeira (363,4 µm) como referência para comparação das propriedades mecânicas entre os compósitos com as diferentes frações de sabugo. Segundo os autores há uma boa interação interfacial entre o PLA e as diferentes estruturas do sabugo de milho, e, que estas possuem diferentes propriedades mecânicas, sendo o anel lenhoso, a fração mais resistente.

YIMSAMERJIT et al. [46] estudaram o potencial do sabugo de milho com acetato de amido como compósito para produzir aglomerado verde. Eles utilizaram teores de carga de 10, 20 e 30 % na produção dos compósitos por moldagem por compressão. Observaram que o aumento da concentração da carga aumentou a densidade e a resistência à tração dos compósitos.

Além dos trabalhos mencionados anteriormente, já existe na literatura uma patente referente a aplicações do sabugo de milho em compósitos [47]. Embora os autores façam menção ao uso do PP como possível matriz, seus resultados limitaram-se apenas ao PLA, de forma que acreditamos que o presente trabalho traga alguma contribuição por ainda não haver estudos na literatura com o sistema PP/SM.

## 4 EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentado o procedimento experimental utilizado na preparação e caracterização dos compósitos e do sabugo de milho de acordo com o fluxograma esquemático ilustrado na Figura 4.1.

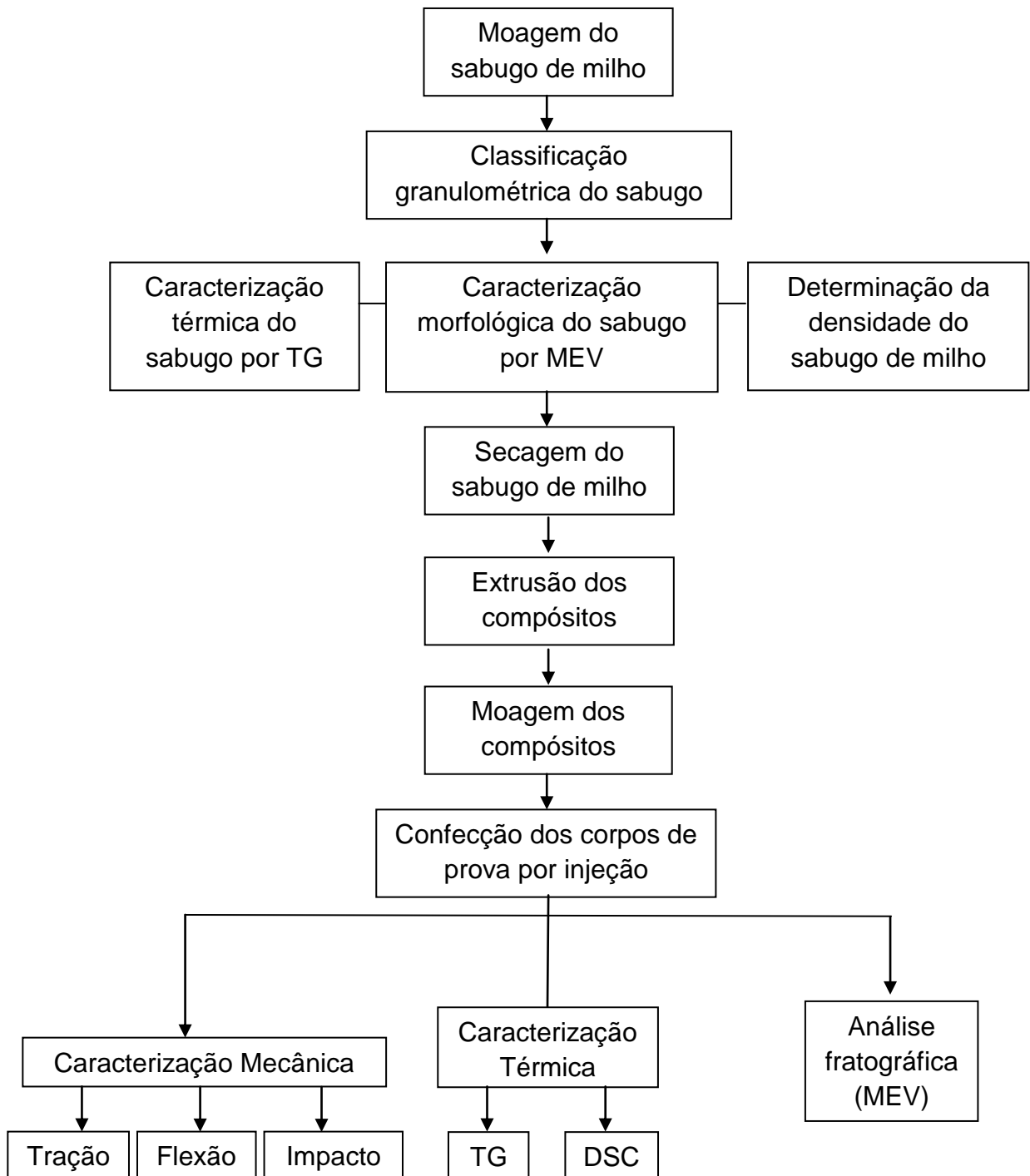


Figura 4.1 Fluxograma esquemático do procedimento experimental.

## 4.1 MATERIAIS

Como matriz foi utilizado polipropileno isotático H-107 comercialmente, produzido pela Braskem. Todas as informações sobre o polímero disponibilizadas pela empresa estão disponíveis no anexo-1.

Como carga foram utilizados sabugos de milho, descartados como resíduos empregados na alimentação bovina, na fazenda Santa Helena, município de Santa Cruz, RN, doados pelo senhor Clodoaldo Corcino.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Moagem e classificação granulométrica dos sabugos de milho

Os sabugos de milho foram triturados durante 30 minutos em moinho de facas tipo Willye modelo Star FT 50. O pó obtido foi classificado por sistema de peneiras dispostas umas sobre as outras com 11 granulometrias, 100, 80, 65, 60, 48, 35, 28, 24, 20, 16 e 14 #, durante 15 minutos em um agitador de peneiras da Bertel com máxima intensidade de vibração. A Tabela 4.1 apresenta a equivalência em micrometros para as aberturas das telas utilizadas na separação das granulometrias.

Tabela 4.1. Dimensões em micrometros das aberturas das telas de cada peneira.

<b>mesh</b>	<b>µm</b>	<b>mesh</b>	<b>µm</b>
> 100	< 150	35	430
100	150	28	600
80	180	24	710
65	210	20	850
60	250	16	1000
48	300	14	1180

Em seguida, todas as frações retidas foram pesadas separadamente para identificação das respectivas proporções mássicas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2

Tabela 4.2. Massa das frações de sabugo de milho retidas em cada granulometria e suas respectivas proporções mássicas.

Granulometria		Frações retidas	
(#)	( $\mu\text{m}$ )	(g)	(%)
100	150 - 179	17,5	1,6
80	180 - 209	1,7	0,2
65	210 - 249	22,4	2,0
60	250 - 299	33,8	3,0
48	300 - 429	71,2	6,5
35	430 - 599	261,7	23,8
28	600 - 709	139,6	12,7
24	710 - 849	368,0	33,4
20	850 - 999	61,2	5,6
16	1000 - 1170	50,6	4,6
14	$\geq 1180$	4,1	0,4

#### 4.2.2 Caracterização morfológica do sabugo de milho por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do sabugo de milho foi investigada por MEV utilizando amostras de cada uma das frações granulométricas separadamente, para identificar se há separação das diferentes partes constituintes do sabugo (palha fina, palha grossa, medula e anel lenhoso) entre as frações retidas. Foram avaliadas também amostras da seção transversal e longitudinal do sabugo de milho, para identificar a distribuição das diferentes fases na sua estrutura. Os ensaios foram realizados num microscópio eletrônico de varredura modelo Leo 1430 da Zeiss e as amostras previamente metalizadas com duas camadas de ouro num “*Sputter Coater*” (plasma de argônio) da Emitech modelo KSSOX.

### 4.2.3 Determinação da densidade do sabugo de milho

A densidade do sabugo de milho foi determinada por picnometria [48], a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C, utilizando um picnômetro de 25 ml e álcool etílico com densidade de  $0,785 \text{ g/cm}^3$ . Foram efetuadas três medidas e o resultado foi obtido através da Equação 4.1.

$$d_{SM} = \frac{A_2 - A_1}{d_{\text{álcool}} * V_{\text{pic.}} - (A_3 - A_2)} * d_{\text{álcool}} \quad (4.1)$$

Onde,  $d_{SM}$ ,  $d_{\text{álcool}}$ , são, respectivamente, as densidades do sabugo de milho e álcool, e  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ , as respectivas massas do picnômetro vazio, amostra dentro do picnômetro, amostra dentro do picnômetro preenchido com álcool, todas pesadas numa mesma balança analítica da Shimadzu modelo AUX com carga máxima de 220 g e precisão de 0,0001 g.

### 4.2.4 Caracterização térmica do sabugo de milho por termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica do sabugo de milho nas granulometrias 100, 65, 48, 35, 24, 14 # foi investigada por análise termogravimétrica (TG) para identificar se há variação em suas diferentes partes constituintes. Foi necessário também identificar em que temperaturas ocorrem degradações, para saber se era possível incorporá-lo ao polipropileno, pois degradações nas faixas de temperaturas de mistura na extrusora, ou de moldagem por injeção, comprometeriam o processamento e, por conseguinte, o desempenho dos compósitos.

Os ensaios foram realizados num DTG-60H da Shimadzu utilizando amostras com massa variando entre 4,4 e 7,6 mg, em atmosfera de argônio, a uma razão de fluxo de 50 ml/min. A faixa de temperatura foi de 25 a 700 °C e a razão de aquecimento de 10 °C/min.

#### **4.2.5 Preparação dos compósitos de polipropileno com carga de enchimento de sabugo de milho (PP/SM)**

Os compósitos de polipropileno com carga de enchimento de sabugo de milho (PP/SM) foram preparados nas seguintes etapas:

##### **4.2.5.1 Secagem do sabugo de milho**

Antes da incorporação à matriz, os sabugos de milho foram submetidos a uma secagem em estufa a 60 °C, pesadas a cada 60 minutos nas primeiras 4 h, prosseguindo-se a secagem por 19 h, observou-se que não houve mais variação entre as massas pesadas, possibilitando identificar a perda de massa referente à umidade presente em sua superfície.

##### **4.2.5.2 Incorporação do sabugo de milho na matriz de polipropileno (extrusão)**

Após a secagem, os sabugos de milho com partículas compreendidas entre 300-850 µm foram transportados em um dessecador e imediatamente incorporados ao polipropileno nas proporções de 5, 10, 20 e 30% (g/g) numa extrusora mono rosca da Lessa Máquinas, com velocidade de rotação da rosca de 50 rpm e perfil de temperatura de 170, 180, 200, 190 e 190 °C da zona 1 à zona 5, respectivamente, com resfriamento brusco, na saída da mistura, através de imersão direta em água corrente à temperatura ambiente  $25 \pm 2$  °C. Para cada composição de polipropileno com carga de sabugo de milho (PP/SM) e também para o polímero puro (PP<sub>EX</sub>) foi processado 1 Kg de polímero, variando a massa do sabugo de acordo com o teor de carga da composição.

##### **4.2.5.3 Moagem dos compósitos e polipropileno puro extrudado**

Os compósitos de PP/SM e o PP<sub>EX</sub> obtidos na extrusora foram então previamente quebrados com um malho após imersão em nitrogênio líquido, e novamente imerso em nitrogênio e triturado no mesmo moinho de facas com as mesmas condições reguladas para a primeira moagem dos sabugos de milho.

#### 4.2.6 Moldagem por injeção dos corpos de prova para ensaios mecânicos

Os compósitos, antes de seguirem para injeção dos corpos de prova para ensaios mecânicos, foram novamente submetidos a uma secagem a 60 °C por 19 h para evitar problemas com umidade na injetora. Os corpos de prova para ensaios mecânicos foram confeccionados por moldagem por injeção em injetora modelo HM 35/210 da Battenfeld com velocidade de injeção de 30 cm/s, pressão de injeção de 50 Psi, tempo de injeção 1,5 s, tempo de recalque de 5 s, tempo de resfriamento do molde de 40 s e perfil de temperatura de 160, 180 e 178 nas zonas 0, 1 e 2, respectivamente. A mistura triturada foi homogeneizada durante 5 minutos em recipiente fechado por meio de rotação manual sobre o próprio eixo, antes de ser depositada no funil da injetora e as condições de processamento foram ajustadas de maneira empírica. Corpos de prova com polipropileno virgem (PP<sub>virgem</sub>) que não foi submetido ao processo de extrusão, também foram moldados por injeção para avaliar o efeito do processo de extrusão nas propriedades do polímero puro.

#### 4.2.7 Determinação da densidade dos compósitos e da matriz polimérica

A densidade dos compósitos de PP/SM em todas as composições, PP<sub>EX</sub> e PP<sub>virgem</sub>, foi determinada através do mesmo procedimento adotado para determinação da densidade do sabugo de milho. Foram utilizados 2 fragmentos de 3 corpos de prova diferentes para cada composição, para uma melhor representatividade. Os resultados foram obtidos através da Equação 4.1 citada anteriormente.

#### 4.2.8 Caracterização dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura

A interface carga/matriz, distribuição e dispersão das partículas de SM na matriz de PP foram investigadas por MEV em um microscópio eletrônico de varredura modelo Leo 1430 da Zeiss, com amostras crio-fraturadas por imersão em nitrogênio líquido. Todas as amostras foram previamente metalizadas, com duas camadas de ouro num “*Sputter Coater*” (plasma de argônio) da Emitech modelo KSSOX.

## 4.2.9 Caracterização térmica dos compósitos e matriz polimérica

### 4.2.9.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As faixas de temperatura de fusão e de cristalização dos compósitos de PP/SM, PP<sub>EX</sub> e PP<sub>virgem</sub>, foram investigadas por calorimetria exploratória diferencial, realizada em um DSC-60 da Shimadzu, em dois ciclos de aquecimento para eliminar a história térmica decorrente do processamento. Os ciclos compreendem uma faixa de temperatura entre 25 e 200 °C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 e -10 °C/min, respectivamente, utilizando nitrogênio líquido na câmara de resfriamento, com massas variando entre 5,3 e 7,8 mg, em atmosfera de argônio, a uma razão de fluxo de 50 ml/min. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado conforme as Equações 4.2 a e b para os polímeros puros (PP<sub>virgem</sub> e PP<sub>EX</sub>) e compósitos, respectivamente, numa relação entre entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), indicada pela área do pico endotérmico do segundo ciclo de aquecimento, e a entalpia de fusão do polipropileno puro isotático 100 % cristalino ( $\Delta H_f^\circ$ ) de 165,3 J/g. Para os compósitos, a entalpia de fusão indicada pela área do pico endotérmico corresponde apenas a fração mássica da matriz polimérica ( $W_m$ ) [22].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} * 100 \quad (4.2a)$$

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(\Delta H_f^\circ * W_m)} * 100 \quad (4.2b)$$

### 4.2.9.2 Termogravimetria (TG)

O comportamento térmico das amostras de todos os compósitos de PP/SM foi investigado por análise termogravimétrica (TG) e comparado com os comportamentos do PP<sub>EX</sub> e do PP<sub>virgem</sub> para avaliar os efeitos da presença da carga de SM na estabilidade térmica dos compósitos, e do processamento no polímero puro. Os ensaios foram realizados num DTG-60H da Shimadzu com amostras extraídas de corpos de provas moldados por injeção, com massa variando entre 4,3 e 7,6 mg, com cadinhos de platina, em atmosfera de argônio, a uma razão de fluxo

de 50 ml/min. A faixa de temperatura foi de 25 a 700 °C e a razão de aquecimento de 10 °C/min.

## **4.2.10 Caracterização mecânica**

### **4.2.10.1 Ensaio de tração**

Os corpos de prova para ensaio de tração foram confeccionados segundo a norma ASTM D 638 [49] conforme descrito nos itens 4.2.5 e 4.2.6 em forma de gravatas, com comprimento de  $160 \pm 5$  mm; comprimento útil de 80 mm; largura de  $9,7 \pm 0,5$  mm e espessura de  $4,0 \pm 0,5$  mm. Os ensaios foram realizados numa máquina de ensaios universal SES-1000 da Shimadzu nas seguintes condições: velocidade de teste de 5 mm/min e temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Foram testadas 10 amostras para cada composição, desconsiderando os valores discrepantes, utilizou-se a média de no mínimo 5 resultados como requer a norma ASTM D 638.

### **4.2.10.2 Ensaio de flexão**

Os corpos de prova para ensaio de flexão em três pontos foram confeccionados segundo a norma ASTM D 790 [50] conforme descrito nos itens 4.2.5 e 4.2.6 em forma de barras retangulares com comprimento de  $80 \pm 5$  mm; largura de  $9,7 \pm 0,5$  mm e espessura de  $4 \pm 0,5$  mm. Os ensaios foram realizados numa máquina de ensaios universal SES-1000 da Shimadzu utilizando uma distância entre apoios de 50 mm; com velocidade de teste de 1,3 mm/min e temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Foram testadas 10 amostras para cada composição, desconsiderando os valores discrepantes, utilizou-se a média de no mínimo 5 resultados.

### **4.2.10.3 Ensaio de impacto**

Os corpos de provas para ensaio de impacto Izod com entalhe foram confeccionados segundo a norma ASTM D 256 [51], conforme descrito nos itens 4.2.5 e 4.2.6, em forma de barras retangulares com comprimento de  $65 \pm 1,5$  mm;

espessura:  $4,0 \pm 0,5$  mm; largura de  $9,7 \pm 0,5$  mm; e  $1,5 \pm 0,5$  mm de entalhe. Os ensaios foram realizados numa máquina de impacto CEAST Resil 5.5 com martelo de 2,7 J instrumentado para ensaio tipo Izod à temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Foram testadas 10 amostras para cada composição, desconsiderando os valores discrepantes, utilizou-se a média de no mínimo 5 resultados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 MOAGEM E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SABUGOS DE MILHO

Os sabugos de milho triturados e classificados como descrito no item 4.2.1, embora apresentem indícios de todas as estruturas (palha fina, palha grossa, medula e anel lenhoso) em grande parte das frações selecionadas, visualmente demonstram que as granulometrias retidas nas telas mais abertas 48-14 # são compostas predominantemente pelo anel lenhoso e medula, e que à medida que se reduz a granulometria, a partir de 35 #, indícios da presença das palhas finas e palhas grossas começam a surgir, passando a se tornar predominantes a partir de 60 #. A Figura 5.1 apresenta fotografias do pó do sabugo de milho retido nas peneiras com (a) 16, (b) 20, (c) 48 e (d) 60 # de abertura de tela.

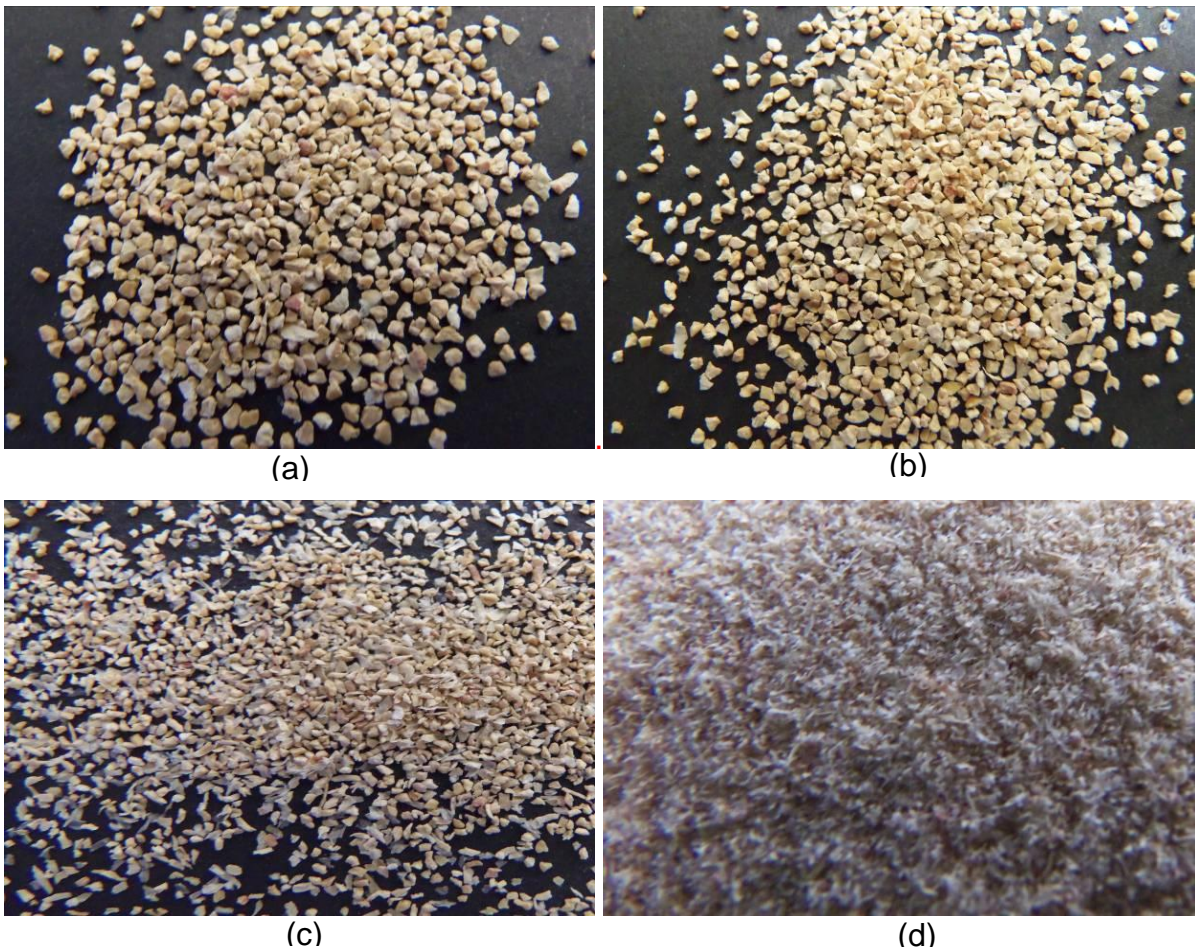


Figura 5.1 Sabugo de milho moído retido nas malhas (a) 16 #, (b) 20 #, (c) 48 # e (d) 60 #.

As frações de 48-20 # juntas totalizaram 81,82 % em massa de todo o sabugo triturado. As frações retidas nas outras seis peneiras, juntas, representaram apenas 16,44 % do peso de todo o material moído e 1,74 % caracterizou-se como perdas do processo. Assim, foram selecionadas para utilização como carga nos compósitos, as frações retidas entre as malhas 48 e 20 # com partículas variando entre 300-850  $\mu\text{m}$ , pela sua grande representação mássica, garantindo um melhor aproveitamento do sabugo de milho, e pelas características morfológicas de suas partículas que, segundo as análises de MEV (como será visto posteriormente) são mais propícias a um melhor desempenho mecânico e até mesmo para isolamento térmico como será visto a seguir. As partículas maiores retidas nas malhas 14 e 16 # foram excluídas para o uso devido suas grandes dimensões, ( $>1000 \mu\text{m}$ ) e as partículas menores, retidas entre as malhas 60-100 #, também não foram utilizadas para uma menor heterogeneidade de tamanho e estrutura, já que, como mencionado anteriormente e comprovado nos ensaios de MEV, as granulometrias mais finas indicaram visualmente uma mudança de perfil, onde até 35 # as partículas eram predominantemente oriundas da medula e anel lenhoso e as partículas retidas nas malhas acima de 48 # predominantemente oriundas da palha grossa e principalmente palha fina.

## **5.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SABUGO DE MILHO**

A determinação da densidade do sabugo de milho na granulometria utilizada (48-20 #) resultou em um valor bem próximo à densidade de várias fibras e resíduos celulósicos comumente utilizados em pesquisas de compósitos. A Tabela 5.1 apresenta, em ordem crescente, valores da densidade média do sabugo de milho calculada por picnometria conforme descrito no item 4.2.3 e das várias fibras celulósicas e resíduos agrícolas em geral encontrados na literatura.

Tabela. 5.1 – Densidade, em ordem crescente, do sabugo de milho determinada por picnometria e das várias fibras celulósicas e resíduos agrícolas em geral encontrados na literatura.

<b>Fibras</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Fibras</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Licuri	0,53-0,56 <sup>[52]</sup>	<b>Sabugo de Milho</b>	<b>1,48 ± 0,19</b>
Coco	1,2 <sup>[53, 54]</sup>	Linho	1,5 <sup>[52]</sup>
Juta	1,3 <sup>[53, 54]</sup>	Rami	1,5 <sup>[52]</sup>
Casca de Arroz	1,34-1,38 <sup>[18, 55]</sup>	Sisal	1,5 <sup>[53, 54]</sup>
Curauá	1,4 <sup>[53]</sup>	Serragem de Madeira	1,3-1,5 <sup>[56]</sup>
Cana de Açúcar	1,1-1,4 <sup>[53]</sup>	Algodão	1,5-1,6 <sup>[54]</sup>

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SABUGO DE MILHO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Estruturalmente, o sabugo de milho pode ser dividido em quatro partes distintas: palha fina, palha grossa, anel lenhoso e medula. A palha fina constitui aproximadamente 4,1% do sabugo de milho em peso; a palha grossa 33,7%; o anel lenhoso 60,3% e a medula, 1,9% [24].

As fotomicrografias da seção transversal do sabugo de milho obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiram identificar todas as partes constituintes citadas na literatura. Inicialmente foram identificadas três estruturas: uma muito porosa, com a formação baseada na orientação de várias fibras em forma circular, como anéis se sobrepondo ao longo de eixos dando origem à estruturas tubulares interligadas por uma resina resultando numa estrutura esponjosa bastante porosa que seria característica da medula; uma mais sólida, semelhante à madeira, com a presença de várias fibras mais orientadas também recobertas pela resina correspondendo ao anel lenhoso; e uma estrutura mais fina, com a presença de poucas fibras dispostas aleatoriamente numa camada de resina, indicando ser a palha grossa.

A Figura 5.2(a-e) apresenta, respectivamente, fotomicrografias em um corte transversal da região central do sabugo de milho (medula), palha grossa e anel lenhoso com diferentes aumentos.

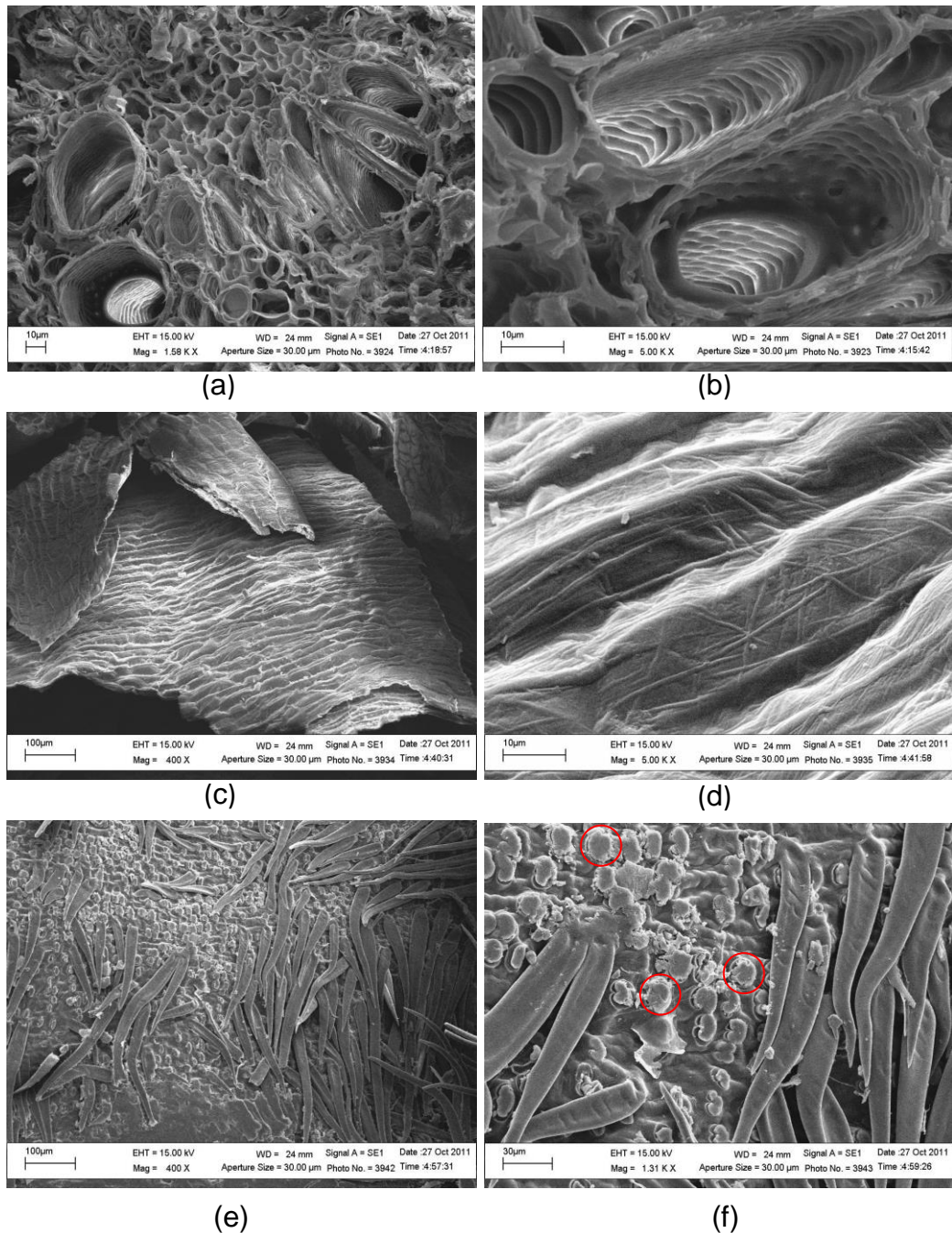


Figura 5.2(a-b) Fotomicrografias de MEV mostrando: (a-b) porosidade da medula, (c-d) palha grossa da região externa do sabugo de milho. e (e-f) região do anel lenhoso que envolve a medula do sabugo de milho

Pode-se perceber, através das fotomicrografias, que o anel lenhoso é realmente uma estrutura baseada num arranjo de fibras com alto grau de orientação, a julgar pelas muitas marcas de fibras arrancadas, destacadas na figura com círculos vermelho, e pelas próprias fibras que surgem na superfície saindo de dentro

da estrutura lado a lado. A Figura 5.3 contém (a) uma vista geral da amostra transversal de onde foram extraídas as imagens anteriores e (b) um corte lateral do sabugo de milho. Nota-se que há também a presença de fibras expostas saindo da medula nas regiões mais próximas ao anel lenhoso, como indicado pelas setas vermelhas.

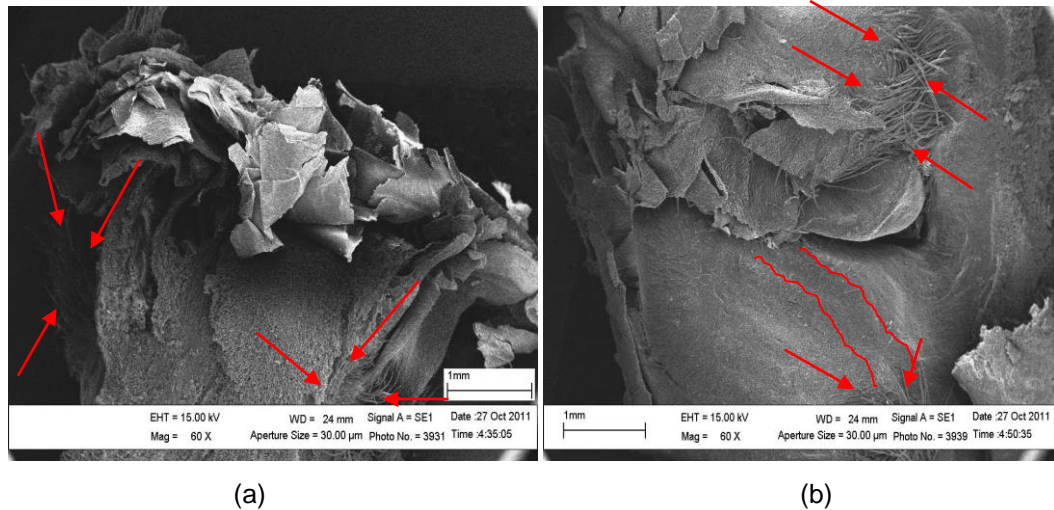


Figura 5.3. (a) Vista geral do corte transversal do sabugo de milho utilizado para identificação das diferentes estruturas apresentadas e (b) corte lateral abrangendo desde a região externa (palha fina/grossa) até o interior do núcleo (medula).

É possível perceber, com a marcação das linhas vermelhas, uma forte mudança na orientação do material, onde, as regiões abaixo e a cima das duas linhas vermelhas (Figura 5.3 (b)) correspondem, respectivamente, à medula, parte central do sabugo de milho toda constituída por microporos decorrentes da orientação circular das fibras, e ao anel lenhoso, cuja orientação das fibras é mais organizada envolvendo todo o perímetro superficial da medula. Pode-se ainda identificar a presença de fibras nas regiões de transição entre medula, anel lenhoso e palha grossa, como indicam as setas vermelhas.

Assim, com base em todas as fotomicrografias apresentadas, pode-se afirmar que as diferentes partes do sabugo de milho são interconectadas por fibras que se arranjam em menor quantidade de forma laminar formando a palha grossa na região mais externa, passam a se organizar, melhor e em maior quantidade, em estruturas mais sólidas que correspondem ao anel lenhoso e se orientam em anéis tubulares formando os microporos da região central correspondente à medula.

Na Figura 5.4 pode-se perceber claramente as fibras se interconectando entre palha grossa (1) e anel lenhoso (2).

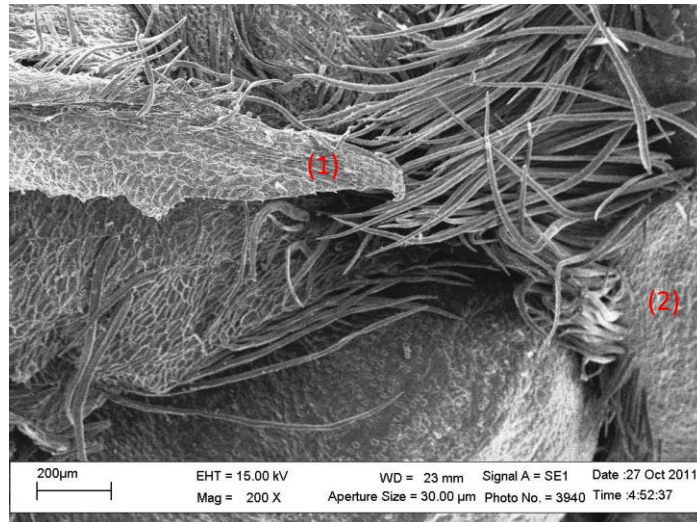


Figura.5.4 Fotomicrografia da seção lateral do sabugo de milho.

A palha fina foi identificada como uma estrutura sem fibras, provavelmente constituída apenas de lignina que envolve as fibras nas outras estruturas do sabugo e sua fotomicrografia está apresentada na Figura 5.5. Ela foi encontrada nas fotomicrografias do sabugo moído predominantemente nas granulometrias mais finas retidas a partir de 35 #, juntamente com partículas de palha grossa e um grande índice de microfibras soltas.

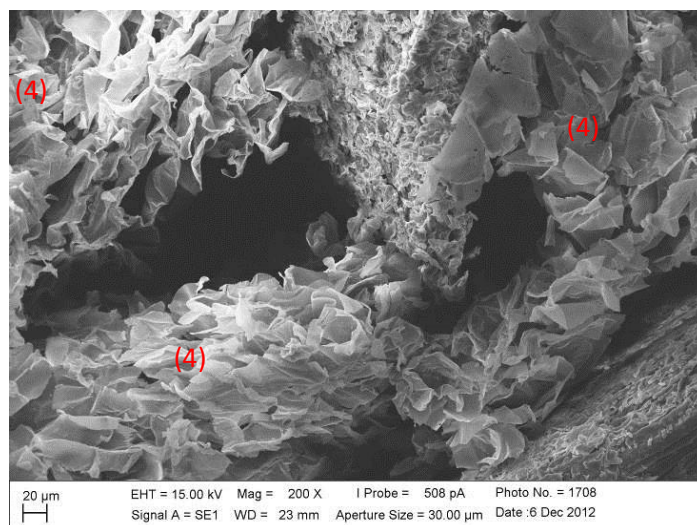


Figura 5.5 Fotomicrografia de partículas de sabugo de milho correspondente à palha fina (4), retida nas peneiras de malha 35 #.

As fotomicrografias das partículas retidas nas telas com maior abertura demonstraram todas, a presença da palha grossa (1), uma grande quantidade do anel lenhoso (2), medula (3) e a partir da malha 35 # observou-se a presença da palha fina (4). Na Figura 5.6 estão apresentadas as imagens obtidas com partículas retidas nas malhas (a) 16 , (b) 35, (c) 48 e (d) 100 #.

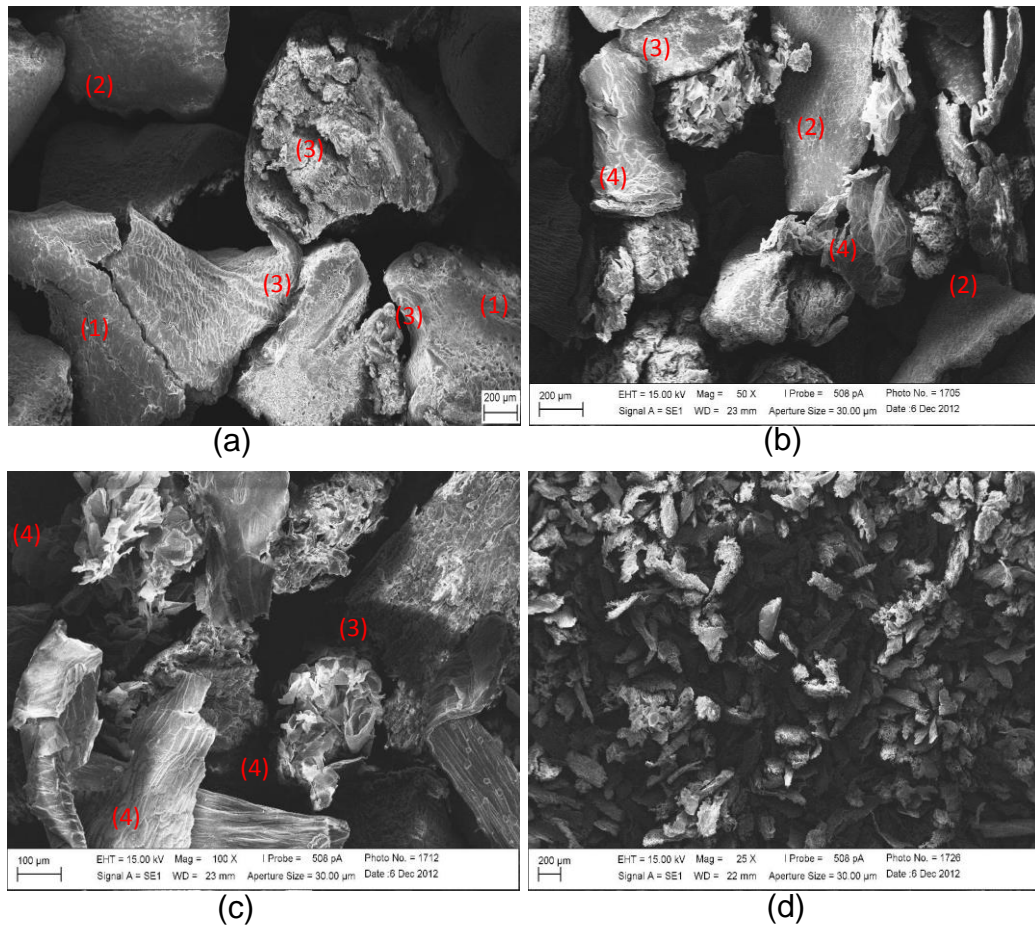


Figura 5.6 Fotomicrografia das partículas de sabugo de milho retidas nas malhas (a) 16, (b) 35, (c) 48, e (d) 100 #.

Em resumo, pode-se concluir que a faixa de granulometria selecionada para a produção dos compósitos contempla praticamente todos os componentes do sabugo de milho, porém, com maior representatividade do anel lenhoso e medula.

#### 5.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG) DO SABUGO DE MILHO

As Figuras 5.7(a-b) mostram as curvas de TG e DTG, respectivamente, para amostras de sabugo com granulometria de 100, 65, 48, 35, 24 e 14 #. O processo de decomposição ocorreu entre 230 e 500 °C para todas as frações. A perda de umidade até 110 °C foi de cerca de 10 %. As curvas de DTG demonstram que não há variação significativa nas temperaturas de decomposição entre as frações granulométricas analisadas, embora haja numa série de eventos térmicos que variam levemente de acordo com a granulometria do sabugo (Vide Figura 5.7b), devido às suas diferentes estruturas e proporções de hemicelulose, celulose e lignina.

O sabugo de milho é composto por aproximadamente 34% de hemicelulose, 28% de lignina e 32% de celulose [32]. A decomposição da hemicelulose ocorre entre 240 e 310 °C enquanto que a celulose se decompõe entre 310-360 °C. Já a lignina é o componente mais estável dos compostos lignocelulósicos se decompondo entre 360-550 °C [10].

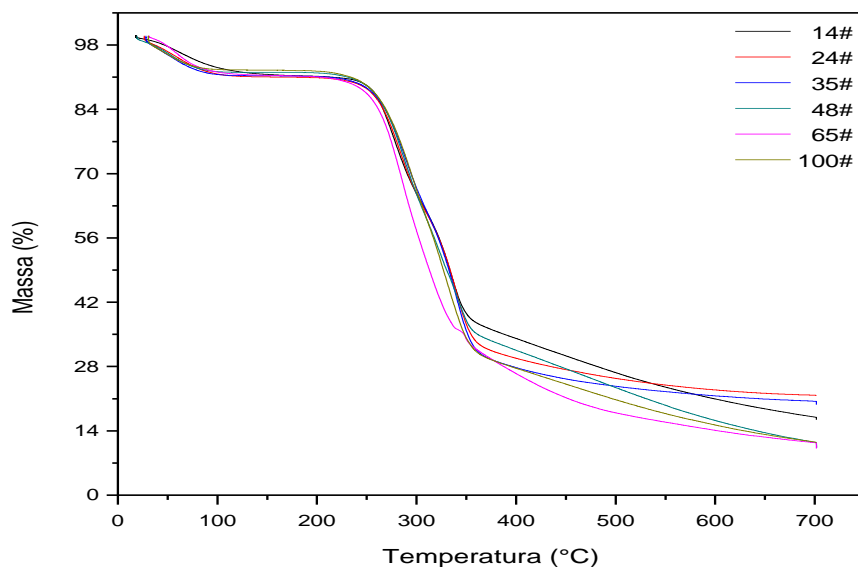


Figura 5.7 (a). Curvas termogravimétricas para algumas frações granulométricas obtidas na moagem.

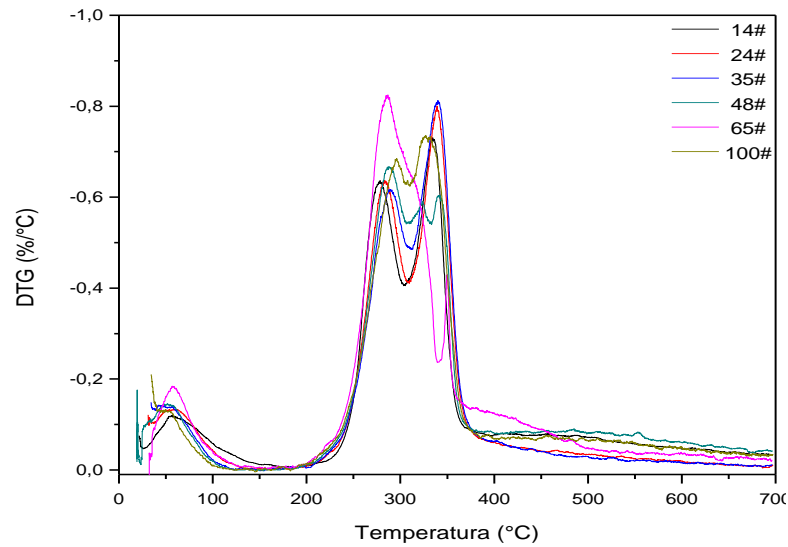


Figura 5.7 (b). Curvas de DTG para as frações granulométricas do sabugo de milho.

Com a decomposição acima de 200 °C o sabugo de milho torna-se adequado a ser incorporado ao polipropileno para a formação dos compósitos, tendo em vista que as faixas de temperaturas utilizadas nos processos de extrusão e injeção do polipropileno não atingem esse nível de temperatura.

## 5.5 SECAGEM DO SABUGO DE MILHO

A secagem do sabugo de milho (20-48 #) resultou numa perda de massa muito pequena chegando, após 19 h de estufa a 60°C, a uma redução de apenas 0,94 % de massa das amostras pesadas, como demonstra o gráfico apresentado na Figura 5.8.

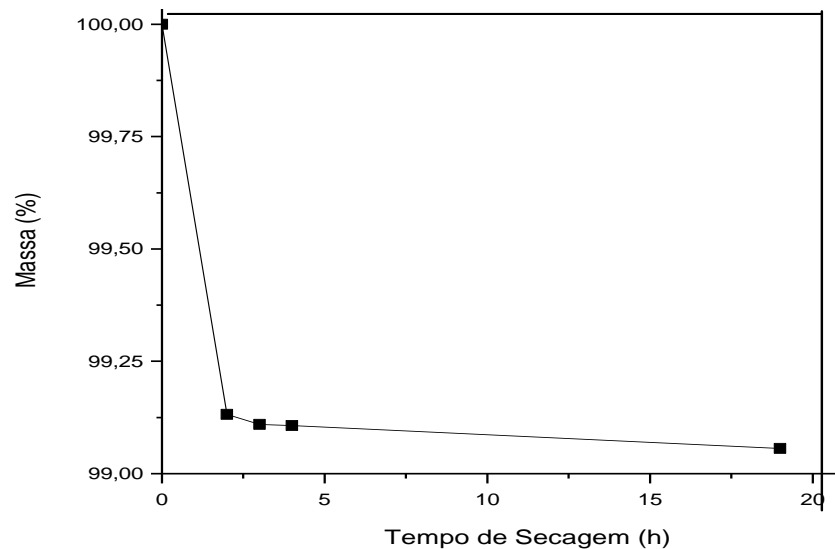


Fig. 5.8: Perda de massa em função do tempo de secagem do sabugo de milho em estufa a 60 °C.

Assim, mesmo sabendo que a perda de massa devida à umidade estabilizasse após aproximadamente 5 horas, adotou-se um tempo de secagem de 19 h antes da incorporação do sabugo de milho no polipropileno.

## 5.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DOS COMPÓSITOS E DA MATRIZ POLIMÉRICA.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de densidade obtidos para todas as composições. A densidade indicada pela fabricante Braskem para o polipropileno H 107 é de  $0,905 \text{ g/cm}^3$ . A densidade verificada por picnometria de pedaços dos corpos de prova do polímero ( $\text{PP}_{\text{virgem}}$  e  $\text{PP}_{\text{EX}}$ ) apresentou valores inferiores conforme mostrado na Tabela 5.2. O aumento do teor de carga elevou os valores de densidade dos compósitos. O que é natural, já que a densidade do sabugo de milho é superior à do polipropileno puro.

Tabela 5.2 – Densidade dos compósitos, do polímero puro e do sabugo de milho.

Composição	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{PP}_{\text{virgem}}$	$0,895 \pm 0,012$
$\text{PP}_{\text{EX}}$	$0,913 \pm 0,002$
5%	$0,929 \pm 0,005$
10%	$0,931 \pm 0,011$
20%	$0,991 \pm 0,001$
30%	$1,026 \pm 0,002$
SM	$1,479 \pm 0,192$

É possível perceber também um discreto aumento da densidade para o polímero submetido ao processo de extrusão antes de ser injetado, devido a maior cristalinidade em decorrência do processo de extrusão.

## 5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fotomicrografias das amostras fraturadas sob criogenia demonstraram que há sinal arrancamento (*pull-out*) de algumas partículas na matriz, o que implica em pouca adesão fibra/matriz e baixo grau de molhabilidade, sugerindo má fixação da

carga e conseqüentemente pouca transmissão de energia mecânica efetiva entre matriz e partícula. Porém, é possível perceber também algumas partículas bem fixadas na matriz.

A Figura 5.9 apresenta a interface carga/matriz para as composições com (a) 5, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 % de teor de carga.

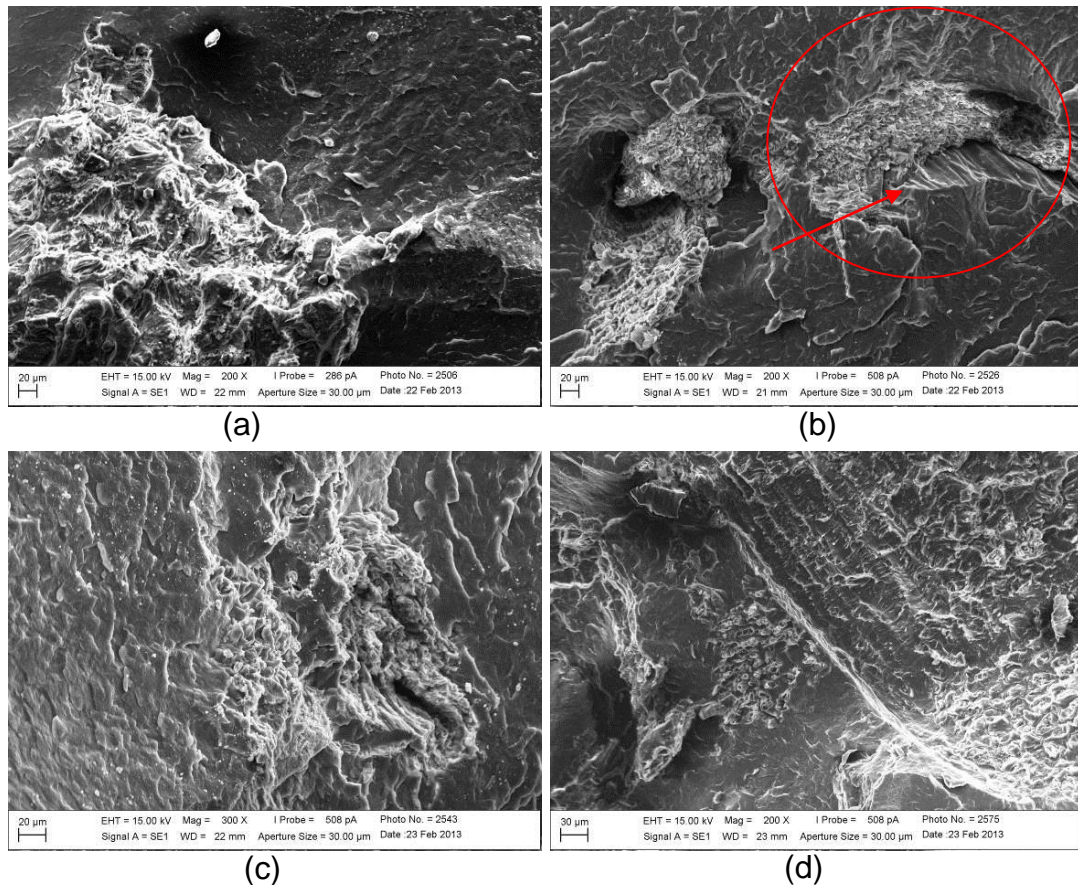


Figura 5.9 Fotomicrografias dos compósitos com (a) 5, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 % de teor de carga.

Pode-se perceber que algumas partículas interagem bem com a matriz não havendo interface bem definida. Sinal de boa aderência e molhabilidade das partículas. Outro sinal de boa adesão carga/matriz é o aspecto de rompimento da carga, como visto na Figura 5.9 b. É possível perceber, através da área circulado em vermelho, que a partícula do sabugo de milho foi rompida, sobrando apenas uma parte fixa na matriz da amostra analisada. A região de contato carga/matriz onde a partícula foi arrancada do polímero apresentou uma superfície desenhada no formato da superfície da partícula, como indicado pela seta ainda na mesma figura.

Isso implica que há um certo grau de molhabilidade superficial da carga pela matriz e, por conseguinte, algum ancoramento entre as fases.

A Figura 5.10 apresenta fotomicrografias que mostram a distribuição de carga para as composições com (a) 5, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 % de teor de carga. Pode-se afirmar que houve uma boa distribuição da carga na matriz, porém os compósitos com 30 % de carga apresentaram uma aglomeração de partículas na região central do corpo de prova indicando baixa dispersão para maiores teores de carga.

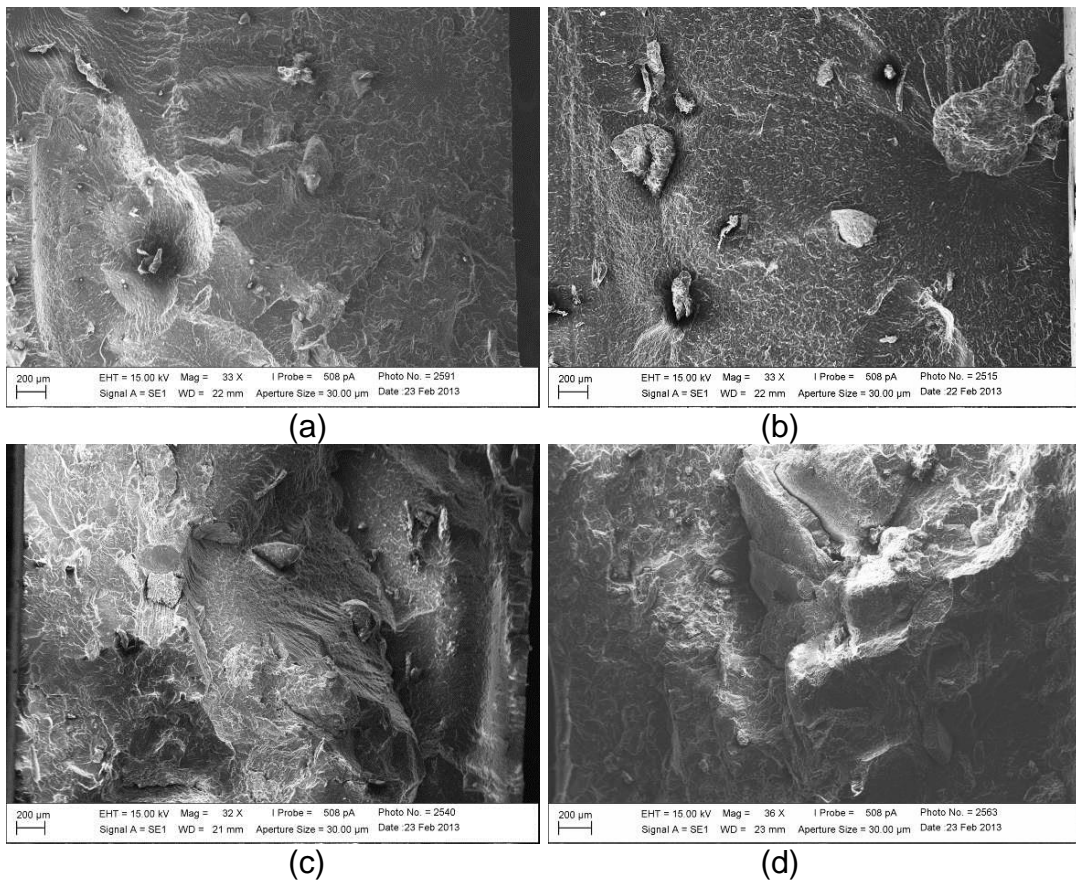


Figura 5.10 Fotomicrografias dos compósitos com (a) 5, (b) 10, (c) 20, e (d) 30 % de teor de carga.

## 5.8 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS DE PP/SM

### 5.8.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A cristalinidade dos polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensional perfeito, que se estende ao longo do material de forma regular e repetitiva, e se interconecta às regiões amorfas, o que impossibilita a existência de domínios completamente cristalinos. Assim, uma total transformação para o estado cristalino não é possível devido apenas uma parte da molécula se posicionar em conformações ordenadas de maneira adequada [17].

A presença de impurezas pode contribuir para uma maior cristalização desses materiais, atuando como pontos de ativação para iniciação de novos esferulitos funcionando como núcleos individuais adicionais, induzindo o processo de cristalização (nucleação heterogênea). Entretanto, a presença dessas impurezas e seu grau de distribuição na massa polimérica podem interferir na mobilidade das cadeias dificultando o processo de empacotamento e a capacidade das cadeias de se ordenarem [22].

Assim, através dos ensaios de DSC, realizados com amostras extraídas dos corpos de prova de todas as amostras obtidas, foi possível identificar as faixas de temperaturas de fusão e cristalização, e a entalpia de fusão para analisar a influência da presença do sabugo de milho no processo de cristalização do polipropileno. A Figura 5.11(a-b) mostram as curvas endotérmicas e exotérmicas representando os picos de fusão e cristalização, respectivamente.

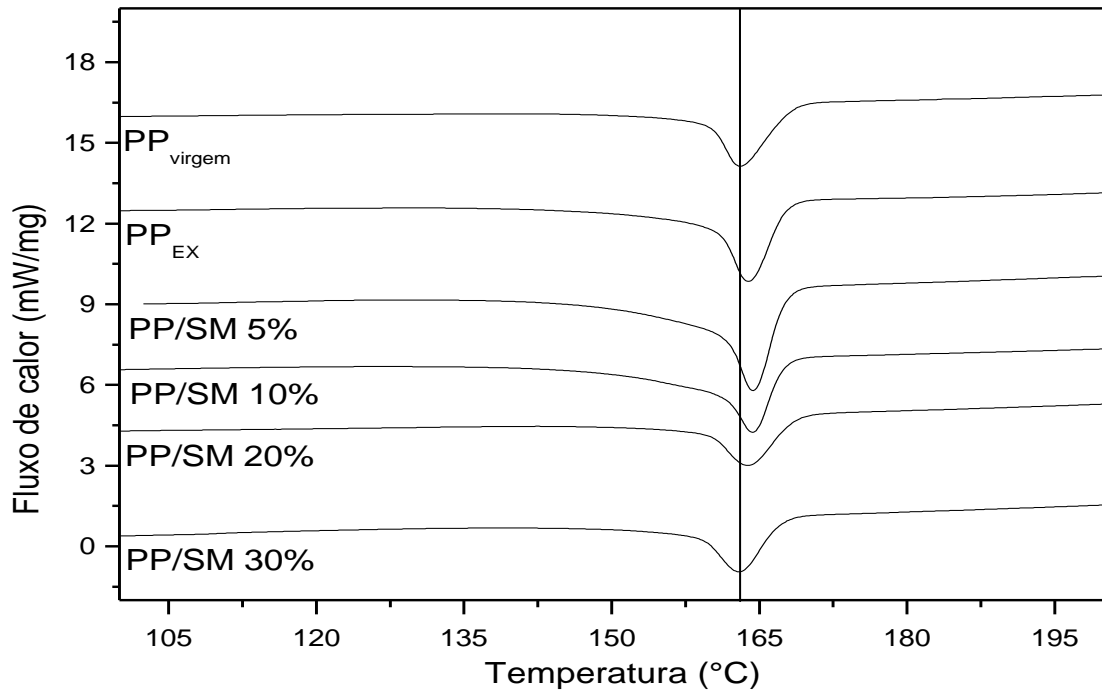


Figura 5.11 (a) Curvas de fusão obtidas por calorimetria exploratória diferencial para todas as composições.

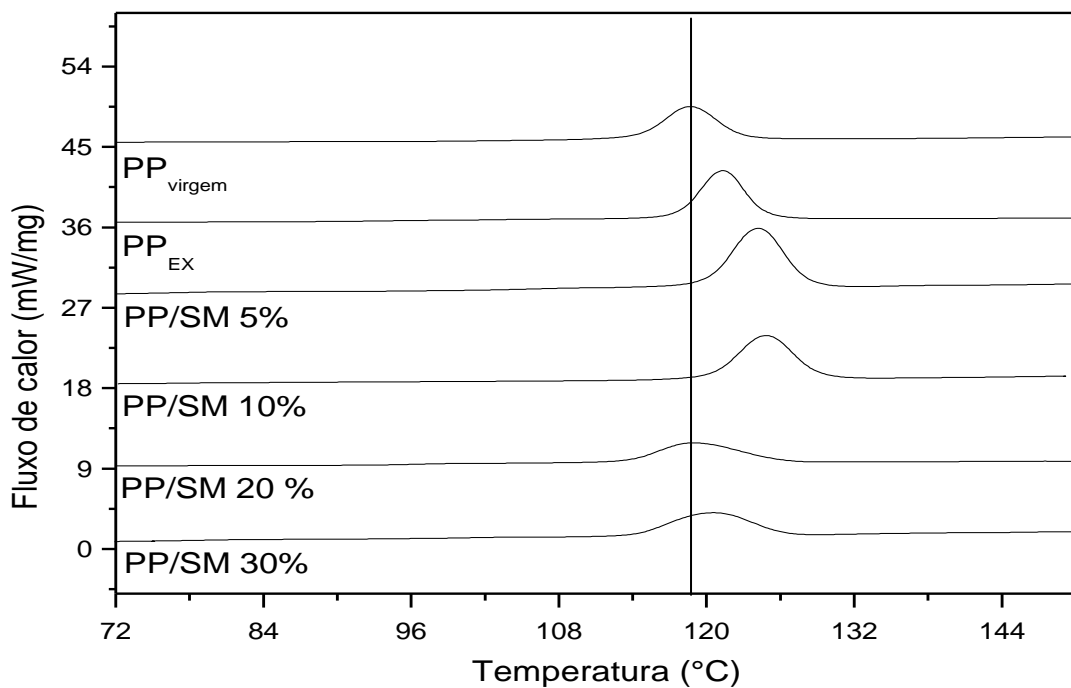


Figura 5.11 (b) Curvas de cristalização obtidas por calorimetria exploratória diferencial para todas as composições.

Pode-se perceber através dos picos de fusão da Figura 5.11(a), que não houve variação significativa nas faixas de temperatura onde ocorreram as mudanças

de fase, indicando que a presença do sabugo de milho não altera a estabilidade térmica dos compósitos com matriz de polipropileno. Os picos de cristalização da Figura 5.11(b), indicam um pequeno aumento na temperatura de início de cristalização para o PP<sub>EX</sub> e para os compósitos com 5 e 10 % de carga em comparação com o PP<sub>virgem</sub>. Os compósitos com 20 e 30 % de teor de carga apresentam faixas de temperaturas de cristalização mais próximas das do PP<sub>virgem</sub>.

As faixas de temperatura ( $T_{\text{Onset}}$  e  $T_{\text{Endset}}$ ) para fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), a variação de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_m$ ) foram extraídos das curvas de DSC para todas as composições e são apresentados na Tabela 5.3 a seguir.

Tabela 5.3 – Parâmetros termodinâmicos obtidos através das curvas de DSC.

	$T_{\text{Onset}}$ (°C)	$T_{\text{Endset}}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_m$ (%)	$T_{\text{Onset}}$ (°C)	$T_{\text{Endset}}$ (°C)	$T_c$ (°C)
<b>PPvirgem</b>	160	168	163	53	32	122	115	118
<b>PPEX</b>	160	167	163	69	42	124	118	121
<b>5%</b>	160	167	164	73	46	128	120	124
<b>10%</b>	160	167	163	66	45	125	120	124
<b>20%</b>	159	168	163	59	45	127	114	118
<b>30%</b>	153	167	162	37	32	126	114	120

Pode-se perceber que o processo de extrusão aumentou o grau de cristalinidade do PP<sub>EX</sub> em praticamente 30 %, com relação ao PP<sub>virgem</sub>. A presença de uma maior formação de cristais devido ao processo de extrusão é explicada pela ocorrência de quebras de algumas cadeias poliméricas, devido exposição ao cisalhamento e às altas temperaturas envolvidas no sistema [57]. Com a quebra de cadeias no processo o número de cadeias passa a ser maior e a massa molar numérica média diminui aumentando o número de pontas de cadeias capazes de iniciar a cristalização.

Os compósitos contendo 5 e 10 % de sabugo de milho apresentaram temperaturas de transição e grau de cristalinidade bem próximos indicando que para esses teores de carga não houve variações nas transições térmicas dos compósitos.

Ainda na Tabela 5.3, é possível observar que, apesar do aumento da cristalinidade do polímero após o processo de extrusão e da incorporação do sabugo de milho para formação dos compósitos, não ocorreu variações significativas nas temperaturas de início, fim e temperaturas de fusão e cristalização, como mostram as curvas de DSC para os picos de fusão e cristalização de todas as composições estudadas nas Figuras 5.11.a-b, respectivamente. Os resultados observados indicam então, que a adição de sabugo de milho à matriz de polipropileno aumentou o grau de cristalinidade para concentrações de até 20%, mas não houve alterações significativas nas suas transições térmicas, embora tenha ocorrido um leve aumento na  $T_c$  do PP com concentrações intermediárias de sabugo de milho indicando que este atua como agente nucleante para o PP.

Para os compósitos contendo 30 % de sabugo de milho em sua composição, houve uma redução do grau de cristalinidade (próximo ao do  $PP_{virgem}$ ) indicando que o aumento do teor de carga dificulta a mobilidade das cadeias reduzindo o poder de cristalização. Ainda, com um teor elevado de carga, aumenta-se a incidência de aglomerações de partículas o que também dificulta a cristalização.

### **5.8.2 Análise termogravimétrica (TG)**

A estabilidade térmica dos compósitos em todas as composições obtidas, foi estudada por termogravimetria e comparada com a do  $PP_{EX}$ ,  $PP_{virgem}$  e SM. As curvas de TG obtidas estão apresentadas na Figura 5.12 e indicam que o  $PP_{virgem}$  sofre degradação entre 240 e 460 °C, região de pirólise ativa, e após o processo de extrusão ( $PP_{EX}$ ) a temperatura de início de degradação eleva-se para 250 °C, porém, a perda de massa atinge o fim um pouco antes por volta de 430 °C. Esse pequeno aumento da temperatura do início da degradação para o  $PP_{EX}$  ocorre devido o aumento da cristalinidade do PP virgem proveniente da ruptura de cadeias poliméricas que facilitam o empacotamento das mesmas e a formação de cristais durante o resfriamento do material após o processo de extrusão. A redução da temperatura no final da degradação para os polímeros processados indica que o processamento, causa enfraquecimento das energias de ligações entre as moléculas do PP [57].

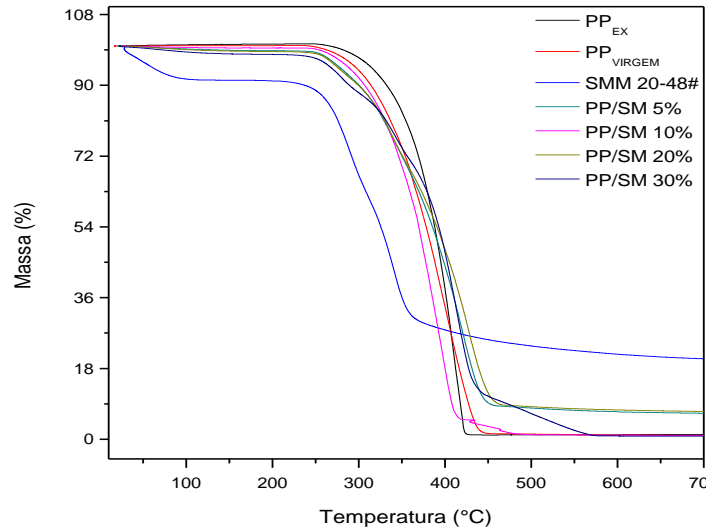


Figura 5.12 Curvas termogravimétricas para todas as composições, PP<sub>virgem</sub>, PP<sub>EX</sub> e sabugo de milho.

Já os compósitos apresentam uma temperatura de início de degradação menor que a do PP<sub>EX</sub>, em torno de 230 °C, devido à presença do sabugo que possui estabilidade térmica inferior à do polímero. A estabilização ocorre em torno de 450 °C. Dessa forma, pode-se afirmar que a presença do sabugo de milho não compromete a estabilidade térmica dos compósitos. Além disso, observa-se que a degradação dos compósitos é dependente do teor de sabugo, sendo intermediárias entre o comportamento do sabugo e do PP puro.

## 5.9 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

### 5.9.1 Ensaio de tração

A resistência à tração e o alongamento na ruptura dos compósitos de PP/SM foram determinados por ensaio de tração de corpos de prova confeccionados e testados segundo a norma ASTM D 638 conforme descrito nos itens 4.2.5 e 4.2.6. O módulo de elasticidade também pôde ser estimado a partir da inclinação da curva na região elástica de deformação. A Figura 5.13 apresenta, os corpos de prova para tração para (a) PP<sub>virgem</sub>, (b) PP<sub>EX</sub>, e PP/SM com (c) 5, (d) 10, (e) 20 e (f) 30 % de teor de carga.

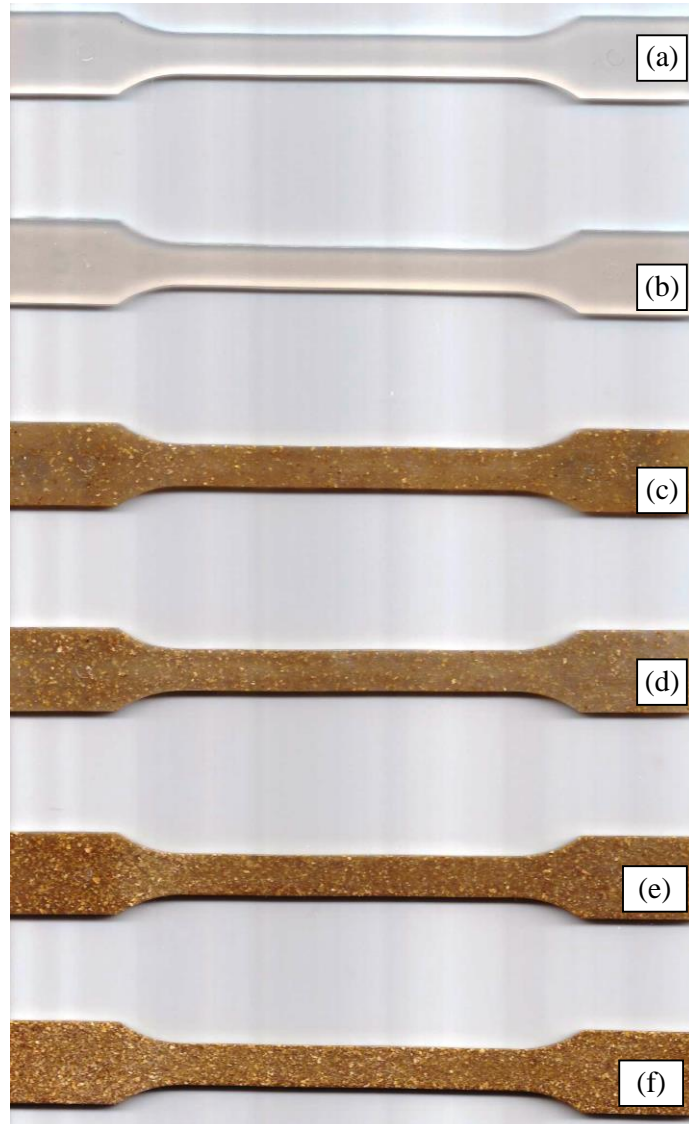


Figura 5.13. Corpos de prova para tração dos compósitos com (a) PP<sub>virgem</sub>, (b) PP<sub>EX</sub>, e PP/SM com (c) 5, (d) 10, (e) 20 e (f) 30 % de teor de carga..

A Figura 5.14. mostra o comportamento das curvas tensão-deformação para todas as composições obtidas, para o polipropileno puro apenas injetado (PP<sub>virgem</sub>), bem como para o polipropileno puro submetido ao processo de extrusão (PP<sub>EX</sub>) sob mesmas condições de velocidade e temperatura utilizadas nas misturas dos compósitos.

É possível observar que quanto maior o teor de carga na composição, menor é o desempenho do compósito em resposta à tensão normal aplicada no ensaio.

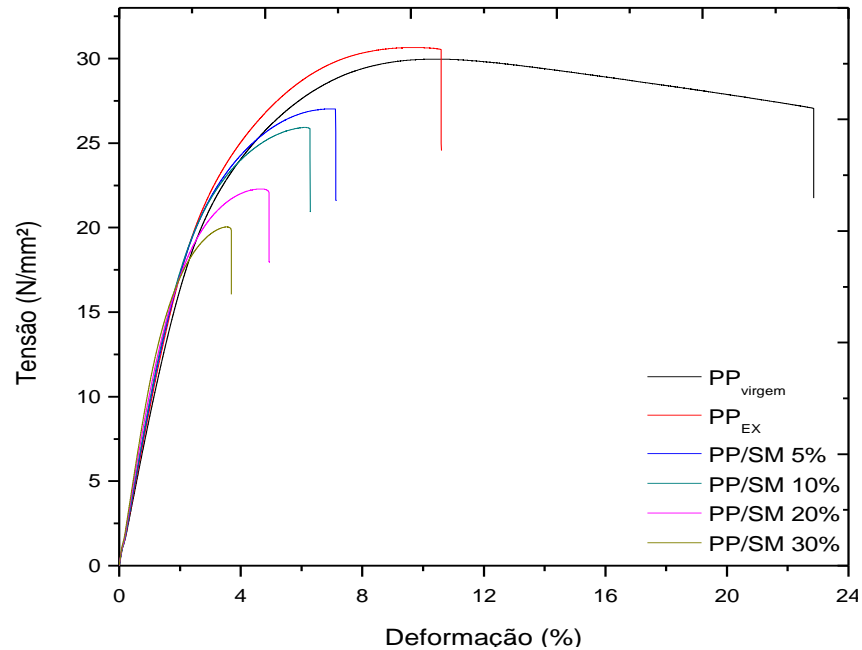


Figura 5.14: Curvas Tensão x Deformação para PP<sub>virgem</sub>, PP<sub>EX</sub>, e compósitos com 5, 10, 20 e 30% de teor de carga.

Os valores de resistência à tração e alongamento na ruptura, bem como uma estimativa do módulo de elasticidade, foram calculados a partir das curvas tensão-deformação e encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração em função do percentual de carga dos compósitos.

Compósito	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo (MPa)
PPpuro	29,97 ± 0,06	22,86 ± 0,28	906,10 ± 0,32
PPex	30,65 ± 0,06	10,62 ± 0,29	958,59 ± 0,33
5%	27,02 ± 0,32	7,16 ± 0,35	983,52 ± 0,43
10%	25,92 ± 0,29	6,30 ± 0,34	1008,77 ± 0,52
20%	22,29 ± 0,15	4,94 ± 0,10	1049,19 ± 0,90
30%	20,04 ± 0,09	3,69 ± 0,28	1110,66 ± 1,00

Os dados da Tabela 5.4 mostram que a resistência à tração e a deformação na ruptura decrescem com o aumento do percentual do sabugo de milho no compósito. Este comportamento é atribuído à fraca interação carga matriz em algumas partículas, como anteriormente observado nas fotomicrografias (MEV), contribuindo negativamente para o desempenho do compósito. Na medida em que

se aumenta o percentual de carga no compósito, eleva-se diretamente a proporção de partículas distribuídas ao longo da área transversal, ou seja, uma maior fração da área transversal é constituída por sabugo de milho, reduzindo a resistência efetiva do compósito; ficou evidenciado que as partículas de SM agem como agente nucleante na matriz de polipropileno, aumentando o grau de cristalinidade do polímero (como foi observado nas análises de DSC) atribuindo ao compósito uma maior rigidez e menos flexibilidade como mostram os valores do módulo de elasticidade do material, calculados a partir da inclinação das curvas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração.

A Figura 5.15 apresenta a extrapolação dos pontos para (a) resistência à tração, (b) alongamento na ruptura e (c) módulo de elasticidade. Através das equações das retas obtidas é possível entender a relação propriedade/teor de carga, e a influência do sabugo de milho em cada propriedade do compósito.

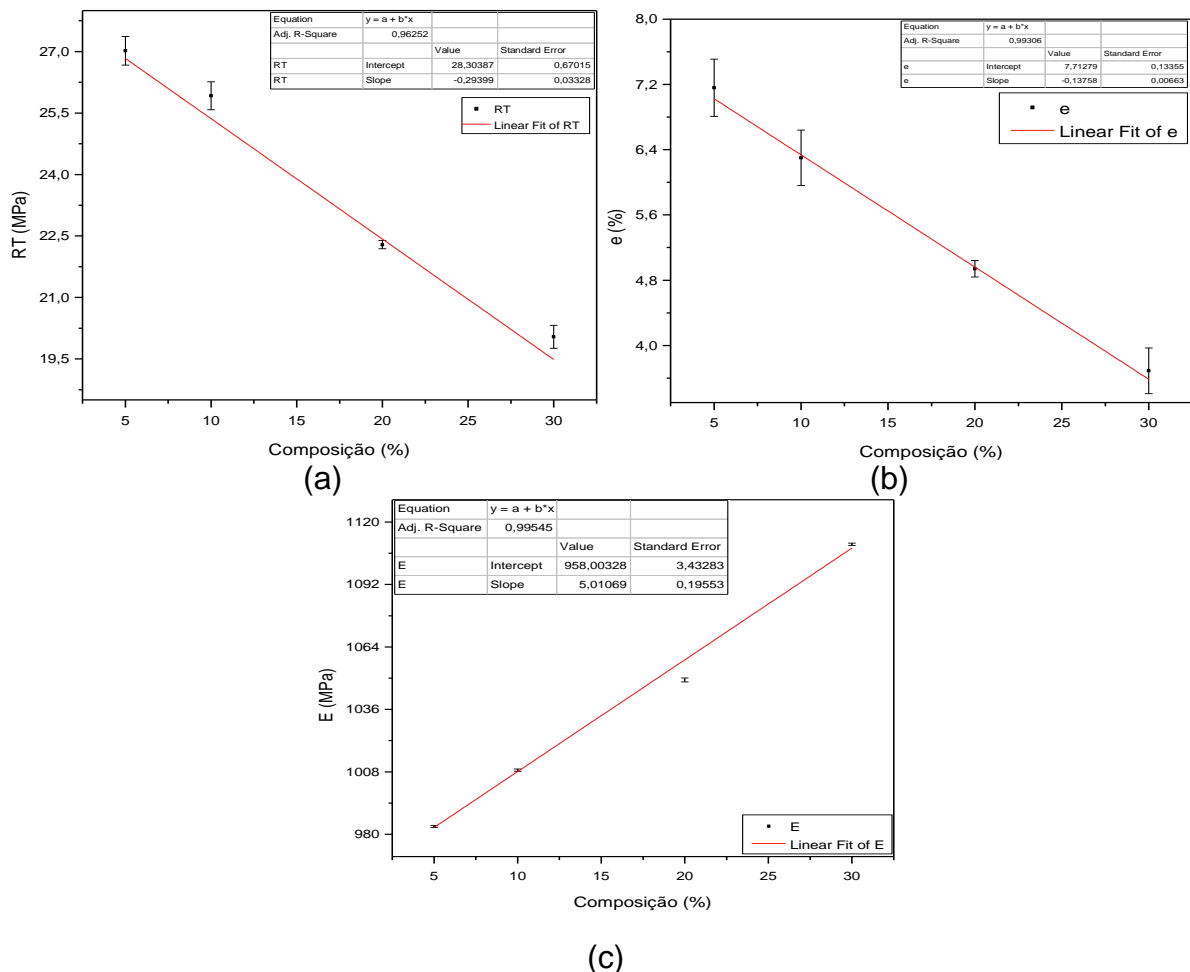


Figura 5.15 Efeito do teor de SM nas propriedades mecânicas em tração  
(a) Resistência à tração, (b) Alongamento e (c) Módulo de elasticidade.

A Tabela 5.5 apresenta os valores das equações das retas obtidas para resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade.

Tabela 5.5. Propriedades mecânicas do sabugo de milho obtidas através da extrapolação das curvas na Figura 5.15

RT (MPa)	-0,44741(*)
$\epsilon$ (%)	-5,98392(*)
E (MPa)	1452,941

(\*) Os valores negativos para RT e  $\epsilon$  indicam que o sabugo de milho influenciou negativamente nas propriedades dos compósitos conforme visto nos ensaios mecânicos em tração e flexão.

Uma menor deformação na ruptura com o aumento do teor de carga é consequência também da presença das partículas do sabugo de milho que, distribuídas aleatoriamente, dificultam a mobilidade das cadeias impossibilitando seu alongamento no sentido da sollicitação mecânica, fazendo com que as cadeias atinjam o máximo de estiramento em direções aleatórias e antecipando a ruptura em níveis de deformação mais baixos.

Os corpos de prova de polipropileno puro que foram submetidos ao processo de extrusão apresentaram um pequeno aumento na sua resistência à tração e no módulo, e uma redução de mais de 50% da deformação com relação ao polímero apenas injetado.

Este comportamento é devido à redução da massa molar numérica média do polímero, consequência da degradação inerente ao cisalhamento e altas temperaturas aplicados à massa polimérica durante o processo de extrusão. Com a redução da massa molar, o número de cadeias aumenta e seu comprimento diminui. Isso contribui para uma maior nucleação e grau de cristalinidade, conferindo ao material: mais rigidez e menos flexibilidade, com a diminuição das cadeias poliméricas o material perde sua capacidade de alongação devido a uma menor área de contato linear entre as cadeias que deslizam entre si no sentido da deformação recorrente da força de tração aplicada. Por isso, o processo de extrusão, confere ao material um alongamento na ruptura inferior ao do polímero apenas injetado.

A Figura 5.16 apresenta os valores das propriedades mecânicas (a) resistência à tração, (b) deformação na ruptura e (c) módulo de elasticidade em função do percentual de carga utilizado na mistura.

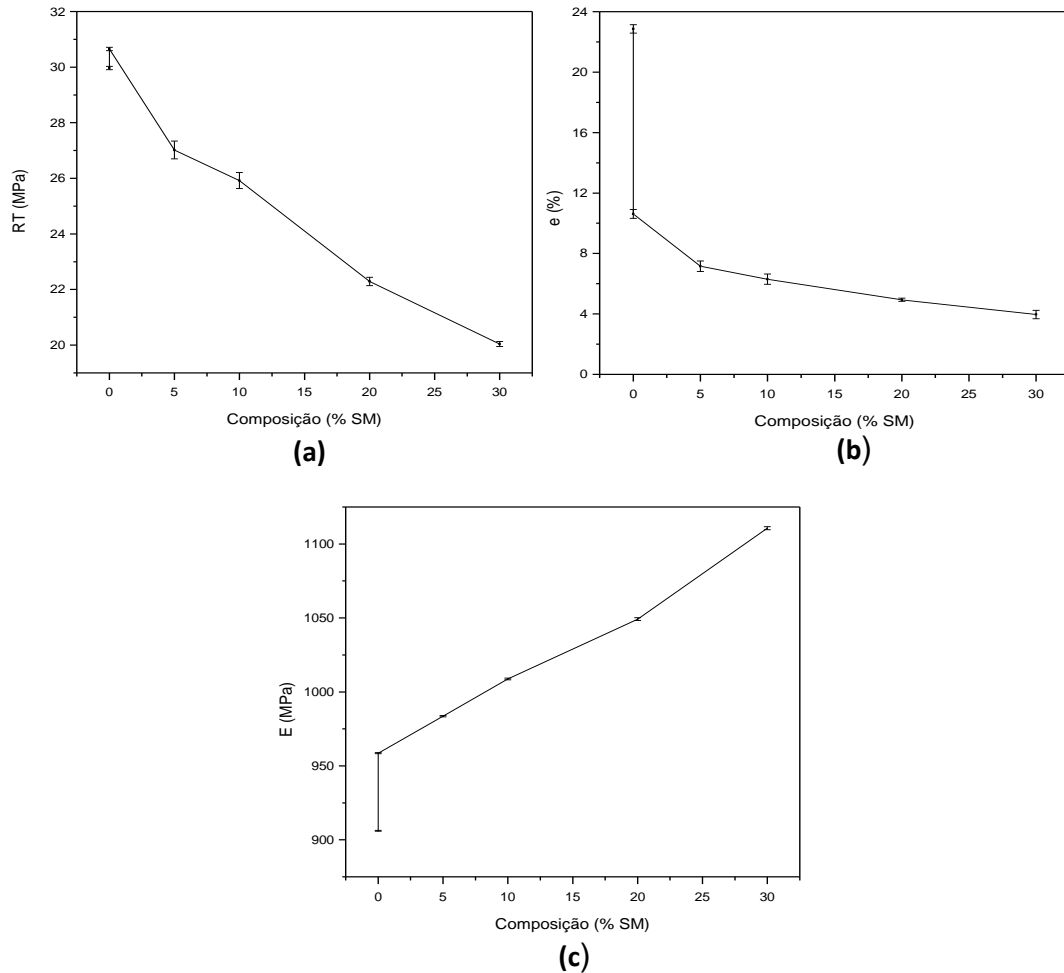


Figura 5.16 (a) Resistência à tração, (b) deformação, (c) Módulo elástico para todas as composições obtidas.

A Figura 5.17 reúne o aumento/queda percentual das propriedades num só gráfico para a tensão, deformação e módulo de elasticidade, obtidas por ensaio de tração.

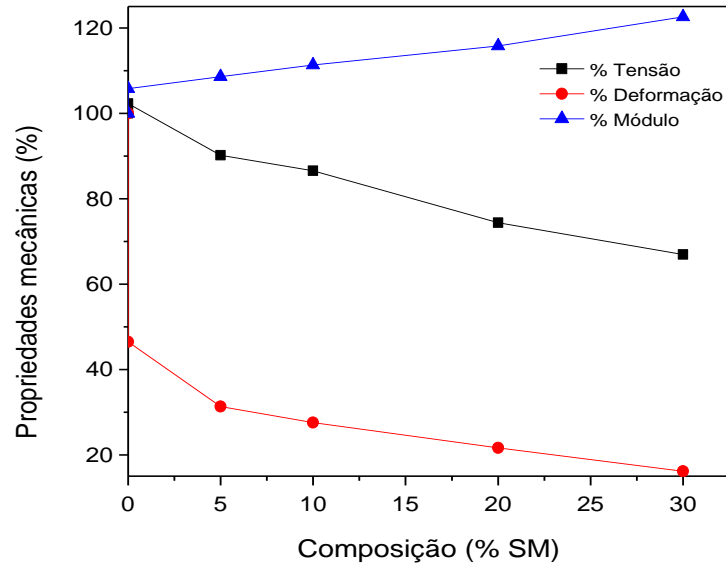


Figura 5.17. Propriedades mecânicas relativas à resistência à tração, deformação e módulo de elasticidade, em função da composição estudada.

É possível notar a partir do gráfico acima que a adição do sabugo de milho, conforme já explicado, aumenta o módulo elástico do compósito e causa um decréscimo na resistência e no alongamento na ruptura quando o teor de sabugo de milho aumenta. Estes resultados mostram que o sabugo, conforme esperado, é adicionado ao PP como carga/enchimento no sentido de reduzir a quantidade de PP utilizada, para ser utilizado especialmente em aplicações em que a quantidade adicionada não comprometa o seu desempenho mecânico. Por outro lado, a adição do sabugo do milho acarretará numa redução significativa do uso e acúmulo de PP.

Embora não estudada, as propriedades de isolamento térmico do sabugo são boas em consequência de sua estrutura porosa o que torna esses compósitos como potenciais candidatos também em aplicações onde o isolamento térmico se faz necessário.

### 5.9.2 Ensaio de flexão

Os compósitos obtidos foram submetidos ao ensaio de flexão segundo a norma ASTM D790 conforme descrito nos itens 4.2.5 e 4.2.6. Os valores do módulo de flexão, resistência à flexão, deflexão e deformação são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de flexão para todas as composições obtidas.

	E (MPa)	Máx. T (MPa)	Deflexão (mm)	Máx. D (%)
PP <sub>virgem</sub>	1259 ± 0,48	41 ± 0,63	8 ± 0,32	10 ± 0,20
PP <sub>EX</sub>	1374 ± 0,36	44 ± 0,14	8 ± 0,45	10 ± 0,17
5%	1428 ± 0,76	42 ± 0,67	7 ± 0,81	10 ± 0,24
10%	1472 ± 0,98	41 ± 0,10	7 ± 0,27	10 ± 0,65
20%	1614 ± 0,11	38 ± 0,93	6 ± 0,15	10 ± 0,53
30%	1814 ± 0,02	31 ± 6,75	4 ± 0,19	9 ± 0,86

O comportamento mecânico sob flexão dos compósitos produzidos, está ilustrado através das curvas de resistência à flexão versus deformação na Figura 5.18. Estas curvas indicam que o desempenho mecânico dos compósitos em flexão praticamente não é afetado com a incorporação do sabugo de milho até o teor de 10 % de carga, ocorrendo um leve redução na resistência à flexão a partir de 20 %. Os compósitos contendo 30 % atingiram a ruptura na superfície oposta num nível de deformação em torno de 5 %. O módulo dos compósitos, tal como observado nos ensaios de tração, também foi elevado na medida em que se aumentou o teor de carga de sabugo incorporado ao polímero.

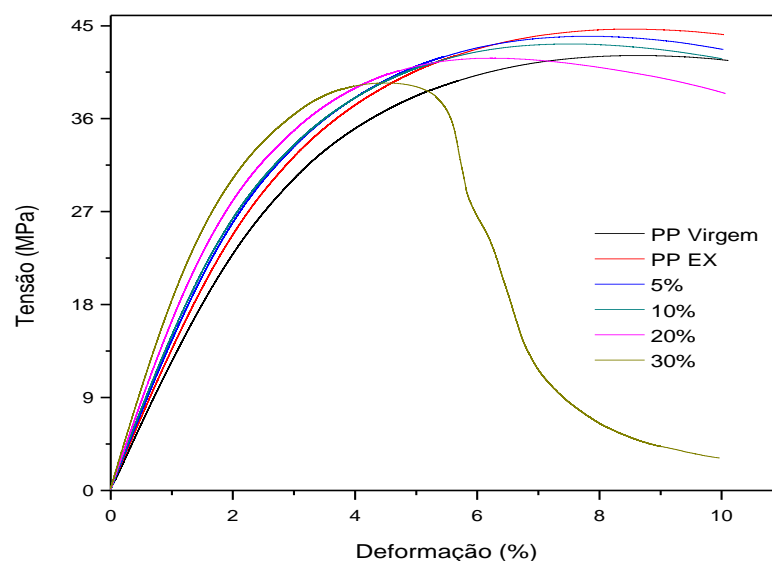


Figura 5.18 Curvas Tensão x Deformação para PP<sub>virgem</sub>, PP<sub>EX</sub>, e compósitos com 5, 10, 20 e 30% de carga obtidas no ensaio de flexão.

A Figura 5.19 mostra a variação das propriedades mecânicas em flexão: (a) módulo de flexão, (b) resistência à flexão, (c) deflexão e (d) deformação. Os valores das propriedades confirmam a mesma tendência observada no ensaio de tração; quanto maior o teor de carga de sabugo de milho incorporado maior o módulo de elasticidade e menor as propriedades de resistência à tração, deformação e deflexão.

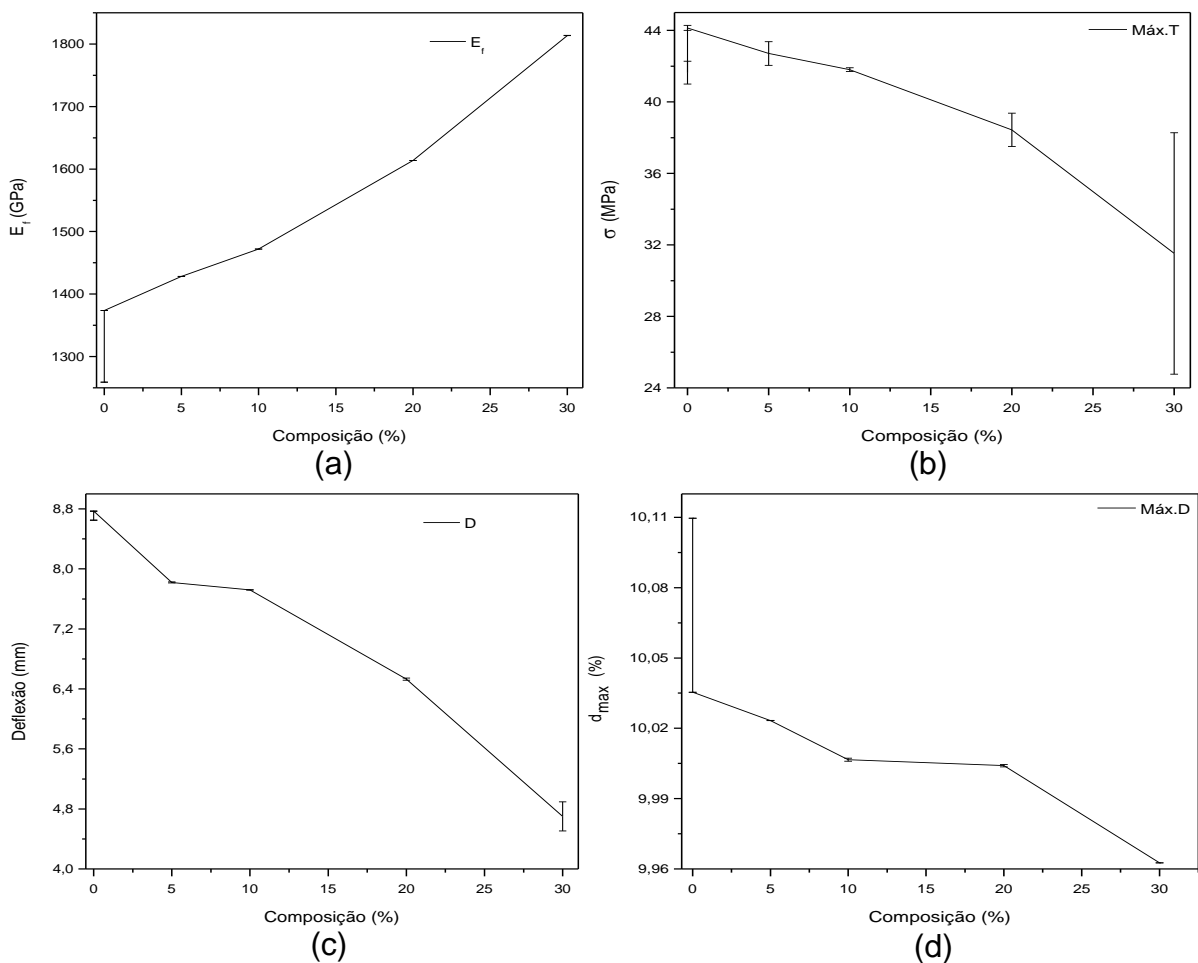


Figura 5.19 (a) Módulo de flexão para os compósitos, (b) Tensão de flexão máxima para os compósitos, (c) Máxima deflexão e (d) Máxima Deformação para todas as composições.

Como o sabugo de milho é constituído de vários componentes, conforme já mencionado, e na faixa de granulometria estudada esses componentes estão todos presentes no compósito, a transferência de carga do PP para o sabugo é comprometida pela relativa baixa resistência mecânica de alguns desses componentes, exceto o anel lenhoso. Por conseguinte, mesmo havendo uma

mínima interação entre os componentes do compósito, os vazios identificados nas análises de MEV dificultam a transferências de tensões comprometendo o desempenho do compósito. No entanto, haverá um ganho na sua substituição parcial pela adição de uma carga biodegradável e que é resíduo de baixo preço de forma que há um benefício geral para o meio ambiente.

### 5.9.3 Ensaio de impacto

A verificação da resistência ao impacto no desenvolvimento de novos materiais é importante para se traçar um perfil do comportamento mecânico, pois ajuda a identificar a possibilidade de falhas catastróficas durante seu uso.

A Figura 5.20 apresenta os resultados de resistência ao impacto para todas as composições avaliadas. É possível afirmar que a incorporação do sabugo de milho com teores de carga de até 20 % não altera negativamente o desempenho do compósito em comparação com o polímero puro apenas injetado ( $PP_{virgem}$ ). Pelo contrário, eleva até um pouco sua resistência ao impacto.. O polímero puro submetido ao processo de extrusão ( $PP_{EX}$ ) apresentou valores de resistência ao impacto inferiores ao  $PP_{virgem}$  e aos compósitos contendo até 20 % de carga. Já os compósitos contendo 30 % de sabugo de milho apresentaram os piores resultados, indicando que a resistência ao impacto tende a cair com o aumento do teor de carga a cima de 20 %.

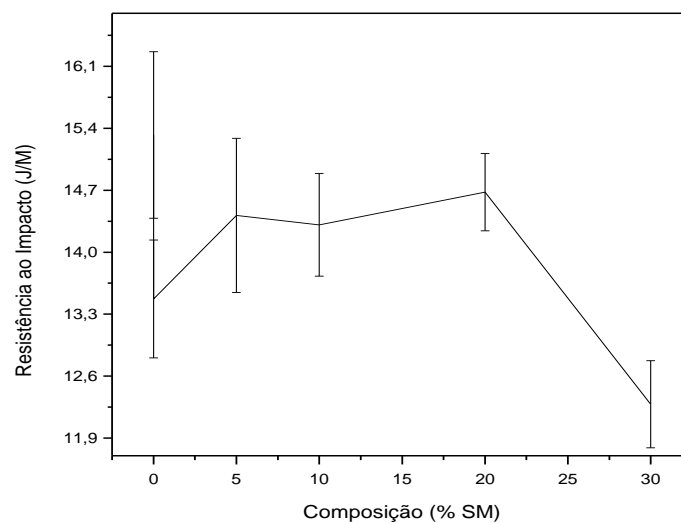


Figura 5.20 Resistência ao impacto dos compósitos

Os valores médios de resistência ao impacto obtidos nos ensaios de resistência ao impacto IZOD realizados com 10 repetições para cada composição são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. – Resistência ao Impacto para PP<sub>virgem</sub>, PP<sub>EX</sub> e todos os compósitos.

<b>Composição</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>
PP <sub>virgem</sub>	15 ± 0,94
PP <sub>EX</sub>	13 ± 0,66
5%	14 ± 0,87
10%	14 ± 0,58
20%	14 ± 0,43
30%	12 ± 0,49

Em resumo, é possível a obtenção de um compósito de PP com sabugo de milho com teor de carga de até 30% em peso, cujas propriedades são dependentes desse teor. É importante salientar mais uma vez que a adição do sabugo de milho, mesmo provocando uma deterioração em algumas propriedades, tem como vantagens, entre outras, a substituição de uma matéria prima não degradável por outra de baixo custo e biodegradável. Tal combinação poderá resultar em compósitos com propriedades projetadas sob medida para várias aplicações com a vantagem da redução do impacto ambiental pela adição de uma carga ecologicamente correta.

É válido ressaltar ainda, que alternativas podem ser exploradas em busca de melhoramentos dessas e outras propriedades (isolamento térmico e/ou acústico), como por exemplo produzir os compósitos com granulometrias específicas contemplando uma ou outra fase específica do sabugo de milho.

## 6 CONCLUSÕES

O estudo realizado nessa dissertação de mestrado possibilitou chegar as seguintes conclusões:

- O sabugo de milho pode ser utilizado como carga de enchimento para compósitos cuja matriz seja processada a temperaturas abaixo de 230 °C, quando ocorrem as primeiras degradações do sabugo.
- Os ensaios mecânicos dos compósitos com até 20 % de sabugo de milho demonstraram propriedades semelhantes as do polipropileno puro, com um leve aumento do módulo e uma redução da resistência mecânica e alongamento na medida em que se aumenta o teor de carga. A resistência mecânica e o alongamento sofreram maiores reduções para os compósitos com 30 % de teor de carga em todos os ensaios.
- A presença do sabugo de milho em até 30 % de massa não altera a estabilidade térmica dos compósitos com matriz de polipropileno, nem as faixas de temperatura de transição destes, apesar de promover o aumento do grau de cristalinidade.
- A utilização do sabugo de milho como carga de enchimento para o polipropileno na obtenção de compósitos com teor de carga de até 20 % é uma alternativa viável para redução de custos, com melhor direcionamento da utilização desses resíduos. De acordo com os estudos realizados, os compósitos obtidos podem ser aplicados em artefatos cuja utilização não ofereça altas solicitações mecânicas e exposição a elevadas temperaturas.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar a diferença do comportamento mecânico de compósitos contendo frações do sabugo de milho separadas individualmente;
- Avaliar as propriedades de isolamento acústico de compósitos de PP/SM variando as fases e granulometrias utilizadas;
- Avaliar as propriedades de isolamento térmico de compósitos de PP/SM variando as frações e granulometrias utilizadas;
- Avaliar o efeito da adição de agentes compatibilizantes nas propriedades dos compósitos;
- Caracterização química do sabugo de milho.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MATOS, Tássio FL; SCHALCH, Valdir.; Composição dos resíduos poliméricos, pós-consumo, gerados no município de São Carlos, SP. **Polimeros Ciencia e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 346, 2007.
2. RODRIGUES, A.; Estudo da compatibilização de compósitos de polipropileno e farinha madeira com polipropileno enxertado com ácido acrílico e anidrido maleico. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR: Ponta Grossa, 2011
3. AGUIAR, C.M.; Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo *Aspergillus niger*, **Dissertação de Mestrado** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.,Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste: Toledo,PR, 2010.
4. Nascimento, G.C.; Estudo da adição da cinza de casca de arroz como carga mineral em polipropileno. **Dissertação de Mestrado**,Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis-SC, 2011.
5. MONTEIRO, S.N., et al.; Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá. **Revista Matéria**, **11(3)**: p. 197-203, 2006.
6. MENDONÇA, PAULO DE TARSO ROCHA. **Materiais compostos e estruturas-sanduiche: projeto e análise**.Editora Manole, 2005.
7. SOUZA, S.F., Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA.. **Dissertação de Mestrado** Faculdade de Ciências Agrônomas.,Universidade Estadual Paulista: Botucatu, SP. 2010
8. TEIXEIRA, M.G., Aplicação de conceitos da ecologia industrial para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2005.
9. CALLISTER, W.D.; **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 5ª edição, Editora L.T.C, 1999.

10. MEDEIROS, E.S., Desenvolvimento de compósitos de resina fenólica reforçados por tecidos híbridos juta/algodão. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2002.
11. FURLAN, L.G.; DUARTE, U.L.; MAULER, R.S.; Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. **Química Nova**, **35(8)**: p. 1499-1501, 2012.
12. CORREA, C.A., et al., Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, **13(3)**: p. 154-165, 2003..
13. COSTA, D.A.O., et al; Estudo do reaproveitamento de polipropileno reciclado por meio da incorporação de resíduos de pneus e  $\text{CaCO}_3$ . **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande-PB, 2007.
14. OLIVEIRA, F.L., A adição de fibras vegetais na composição dos polímeros com ênfase no polipropileno adicionado à fibra de sisal. Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo- SP, 2009.
15. MULLER, R., et al. Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno pós-consumo com fibras de cana-de-açúcar com e sem tratamento químico. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu-PR, 2006.
16. MONTEIRO, S.N.; ALMEIDA, J.R.M. Ensaio de Pullout em fibras lignocelulósicas-uma metodologia de análise. **Revista Matéria**, **11(3)**: p. 189-196, 2006.
17. CANEVAROLLO JR., S.V., **Ciências dos polímeros** : um texto básico para tecnólogos e engenheiros 2ª edição, Artliber.Editora. , São Carlos, SP, 2006.
18. STEUDNER, S.H.; WIEBECK, H.L.; CLEMESHA, M.D.R. Aproveitamento de resíduos da rizicultura (casca do arroz) em compósitos a base de polipropileno. **Dissertação de Mestrado**, EPUSP, São Paulo-SP., 2004
19. MIGUEL, J.J.P.M., Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas e Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Óxido de Zinco, Carbonato de Cálcio e Talco. **Dissertação de Mestrado** Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial., Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC: Salvador-BA, 2010.
20. HORA, J.D.; Polipropileno aditivado com talco para melhoria de suas propriedades mecânicas. Departamento de tecnologia da produção., Faculdade de Tecnologia da Zona Leste.: São Paulo-SP, 2009.

21. CASTRO, S.; VARGAS, R.M.F.; Influência do óleo mineral nas propriedades físicas do polipropileno. **Revista da Graduação**, **2(1)**, 2009.
22. CANEVAROLLO JR., S.V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Artliber. Editora, São Carlos-SP, 2003.
23. BENTA, E.S.; Estudo da secagem de sabugo de milho em ciclone. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Engenharia de Processos, Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP, 1997.
24. ZIGLIO, B.R.B. et. al.; Elaboração de pães com adição de farinha de sabugo de milho. **RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais**, **9(1)**, 2009.
25. MELO, S.R.F.; Atividades biológicas de xilana de sabugo de milho. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de bioquímica, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal-RN, 2010.
26. KAZIENKO, N.C.B.; Gerenciamento de resíduos agroindustriais gerados na pré-limpeza de grãos de milho em Santa Fé del Paraná, Paraguai. p. 23, Foz do Iguaçu-PR, 2009.
27. CRUZ, J.C. et al.; Avaliação de cultivares de milho para a produção de silagem. **Congresso Nacional de Milho E Sorgo**, Sete Lagoas-MG, 2000.
28. SANTOS, A.F.; Imobilização de invertase comercial e de *saccharomyces cerevisiae* em sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara-SP, 2010.
29. PORTO, S.I. et al.; Acompanhamento da safra brasileira., Levantamento Safra 2012/2013. **Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB**, Brasília-DF, 2013.
30. SANTOS, E.G. et. al; Desempenho de biomassas na adsorcao de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, **30(2)**: p. 327, 2007.
31. TSENG, R.L.; TSENG, S.K.; Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. **Journal of Colloid and interface Science**, **287(2)**, p. 428-437 2005.
32. Santana R.C. et. al.; Resíduos agrícolas em novas e modernas possibilidades de aplicação industrial. 2009.
33. TAMANINI, C.; HAULY, M.C.O.; Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. **Semina: Ciências Agrárias**, **25(4)**, p. 315-330, 2004.

34. SILVA, R. et al.; Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, **32(3)**, p. 661-671, 2009.
35. STEUDNER, S.H.; WIEBECK, H.L.; CLEMESHA, M.D.R. Aproveitamento de resíduos da rizicultura (casca do arroz) em compósitos a base de polipropileno. **Dissertação de Mestrado**, EPUSP, São Paulo-SP, 2004.
36. Rosário, F.P. et. al.; Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros, Ciência e Tecnologia** **21(2)**, p. 90-97, 2011.
37. CARVALHO, L.; LAURSEN A.; Efeito das condições de processamento e da adição de bentonita nanoparticulada nas propriedades tênséis de compósitos PP/SISAL. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu-PR, 2006.
38. ITO, E.N. et al.; Caracterização de compósitos de poliolefinas recicladas com fibras de açaí. **Embrapa**, São Carlos-SP, 2008.
39. MULLER, et. al. Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno pós-consumo com fibras de cana-de-açúcar com e sem tratamento químico. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**. Foz do Iguaçu-PR, 2006.
- .40. Santos, A. et. al.; Desenvolvimento de compósito híbrido polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações de engenharia. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu-PR, 2006.
41. Weber, L.O.; Principais características do compósito madeira e plástico para a construção civil. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de engenharia civil, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville-SC, 2010.
42. PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M.. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: fiber characterization and analysis of composite properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **38(6)**, p. 1445-1454, 2007.
43. GUAN, J.; HANNA, M.; Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber. **Industrial Crops and Products**, **19(3)**, p. 255-269 2004.
44. OBASI, H.C.; Studies on biodegradability and mechanical properties of high density polyethylene/corn cob flour based composites. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, **Volume 3(8)**, 2012.

45. FALUDI, G. et al.; Biocomposite from polylactic acid and lignocellulosic fibers: structure-property correlations. **Carbohydrate polymers**, 2012.
46. YIMSAMERJIT, P. et. al.; Mechanical and physical properties of green particle board produce from corncob and starch binder composite. **International Conference on Engineering and Environment, ICEE2007106-349**, 2007.
47. HUDA, Masud et al. **Composite materials from corncob granules and process for preparation**. U.S. Patent Application 11/811,063, 8 jun. 2007.
48. César, J. et. al.; A Determinação da densidade de Sólidos e Líquidos. **CHEMKEY, Liberdade para aprender**,. **4(16)**, p. 16-22, São Paulo-SP, 2003.
49. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: standard test method for tensile properties of plastics. Philadelphia, 2010.
50. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**: standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. Philadelphia, 2010.
51. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256**: standard test methods for determining the pendulum impact of notched specimens of plastics. Philadelphia, 1989.
52. LEÃO, M.N.A.; Fibras de licuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2008.
53. BARBOSA, F.M. et al.; Propriedades mecânicas do sistema epóxico dgeba/teta modificado com fibras naturais de bagaço de cana de açúcar. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo-SP, 2010.
54. MARINELLI, A.L. et al., Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, **18(2)**, p. 92-99, 2008.
55. AMARAL, G.A.; Estudo da influência da natureza das cargas nas propriedades da madeira plástica. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

56. SANTOS, L.P.; Otimização da preparação de polipropileno maleatado via extrusão reativa para reforços mecânicos em compósitos. **Dissertação de Mestrado**. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2011.
57. DEMORI, R. et al.; Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, **23(1)**, p. 91-96,.2013.