



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Castro, Daniele O.; Frollini, Elisabete; Marini, Juliano; Ruvolo-Filho, Adhemar  
Preparação e Caracterização de Biocompósitos Baseados em Fibra de Curauá, Biopolietileno de Alta  
Densidade (BPEAD) e Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBHL)  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 23, núm. 1, 2013, pp. 65-73  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47025655017>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Preparação e Caracterização de Biocompósitos Baseados em Fibra de Curauá, *Biopolietileno* de Alta Densidade (BPEAD) e Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBHL)

Daniele O. Castro, Elisabete Frollini

*Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas, IQSC, USP*

Juliano Marini, Adhemar Ruvolo-Filho

*Departamento de Engenharia de Materiais, NRPP, UFSCar*

**Resumo:** Neste trabalho, foram utilizadas fibras de curauá como reforço de matriz termoplástica de *biopolietileno* de alta densidade. O polietileno foi obtido por polimerização de eteno, gerado do etanol de cana de açúcar. Este polímero é também chamado de *biopolietileno* (BPEAD), por ser preparado a partir de material oriundo de fonte natural. Desta forma, pretendeu-se contribuir para desenvolver materiais que, dentre outras propriedades, causem menor emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera na sua produção, utilização e substituição, comparativamente a outros materiais. Adicionalmente, polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL) foi acrescentado à formulação do compósito, visando a um aumento na resistência à propagação da trinca durante impacto. Os compósitos e as fibras foram caracterizados por várias técnicas, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), além da caracterização dos compósitos quanto à Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), propriedades mecânicas (impacto e flexão) e absorção de água. A presença das fibras de curauá diminuiu algumas propriedades do BPEAD, como resistência ao impacto. A análise de DMTA mostrou que as fibras geram material mais rígido. Pode-se considerar que a introdução de PBHL na formulação do material foi eficiente, levando a uma resistência ao impacto do compósito BPEAD/PBHL/Fibra maior do que a do compósito BPEAD/Fibra.

**Palavras-chave:** *Biocompósito, fibra de Curauá, HDPE.*

## Preparation and Characterization of Biocomposites Based on Curauá Fibers, High-density Biopolyethylene (HDBPE) and Liquid Hydroxylated Polybutadiene (LHPB)

**Abstract:** In this work, curauá fibers were used in the reinforcement of a high-density (HDPE) thermoplastic matrix. The polyethylene used was obtained by polymerization of ethene produced from sugarcane ethanol. This polymer, also called high-density biopolyethylene (HDBPE), was prepared from a natural source material. The aim was to contribute to developing materials which could lead to smaller release of CO<sub>2</sub> into the atmosphere in comparison to other materials. Additionally, liquid hydroxylatedpolybutadiene (LHPB) was added to the composite formulation, aiming at improving resistance to crack spreading during impact. The fibers and their composites were characterized by several techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), and thermal gravimetry (TG). The composites were also characterized by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), mechanical properties (flexural and impact strength), and water absorption. The presence of curauá fibers reduced some of the properties of HDBPE, such as flexural and impact strength. DMTA indicated a more rigid material with the fibers incorporated. The addition of LHPB to the formulation was efficient, leading to greater impact strength for the HDBPE/LHPB/Fiber composite, as compared to the HDBPE/Fiber composite.

**Keywords:** *Biocomposite, fiber Curauá, HDPE.*

## Introdução

Atualmente, o uso de fibras naturais como reforço em compósitos apresenta um grande potencial, substituindo as fibras de vidro e outros materiais, o que terá impacto tanto na redução da dependência de materiais provenientes de fontes não renováveis<sup>[1]</sup>, quanto como no que diz respeito a aspectos ambientais e econômicos<sup>[2-5]</sup>.

Fibras de vidro são amplamente utilizadas como reforço em plásticos, entretanto, devido às restrições ambientais, a procura por novas fibras para a indústria de polímeros aumentou. Neste contexto, a melhoria das propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, de rigidez e resistência do material, tem sido um dos focos de abertura de novos campos de aplicação ou de substituição de materiais. Normalmente, o reforço de um polímero com fibras resulta em um aumento do módulo de elasticidade<sup>[6-10]</sup>.

A maioria dos polímeros sintéticos é produzida a partir de recursos não renováveis (fonte petroquímica)<sup>[11]</sup>. A preocupação com a preservação ambiental tem tornado atrativa a utilização de polímeros obtidos de fontes renováveis<sup>[12]</sup>. Biopolímeros ou polímeros sintéticos reforçados com fibras naturais correspondem a uma alternativa viável para compósitos reforçados com fibra de vidro<sup>[13]</sup>.

O Brasil tem um elevado potencial para a produção de fibras naturais e produz um número elevado de fibras lignocelulósicas diferentes<sup>[14]</sup>. As vantagens do uso de fibras naturais sobre as sintéticas tradicionais (fibras de vidro) como reforço em compósitos são: fibras vegetais são produzidas a partir de fontes renováveis, apresentam baixa densidade, não são abrasivas aos equipamentos de processamento e são biodegradáveis<sup>[15-18]</sup>.

**Autor para correspondência:** Adhemar Ruvolo-Filho, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil, e-mail: adhemar@power.ufscar.br

As fibras de curauá, usadas no presente trabalho, assim como as demais fibras lignocelulósicas, são constituídas de celulose, hemicelulose (ou polioses), lignina, pectina, cera e substâncias solúveis em água, sendo os três primeiros componentes majoritários e os responsáveis pelas propriedades físicas das fibras, além de terem forte influência sobre as propriedades mecânicas dos compósitos<sup>[19-24]</sup>.

Os compósitos reforçados com fibras naturais apresentam boas propriedades mecânicas, baixo custo e baixa densidade. São termicamente estáveis até aproximadamente 200 °C<sup>[25]</sup>. No entanto, como as fibras de vidro comerciais sem tratamento, as fibras naturais apresentam baixa compatibilidade com os polímeros não polares e uma alta absorção de água. Tais características induzem aos compósitos uma perda das propriedades mecânicas<sup>[2,20,26,27]</sup>.

A fim de melhorar a adesão polímero/fibra e reduzir a absorção de água, a superfície das fibras pode ser modificada por métodos físicos ou químicos<sup>[18,28,29]</sup>. As propriedades destes materiais podem ser aprimoradas, se ocorrer intensificação nas interações entre a fibra e a matriz<sup>[30]</sup>. Estas interações dependem da extensão da área de contato e da afinidade entre os componentes<sup>[21]</sup>.

A incorporação de fibras à matrizes poliméricas geralmente aumenta sua rigidez mecânica. Tal tendência geralmente é mais pronunciada para compósitos com maior comprimento de fibra médio<sup>[20]</sup>.

Os elastômeros são materiais que podem ser utilizados como agente de tenacificação, pois quando se aplica uma tensão, as partículas elastoméricas dispersas podem concentrar ou absorver essa tensão, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e uma deformação plástica, melhorando assim a resistência ao impacto do material. A introdução de uma pequena quantidade de borracha líquida, como polibutadieno hidroxilado como segunda fase à matriz, portanto, pode aumentar a resistência à fratura destes materiais. Além disso, o PBHL pode atuar como agente de acoplamento, pois tem cadeias hidrocarbonadas, com afinidade por polietileno, e grupos hidroxilas com afinidade por grupos presentes nas fibras.

Neste trabalho foi utilizado o “polietileno verde”, ou *biopolietileno* (BPEAD) que é obtido a partir de eteno, por sua vez gerado pela fermentação e destilação do caldo da cana, que produz inicialmente o etanol. Na fase seguinte, o etanol é desidratado e transformado em eteno<sup>[31]</sup>.

O “polietileno verde” logicamente tem estrutura semelhante ao polímero originado a partir do eteno oriundo de rota petroquímica, e corresponde a uma inovação tecnológica, pois além de ocorrer absorção de CO<sub>2</sub> da atmosfera no ciclo de produção, ainda reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de produtos plásticos<sup>[30]</sup>.

Em trabalhos anteriores<sup>[32]</sup>, 5% de PBHL foi introduzido em relação à massa total do compósito com a finalidade de aumentar a tenacidade da matriz termoplástica (BPEAD) e por consequência, dos compósitos finais obtidos, além de o PBHL poder atuar como agente de acoplamento. Também foram introduzidas diferentes frações de fibra de curauá, com comprimento médio de 1 cm e com porcentagens diversificadas (5, 10, 15 e 20%). No presente trabalho, diferentes frações de PBHL (10, 15 e 20%) foram adicionadas ao BPEAD, a partir de 15% de PBHL adicionado ao compósito não houve mistura eficiente deste com os outros componentes. A fibra de curauá (30%) foi utilizada como agente de reforço.

Utilizando-se o *biopolietileno* como matriz e a fibra de curauá como reforço, pode-se preparar materiais baseados principalmente em matéria prima proveniente de fontes renováveis, ou seja, materiais do tipo *biocompósitos*.

## Experimental

### Material

O “polietileno verde”, também chamado de *biopolietileno* é um material comercial de procedência BRASKEM. As fibras de curauá utilizadas foram cedidas pela Pematec Triangel do Brasil Ltda (São Paulo, SP). O polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL), nome comercial Liquiflex H, foi cedido por Petroflex Ind. Com. (Rio de Janeiro, RJ). O PBHL é classificado como sendo um polímero do tipo poliol, derivado do butadieno com hidroxilas terminais reativas, apresentando baixo teor de umidade, funcionalidade 2,2 e baixa massa molar média (no caso, massa molar média = 2900 g.mol<sup>-1</sup>, conforme informação da Petroflex), sendo obtido a partir de um processo de polimerização em solução, com alta pressão e temperatura. O PBHL foi usado sem nenhum tipo de tratamento prévio.

### Caracterização da fibra

Primeiramente, as fibras de curauá foram colocadas em extrator soxhlet com uma mistura de cicloexano/etanol (1:1, v/v), durante 48 horas, com o objetivo de extraír ceras e outras substâncias solúveis em solventes orgânicos. Em seguida, as fibras foram extraídas com H<sub>2</sub>O no mesmo extrator soxhlet por 24 horas, para extração de impurezas solúveis em água, como sais, e depois secas em estufa com circulação de ar à 105 °C, até massa constante.

As análises mencionadas a seguir foram feitas em triplicata.

Para a determinação do teor de umidade da fibra a norma ABNT (NBR9656) foi seguida<sup>[33,34]</sup>. O teor de umidade encontrado para a fibra de curauá no presente trabalho foi de 8,0 ± 0,2%<sup>[32]</sup>.

O teor de lignina foi determinado pelo método Klason<sup>[35]</sup>, fundamentado na hidrólise ácida dos polissacarídeos e, consequente separação e determinação gravimétrica da lignina insolúvel em ácido sulfúrico (72%)<sup>[33,34]</sup>. O teor de lignina Klason total presente na fibra em estudo foi de 5,2 ± 0,1%<sup>[32]</sup>.

Para determinar o teor de cinzas da fibra de curauá, esta foi previamente extraída em cicloexano/etanol e em seguida com H<sub>2</sub>O, sendo então a norma TAPPI T211 om-85 [ASH,1991] seguida<sup>[33,34]</sup>. O teor de cinzas na fibra de curuá foi de 0,50 ± 0,1%<sup>[32]</sup>.

A determinação do teor de holocelulose (celulose + hemicelulose) foi realizada de acordo com o método descrito na norma TAPPI T19 om-54, o qual é baseado na eliminação de lignina via reação com clorito de sódio. As fibras de curauá utilizadas foram previamente submetidas à extração com cicloexano/etanol<sup>[33,34]</sup>.

A determinação do teor de celulose foi realizada com as amostras resultantes da determinação do teor de holocelulose. Colocou-se 1,0 g de amostra obtida para determinação de holocelulose em um bêquer com 10 mL de solução de NaOH 17,5%, deixou-se em repouso por 2 minutos, em seguida, com um bastão de vidro, mescerou-se a amostra. Após, adicionou-se mais 10 mL de solução de NaOH 17,5% e deixou-se a mistura em repouso por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se 40 mL de água destilada, filtrou-se a mistura em funil de vidro sinterizado previamente tarado, lavando o precipitado com solução de ácido acético diluído 50% filtrou-se novamente e, em seguida lavou-se com água destilada até neutralizar o excesso de ácido. A fração de amostra insolúvel em solução de NaOH 17,5% corresponde a α-celulose. Secou-se a celulose obtida em estufa de circulação de ar (105 °C) até massa constante. O teor de α-celulose foi calculado pela diferença de massa, antes e após o tratamento da amostra com solução de NaOH 17,5%<sup>[33,34]</sup>. O teor de hemicelulose (29,6 ± 0,2%) e α-celulose (63,4 ± 0,9) encontrados no presente trabalho são superiores ao da fibra utilizada em trabalhos prévios<sup>[32]</sup>. Trindade et al.<sup>[34]</sup> caracterizaram as fibras de curauá obtendo proporções de 83,5% de holocelulose, 73,6% de α celulose

e 9,9% de hemicelulose. A composição química das fibras pode variar devido às diferentes condições de cultivo a que as plantas são submetidas, como condições de clima e propriedades de solo, o que torna altamente recomendável que fibras lignocelulósicas sejam sempre caracterizadas antes de determinada aplicação.

### Preparação dos compósitos

Nesta etapa, foram introduzidas diferentes frações de PBHL (10, 15 e 20% em relação à massa total do compósito a ser formado) à fibra de curauá (30%), com comprimento médio de 1 cm, com a finalidade de aumentar a tenacidade da matriz termoplástica e por consequência, dos compósitos finais obtidos. O BPEAD e a mistura PBHL/Fibra de curauá obtida foram processados em um reômetro de torque Haake, modelo Rheomix 600p, equipado com rotores do tipo “roller”, com capacidade de 45 g a 180 °C e 60 rpm, com a vantagem de poder ser processada no mesmo equipamento que é utilizado para os termoplásticos<sup>[35]</sup>. A seguir, o material obtido foi cortado em pedaços pequenos para facilitar a termoprensagem.

Aproximadamente 45 g do compósito de BPEAD/PBHL/Fibras de curauá obtido foi colocado entre duas placas de aço inox, na forma de “sanduíche” entre películas de teflon, sobre as quais foi colocada uma moldura de alumínio, para garantir a regularidade da espessura final desejada. Este conjunto foi levado a uma termopressa, previamente aquecida à temperatura de 180 °C, por um intervalo curto de tempo (em torno de 3 minutos), sendo então submetidos à pressão por mais 1 minuto. Nesta etapa, ocorreu a fusão do polietileno (em torno de 130 °C), sendo a fibra impregnada pelo termoplástico/PBHL. Placas com espessura em torno de 2 mm foram obtidas. Em seguida, o conjunto foi resfriado a temperatura ambiente pela circulação de água através do sistema.

### Caracterização dos materiais

#### Índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez (MFI) foi medido em um Plastômetro MI-3 segundo a ASTM D 1238 (temperatura de 190 °C, carga de 2,16 kg). Para verificar possíveis efeitos do processamento sobre a massa molar média do polímero o índice de fluidez, que pode ser tomado como indicativo indireto da massa molar foi avaliado antes ( $0,10 \pm 0,01$  g/10 min) e após processamento ( $0,17 \pm 0,01$  g/10 min)<sup>[32]</sup>.

Na indústria de processamento de termoplásticos o índice de fluidez é um importante parâmetro, amplamente usado para caracterizar a propriedade de escoamento, devido a sua fácil medição. Pode-se notar certo aumento do BPEAD para o BPEAD processado, o que, deve ter como provável causa degradação parcial das cadeias, e/ou quebra de ligações envolvendo ramificações, dentre as poucas presentes nas cadeias, diminuindo assim os valores de viscosidade e consequentemente aumentando o índice de fluidez<sup>[36]</sup>.

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o auxílio de um MEV DSM 940 Zeiss modelo 440; voltagem de aceleração de 20 keV. As amostras foram coladas em um porta-amostra com base de alumínio, sendo previamente secas em estufa de circulação de ar (105 °C). Em seguida, foram submetidas a um fino recobrimento com ouro usando um sistema denominado “Sputter Coat”.

#### Resistência mecânica ao impacto

As medidas de resistência ao impacto foram realizadas seguindo a norma ASTM D256, para os corpos de prova do tipo Izod com entalhe (CEAST Resil 25, temperatura ambiente, velocidade de

impacto de  $4 \text{ ms}^{-1}$ ). A resistência ao impacto para o BPEAD antes do processamento foi de  $224 \pm 31 \text{ J.m}^{-1}$ <sup>[32]</sup>.

#### Resistência a flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados seguindo a norma ASTM 790-96a, utilizando o ensaio de flexão de três pontos. Os corpos de prova foram cortados nas seguintes dimensões: 127 mm de comprimento, 12,7 mm de largura e 3,2 mm de espessura e submetidos ao ensaio de flexão. A resistência à flexão para o BPEAD antes do processamento foi de  $0,52 \pm 0,03 \text{ GPa}$  e após o processamento de  $0,54 \pm 0,03 \text{ GPa}$ <sup>[32]</sup>.

#### Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Os ensaios dinâmico térmico mecânico dos compósitos obtidos foram realizados no equipamento DMA, modelo 2980 da TA instruments (modo de flexão, amplitude de oscilação de 20 μm, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 2 °C/min, de -130 a 105 °C).

#### Termogravimetria (TGA)

As análises TGA foram realizadas com auxílio de um equipamento Shimadzu TG modelo 50, segundo a norma NBR 14692. As amostras (aproximadamente 5 mg) foram colocadas em cadrinhos apropriados e aquecidas de 20 a 800 °C (10 °C/min) em atmosfera de N<sub>2</sub> (10 mL/min).

#### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com auxílio de um equipamento Shimadzu TA-50WSI com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N<sub>2</sub> (20 mL/min), e intervalo de temperatura de 25 a 200 °C.

#### Absorção de água

Duas amostras ( $63,5 \times 12,7 \times 3,0 \text{ mm}^3$ ) de cada material foram imersas em água destilada, à temperatura ambiente. As amostras foram retiradas da água após determinado período de tempo, limpas e secas com um pedaço de pano, e pesadas em uma balança de alta precisão (0,01 mg) antes de recolocá-las em água. O teor de água foi calculado pela diferença de massa, considerando a amostra não imersa em água e aquela imersa em água em diferentes intervalos de tempo. As amostras originais, antes do experimento foram colocadas em dessecador, na presença de sílica gel na temperatura de 25 °C.

## Resultados e Discussão

O processamento da mistura de BPEAD, PBHL e Fibra de curauá foi analisado através da reometria de torque. A Figura 1 mostra a curva de torque para os compósitos de BPEAD/PBHL/Fibra em diferentes composições. Podem-se observar dois picos durante a mistura dos componentes do compósito. O primeiro está relacionado com o carregamento da fibra na câmara de mistura, seguido da fusão do polietileno, e consequentemente, queda do torque; o segundo aumento no torque está relacionado com o aumento de viscosidade da mistura quando a fibra de curauá é adicionada, o qual é significativo a partir de aproximadamente 1 minuto de mistura<sup>[37]</sup>.

Durante o processamento, os materiais poliméricos estão sujeitos a diferentes esforços que poderão causar a degradação ou gerar grupos químicos que irão iniciar ou acelerar o processo de degradação<sup>[38]</sup>.

As curvas TG (figura não mostrada) mostram perda de massa de 5% em torno de 100 °C, que pode ser atribuída à perda de água aderida às fibras de curauá. Até 260 °C as fibras de curauá possuem estabilidade térmica, quando então ocorre o início da decomposição, correspondente ao início da decomposição da hemicelulose, seguida da celulose. Em torno de 400 °C observa-se uma mudança de

inclinação na curva (figura não mostrada) devido ao início de outro processo de decomposição, envolvendo quebra das ligações da lignina, prosseguindo rapidamente com o aumento de temperatura até ocorrer a perda de massa quase total em torno de 600 °C<sup>[34,39,40]</sup>.

A Figura 2 mostra as curvas dTG e DSC (a e b, respectivamente) referentes à fibra de curauá, BPEAD e compósitos.

É possível observar que a degradação se apresenta de forma mais intensa nos compósitos do que na matriz termoplástica (Figura 2a) devido ao fato que a presença de fibra lignocelulósica diminui a estabilidade térmica do material.

O evento observado nas curvas DSC dos compósitos (Figura 2b) corresponde a um pico endotérmico, relacionado à temperatura de fusão do BPEAD. A presença de um pico estreito é característica de materiais semicristalinos como o BPEAD<sup>[14]</sup>. Este pico aparece em torno de 130 °C para os diferentes compósitos mostrados na Figura 2. É possível observar um pico endotérmico para a Fibra de curauá (Figura 2b)<sup>[1,21]</sup>.

A partir das curvas DSC obtidas para o BPEAD nos compósitos e BPEAD, podem ser obtidos os valores das  $\Delta H_m$  para os compósitos com diferentes porcentagens de PBHL, sem PBHL e com 30%

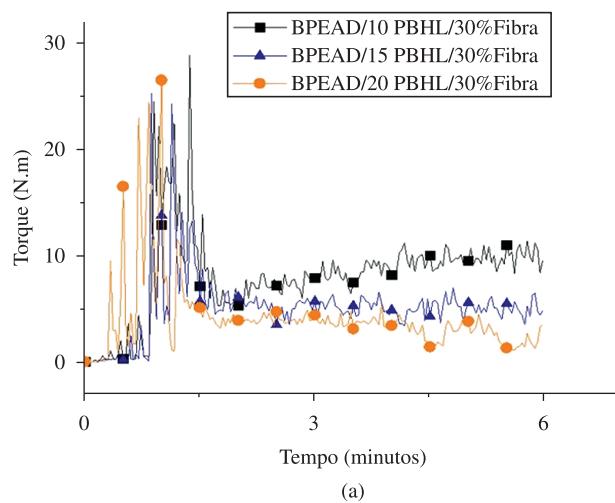
de Fibra. O índice de cristalinidade para os compósitos e para o BPEAD pode ser calculado usando a seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

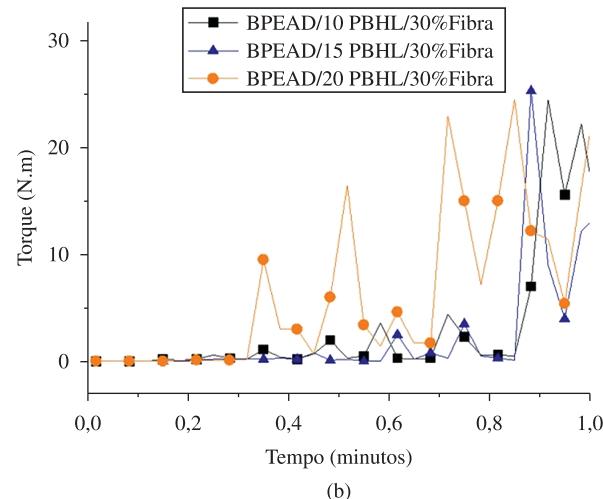
sendo,  $X_c$  o índice de cristalinidade,  $\Delta H_m$  a entalpia de fusão,  $\Delta H_m^0$  a entalpia de fusão do PEAD 100% cristalino e  $\phi_w$  a fração em massa de BPEAD nos compósitos. O índice de cristalinidade pode ser calculado para as diferentes amostras usando a entalpia de fusão para o PEAD 100% cristalino que é de 293 J.g<sup>-1</sup><sup>[41]</sup>. Nesse cálculo, considera-se que  $\Delta H_m$  é o mesmo para o PEAD e para o BPEAD, pois a diferença entre os dois polímeros consiste somente na rota usada na preparação do monômero (etileno).

Na Tabela 1 são apresentadas as entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ) para os compósitos e para o BPEAD, assim como a razão entre  $\Delta H_m/\phi_w$  e o índice de cristalinidade dos compósitos.

O índice de cristalinidade dos compósitos com 30% de fibra adicionada são menores que a do BPEAD, indicando uma diminuição da cristalinidade da matriz. A presença das cadeias menores de PBHL pode interferir no rearranjo das cadeias de BPEAD, diminuindo a cristalinidade do mesmo<sup>[42]</sup>. No entanto,

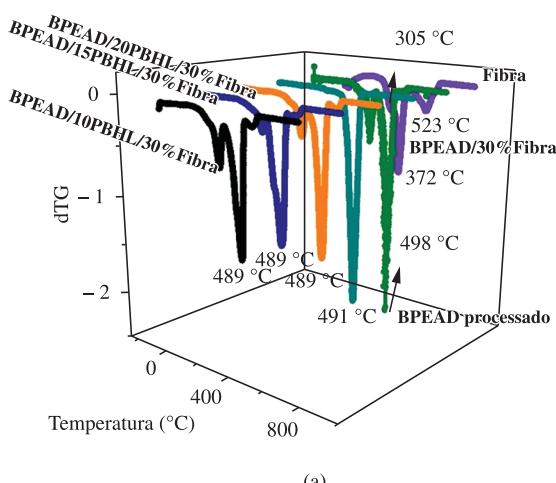


(a)

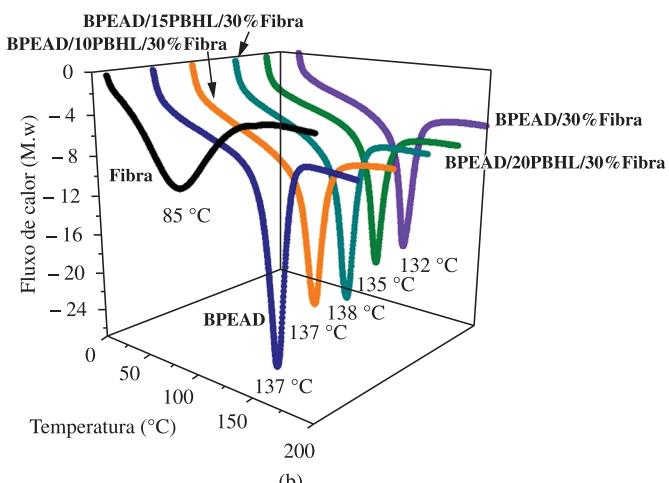


(b)

Figura 1. Curvas de Processamento dos compósitos de BPEAD/PBHL/30%Fibra: a) Torque em função do tempo (0-6 minutos); b) (0-1 minutos).



(a)



(b)

Figura 2. Fibra de Curauá, BPEAD e compósitos de fibra de curauá: a) curvas de dTG, b) curvas de DSC.

observa-se que mesmo no compósito BPEAD/30%Fibra, ou seja, sem PBHL, a cristalinidade é menor que a do BPEAD, indicando que interação do polímero com a fibra, durante o processamento, também tem influência no rearranjo das cadeias do polímero. A possível diminuição na massa molar média do BPEAD durante o processamento, conforme indicado pelo aumento no índice de fluidez (comentado previamente) pode ter facilitado as interações de cadeias menores com as regiões não cristalinas e mais hidrofóbicas da fibra, ou seja, com as regiões de baixa polaridade da macromolécula de lignina. A diminuição na massa molar média, aliada a estas interações mencionadas, podem ter contribuído para com as diminuições em cristalinidade observadas (Tabela 1).

As propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos são determinadas pelas propriedades de seus componentes, pela morfologia do sistema e pela natureza da interação entre os componentes<sup>[43]</sup>. A camada da matriz que recobre as fibras, imediatamente posterior à interface, pode ter propriedades diferentes do restante do material, pois as interações com as fibras podem alterar a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz<sup>[33,34]</sup>.

A Figura 3a, b apresenta as curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e módulo de perda ( $E''$ ), respectivamente, para os compósitos de BPEAD/PBHL/30% Fibra.

A incorporação de fibras ou cargas na matriz polimérica pode alterar as propriedades mecânicas dos compósitos. No entanto, as propriedades dependem das características da fibra<sup>[35]</sup>. A adição de fibra aumenta o módulo de armazenamento em todo intervalo de temperatura, devido ao aumento da rigidez que a adição de fibra provoca no compósito.

A Figura 3b apresenta a curva, para o módulo de perda ( $E''$ ), obtido no ensaio dinâmico térmico-mecânico. O pico que aparece em torno de  $-110^{\circ}\text{C}$  para o BPEAD é deslocado para aproximadamente  $-120^{\circ}\text{C}$  nos compósitos, indicando que na presença da borracha, a relaxação dos segmentos de polietileno

(região não cristalina) ocorre à temperatura mais baixa. Em torno de  $-75$  a  $-60^{\circ}\text{C}$  é observado um pico, que aparece próximo a  $T_g$  do PBHL ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) para os compósitos contendo PBHL. Já para o compósito BPEAD/30%Fibra não se observa este pico. O pico em torno de  $35^{\circ}\text{C}$  observado é característico de relaxações envolvendo cisalhamento da região interlamelar do BPEAD<sup>[44]</sup>. Um deslocamento no sentido de menor temperatura é observado para os compósitos de BPEAD/PBHL/Fibra (Tabela 2).

Com a adição de fibra ao compósito há um aumento da rigidez do material, assim, observa-se uma diminuição da resistência ao impacto do mesmo, já que este se torna menos dúctil se comparado ao BPEAD.

Analizando os resultados apresentados na Figura 4a, pode-se observar o efeito da adição de PBHL aos compósitos. A introdução de PBHL aumenta a resistência ao impacto do compósito, devido ao efeito de tenacificação provocado pela adição da borracha até 15%. No caso, a resistência ao impacto dos compósitos aumentou consideravelmente se comparada à mistura de BPEAD/Fibra. Estes valores confirmam que o PBHL atua como agente amortecedor de impacto aumentando a tenacidade do compósito. A presença das fibras viabilizou interações entre os grupos OH destas e da borracha (Figura 5), permitindo que o PBHL atuasse no sentido de melhorar o impacto.

Para os compósitos 20% de borracha, pode-se observar uma diminuição da resistência ao impacto. Esse resultado possivelmente indica que 15% de PBHL é a fração máxima a ser introduzida no compósito, já que a resistência ao impacto do compósito cai quando a adição de borracha passa de 10% para 20%, provavelmente porque o efeito passa a ser o de fragilização do material.

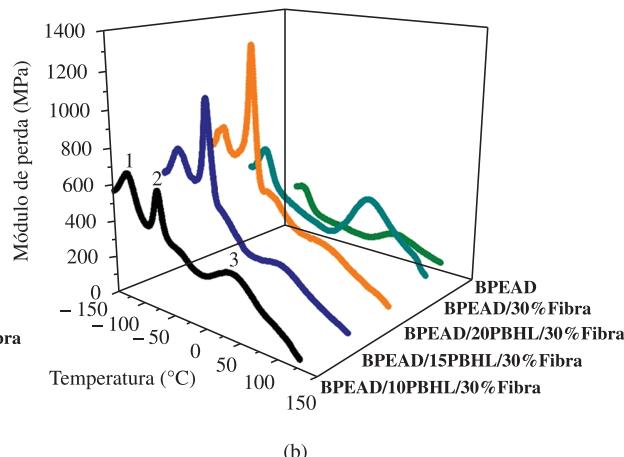
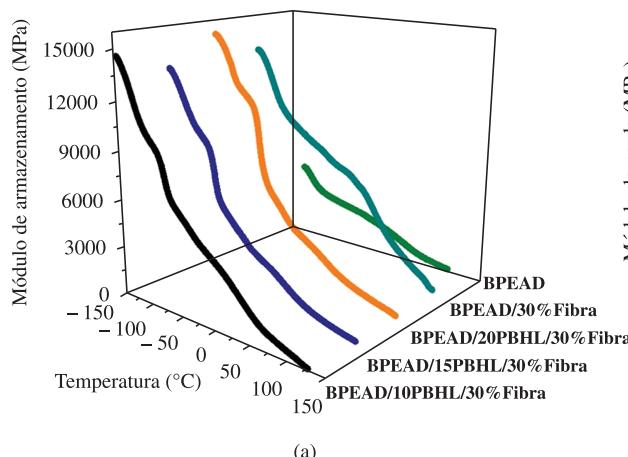
Araújo et al.<sup>[38]</sup> avaliaram o efeito da adição de fibra de curauá ao polietileno de alta densidade, utilizando PEMA (polietileno graftizado com anidrido maleico) e EVA poli [(etileno)-co-(acetato de vinila)], como agente de acoplamento, sendo os compósitos processados por extrusão utilizando 20% de fibra. Foi realizado

**Tabela 1.** Entalpias de fusão, razão entre  $\Delta H_m$  e  $\phi_w$  e índice de cristalinidade ( $X_c$ ).

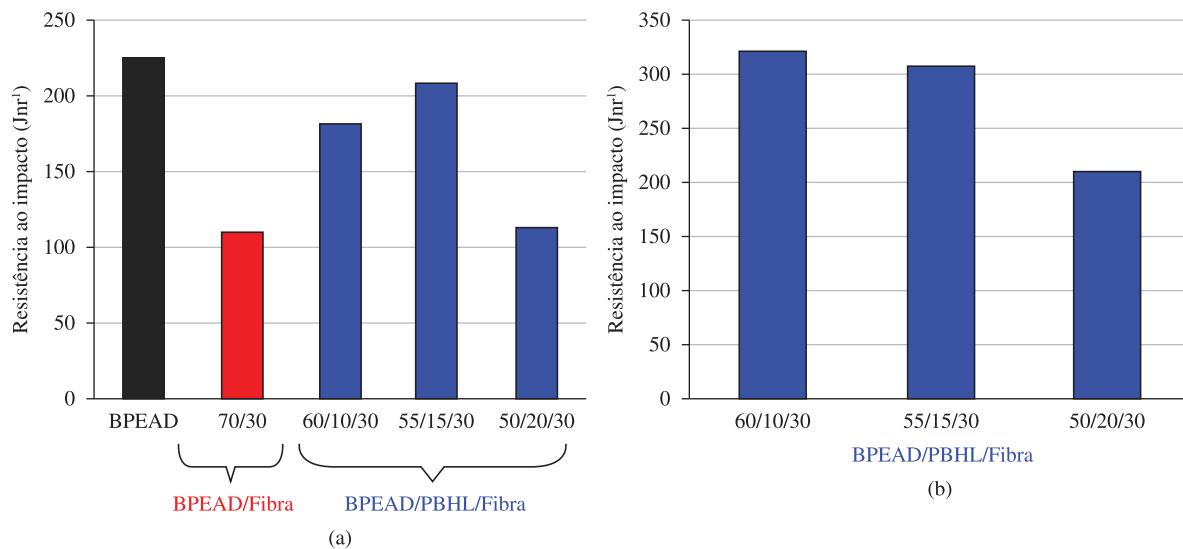
| Compósito              | $\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_m/\phi_w$ | $X_c$ (%) |
|------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------|
| BPEAD processado       | 196,0                             | 196,0               | 66,9      |
| BPEAD/10%PBHL/30%Fibra | 103,9                             | 173,2               | 59,1      |
| BPEAD/15%PBHL/30%Fibra | 92,9                              | 168,9               | 57,6      |
| BPEAD/20%PBHL/30%Fibra | 88,0                              | 176,0               | 60,0      |
| BPEAD/30%Fibra         | 125,0                             | 178,6               | 60,0      |

**Tabela 2.** Relaxações típicas do BPEAD e dos respectivos compósitos.

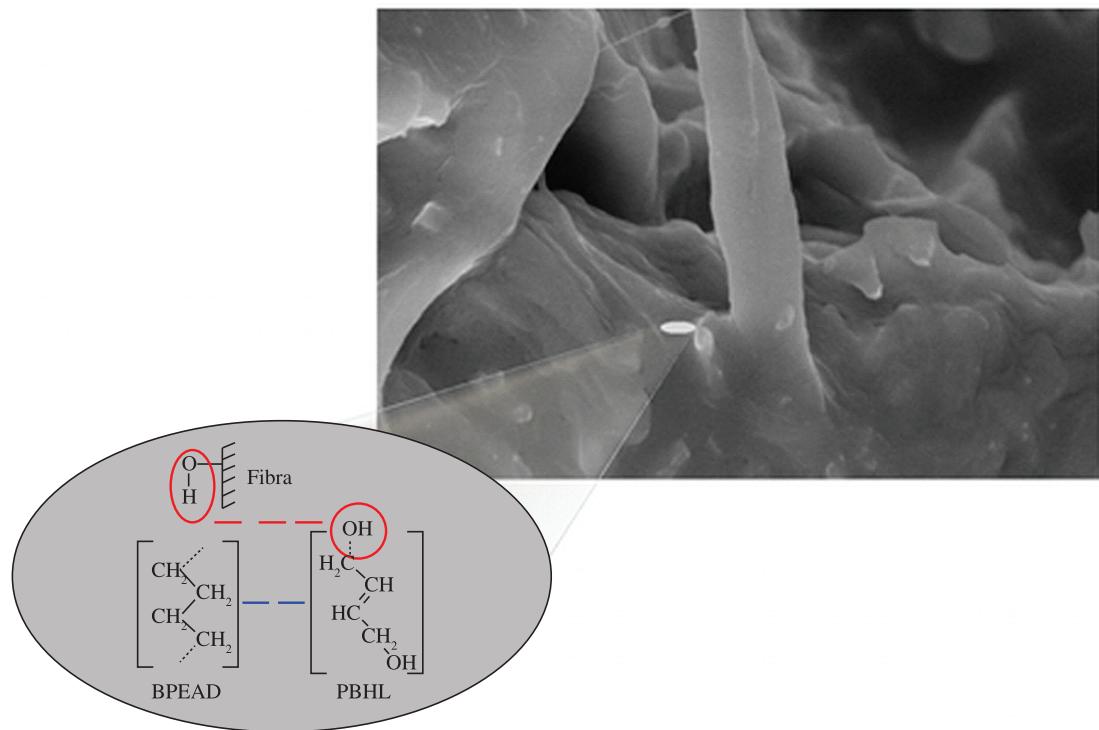
| Relaxações (°C)        |        |        |       |
|------------------------|--------|--------|-------|
| BPEAD                  | -110,0 | -      | 36,0  |
| BPEAD/10%PBHL/30%Fibra | -118,9 | -73,21 | 33,35 |
| BPEAD/15%PBHL/30%Fibra | -118,2 | -73,2  | 34,1  |
| BPEAD/20%PBHL/30%Fibra | -120,1 | -72,2  | 34,1  |
| BPEAD/30%Fibra         | -124,2 | -      | 39,0  |



**Figura 3.** Curva de DMTA dos compósitos BPEAD/PBHL/Fibra: a) módulo de armazenamento e b) módulo de perda versus temperatura.



**Figura 4.** Resistência ao impacto Izod dos compósitos: a) corpos de prova entalhados, desvio padrão entre 5-10%, b) corpos de prova não entalhados, desvio padrão entre 5-10%.



**Figura 5.** Representação esquemática das interações entre os componentes dos compósitos (PBHL-Fibra) e (PBHL-BPEAD).

ensaio de impacto do tipo Izod nos corpos de prova entalhados, e o PEMA foi mais eficiente se comparado ao EVA, promovendo um aumento de 15% da resistência ao impacto do compósito ( $65 \text{ J.m}^{-1}$ ) em relação ao compósito reforçado com fibra de curauá sem agente de acoplamento ( $58 \text{ J.m}^{-1}$ ). Neste trabalho, a resistência ao impacto do compósito *BPEAD/15%PBHL/30%Fibra* foi de  $207 \text{ J.m}^{-1}$  e do compósito *BPEAD/30%Fibra* foi de  $109 \text{ J.m}^{-1}$  para amostras entalhadas, misturadas em um reômetro de torque do tipo Haake e termoprensadas, indicando que o PBHL atua como agente de acoplamento. Vale ressaltar que no presente trabalho os compósitos mencionados possuem diferentes porcentagens de fibra, comparativamente aqueles descritos na literatura e foram processados de formas diferentes, o que dificulta uma comparação direta.

O material também foi analisado utilizando corpos de prova não entalhados (Figura 4b). Todos os materiais apresentam maior resistência, com relação aos corpos de prova entalhados. O compósito BPEAD/10%PBHL/30%Fibra sem entalhe apresentou um aumento de 44% em relação ao mesmo compósito com entalhe. A inserção de entalhe em um corpo de prova cria uma concentração de tensão localizada, reduzindo a resistência ao impacto do material ensaiado<sup>[45]</sup>.

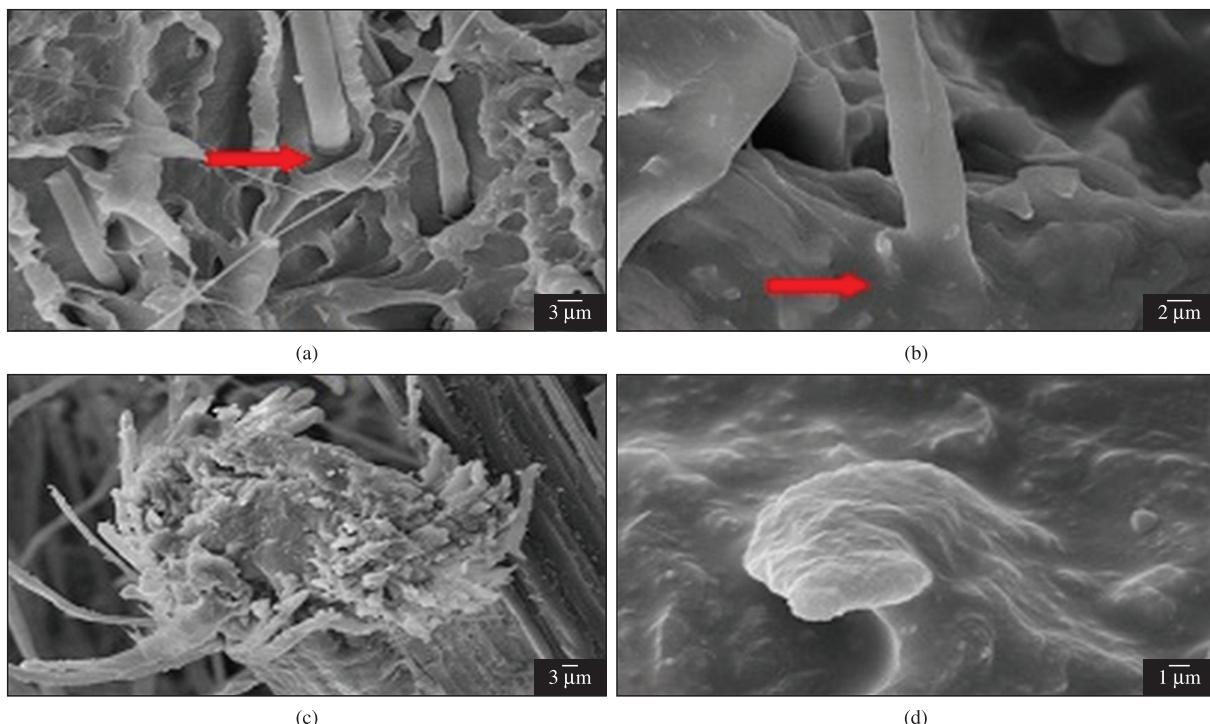
Visando correlacionar os resultados do teste de impacto com a morfologia dos compósitos modificados com PBHL e reforçados com fibra de curauá, a superfície de fratura dos corpos de prova, após ensaio de impacto, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 6 mostra as micrografias obtidas.

Na micrografia do compósito de BPEAD/30%Fibra (Figura 6a) há um descolamento da fibra da matriz. Ao encontrar a fibra, o deslocamento se propaga ao redor desta, contornando-a e indicando uma fraca interação da fibra/matriz. Em outras regiões, como na micrografia do compósito de BPEAD/10%PBHL/30%Fibra (Figura 6b) há indicação da forte adesão da fibra à matriz, possivelmente, devido ao fato de o PBHL possuir grupos polares em sua estrutura química, estes grupos polares podem favorecer as interações entre fibra/matriz na região de interface, resultando em certa adesão.

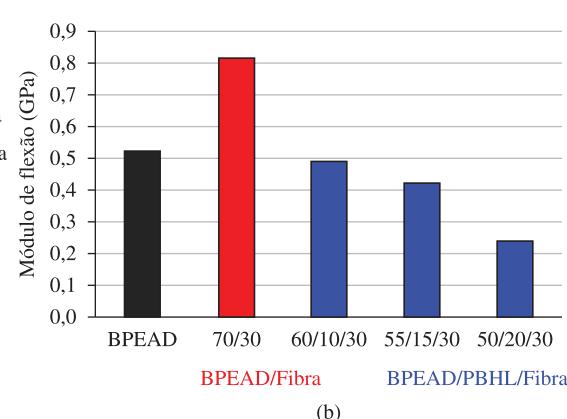
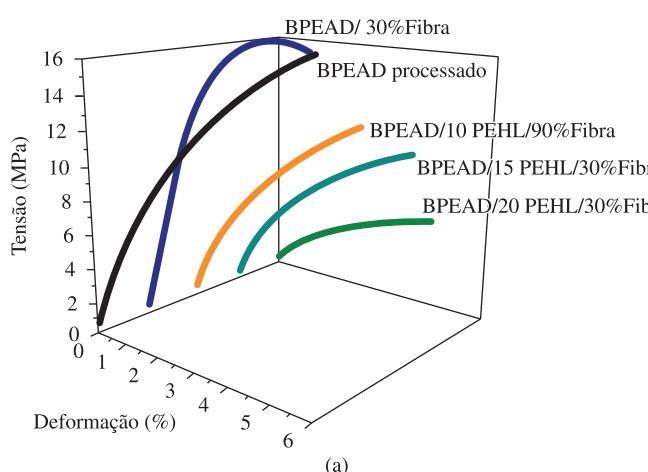
Observando as imagens obtidas por MEV das fibras de curauá dos compósitos de BPEAD/15%PBHL/30%Fibra e BPEAD/20%PBHL/30%Fibra na Figura 6c, d é possível observar uma camada de polibutadieno hidroxilado recobrindo a superfície da fibra e da matriz. Este resultado demonstra que o PBHL pode atuar como agente de compatibilização entre as fibras e a matriz.

A intensificação das interações aumenta a adesão fibra-matriz na interface, levando a compósitos com melhores propriedades. Ainda, a presença de PBHL nesta região pode dar origem a uma interface fibra-matriz mais flexível, a qual é capaz de dissipar maior quantidade de energia. Imagens semelhantes àquelas da Figura 6 foram obtidas para os corpos de prova não entalhados (Figuras não mostradas).

A resistência à flexão corresponde à capacidade do material de resistir à força de dobragem aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal. Neste trabalho, os compósitos com 30% de fibra de curauá e diferentes porcentagens de PBHL, assim como o BPEAD foram analisados por essa técnica. As curvas de tensão versus deformação para os compósitos e para o BPEAD são mostradas na Figura 7a. O mesmo comportamento é observado para o BPEAD processado e seus compósitos, com ou sem PBHL, ou seja, estes materiais não rompem até deformações de 5,0%. Pode-se



**Figura 6.** Micrografias obtidas por MEV a partir da superfície de fratura dos compósitos entalhados: a) sem adição de PBHL e b) adição de 10% (em massa) de PBHL; c) adição de 15% de PBHL e d) 20% de adição de PBHL.



**Figura 7.** Resistência à flexão dos compósitos: a) Curva tensão versus deformação, b) Módulo de flexão (desvio padrão entre 5-10%).

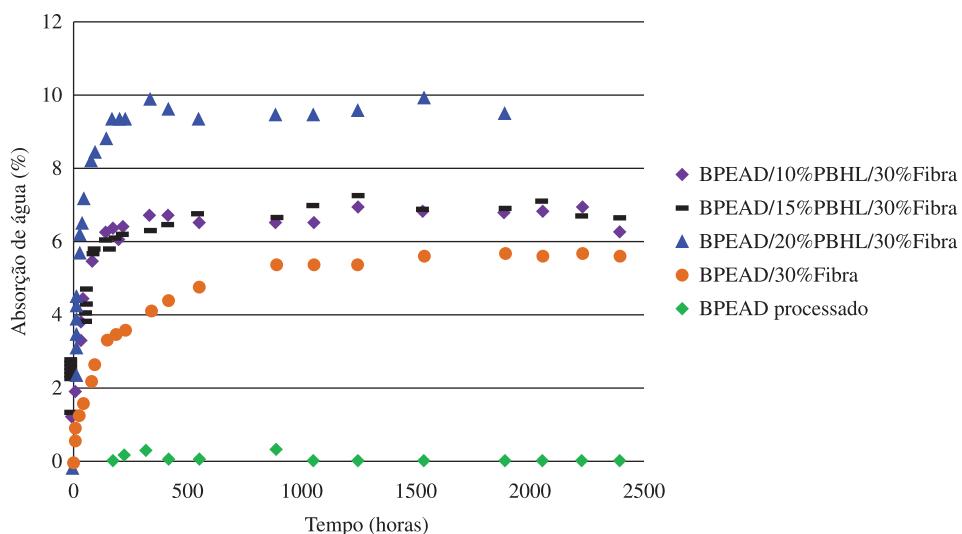


Figura 8. Resultado do ensaio de absorção de água do BPEAD, dos compósitos BPEAD/30%Fibra e BPEAD/PBHL/30%Fibra.

observar que o compósito BPEAD/30%Fibra é mais frágil que os compósitos onde o PBHL foi adicionado, já que apresenta uma maior deformação elástica.

A Figura 7b mostra o módulo de flexão do BPEAD e de seus compósitos, com e sem PBHL. Ocorre um aumento do módulo de flexão quando é adicionada fibra à matriz, como consequência do aumento da fragilização do compósito quando a fibra de curauá é adicionada<sup>[46]</sup>. Para os compósitos contendo PBHL, verifica-se uma diminuição no módulo de flexão, o que pode ser consequência de o PBHL atuar como agente de acoplamento, como indicado na Figura 5.

Com o aumento da porcentagem de PBHL adicionado ao compósito, pode-se perceber uma diminuição no módulo de flexão, já que há um aumento na deformação elástica de flexão e consequentemente, uma diminuição na resistência à flexão<sup>[47]</sup>.

Os ensaios de absorção de água permitem avaliar propriedades como a estabilidade dimensional dos materiais, assim como os resultados podem ser tomados como indicadores da adesão na interface fibra/matriz<sup>[48]</sup>.

A Figura 8 mostra o perfil de absorção de água dos compósitos de BPEAD/PBHL reforçados com fibra de curauá. Os compósitos contendo fibras de curauá apresentaram aumento na porcentagem de absorção de água conforme aumenta a porcentagem de PBHL, devido à presença de hidroxilos na borracha (Figura 8). No entanto, a porcentagem de água absorvida pode ser considerada como muito pequena, tendo em vista que os corpos de prova estavam imersos totalmente em água, sem nenhuma proteção nas laterais, ou seja, sob condições muito mais drásticas que aquelas de uma possível aplicação em que o material se encontre em contato com água. Pode-se observar que a saturação ocorre em aproximadamente 1000 horas para o compósito com diferentes composições de PBHL adicionado<sup>[49]</sup>.

## Conclusões

A análise de DMTA mostrou que a presença de fibras leva a um material mais rígido e a análise morfológica dos compósitos mostrou uma boa distribuição das fibras na matriz para determinadas composições. Este resultado indica que estes compósitos podem ser usados em aplicações em que mais alto módulo de armazenamento seja necessário.

A adição de PBHL levou a uma melhor adesão e distribuição das fibras de curauá na matriz termoplástica. Assim, houve uma

melhora nas propriedades mecânicas destes compósitos. Através do ensaio de resistência à flexão dos compósitos pode-se observar uma diminuição no módulo de flexão, indicando a ação do PBHL como agente de acoplamento entre a matriz e a fibra. Já com o ensaio de resistência ao impacto pode-se observar que a introdução de PBHL aumenta a resistência ao impacto do compósito, devido ao efeito de tenacificação provocado pela adição da borracha, assim como por melhorar a adesão fibra-matriz, favorecendo a transferência de carga da matriz para a fibra durante o impacto.

Finalmente, pode-se observar que o compósito BPEAD/15%PBHL/30%Fibra apresenta melhores propriedades mecânicas se comparado aos demais compósitos.

Neste estudo, materiais baseados principalmente em matéria prima proveniente de fontes renováveis foram preparados, ou seja, materiais do tipo *biocompósitos*, com propriedades adequadas para várias aplicações, como para o uso em peças automotivas.

## Agradecimentos

Os autores são gratos a Capes pela bolsa concedida a D. O. C., ao CNPq pelo apoio financeiro e pelas bolsas de produtividade em pesquisa concedidas para A. C. R. Filho e E. F., a FAPESP pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. Araújo, J. R.; Waldman, W. R. & De Paoli, M. A. - Polym. Degrad. Stab., **93**, p.1770 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.021>
2. Ramires, E. C.; Megiatto Júnior, J. D.; Gardrat, C.; Castellan, A. & Frollini, E. - Bioresour. Technol., **101**, p.1998 (2010). PMID:19880315. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.005>
3. Barbosa Júnior, V.; Ramires, E. C.; Razera, I. A. T. & Frollini, E. - Ind. Crops. Prod., **32**, p.305 (2010).
4. Morgado, D. L.; Frollini, E.; Castellan, A.; Rosa, D. S. & Coma, V. - Cellulose, **18**, p.699 (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-011-9516-0>
5. Akil, H. M.; Omar, M. F.; Mazuki, A. A. M.; Safiee, S.; Ishak, Z. A. M. & Abu Bakar, A. - Mater. Design, **32**, p.4107 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.008>
6. Paiva, J. M. F. & Frollini, E. - J. Appl. Polym. Sci., **83**, p.880 (2002). <http://dx.doi.org/10.1002/app.10085>

7. Razera, I. A. & Frollini, E. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, p.1077 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/app.13224>
8. Schobig, M.; Grellmann, W. & Mecklenbur, T. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, p.2093 (2010).
9. Chattopadhyay, S. K.; Singh, S.; Pramanik, N.; Niyogi, U. K.; Khandal, R. K.; Uppaluri, R. & Ghoshal, A. K. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, p.2226 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/app.33828>
10. Song, J. H.; Mun, S. D. & Kim, C. S. - *Polym. Compos.*, **32**, p.1174 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/pc.21136>
11. Avérous, L. & Halley, P. J. - *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **3**, p.329 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.135>
12. Cañigueral, N.; Vilaseca, F.; Méndez, J. A.; López, J. P.; Barbera, J. P.; Puig, J.; Pèlach, M. A. & Mutjé, P. - *Chem. Eng. Sci.*, **64**, p.2651 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.006>
13. Jonh, M. J. & Thomas, S. - *Carbohydr. Polym.*, **71**, p.343 (2008).
14. Tomczak, F.; Satyanarayana, K. G. & Sydenstricker, T. H. D. - *Composites: Part A*, **38**, p.2227 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.06.005>
15. Salazar, V. L. P.; Leão, A. L.; Rosa, D. S.; Gomez, J. G. C. & Alli, R. C. P. - *J. Polym. Environ.*, **19**, p.1 (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0315-3>
16. Mano, B.; Araújo, J. R.; Spinacé, M. A. S. & De Paoli, M. A. - *Compos. Sci. Technol.*, **70**, p.29 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.002>
17. Oliveira, F. B.; Gardrat, C.; Enjalbal, C.; Frollini, E. & Castellan, A. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, p.2291 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.28312>
18. Megiatto Junior, J. D.; Hoareau, W.; Gardrat, C.; Frollini, E. & Castellan, A. - *J. Agric. Food Chem.*, **55**, p.8576 (2007).
19. Georopoulos, S. T.; Tarantili, P. A.; Avgerinos, E.; Andrepoulos, A. G. & Koukios, E. G. - *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, p.303 (2005).
20. Dufresne, A. & Belgacem, M. N. - *Polímeros*, **20**, p.1 (2010).
21. Trindade, W. G.; Hoareau, W.; Megiatto, J. D.; Razera, I. A. T.; Castellan, A. & Frollini, E. - *Biomacromolecules*, **6**, p.2485 (2005). PMID:16153084. <http://dx.doi.org/10.1021/bm058006+>
22. Hoareau, W.; Trindade, W. G.; Siegmund, B.; Castellan, A. & Frollini, E. - *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, p.567 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.005>
23. Corrêa, A. C.; Teixeira, E. M.; Pessan, L. A. & Mattoso, L. H. C. - *Cellulose*, **17**, p.1183 (2011).
24. Spinacé, M. A. S.; Janeiro, L. G.; Bernardino, F. C.; Grossi, T. A. & De Paoli, M. A. - *Polímeros*, **21**, p.168 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000036>
25. Paiva, J. M. F. & Frollini, E. - *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, p.405 (2006).
26. Botaro, V. R.; Siqueira, G.; Megiatto Junior, J. D. & Frollini, E. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, p.269 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/app.31113>
27. Ku, H.; Wang, H.; Pattarakaiyakoop, N. & Trada, M. - *Comp. Part B*, **42**, p.856 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>
28. Sever, K.; Erden, S.; Gülec, H. A.; Seki, Y. & Sarikanat, M. - *Mater. Chem. Phys.*, **129**, p.275 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.001>
29. Ormaghi Junior, H. L.; Silva, H. S. P.; Zattera, A. J. & Amico, S. C. - *Mater. Sci Eng. A*, **528**, p.7285 (2011).
30. Hassan, M. L.; Rowell, R. M.; Fadl, N. A. & Yacoub, S. F. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, p.561 (2000). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000425\)76:4<561::AID-APP14>3.0.CO;2-J](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000425)76:4<561::AID-APP14>3.0.CO;2-J)
31. Braskem - “Indústria Petroquímica Brasileira”, Braskem, São Paulo (2007). Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/>>. Acesso em: 18 set. 2010.
32. Castro, D. O.; Ruvolo-Filho, A. & Frollini, E. - “*Biocomposites from biopolyethylene and curauá fibers*”, in: Proceedings of the 2010 Polymer processing society, Banff-Canada, jun (2010).
33. Paiva, J. M. F. & Frollini, E. - *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 405 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200500334>
34. Trindade, W. G.; Paiva, J. M. F.; Leão, A. L. & Frollini, E. - *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, p.521 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200800016>
35. Anuar, H. & Ahmad, S. H. - *J. Compos. Mater.*, **41**, p.3035 (2007). <http://dx.doi.org/10.1177/0021998307082173>
36. Liang, J. Z.; Li, R. K. Y. & Tjong, S. C. - *J. Mater. Process. Technol.*, **91**, p.167 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(98\)00422-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(98)00422-1)
37. Araújo, E. M.; Hajé Júnior, E. & Carvalho, A. J. F. - *Polímeros*, **13**, p.205 (2003).
38. Araújo, J. R.; Mano, W. R.; Teixeira, G. M.; Spinacé, M. A. S & De Paoli, M. A. - *Compos. Sci. Technol.*, **70**, p.637 (2010).
39. Satynarayana, K. G.; Guimarães, J. L. & Wypych, F. - *Compos. Appl. Sci. Manuf.*, **38**, p.1694 (2007).
40. Mazur, R. L.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. & Rezende, M. C. - *Polímeros*, **18**, p.237 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000300009>
41. Perez, I. S. B. & Manrich, S. - *Polímeros*, **18**, p.207 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000300005>
42. Moly, K. A.; Radusch, H. J.; Androsh, R.; Bagawan, S. S. & Thomas, S. - *Eur. Polym. J.*, **41**, p.1410 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.016>
43. Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M. N. & Dufresne, A. - *Compos. Sci. Technol.*, **67**, p.1627 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.003>
44. Pegoretti, A.; Askar, M.; Migliaresi, C. & Maron, G. - *Compos. Sci. Technol.*, **60**, p.1181 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00024-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00024-5)
45. Canevarolo Júnior, S. V. - “Técnicas de caracterização de polímeros”, Artliber, São Paulo, p.263 (2004).
46. Kaynac, C.; Orgun, O. & Tincer, T. - *Polym. Test.*, **24**, p.455 (2005).
47. Kaynak, C.; Arıkan, A. & Tincer, T. - *Polymer*, **44**, p.2433 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00100-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00100-9)
48. Tajvidi, M. & Takemura, A. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, p.1258 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/app.34252>
49. Farias, M. A.; Farina, M. Z.; Pezzin, A. P. T. & Silva, D. A. K. - *Mat. Sci. Eng. C*, **29**, p.510 (2009).

Enviado: 22/08/2011

Reenviado: 02/12/2011

Aceito: 16/02/2012