



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Rômulo Maziero

**COMPÓSITO HÍBRIDO CONSTITUÍDO DE PARTÍCULAS DE GRANITO E
MICROFIBRAS DE EUCALIPTO EM MATRIZ DE POLIPROPILENO
RECICLADO E PIGMENTADO**

Belo Horizonte

2022

Rômulo Maziero

**COMPÓSITO HÍBRIDO CONSTITUÍDO DE PARTÍCULAS DE GRANITO E
MICROFIBRAS DE EUCALIPTO EM MATRIZ DE POLIPROPILENO
RECICLADO E PIGMENTADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Manufatura e Materiais

Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos Campos Rubio

Belo Horizonte

2022

M476c	<p>Maziero, Rômulo. Compósito híbrido constituído de partículas de granito e microfibras de eucalipto em matriz de polipropileno reciclado e pigmentado [recurso eletrônico] / Rômulo Maziero. - 2022. 1 recurso online (XXIII, 187 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Juan Carlos Campos Rubio.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: 174-187.</p> <p>Bibliografia: f. 148-173. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Compósitos - Teses. 3. Termoplásticos - Teses. 4. Polipropileno - Teses. 5. Eucalipto - Teses. 6. Granito - Teses. I. Campos Rubio, Juan Carlos. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 621(043)</p>
-------	---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"COMPÓSITO HÍBRIDO CONSTITUÍDO DE PARTÍCULAS DE GRANITO E MICROFIBRAS DE EUCALIPTO EM MATRIZ DE POLIPROPILENO RECICLADO E PIGMENTADO"

RÔMULO MAZIERO

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dr. Juan Carlos Campos Rubio (Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Luciano Machado Gomes Vieira (Universidade Federal de Minas Gerais), Dr. Tulio Hallak Panzera (Universidade Federal de São João del-Rei/UFSJ), Dr. André Gustavo de Sousa Galdino (Instituto Federal de do Espírito Santo/IFES), Dr. Júlio Cesar dos Santos (Universidade Federal de São João del-Rei/UFSJ) e Dr. Paulo Eustáquio de Faria (Departamento de Engenharia de Produção/UFMG), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Doutor em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "Engenharia de Manufatura e Materiais".

Tesea provada no dia 15 de março de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Juan Carlos Campos Rubio, Professor do Magistério Superior**, em 18/04/2022, às 21:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Eustáquio de Faria, Professor do Magistério Superior**, em 19/04/2022, às 10:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Júlio Cesar dos Santos, Usuário Externo**, em 19/04/2022, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Hallak Panzera, Usuário Externo**, em 19/04/2022, às 12:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **André Gustavo de Sousa Galdino, Usuário Externo**, em 19/04/2022, às 18:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **Luciano Machado Gomes Vieira, Usuário Externo**, em 21/04/2022, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



de 2020.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1392924** e o código CRC **8208FD24**.

A minha mãe Maria de Fátima, pela
dedicação, força, amor e pelos ensinamentos.
A minha esposa Juliana, pelo companheirismo,
amor, apoio e compreensão.

– *in memoriam* –

Aos meus avós maternos (João e Laura) e
paternos (Antônio e Maria), pelo amor,
carinho e ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos.

A minha mãe, Maria de Fátima, pelo amor, dedicação, compreensão, carinho, incentivo e suporte.

Aos meus irmãos Carla Simone e Hervanes, pelo apoio e carinho.

A minha esposa, Juliana, pelo amor, apoio, compreensão e companheirismo nos vários momentos de alegria e nas horas difíceis.

Aos meus sogros Jovecina e Jaime, pelo suporte e carinho.

Aos meus sobrinhos, pelos ensinamentos, risadas e alegrias que proporcionam.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES), pela estrutura física e suporte.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGMEC) - Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pela estrutura física, formação gratuita e de qualidade.

Ao Laboratório de Manufatura do Plástico da Escola Senai do Plástico Antônio Carlos Torres (SENAI-ES, UO Civit I), pela estrutura física e suporte.

Ao Centro Estadual de Educação Técnica Talmo Luiz Silva (CEET), pela estrutura física e suporte.

Ao professor orientador Dr. Juan Carlos Campos Rubio (UFMG), pela amizade, apoio e compreensão no trabalho desenvolvido.

Aos professores Dr. André Gustavo de Sousa Galdino (IFES), Dr. Leandro José da Silva (UFSJ), Dr. Paulo Eustaquio de Faria (UFMG), Dr. Túlio Hallak Panzera (UFSJ), pela amizade, apoio e informações pertinentes para estruturação desta tese.

Aos colegas Dr. Luciano Machado Gomes Vieira (UFMG) e Dr. Júlio Cesar dos Santos (UFSJ), pela amizade e dedicação na correção da tese.

Ao professor Dr. Kinglston Soares (IFES), pela amizade e apoio na caracterização térmica dos materiais.

A Secretária do PPGMEC/UFMG Marina Cândida de Miranda Costa, pela amizade, carinho e apoio na concretização deste trabalho.

Aos colegas do PPGMEC/UFMG Bruno Dorneles de Castro e Washington Moreira Cavalcanti, pela amizade, conversas e apoio nos trabalhos desenvolvidos.

A técnica do Laboratório de Análise Química do IFES (*Campus Vitória*) Samira Gomes Brandão, pela amizade e apoio em laboratório.

A professora Esp. Jeangela dos Santos Nascimento, pela amizade, carinho, dedicação e apoio nos trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Manufatura do Plástico (SENAI-ES, UO Civit I).

A Técnica em Plásticos Ananisia Batista dos Santos, pela amizade e apoio na preparação dos materiais compósitos.

Ao técnico dos Laboratórios de Propriedades Mecânicas e Caracterização de Materiais do IFES (*Campus Vitória*) Ricardo Salvador Boldrini, pela amizade e suporte nas micrografias.

As empresas SerraMatti Madeireira Ltda, SM Granitos Ltda EPP e Tergo Plásticos Industriais Eireli, pelo suporte e doação dos materiais utilizados na tese.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A todos que ajudaram de alguma forma e esqueci-me de citar, meus sinceros agradecimentos.

“Resiliência: capacidade de se recuperar de situações de crise e aprender com ela. É ter a mente flexível e o pensamento otimista, com metas claras e a certeza de que tudo passa.”

(autor desconhecido)

RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos sustentáveis, a partir de materiais poliméricos reciclados e resíduos da indústria da madeira e processamento de rochas, permite reduzir o volume desses subprodutos, minimizando os impactos na saúde e no meio ambiente. Atualmente, o polipropileno (PP) é o polímero mais reciclado da indústria, enquanto a indústria madeireira tem utilizado cada vez mais madeira de plantios florestais sustentáveis como eucalipto. Hoje, o Brasil é um dos maiores exportadores mundiais de placas de granito que exigem corte, modelagem e acabamento de lâminas de rocha ornamental e de construção. O rejeito de pó da indústria de extração e beneficiamento de rochas ornamentais é comumente descartado no meio ambiente sem tratamento prévio. Assim, a opção tecnológica pelo desenvolvimento de materiais compósitos apresenta-se como uma alternativa sustentável para as indústrias de transformação e fabricação, possibilitando o desenvolvimento de novos materiais com características técnicas especiais. Compósitos constituídos de fibras e partículas têm sido o foco de pesquisas recentes a fim de otimizar as propriedades físico-mecânicas desses materiais. Nesta tese, compósitos híbridos foram preparados a partir da combinação de microfibras de eucalipto não tratadas, alcalinizadas e branqueadas com partículas de granito, respectivamente, como reforços em matriz de polipropileno reciclado (PPr). A matriz termoplástica foi caracterizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), termogravimetria derivada (DTG), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e índice de fluidez (MFI). As microfibras de eucalipto foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Para a caracterização das partículas de granito foram utilizadas técnicas de MEV, EDS e difratometria de raios X (DRX). Os compósitos foram obtidos pelos métodos de extrusão e injeção, moldados em corpos de prova para ensaios de tração, flexão em três pontos, impacto Izod e dureza Shore D. Além disso, foi feita uma resposta de avaliação estatística por análise de variância. As seções transversais das amostras submetidas aos ensaios mecânicos foram analisadas quanto à morfologia, microestrutura e interface matriz-cargas. Também foram caracterizadas as propriedades térmicas, físico-químicas, reológicas, higroscópicas e a taxa de fusão dos compósitos. Os resultados experimentais mostraram que houve aumento nos módulos de elasticidade em tração e flexão, rigidez e redução da tenacidade sob impacto com a adição de microfibras e pó de granito em matriz. Transições de fratura dúctil-frágil foram verificadas, sendo presente fratura dúctil em tração de compósitos com microfibras de eucalipto e fratura frágil com adição de partículas finas de granito. Efeito de

transcristalização de cadeias de polipropileno pode ter ocorrido na superfície de óxidos do pó de granito, provavelmente nanométricas. Retardamento na taxa de queima do polímero e menor absorção de água dos compósitos foram obtidos com a adição da fração inorgânica no sistema. As partículas de granito em pó podem ser incorporadas à matriz de polipropileno associada a microfibras de eucalipto formando compósitos híbridos, com potencial aplicação em engenharia estrutural como indústrias de transporte e construção civil.

Palavras-chave: Compósitos termoplásticos. Polipropileno reciclado. Eucalipto. Granito.

ABSTRACT

The development of sustainable composites materials, from recycled polymeric materials and waste from the wood industry and stone processing, allows reducing the volume of these by-products, minimizing impacts on health and the environment. Nowadays, polypropylene (PP) is the most recycled polymer in industry, while the furniture industry has increasingly used timber felled from sustainable forest plantations as a eucalypt. The powder tailing from the ornamental stone extraction and processing industry is commonly disposed of in the environment without previous treatment. Today, Brazil is one of the leading exporters of granite slabs worldwide which requires cutting, shaping, and finishing of ornamental and building stone blades. Thus, the technological option for the development of composite materials presents itself as a sustainable alternative for processing and manufacturing industries, enabling the development of new materials with special technical features. Composites made up of fibers and particles have been the focus of recent research in order to optimize the physical-mechanical properties of these materials. In this thesis, hybrid composites were prepared using untreated, alkalized and bleached eucalyptus microfibers with granite particles, respectively, as reinforcements in recycled polypropylene matrix (rPP). The thermoplastic matrix was characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), derivative thermogravimetry (DTG), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and flow index (MFI). Eucalyptus microfibers were characterized by scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). To characterize granite particles, SEM, EDS and X-ray diffraction (XRD) techniques were used. A single screw extruder and injection molding were used to manufacture the composites specimens. The mechanical characterization was performed through tensile, bending, Izod impact and Shore D hardness tests. Also, a statistical evaluation response by analysis of variance was made. The cross-sections of the samples submitted to mechanical tests were analyzed for morphology, microstructure and matrix-filler interface. Thermal, physicochemical, rheological, hygroscopic properties and the melting rate of the composites were also characterized. The experimental results showed an increase in the modulus of elasticity in traction and bending, stiffness and a reduction in toughness under impact with the incorporation of microfibers and granite powder in the matrix. Ductile-brittle fracture were observed, with ductile fracture present in tensile composites with eucalyptus microfibers and brittle fracture with the inclusion of fine granite particles. The effect of transcrystallization of polypropylene chains may have occurred on the surface of oxides of granite powder, probably nanometric. Delay in the polymer burning rate and lower water

absorption of the composites were obtained with the addition of the inorganic fraction in the system. The results showed that powder granite particles can be incorporated into the polypropylene matrix associated with eucalyptus microfibers forming hybrid composites with potential application in structural engineering, such as transport and civil construction industries.

Keywords: Thermoplastic composites. Recycled polypropylene. Eucalyptus. Granite.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Infografia de produção global, uso e destino de polímeros (em milhões de toneladas, Mt)	29
FIGURA 2.2 Principais polímeros consumidos no Brasil e exemplos de aplicações	30
FIGURA 2.3 Geração e disposição cumulativa de resíduos poliméricos. Linhas sólidas mostram dados históricos de 1950 a 2015; linhas tracejadas mostram projeções de tendências históricas até 2050	31
FIGURA 2.4 Resumo do fluxograma de reciclagem mecânica do PPr utilizado em estudo	34
FIGURA 2.5 Visão tridimensional do modelo da parede celular (composta de celulose, hemicelulose e lignina). LM = lamela média, P = parede primária, S1 = parede secundária externa, S2 = parede secundária média, S3 = parede secundária interna, L = lúmen. A micrografia refere-se ao plano transversal às células da fibra de eucalipto, não tratadas	44
FIGURA 2.6 Representação genérica da composição química da estrutura lignocelulósica do eucalipto	45
FIGURA 2.7 Micrografias da superfície das amostras. (a) PPr; (b) PPv; (c) PPr-30Fc; (d) PPv-20Fc; (e) PPr-40Fc; e (f) PPv-40Fc	48
FIGURA 2.8 Superfícies fraturadas dos compósitos: (a-b) 7% em peso de fibras não tratadas e (c-d) 7% em peso de fibras tratadas	51
FIGURA 2.9 Fibras de celulose quimicamente branqueadas (a) e fibras de papel jornal recicladas mecanicamente (b). Superfícies fraturadas à tração de PPr/40% em peso de fibras de celulose branqueadas (c) e fibras de papel jornal recuperadas (d), respectivamente	53
FIGURA 2.10 Morfologia superficial de fibras de <i>Eucalyptus nitens</i> não tratadas (a, b) e após alcalinização com 0,5 (c, d), 5 (e, f), 10 (g, h) e 17,5 (i, j) concentrações de NaOH (% p/v) a 25°C	54
FIGURA 2.11 (a-h) Distribuição de lignina (1547-1707 cm^{-1}) na parede celular de eucalipto antes e após o pré-tratamento hidrotérmico a 150, 160, 170, 180, 190, 200 e 210°C por 0,5 horas, respectivamente; (a'-h') Distribuição de lignina (1547-1707 cm^{-1}) na parede celular de eucalipto não tratada e hidrotérmicamente pré-tratada extraída com NaOH a 2% a 80°C por 2 horas	55
FIGURA 2.12 Imagens de MEV das paredes celulares do eucalipto com aumento 10000x: não tratadas (a), pré-tratado hidrotérmicamente (150, 160, 170, 180, 190, 200 e 210°C) por 0,5 horas (b-h), não tratadas e hidrotérmicamente pré-tratado seguido com 2% de NaOH a 80°C por 2 horas (a'-h')	56

FIGURA 2.13 Micrografias MEV de compósitos de polipropileno reciclado incorporados com resíduo de concreto geopolímero modificado com ácido oleico em condições de extrusão prévia (a), (c), (e); e moldado por injeção final (b), (d), (f)	60
FIGURA 2.14 Propriedades em flexão de compósitos de PPr com palha de trigo (a) e enchimento inorgânico, (b) carbonato de cálcio, (c) dióxido de silício e (d) cinzas volantes	68
FIGURA 3.1 Procedimento geral simplificado de preparação e caracterização dos compósitos	70
FIGURA 3.2 Diagrama geral do fluxo de produção do polipropileno reciclado em grãos	71
FIGURA 3.3 Compósitos híbridos com microfibras de eucalipto e pó de granito: (a) aproveitamento de resíduos para a produção de materiais compósitos, (b) processo de fabricação por extrusão e análise de adesão interfacial e (c) aplicações estruturais do novo compósito	85
FIGURA 3.4 Extrusão dos compósitos: (a) extrusora SEIBT e (b) configuração do canhão e rosca	87
FIGURA 3.5 Compósitos híbridos: (a) fios e (b) grãos extrusados	88
FIGURA 3.6 Moldagem dos corpos de prova: (a) injetora Pavan Zanetti, (b) molde aberto e (c) corpos de prova injetados	89
FIGURA 3.7 Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de tração ensaiado	92
FIGURA 3.8 Montagem do ensaio de tração. (a) amostra posicionada na máquina de ensaio Lloyd LS 5; (b) antes; e (c-d) após o ensaio	92
FIGURA 3.9 Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de flexão ensaiado	93
FIGURA 3.10 Esquema ilustrativo de carga aplicada com distância entre apoios em flexão a três pontos	93
FIGURA 3.11 Montagem do ensaio de flexão. (a) amostra posicionada na máquina de ensaio Lloyd LS 5; (b) antes; e (c-d) após o ensaio	94
FIGURA 3.12 Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de impacto ensaiado	95
FIGURA 3.13 Montagem do ensaio de impacto Izod. (a) amostra posicionada na máquina de ensaio Instron® CEAST 9050; (b) antes; e (c-d) após o ensaio	96
FIGURA 3.14 Durômetro tipo Shore D (a), amostra em ensaio (b), detalhe do indentador (c) e indentação em amostra (d)	97
FIGURA 3.15 Preparação de amostras para MO	98
FIGURA 3.16 Preparação de amostras para MEV	98
FIGURA 3.17 Preparação de amostras para DSC	99
FIGURA 4.1 Classes granulométricas das microfibras de eucalipto	104

FIGURA 4.2 Morfologia das microfibras de eucalipto não tratadas (a-b) da seção longitudinal tangencial às células. Micrografias (ampliação 40x-500x, 25 kV). Imagem em camadas e espectro EDS das microfibras (c). Micrografias (ampliação 2000x, 25 kV)	105
FIGURA 4.3 Morfologia das microfibras de eucalipto alcalinizadas (a-b). Micrografias (ampliação 40x-500x, 25 kV). Imagem em camadas e espectro EDS das microfibras (c). Micrografias (ampliação 2000x, 25 kV)	109
FIGURA 4.4 Representação esquemática da reação entre a fibra lignocelulósica e o hidróxido de sódio	110
FIGURA 4.5 Morfologia das microfibras de eucalipto branqueadas (a-b). Micrografias (ampliação 40x-500x, 25 kV). Imagem em camadas e espectro EDS das microfibras (c). Micrografias (ampliação 2000x, 25 kV)	111
FIGURA 4.6 Classes granulométricas do pó de granito	112
FIGURA 4.7 Morfologia das partículas de granito. Micrografias (ampliação 1500x-3000x, 25 kV)	113
FIGURA 4.8 EDS das partículas de granito. Micrografias (ampliação 1500x, 25 kV)	117
FIGURA 4.9 Análise mineralógica do resíduo de corte e polimento de granito	119
FIGURA 4.10 Densidade de PPr e compósitos com diferentes cargas	120
FIGURA 4.11 Variação da tensão máxima (a), da deformação na ruptura (b) e do módulo de elasticidade em tração (c) para o PPr e os compósitos formulados	123
FIGURA 4.12 Curvas tensão-deformação para o polímero e os compósitos de matriz PPr contendo 10% (a) e 20% (b) em massa de microfibras de eucalipto e pó de granito, respectivamente, sob esforços de tração	126
FIGURA 4.13 Variação da tensão máxima (a), da deformação máxima (b) e do módulo de elasticidade em flexão (c) para o PPr e os compósitos formulados	127
FIGURA 4.14 Curvas força-deslocamento para o polímero e os compósitos de matriz PPr contendo 10% (a) e 20% (b) em massa de microfibras de eucalipto e pó de granito, respectivamente, sob esforços de flexão	129
FIGURA 4.15 Resistência ao impacto de PPr e compósitos com diferentes níveis de reforço	129
FIGURA 4.16 Dureza de PPr e compósitos com diferentes cargas	130
FIGURA 4.17 Dispersão de microfibras e partículas na matriz com aumento de 40x: (a) PPr-20F; (b) PPr-20Fa; (c) PPr-20Fb; (d) PPr-20G; (e) PPr-20F-20G; (f) PPr-20Fa-20G; e (g) PPr-20Fb-20G	132

FIGURA 4.18 Interface matriz-microfibra-partícula dos diferentes compósitos testados: (a) PPr-20F; (b) PPr-20Fa; (c) PPr-20Fb; (d) PPr-20G; (e) PPr-20F-20G; (f) PPr-20Fa-20G; e (g) PPr-20Fb-20G. Ampliação 2000x (30 kV)	134
FIGURA 4.19 Representação ilustrativa das cadeias de PPr transcristalizadas	137
FIGURA 4.20 Curvas TGA de PPr e composições com 10% (a) e 20% (b) em massa de resíduos	138
FIGURA 4.21 Espectros comparativos de infravermelho para o PPr e os compósitos híbridos	140
FIGURA 4.22 Velocidade de queima de PPr e compósitos com diferentes cargas	141
FIGURA 4.23 Absorção de água de PPr e compósitos com diferentes cargas	142
FIGURA 4.24 Índice de fluidez de PPr e compósitos com diferentes cargas	144

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 Propriedades típicas do polipropileno	39
TABELA 2.2 Caracterização física e dimensões das fibras de eucalipto	43
TABELA 2.3 Caracterização química de madeiras de eucalipto	45
TABELA 2.4 Propriedades de resíduos particulados e lama abrasiva derivados do beneficiamento de rochas graníticas	57
TABELA 2.5 Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno preenchidos com resíduos de madeira, utilizando distintos processos de fabricação	64
TABELA 3.1 Principais propriedades do polipropileno reciclado estudado	72
TABELA 3.2 Condições experimentais testadas	86
TABELA 3.3 Condições de preparação dos compósitos em extrusora de rosca simples	88
TABELA 3.4 Condições de moldagem por injeção	89
TABELA 4.1 Composição química das microfibras de eucalipto, fração em massa seca (% b.s.)	107
TABELA 4.2 Resultados médios da lixiviação e solubilização da lama abrasiva	114
TABELA 4.3 Composição química do pó de granito e resultados encontrados por outros autores	116
TABELA 4.4 Resultados de ANOVA e Tukey para os valores médios das propriedades mecânicas, considerando o efeito do teor de microfibras (efeito “EF”) e o efeito do teor de microfibras e teor de pó de granito (efeito “EF+GP”)	121
TABELA 4.5 Dados DSC (T_m , ΔH_m , X_c) de PPr e compósitos com diferentes cargas	136

LISTA DE ABREVIATURAS

AA%	Absorção de água
ABIROCHAS	Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais
DF	Diâmetro de Feret
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EPS	Poliestireno expandido
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinila)
Fa	Microfibras de eucalipto alcalinizadas
Fb	Microfibras de eucalipto branqueadas
FTIR	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
I _c %	Índice de cristalinidade
L/D	Comprimento/Diâmetro
MAPP	Polipropileno enxertado com anidrido maleico
PPr	Polipropileno reciclado
PPv	Polipropileno virgem
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
T _c	Temperatura de cristalização
TC%	Teor de cinzas na matriz
T _d	Temperatura de decomposição
TE% _{corrigido}	Teor de extrativos corrigido
TE% _{etanol:tolueno}	Teor de extrativos em etanol:tolueno
TE% _{totais}	Teor de extrativos totais
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
TL%	Teor de lignina
T _m	Temperatura de fusão
TU%	Teor de umidade
WPC	Compósito polímero-madeira
X _c %	Grau de cristalinidade

NOMENCLATURA

A_f	Área superficial específica da carga [m^2/g]
B_σ	Parâmetro de interação da interface matriz-carga [adimensional]
E_1	Módulo de elasticidade do compósito reforçado com partículas [GPa]
E_2	Módulo de elasticidade do compósito reforçado com fibras [GPa]
E_c	Módulo de elasticidade de cada componente [GPa]
E_f	Módulo de elasticidade tangente [GPa]
E_f^*	Módulo de elasticidade da fibra [GPa]
E_m^*	Módulo de elasticidade da matriz [GPa]
t_q	Tempo de queima [min]
V	Taxa de queima linear [mm/min]
V_v	Fração volumétrica de vazios [%]
W_f	Fração da fibra [%]
W_m	Fração da matriz [%]
x	Fração de massa da carga no compósito [%]
θ	Ângulo de contato [°]
θ^*	Ângulo de contato aparente [°]
ρ_{ct}	Densidade teórica dos materiais compósitos [g/cm^3]
ρ_f	Densidade da carga [g/cm^3]
ε_f	Deformação sob flexão [%]
γ_{LV}	Energia livre interfacial líquido/vapor [mN/m]
γ_{SL}	Energia livre interfacial sólido/líquido [mN/m]
γ_{SV}	Energia livre interfacial sólido/vapor [mN/m]
ΔH_c	Entalpia de cristalização [J/g]
ΔH_m	Entalpia de fusão [J/g]
ΔH_m^o	Entalpia de fusão hipotético do polipropileno 100% cristalino [J/g]
σ_{yi}	Força da interação matriz-carga [MPa]
v_f	Fração volumétrica da fase fibra [%]
v_m	Fração volumétrica da fase matriz [%]

Sumário

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 Considerações gerais	24
1.2 Objetivos do trabalho	27
1.2.1 Objetivo geral	27
1.2.2 Objetivos específicos	27
1.3 Organização da tese	28
2 REVISÃO DE LITERATURA	29
2.1 Produção, uso e descarte de polímeros	29
2.1.1 Polipropileno reciclado	32
2.2 Resíduos de eucalipto	35
2.3 Resíduos de granito	36
2.4 Matrizes poliméricas	37
2.4.1 Matriz termoplástica – Polipropileno	38
2.5 Cargas vegetais e minerais	41
2.5.1 Fibras de eucalipto	42
2.5.1.1 Tratamentos químicos em fibras lignocelulósicas	49
2.5.2 Partículas de granito	57
2.6 Zona de transição matriz-carga	60
2.7 Processamento de compósitos de matriz termoplástica	63
2.7.1 Extrusão	63
2.7.2 Moldagem por injeção	65
2.8 Compósitos híbridos de matriz de polipropileno reciclado	65
3 MATERIAIS E METODOLOGIA	70
3.1 Matriz termoplástica - Polipropileno reciclado	71
3.1.1 Caracterização térmica	73
3.1.1.1 Calorimetria exploratória diferencial	73
3.1.1.2 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada	73
3.1.2 Caracterização físico-química	74
3.1.2.1 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier	74
3.1.2.2 Ensaio de teor de cinzas	74
3.1.3 Caracterização reológica	74

3.1.3.1 Ensaio de índice de fluidez	75
3.2 Caracterização e tratamento químico das microfibras de eucalipto	75
3.2.1 Análise do tamanho e características geométricas das microfibras	76
3.2.2 Caracterização físico-química	76
3.2.2.1 Ensaio de densidade	76
3.2.2.2 Ensaio de teor de umidade	77
3.2.2.3 Análise da composição química das microfibras de eucalipto	77
3.2.3 Tratamento químico das microfibras	80
3.2.3.1 Alcalinização das microfibras de eucalipto	81
3.2.3.2 Branqueamento das microfibras de eucalipto	81
3.3 Caracterização de lama abrasiva e partículas de granito	81
3.3.1 Análise granulométrica e características geométricas das partículas	83
3.3.2 Caracterização físico-química e mineralógica	83
3.3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	83
3.3.2.2 Difratomia de raios X	84
3.3.2.3 Massa específica das partículas	84
3.4 Processamento dos compósitos híbridos	85
3.4.1 Formulação	85
3.5 Caracterização dos compósitos híbridos	90
3.5.1 Densidade volumétrica dos compósitos	90
3.5.2 Ensaio mecânicos dos compósitos	91
3.5.2.1 Ensaio de tração	92
3.5.2.2 Ensaio de flexão em três pontos	93
3.5.2.3 Ensaio de impacto Izod	95
3.5.2.4 Ensaio de dureza Shore D	96
3.5.3 Caracterização morfológica	97
3.5.3.1 Microscopia óptica	97
3.5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	98
3.5.4 Caracterização térmica	99
3.5.4.1 Calorimetria exploratória diferencial	99
3.5.4.2 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada	100
3.5.5 Caracterização físico-química	100
3.5.5.1 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier	100
3.5.5.2 Ensaio de flamabilidade	101

3.5.5.3 Ensaio de absorção de água	101
3.5.6 Caracterização reológica	101
3.5.6.1 Ensaio de índice de fluidez	102
4 RESULTADOS	103
4.1 Matriz termoplástica - Polipropileno reciclado	103
4.1.1 Análise do teor de cinzas na matriz	103
4.2 Caracterização e tratamento químico das microfibras de eucalipto	103
4.2.1 Análise de tamanho e características geométricas das microfibras	104
4.2.2 Caracterização físico-química	106
4.2.2.1 Ensaio de densidade	106
4.2.2.2 Ensaio de teor de umidade	107
4.2.2.3 Análise da composição química das microfibras de eucalipto	107
4.2.3 Tratamento químico das microfibras	108
4.2.3.1 Alcalinização das microfibras de eucalipto	108
4.2.3.2 Branqueamento das microfibras de eucalipto	110
4.3 Caracterização de lama abrasiva e partículas de granito	112
4.3.1 Análise granulométrica e características geométricas das partículas	112
4.3.2 Caracterização físico-química e mineralógica	113
4.3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	117
4.3.2.2 Difratomia de raios X	118
4.3.2.3 Massa específica das partículas	119
4.4 Caracterização dos compósitos híbridos	119
4.4.1 Densidade volumétrica dos compósitos	120
4.4.2 Comportamento mecânico dos compósitos	121
4.4.2.1 Ensaio de tração	122
4.4.2.2 Ensaio de flexão em três pontos	126
4.4.2.3 Ensaio de impacto Izod	129
4.4.2.4 Ensaio de dureza Shore D	130
4.4.3 Análise microestrutural – Morfologia	131
4.4.3.1 Microscopia óptica	131
4.4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	133
4.4.4 Caracterização térmica	135
4.4.4.1 Calorimetria exploratória diferencial	135
4.4.4.2 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada	137

4.4.5 Caracterização físico-química	139
4.4.5.1 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier	139
4.4.5.2 Ensaio de flamabilidade	141
4.4.5.3 Ensaio de absorção de água	142
4.4.6 Caracterização reológica	143
4.4.6.1 Ensaio de índice de fluidez	143
5 CONCLUSÕES	145
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	147
REFERÊNCIAS	148
APÊNDICES	174
APÊNDICE A – Taxa de fluxo de fusão das amostras	175
APÊNDICE B – Densidade das amostras	176
APÊNDICE C – Propriedades mecânicas das amostras sob tração	177
APÊNDICE D – Propriedades mecânicas das amostras sob flexão	178
APÊNDICE E – Resistência ao impacto das amostras	179
APÊNDICE F – Dureza Shore D das amostras	180
APÊNDICE G – Queima horizontal das amostras	181
APÊNDICE H – Taxa de absorção de água das amostras	182
APÊNDICE I – Curvas de DSC das amostras	183
APÊNDICE J – Curvas termogravimétricas DTG	186

1 INTRODUÇÃO

A manufatura de materiais compósitos tem sido nos últimos anos fortemente associada ao objetivo de suprimir ou minimizar passivos ambientais, devido à possibilidade de reutilização de resíduos, contribuindo para o desenvolvimento de diversos setores industriais na produção mais limpa e economia circular. Neste sentido, pode-se afirmar que é crescente e perene a busca por opções de novas tecnologias, sendo imprescindível a formulação e caracterização de variadas condições experimentais. Fatores como a natureza e a proporção mássica das fases constituintes do material compósito e os tratamentos químicos envolvidos são comumente abordados. Assim, a escolha adequada dos parâmetros de fabricação possibilita a otimização das propriedades mecânicas e viscoelásticas dos materiais, permitindo uma utilização desses em aplicações de alta relevância no cenário atual.

Em pesquisas bibliográficas recentes, é possível perceber a carência de estudos que aborda o efeito e a adequação de partículas de granito em pó no aprimoramento das propriedades da matriz polimérica de polipropileno reciclado e, microfibras de eucalipto como carga. Este estudo incentiva a economia de recursos madeireiros e minerais como materiais ambientalmente corretos na incorporação em matriz termoplástica reciclada. Ademais, a elaboração referida nesta tese na preparação desse novo material compósito contribuirá para a tecnologia verde e custo comercial competitivo em indústrias de transformados poliméricos.

1.1 Considerações gerais

Na atualidade, uma das maiores preocupações da sociedade associa-se à questão da utilização e do gerenciamento de resíduos. A poluição ambiental é algo alarmante, especialmente em relação aos resíduos produzidos por indústrias de grande porte. O aumento na geração de resíduos pós-consumo apresenta um sério problema de meio ambiente e descarte. Nesse cenário, os polímeros são considerados os principais poluidores do meio ambiente, pois a demanda de artefatos poliméricos vem crescendo consideravelmente desde as últimas décadas até o presente. Como exemplo, tem-se o polipropileno, um dos polímeros mais utilizados como matéria-prima em inúmeros campos industriais atualmente. Isso pode ser atribuído ao baixo custo, à excelente versatilidade de aplicações e ao desempenho desse material. No entanto, como os materiais poliméricos levam muito tempo para degradação espontânea, em média mais de 200 anos e, quando queimados, podem produzir diferentes graus de toxicidade, a deposição desses resíduos constitui um sério problema ambiental. Pensando nisso, a reciclagem tem sido

o melhor caminho na diminuição deste acúmulo, tendo em vista fatores como a preservação de matéria-prima virgem, qualidade dos produtos formados, baixo custo de produção e a possível geração de emprego e renda (LAZIM; SAMAT, 2017; ABIPLAST, 2020).

Uma atenção para reduzir o efeito ambiental dos polímeros está levando ao desenvolvimento de novos materiais ou produtos poliméricos. Além disso, há um interesse crescente no uso de materiais renováveis e subprodutos para minimizar a dependência de produtos e fontes de petróleo (LOPEZ *et al.*, 2020). A inclusão de reforços como cargas naturais em diferentes formulações e agentes nucleantes em compósitos poliméricos reciclados são abordagens alternativas para desenvolver materiais que atenderão aos requisitos da maioria das aplicações de engenharia. Por esta razão, de acordo com Zaaba e Ismail (2019) tem havido enorme interesse nos últimos anos reforçar compósitos, em especial com resíduos orgânicos como apelo ambiental, propendendo para redução no desperdício de materiais nobres, já que o descarte envolve custos de planejamento e execução, bem como o monitoramento das áreas de depósito.

Os resíduos madeireiros são materiais com reduzido valor comercial associado a um elevado acúmulo, em muitos casos são restritos à produção de energia, devido aos custos de acondicionamento, coleta, secagem, processamento, armazenamento e transporte, resultado de gerenciamento tecnológico ineficiente no sistema de resíduos sólidos. Deste modo, porcentagens crescentes desses resíduos são disponibilizadas em aterros sanitários e pátios industriais. O montante de resíduos sólidos na indústria madeireira é um processo contínuo que exige amplos espaços de despejo, como efeito precursor, potenciais riscos de incêndios. Grande parte deste volume residual corresponde à madeira de eucalipto, conforme IBÁ (2021). Outra problemática ambiental são os rejeitos da indústria de extração e beneficiamento de rochas ornamentais no Brasil, esses são dispostos no meio ambiente sem tratamento prévio, podendo contaminar solos e lençóis freáticos. Ressalta-se, que a lama abrasiva do processamento de rochas graníticas quando seca, constitui-se em pó fino que causa impactos na saúde pública, consequência da alta presença de silicatos. Uma proposta para minimizar parte destes problemas mencionados está no aproveitamento desses materiais em misturas com matrizes poliméricas, para incremento nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas de compósitos (DIHARJO *et al.*, 2015). Este conceito na concepção de produtos a partir de resíduos subutilizados promove a incorporação da preservação e manutenção do meio ambiente por diferentes segmentos industriais, além de reduzir o preço final do produto e/ou aumentar a margem de lucro.

Logo, há uma gama de materiais que vêm sendo utilizados como cargas de reforço, dentre os quais destacam-se as fibras vegetais, como madeira, coco, algodão, juta, sisal, curauá, kenaf, bambu, entre outras e, os particulados minerais, como argilas, talco, calcita, sílica, barita, entre outros. As partículas nem sempre conseguem o resultado esperado de reforço quando comparado ao uso das fibras (BATTEGAZZORE; NOORI; FRACHE, 2019; PEÇAS *et al.*, 2018), portanto, buscou-se no presente estudo por sistema heterogêneo de reforço à base de matriz reciclada de polipropileno, o uso de microfibras de eucalipto agregadas a partículas finas de granito (pó), que são ainda bastante restritas a utilização conforme Shamsabadi *et al.* (2018). Segundo Mochane *et al.* (2019), a razão de usar mais de um tipo de reforço é o fato de que a vantagem de um pode complementar a desvantagem do outro e, assim, aumentar as propriedades mecânicas e o desempenho do material resultante.

Neste contexto, a motivação deste trabalho está na preparação e avaliação de um novo compósito híbrido, com base em partículas de granito e microfibras de eucalipto como fontes de baixo custo, no reforço em matriz polimérica reciclável para diversos fins, como nas indústrias automotivas, de mobiliários urbanos e da construção civil. Espera-se que este sistema de compósito híbrido de polipropileno reciclado reforçado com cargas vegetais e minerais, individuais ou combinadas, seja uma base fundamental para o desenvolvimento de novas aplicações funcionais de aproveitamento racional desses subprodutos. É possível que, por meio deste estudo seja alcançado um equilíbrio de propriedades, como elevada rigidez, estabilidade térmica e dimensional dos compósitos propostos, além de redução na taxa de reação ao fogo devido ao uso do pó de granito. Pela primeira vez, os particulados de granito em pó sem a mistura de outros minerais são incorporados à matriz de polipropileno reciclado para desenvolver um novo produto. A dispersão dessas partículas em compósitos ainda é o principal problema para a utilização desse material.

1.2 Objetivos do trabalho

1.2.1 Objetivo geral

Investigar o efeito e a adequação dos particulados de granito em pó nas propriedades da matriz de polipropileno reciclado com microfibras de eucalipto.

1.2.2 Objetivos específicos

Em complemento ao objetivo geral, objetivos específicos foram propostos e examinados:

1) preparar e caracterizar as fases dispersas separadas sem a matriz termoplástica reciclada, sendo as microfibras de eucalipto não tratadas; tratadas com hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio e analisadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), assim como as partículas de granito em pó pelas técnicas de MEV, EDS e difratometria de raios X (DRX);

2) caracterizar o polipropileno reciclado utilizado como matriz referência na preparação e avaliação dos compósitos híbridos, por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e índice de fluidez (MFI);

3) fabricar compósitos híbridos pelos processos de extrusão e moldagem por injeção de composições com 10% e 20% m/m das fases dispersas respectivamente em matriz termoplástica, além de estudar, caracterizar e analisar o comportamento das partículas de granito nas propriedades térmicas, físico-químicas, reológicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos resultantes com microfibras de eucalipto, assim como, a taxa de reação ao fogo e absorção de água;

4) identificar as formulações de interesse com propriedades mecânicas superiores utilizando avaliação estatística por análise de variância (ANOVA).

1.3 Organização da tese

A tese está constituída nas seguintes seções:

1 INTRODUÇÃO - É apresentada a contextualização do problema, a justificativa e os objetivos do estudo desenvolvido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - É apresentado os principais aspectos teóricos de base ao presente estudo para fundamentação dos resultados obtidos.

3 METODOLOGIA - No marco metodológico são descritos os materiais e procedimentos para desenvolvimento e caracterização dos compósitos híbridos, além da resposta estatística para análise das composições.

4 RESULTADOS - A caracterização dos materiais foi sistematicamente analisada, onde dados convergentes e/ou divergentes de pesquisas foram examinados com intuito de comprovar os incrementos nas propriedades dos compósitos preparados.

5 CONCLUSÕES - As conclusões para os objetivos do trabalho foram apresentadas, pontuando as contribuições mais relevantes após análise e discussão dos resultados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS - As sugestões para continuidade do trabalho em etapas posteriores são listadas.

Por fim, as referências bibliográficas utilizadas como fundamento para discussão dos dados experimentais.

Conforme escopo estruturado, a presente tese corrobora para o entendimento do comportamento de partículas finas de granito em matriz reciclada de polipropileno com microfibras de eucalipto. A escolha dos materiais, tratamentos e métodos de fabricação explorados se justificam na produção de compósitos de baixo custo, ambientalmente corretos e novos nichos de mercado.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste segundo capítulo é apresentada uma descrição acerca das potencialidades e carências na obtenção de compósitos híbridos para aplicações multifuncionais. Estudos foram revisados sob a ótica atual de disponibilidade de matérias-primas dos resíduos de polipropileno, eucalipto e granito para preparação de materiais conjugados com base na origem, características e processamento, além dos tratamentos com álcali em fibra vegetal na conformação de compósitos polímero-madeira preenchidos com carga mineral.

2.1 Produção, uso e descarte de polímeros

Entre 1950 e 2015, a geração cumulativa de resíduos de polímero primário e reciclado totalizou 6300 Mt (milhões de toneladas), conforme Geyer, Jambeck e Law (2017). A FIG. 2.1 esquematiza o panorama dos últimos 65 anos da produção mundial, uso e descarte dos produtos da indústria de transformados poliméricos, em Mt.

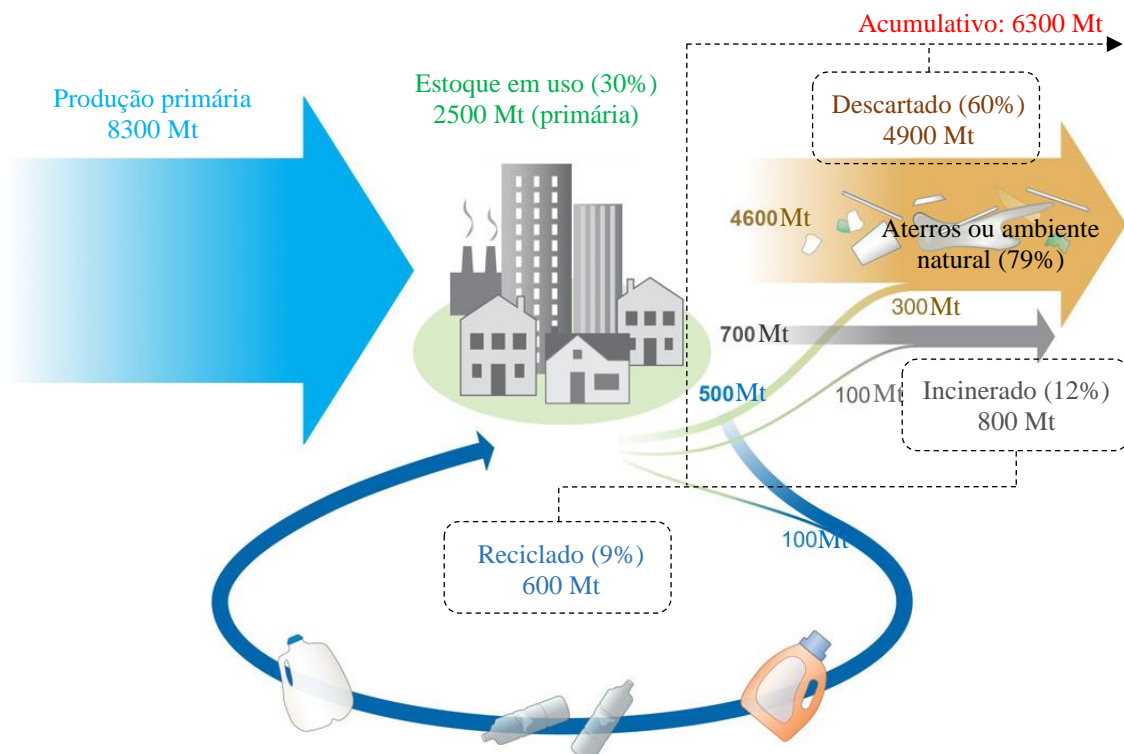
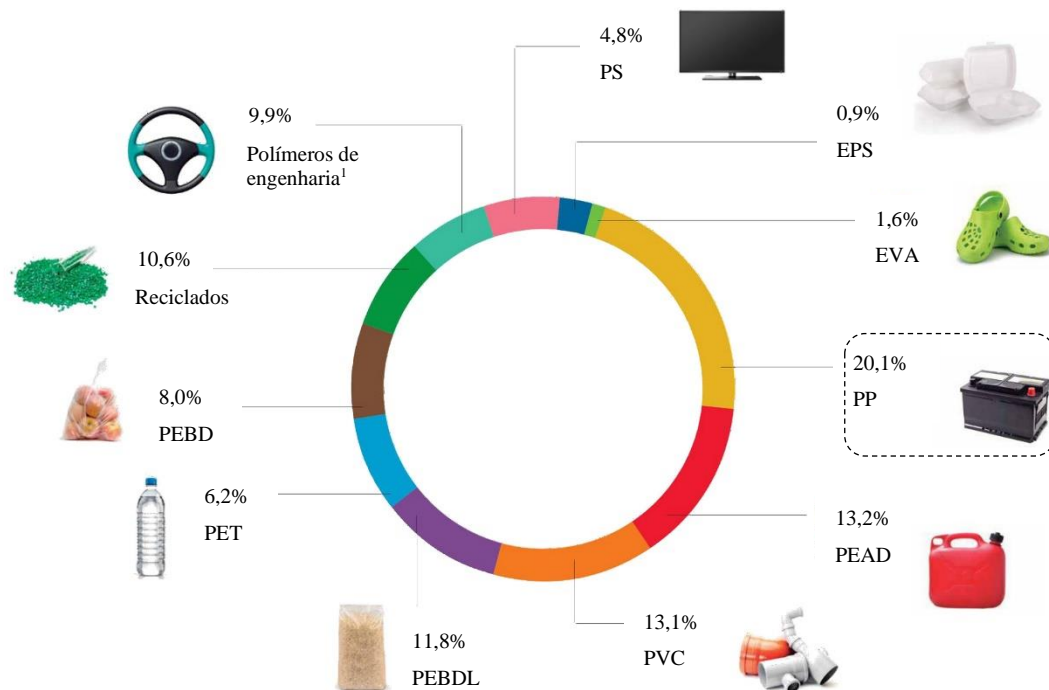


FIGURA 2.1 - Infografia de produção global, uso e destino de polímeros (em milhões de toneladas, Mt)

FONTE - GEYER; JAMBECK; LAW, 2017, p. 2 [adaptado]

Estima-se que 318 milhões de toneladas de polímeros sejam produzidos a cada ano no mundo e o número deve crescer dramaticamente devido ao aumento da demanda pública

(RAGOSSNIG; AGAMUTHU, 2021). Previa-se que a produção de polímeros aumente para 600 milhões de toneladas em 2040 e assumindo uma tendência linear. No entanto, estima-se que a COVID-19 causou um aumento drástico na produção de polímeros para cerca de 698 milhões de toneladas apenas em 2020 (SHAMS; ALAM; MAHBUB, 2021). Na última década, cerca de 90% da demanda total é contabilizada em cinco principais polímeros: polietileno (PE) com 36%, polipropileno (PP) com 21%, poli(cloreto de vinila) (PVC) com 12%, seguidos por poli(tereftalato de etileno) (PET), poliuretano (PU) e poliestireno (PS) com menos de 10% cada (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Na FIG. 2.2 é apresentada a distribuição de consumo dos principais polímeros no Brasil, com o PP na primeira colocação no mercado.



NOTA: Poliestireno expandido (EPS), poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de baixa densidade (PEBD); ¹Poliamida (PA), poliuretano (PU), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(óxido de metileno) (POM), outros

FIGURA 2.2 - Principais polímeros consumidos no Brasil e exemplos de aplicações

FONTE - ABIPLAST, 2020, p. 21 [adaptado]

Em 2020 o consumo aparente de transformados poliméricos no Brasil totalizou 7,7 milhões de toneladas, uma alta de 1,8% em relação ao ano anterior, conforme ABIPLAST (2020). Esses resíduos podem ser classificados em duas categorias: pós-consumo e pós-industrial. O primeiro refere-se aos polímeros residuais que foram usados anteriormente pelos consumidores ou empresas. Em contrapartida, os pós-industriais são materiais rejeitados da

indústria; derivados de cortes de materiais e peças danificadas, entre outros, que não são devolvidos à linha de produção. Segundo Ragossnig e Agamuthu (2021), cerca de 218 milhões de toneladas por ano (Mtpa) de resíduos relacionados à produção desses materiais poliméricos são gerados no mundo. A FIG. 2.3 mostra a produção e disposição cumulativa desses resíduos, em milhões de toneladas, com projeções de séries históricas até 2050. Projetando as atuais tendências globais de gerenciamento de resíduos para 2050, 9000 Mt de resíduos serão reciclados, 12000 Mt incinerados e 12000 Mt descartados em aterros sanitários ou no ambiente natural, de acordo com os pesquisadores Geyer, Jambeck e Law (2017).

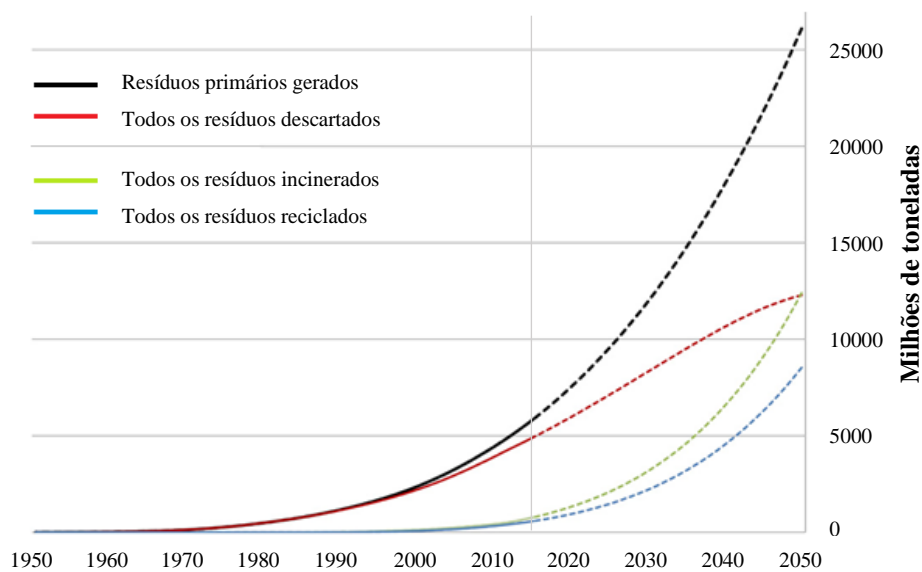


FIGURA 2.3 - Geração e disposição cumulativa de resíduos poliméricos. Linhas sólidas mostram dados históricos de 1950 a 2015; linhas tracejadas mostram projeções de tendências históricas até 2050

FONTE - GEYER; JAMBECK; LAW, 2017, p. 3 [adaptado]

Estima-se que no Brasil são retirados do meio ambiente por ano, aproximadamente 805 mil toneladas de resíduos poliméricos, que dão origem a mais de 725 mil toneladas de materiais reciclados. Os setores da construção civil (13,3%), automotivo (5,2%), industrial (4,6%) e de móveis (2,1%) estão entre os principais consumidores de reciclados poliméricos (dados de 2018). Cerca de US\$ 160 bilhões/ano é movimentado no setor da reciclagem, além de empregar 1,5 milhões de pessoas no mundo. O mercado global de reciclagem de polímero foi avaliado em US\$ 31,5 bilhões em 2015 e deverá crescer a uma taxa anual de 6,9% durante o período 2016-2024. Os líderes em reciclagem são PEAD e PET, seguido por PEBD, PP, PVC e outros graus (TURKU; KÄRKI; PUURTINEN, 2018; ABIPLAST, 2019). Com foco no polipropileno, o mesmo é um dos polímeros mais utilizados em países desenvolvidos devido às vantagens

econômicas (preço), ecológicas (comportamento de reciclagem) e técnicas (maior estabilidade térmica) (PAL *et al.*, 2014). Nesta tese foram utilizados a mistura de resíduos de polipropileno pós-consumo e pós-industrial derivados de empresa de reciclagem para a produção de novos manufaturados, conforme será descrito no item 3.1.

2.1.1 Polipropileno reciclado

A produção global do polipropileno está entre 68 milhões de toneladas por ano, grande parte contribuindo diretamente para os 55 milhões de toneladas de geração anual total de polipropileno reciclado (PPr) (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Estima-se que a produção global do polipropileno chegue a 83 milhões de toneladas até 2025, a uma taxa de crescimento anual de 5,85% segundo Rosato (2020). No Brasil, a capacidade anual de produção de polipropileno é de 1,8 milhão de toneladas (EPE, 2018).

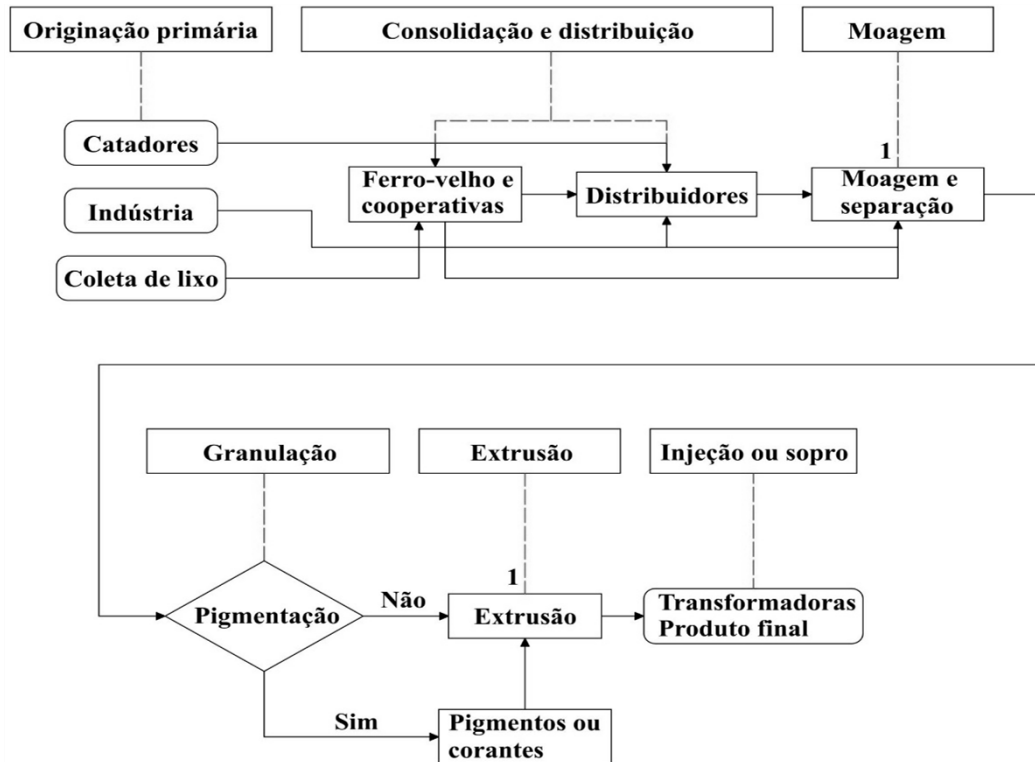
A principal aplicação do polipropileno é no setor de alimentos, representando 32% em produtos como: embalagens, tampas, potes, garrafas, galões, entre outros. No setor de bens de consumo, o polipropileno representa 17% do mercado e é aplicado em embalagens e caixas. Na construção civil representa 3% do mercado e, entre outros, substitui o amianto ou asbesto em telhas de fibrocimento e caixas d'água e serve como substituto parcial do concreto em placas. Além do mais, é uma matéria-prima para paletes. No setor automotivo, representa 9% do mercado, sendo utilizado em painéis de portas, para-choques, grades, entre outros. Portanto, todo esse material, quando descartado, pode ser reciclado e originar novos produtos com valor agregado. No Brasil, cerca de 8,2% do polipropileno pós-consumo é reciclado; que é processado em grãos por meio de reciclagem mecânica e, posteriormente, produz embalagens, componentes automotivos e outros produtos reciclados (BARBOSA; PIAIA; GENI, 2017). Satisfatoriamente, o polipropileno pós-industrial é reciclado em grande parte, devido ao alto grau relativo de pureza deste material (HIDALGO-SALAZAR *et al.*, 2018). Entre as 884 mil toneladas de polímeros pós-consumo reciclados em 2020 no Brasil, 147,6 mil toneladas (16,7%) foram de polipropileno (ABIPLAST, 2020).

O polipropileno virgem (PPv) é amplamente explorado, mas o aumento do custo das resinas termoplásticas, pressionado pelas constantes flutuações do preço do petróleo no mercado internacional e, o acúmulo de sólidos urbanos ocasionados pelo descarte inadequado tem estimulado as pesquisas em reciclagem deste polímero. Normalmente, o preço do polímero reciclado é 40% mais baixo do que o da resina virgem. Além disso, existem outras vantagens da reciclagem como a redução do consumo de matéria-prima não renovável, o menor consumo

de energia elétrica na produção do reciclado quando comparado à energia utilizada na síntese do polímero virgem e a redução do volume de resíduo polimérico em lixões e aterros sanitários com aumento da vida útil. A produção de materiais com elevadas propriedades mecânicas e aparência atrativa para utilização em variados setores como construção civil e mobiliários, contribui para tornar a reciclagem uma atividade lucrativa, além de reduzir o impacto ambiental causado pela industrialização (POLETTI, 2016a; SPADETTI *et al.*, 2017). Resumindo, o uso de polipropileno reciclado pode reduzir a carga de poluição dos transformados poliméricos.

A reciclagem envolve a mudança das propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas dos materiais, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos. A reciclagem de polímeros é classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. Tanto a reciclagem primária como a secundária também são conhecidas como reciclagem mecânica, o que diferencia uma da outra é que na primária utilizam-se polímeros pré-consumo e na secundária, polímeros pós-consumo (SPICKER *et al.*, 2019). A reciclagem do polipropileno, em particular, pode ser realizada mecanicamente devido às características e propriedades do material descritas no subitem 2.4.1. Na reciclagem mecânica alguns métodos como extrusão, injeção, compactação, termoformagem, entre outros são aplicados. Algumas etapas na reciclagem mecânica são fundamentais como, fragmentação, lavagem, secagem, reprocessamento e transformação do polímero reciclado em novo artefato, conforme observadas na FIG. 2.4.

A FIG. 2.4 apresenta, esquematicamente, a cadeia de valor do polipropileno reciclado doado para estudo, posteriormente caracterizado e processado.



NOTA: ¹Pode ocorrer na mesma planta ou em unidades de moagem terceirizadas. Na etapa de separação os reciclados são submetidos à lavagem, secagem e classificação

FIGURA 2.4 - Resumo do fluxograma de reciclagem mecânica do PPr utilizado em estudo

Nesta abordagem, os resíduos poliméricos são um dos principais componentes dos resíduos sólidos urbanos globais e, como tal, apresentam uma fonte promissora de matérias-primas para materiais compósitos, especialmente devido ao volume excedente (MIYAHARA *et al.*, 2018). Deste modo, o desenvolvimento de novos manufaturados compósitos de valor agregado usando reciclado, como o polipropileno e, cargas orgânicas e inorgânicas está assumindo maior importância na conservação ambiental (POLETTI, 2017; CAICEDO *et al.*, 2018).

Convencionalmente, conforme Spicker *et al.* (2019), o desempenho do polipropileno reciclado pode ser promovido pela incorporação de aditivos, como partículas de talco; carbonato de cálcio (CaCO₃); nanoargila; fibras (ex. carbono, vidro, lignocelulósicas) e polipropileno virgem, podendo os compósitos reciclados de polipropileno serem usados para finalidades exigentes, como peças em indústrias automotivas e na construção civil.

2.2 Resíduos de eucalipto

A área total de árvores plantadas no Brasil para fins industriais totalizou 9,55 milhões de hectares (ha) em 2020. Os plantios de eucalipto (*Eucalyptus*) destacam-se entre as florestas plantadas devido ao rápido crescimento e, portanto, alta produtividade volumétrica, além de ser um material homogêneo disponível como rota alternativa ao uso da madeira nativa. A rotação média para o eucalipto no Brasil é de 7 anos (PENA-VERGARA *et al.*, 2022).

As mudanças climáticas podem ser um dos fatores que impactaram na queda de produtividade média por ano no plantio de eucalipto de 38,6 m³/ha, em 2019, para 36,8 m³/ha. Em 2020, os plantios de eucalipto ocuparam 7,47 milhões de hectares representando 78% do total de área plantada de árvores no Brasil, concentrados principalmente em Minas Gerais (27,6%), em São Paulo (18,1%) e no Mato Grosso do Sul (15,1%) (IBÁ, 2021). Nos últimos sete anos, o crescimento da área de eucalipto foi de 1,1% a.a. O Mato Grosso do Sul tem liderado esta expansão, com uma taxa média de crescimento de 7,4% a.a. (IBÁ, 2019). No mesmo ano, o consumo brasileiro de madeira proveniente de árvores plantadas para uso industrial avançou 3,0%, frente ao ano de 2019, atingindo a marca de 216,6 milhões de m³. Esta alta deveu-se, exclusivamente, ao aumento de consumo de eucalipto, que cresceu 4,6% (IBÁ, 2021).

O Brasil é um dos maiores produtores florestais do mundo, o que o torna consequentemente, um dos maiores geradores de resíduos. Em 2018, o setor gerou 52,0 milhões de toneladas de resíduos, sendo que, desse total, 36,9 milhões (70,9%) foram gerados pelas atividades florestais e 15,1 milhões (29,1%) pelas industriais, de acordo com IBÁ (2019). Em 2019, a maior parte da destinação de resíduos da fábrica e da área florestal por parte dos produtores foi para geração de energia, cerca de 67%. Em segundo lugar foi observada a destinação para outros setores industriais para reutilização como matéria-prima, um percentual de 12% (IBÁ, 2020).

Os resíduos do eucalipto representam 17-38% quando comparados à biomassa da madeira. Esses valores dependem da idade da árvore, podendo também ser decorrentes de variações no método de medição utilizado em cada estimativa, conforme Pena-Vergara *et al.* (2022). Estudos realizados por Pena-Vergara e colaboradores (2022) mostram que os resíduos florestais chegam a 20% para o eucalipto e 40% para o pinus em relação à quantidade de madeira produzida. Estima-se uma geração anual de 16-20 x 10⁶ t de resíduos florestais de uma produção de 80 x 10⁶ t de madeira plantada com 70% sendo eucalipto. Considerando os resíduos

da indústria madeireira, madeira serrada e painéis, $33 \times 10^6 \text{ m}^3$ ($15 \times 10^6 \text{ t}$) é produzido e 72% de toda a madeira processada se transforma em resíduos.

Nesse sentido, a alta disponibilidade de florestas plantadas, a utilização de resíduos florestais na indústria de processamento de madeira e os resíduos da indústria madeireira, em particular os derivados da madeira de eucalipto, torna-se viável a exploração desta importante matéria-prima lenhosa na forma de partículas e fibras para produção de compósitos verdes segundo Bogataj *et al.* (2019), devido a algumas características e propriedades do material descritas no subitem 2.5.1. Assim, o aproveitamento desses resíduos em novos produtos minimiza os problemas ambientais além de custos logísticos para o setor.

2.3 Resíduos de granito

A produção brasileira de materiais rochosos naturais, para ornamentação e revestimento, foi estimada pela Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (ABIROCHAS) em 9,2 milhões de toneladas (Mt) no ano de 2017. Essa produção inclui granitos, pegmatitos e outras rochas silicáticas, além de mármore, travertinos, ardósias, quartzitos maciços e foliados, basaltos e gabros, serpentinitos, entre outros. Os materiais comercialmente classificados como granitos correspondem a, aproximadamente, 5,0 Mt (55% do total produzido) e, quanto a distribuição estimada da produção de rochas ornamentais pelos estados é destaque o Espírito Santo (3,4 Mt) e Minas Gerais (1,9 Mt) como os dois principais polos do Brasil, conforme ABIROCHAS (2018). O granito é um dos materiais de construção mais utilizados e conduz a uma quantidade significativa de resíduos. A produção anual de resíduos de corte de granito (RCG) e mármore (RCM) foi estimada em 78 Mt em todo o mundo. O desperdício de granito é altamente poluente devido às técnicas e processos utilizados durante a fabricação e à natureza da alta alcalinidade desses rejeitos. A produção de RCG pode ser estimada em 22 milhões de toneladas por ano (Mtpa), levando em consideração que a quantidade desses resíduos gerados durante o corte e processamento industrial é de 65% da produção total de granito (GONZALEZ-TRIVIÑO *et al.*, 2019).

Os resíduos particulados de granito produzidos nas fábricas estão em forma de lama devido à presença de água e, a quantidade de águas residuais desta operação é considerada alta. Não é reciclada, pois a água é altamente alcalina que, se reutilizada, pode ofuscar as placas a serem polidas. Em grandes fábricas, onde os blocos são cortados em placas, a água de resfriamento é armazenada em covas até que as partículas suspensas assentem nos tanques de sedimentação, então a lama é coletada em caminhões e disposta no chão da fábrica para

secagem (LAKHANI; KUMAR; TOMAR, 2014). A lama afeta a produtividade da terra como resultado da diminuição da força e da absorção de água e também da percolação. Além disso, devido à deposição a longo prazo, as áreas de despejo de lodo não são capazes de suportar a vegetação e permanecem degradadas, enquanto as partículas mais finas influenciam seriamente a disponibilidade de água subterrânea e interrompem o regime de fluxo dos aquíferos. Quando a lama perde o conteúdo de água, lama seca com conteúdo altamente fino inferior a 363 µm não biodegradável será gerada, que por vez fica suspensa no ar (ZAINUDDIN *et al.*, 2019; SOUSA *et al.*, 2021), podendo gerar sérios problemas de saúde humana, como a silicose.

Na última década, os resíduos de corte de granito são utilizados principalmente na construção civil para produzir materiais na forma de argamassas, tijolos e telhas. No entanto, novas aplicações para esses resíduos são necessárias devido aos altos volumes produzidos e ao crescimento médio da produção mundial estimado em 6% a.a. (ALVES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2015). A reutilização de resíduos industriais está atraindo interesse pela pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. Em particular, os resíduos minerais comumente descartados no meio ambiente são hoje considerados fontes relevantes de matérias-primas (CARVALHO *et al.*, 2018). Isto posto, a escolha deste material em novas tecnologias fornece uma saída para um resíduo que raramente é usado e com alto grau poluidor. Segundo Shamsabadi *et al.* (2018) a maioria das pesquisas sobre a utilização de resíduos de granito está limitada ao uso da lama dos processos de corte, polimento ou do próprio granito triturado como agregados na produção de concreto e cerâmica.

2.4 Matrizes poliméricas

Os polímeros são utilizados como matrizes devido às propriedades mecânicas à temperatura ambiente, baixo custo e peso, excelentes processabilidades e conformabilidades, entre outros. As matrizes poliméricas compreendem os termoplásticos (i. vantagens - reciclado, pós-moldável, resistente, dúctil; ii. desvantagens - fluxo de fusão deficiente, precisa ser aquecido acima do ponto de fusão para fins de processamento) e termofixos (i. vantagens - baixa viscosidade, estabilidade térmica; ii. desvantagens - frágil, não reciclável por meio de técnica padrão, não é pós-moldável) (PUNYAMURTHY *et al.*, 2017).

2.4.1 Matriz termoplástica - Polipropileno

O polipropileno (C_3H_6)_n é um produto petroquímico obtido pela polimerização de adição do gás propeno, um composto orgânico insaturado. Neste processo, calor, radiação de alta energia e um iniciador ou um catalisador são adicionados. Na década de 1950 o polipropileno (PP) deixou de ser apenas um óleo de baixo peso molecular e pouco valor comercial, para se transformar em um produto com inúmeras finalidades. O desenvolvimento do polipropileno ocorreu com a descoberta em 1954 dos catalisadores estereoespecíficos Ziegler-Natta, que possibilitaram a produção de um PP cristalizável (MADDAH, 2016). O polipropileno é um polímero vinílico no qual cada átomo de carbono é ligado a um grupo metila, o que confere as propriedades descritas na TAB. 2.1.

Polímero atóxico, inodoro, branco e opaco de estrutura semicristalina do grupo das poliolefinas, o polipropileno apresenta características mecânicas relevantes e diversidade de graus. O mesmo é comercialmente encontrado em grande variedade de massa molar, polidispersão e cristalinidade (DAMIN *et al.*, 2016). Apresenta como vantagens baixo custo e fornece propriedades como baixo peso específico em comparação com metais e ligas metálicas, transparência, dureza superficial, resistência à ruptura por flexão, alta temperatura de distorção térmica, rigidez, resistência ao impacto, isolamento elétrico, baixa absorção de umidade, biologicamente resistente a microorganismos, estabilidade dimensional, reciclabilidade, elevada processabilidade, entre outras características (AFFANDI *et al.*, 2018; RAGUNATHAN *et al.*, 2018).

Na TAB. 2.1 são listadas algumas das propriedades do polipropileno virgem de acordo com a norma ASTM D4101-17e1.

TABELA 2.1
Propriedades típicas do polipropileno

PROPRIEDADES	VALOR	UNIDADE
Densidade, ρ , (23°C)	0,900-0,910	g/cm ³
Massa molar	80.000-500.000	g/mol
Índice de fluidez, MFI, (230°C/2,16 kg)	0,2-11,0	g/10 min
Temperatura de transição vítrea (T _g)	-18 a 12	°C
Temperatura de fusão cristalina (T _m)	160-175	°C
Temperatura de decomposição (T _d)	336-366	°C
Temperatura de uso	-5 a 100	°C
Temperatura de amolecimento Vicat (10 N)	148-154	°C
Temperatura de deflexão térmica (0,455 MPa)	91-130	°C
Resistência à tração	21,0-41,4	MPa
Resistência à flexão	28,0-54,6	MPa
Módulo de elasticidade em tração	1,14-2,40	GPa
Módulo de elasticidade em flexão	1,10-1,31	GPa
Resistência ao impacto Izod (23°C)	20-40	J/m
Alongamento na ruptura	3-700	%
Grau de cristalinidade	40-70	%
Absorção de água (24 h)	0,01	%
Opacidade	24-36	%
Índice de refração	1,49	-
Dureza (Shore) escala D	70-75	-

FONTE - CARASCHI; LEÃO, 2002, p. 1601; LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO JR., 2006, p. 106; PEREIRA *et al.*, 2015, p. 14; HYIE *et al.*, 2017, p. 5; YASHAS GOWDA *et al.*, 2018, p. 5; MAZIERO *et al.*, 2019, p. 4782, BRASKEM, 2019, p. 6-8 [adaptado]

As propriedades do polipropileno variam de acordo com as condições do processo, estereoregularidade da cadeia (isotático, sindiotático e atático), componentes do copolímero, peso molecular e distribuição do peso molecular, morfologia e grau de cristalinidade. O polipropileno apresenta ambas as fases, amorfa e cristalina, sendo a porcentagem de cada fase dependente do arranjo estrutural das cadeias poliméricas e das condições em que a resina é transformada no produto final (SIMANKE *et al.*, 2016). Pode ser classificado quanto à estrutura (MADDAH, 2016) em: i. homopolímero - contendo apenas monômero de propileno em uma

forma sólida semicristalina, apresenta rigidez e quota de mercado aproximada de 65-75%; ii. copolímero aleatório - obtido pela incorporação aleatória de moléculas de etileno (1-8%) ao polímero, apresenta propriedade óptica e quota de mercado aproximada de 5-10%; e iii. copolímero heterofásico - obtido pela incorporação específica de moléculas de eteno (45-65%) ao polímero, apresenta resistência ao impacto e quota de mercado aproximada de 20-30%.

O polipropileno tem a menor densidade entre os polímeros de engenharia, possui resistência química a ácidos, álcoois e bases diluídos e concentrados, aldeídos, ésteres, hidrocarbonetos alifáticos e cetonas (LOU *et al.*, 2013). Pode ser processado por métodos de conversão, como extrusão, injeção, filmes, sopro, rotomoldagem, compactação e termoformagem (MONSORES *et al.*, 2017). Particularmente, adequado para itens como bandejas, funis, baldes, tubos para construção civil, brinquedos, sacarias, garrafas, compósitos, redes de pesca, peças externas e internas de automóveis, equipamentos e materiais médico-cirúrgico, carcaças de eletrodomésticos, cabos para ferramentas manuais, fibras e fios têxteis, entre outros.

Segundo Simanke *et al.* (2016) apesar do polipropileno possuir algumas restrições em aplicações que exigem excelentes propriedades ópticas, as mesmas podem ser otimizadas pela copolimerização de propeno com comonômeros, como etileno e buteno, ou pelo uso de agentes de nucleação. Essas partículas estranhas como sílica, talco e sais orgânicos adicionadas ao polipropileno atuam como iniciadoras do processo de nucleação, acelerando a taxa de cristalização. Os agentes de nucleação estão sendo amplamente utilizados para aumentar as propriedades mecânicas e ópticas do polipropileno e seus copolímeros. Os mesmos também são usados para acelerar a cinética de cristalização, reduzindo os tempos de ciclo de moldagem por injeção e, conseqüentemente, reduzindo os custos de produção. A eficiência do agente nucleante depende do tamanho da partícula, morfologia, estrutura química e comportamento quando incorporada ao polímero na obtenção de compósitos.

Quanto à preparação de materiais compósitos, o polipropileno é o polímero mais comumente utilizado como matriz para enchimento, reforço e mistura de cargas vegetais ou minerais na última década (ZDIRI *et al.*, 2018). O mesmo é capaz de competir com polímeros de maior custo no mercado e ser utilizado em várias aplicações, devido à baixa temperatura de processamento, cristalinidade, disponibilidade, entre outras propriedades (DAMIN *et al.*, 2016; AFFANDI *et al.*, 2018) já citadas. O uso do polipropileno para finalidades mais nobres, como na indústria automobilística, exige resistência elevada que pode ser alcançada com a introdução de fibras e partículas, que contribuem também para aumento da estabilidade térmica (MONSORES *et al.*, 2017). Embora seja um polímero não polar e tenha uma fraca adesão

interfacial, esta desvantagem é contornada utilizando um agente de acoplamento ou aumentando a rugosidade superficial das fibras (MADDAH, 2016). Consequente, conforme Yang *et al.* (2019) as características do polipropileno virgem e reciclado para determinados usos na construção civil e indústria automotiva podem ser modificadas com a incorporação de plastificantes, modificadores de impacto e pigmentos como o negro de fumo. Segundo Darshan Kumar *et al.* (2014), as propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno reciclado são aproximadamente 9% menores do que o polipropileno virgem. Frente ao contexto exposto, elevar as propriedades do polipropileno reciclado usando materiais de preenchimento torna-se promissor.

2.5 Cargas vegetais e minerais

Algumas das propriedades dos polímeros estão relacionadas e são controladas pela estrutura molecular. No entanto para algumas finalidades torna-se necessário modificar as propriedades mecânicas, físicas e químicas a um nível muito maior do que é possível pela simples alteração dessa estrutura molecular fundamental. Para isto cargas são introduzidas intencionalmente com objetivo de aumentar ou modificar muitas dessas propriedades e, dessa forma, tornar um polímero mais útil em serviço. As cargas são materiais sólidos insolúveis adicionadas durante a formulação, a fim de reduzir custos ou alterar as propriedades físicas e mecânicas do compósito (WANG *et al.*, 2014). Causam aumento da viscosidade, da dureza, da rigidez, auxiliam na estabilidade dimensional e reduzem a retração no resfriamento (ÇAVUŞ; MENGELOĞLU, 2016). Podem ser classificadas quanto à forma geométrica em particuladas ou fibrosas e em fontes: i. metálicas - partículas metálicas (ex. granalhas de aço), fibras metálicas, entre outros; ii. orgânicas (vegetais, animais) - resíduos (ex. fibras e partículas de madeira), eucalipto, pinus, bambu, couro, fibra de lã canina, cânhamo, linho, casca de banana, casca de arroz, abacá, algodão, kenaf, rami, bagaço de cana-de-açúcar, palma, dendê, folha de abacaxi, henequen, sisal, juta, entre outros (RAGUNATHAN *et al.*, 2017; PEÇAS *et al.*, 2018); e iii. inorgânicas (minerais) - resíduos (ex. partículas de granito e mármore, entre outros), sílica, sulfato de bário ($BaSO_4$), carbonato de cálcio, alumina (Al_2O_3), fibras de cerâmica, fibras de vidro, talco, argilas, entre outros (YU *et al.*, 2016; ALVES *et al.*, 2018a).

Por outro lado, as cargas são divididas de acordo com a forma de atuação em (ZAABA; ISMAIL, 2019): i. enchimento - alteram as propriedades da matriz, reduzem o custo do produto e aumentam a condutividade térmica e elétrica (ex. carbonatos, argilas, talco, entre outros); ii. reforço - aumentam o desempenho mecânico e a estabilidade dimensional da matriz após

resfriamento da peça (ex. fibras e partículas orgânicas, inorgânicas, entre outros). O aumento nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do compósito é fortemente influenciado pelas características do material de reforço, como por exemplo, a distribuição das fibras e partículas, natureza química da superfície, razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) das fibras e fração volumétrica máxima de empacotamento da carga. A alta fração mássica do reforço na matriz pode comprometer as propriedades mecânicas, favorecendo a aglomeração da carga e, conseqüentemente, baixa dispersão do polímero; e iii. funcionais - modificam propriedades específicas do compósito, como a condutividade elétrica e térmica (ex. negro de fumo, fibras metálicas, fibras de carbono, entre outros).

2.5.1 Fibras de eucalipto

Dentre as madeiras folhosas comercializadas, o eucalipto recebe uma atenção especial do setor madeireiro nacional em função do fornecimento de matéria-prima em forma de fibras para a fabricação de produtos, como os compósitos (SILVA *et al.*, 2016). Isto se deve à elevada produtividade em curto espaço de tempo e em diferentes condições climáticas, além da qualidade e forma (tronco retilíneo e cilíndrico) (GALLIO *et al.*, 2018). As fibras de eucalipto possuem em média resistência à tração de 200-1300 MPa e módulo de elasticidade em tração de 45 GPa. Esses valores variam para as diferentes espécies de eucalipto existentes e comparado ao da fibra de sisal, o módulo de elasticidade em tração chega a ser superior (FÖRDÖS; TRAM, 1986).

Na TAB. 2.2 é apresentado alguns exemplos das características físicas e dimensões das fibras de madeiras de *Eucalyptus*.

TABELA 2.2
Caracterização física e dimensões das fibras de eucalipto

PARÂMETROS	<i>E. globulus</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Comprimento da fibra (μm)	918 ^[1] , 925 ^[3] , 850 ^[4] , 727 ^[13]	964 ^[1] , 971 ^[5] , 1002 ^[7] , 1175 ^[8] , 1135 ^[9] , 940 ^[12] , 759 ^[13] , 988 ^[15]	900 ^[2] , 800 ^[6] , 922 ^[9] , 875 ^[10] , 897 ^[11]
Diâmetro da fibra (μm)	14,60 ^[1] , 15,00 ^[3] , 15,96 ^[4] , 18,20 ^[13]	13,60 ^[1] , 18,51 ^[5] , 19,37 ^[7] , 23,90 ^[8] , 20,10 ^[9] , 18,04 ^[12] , 18,90 ^[13] , 18,50 ^[15]	16,91 ^[2] , 19,80 ^[6] , 17,00 ^[9] , 19,93 ^[10] , 16,24 ^[11]
Diâmetro do lúmen (μm)	9,62 ^[3] , 9,27 ^[4]	7,69 ^[5] , 11,66 ^[7] , 14,10 ^[8] , 10,30 ^[9]	5,59 ^[2] , 9,20 ^[9] , 8,40 ^[10] , 7,51 ^[11]
Espessura da parede celular (μm)	3,20 ^[1] , 3,00 ^[3] , 3,35 ^[4]	3,20 ^[1] , 5,70 ^[5] , 3,86 ^[7] , 4,90 ^[8] , 4,90 ^[9] , 5,03 ^[12]	5,61 ^[2] , 3,90 ^[9] , 5,76 ^[10] , 4,44 ^[11]
Densidade básica da madeira (g/cm^3)	0,700 ^[1] , 0,535 ^[3] , 0,577 ^[13]	0,560 ^[1] , 0,432 ^[7] , 0,508 ^[12] , 0,503 ^[13]	0,510 ^[2] , 0,512 ^[6] , 0,351 ^[10] , 0,560 ^[11] , 0,460 ^[14]

Referências: AREA *et al.*, 2007^[1]; GONÇALEZ *et al.*, 2014^[2]; TAVARES; QUILHÓ; PEREIRA, 2006^[3]; CARRILLO *et al.*, 2015^[4]; REZENDE *et al.*, 2018^[5]; LIMA *et al.*, 2019a^[6]; BELINI *et al.*, 2008^[7]; TREVISAN *et al.*, 2017^[8]; TALGATTI *et al.*, 2020^[9]; BENITES *et al.*, 2018^[10]; LIMA *et al.*, 2019b^[11]; TRUGILHO; LIMA; MORI, 2003^[12]; NEIVA *et al.*, 2015^[13]; MEDEIROS *et al.*, 2016^[14]; MESQUITA *et al.*, 2017^[15]

No geral, a madeira é basicamente constituída de celulose (regiões cristalinas e amorfas), hemicelulose (poliose, região amorfa) e lignina (região amorfa), conforme estrutura organizacional esquemática representada na FIG. 2.5. A celulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n é o componente principal e o material natural mais abundante. Pode ser caracterizada como um polissacarídeo que se apresenta como um polímero linear de alto peso molecular. As moléculas de celulose são lineares e tem forte tendência para formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas na qual as regiões cristalinas, altamente ordenadas se alternam com as regiões amorfas (NEIVA *et al.*, 2015). Os componentes da madeira, representados na FIG. 2.5 podem ser encontrados em diferentes partes da estrutura biológica da planta, sendo a hemicelulose a matriz que cobre o esqueleto da

celulose e a lignina o material incrustante ou camada protetora (HIDALGO-SALAZAR *et al.*, 2018).

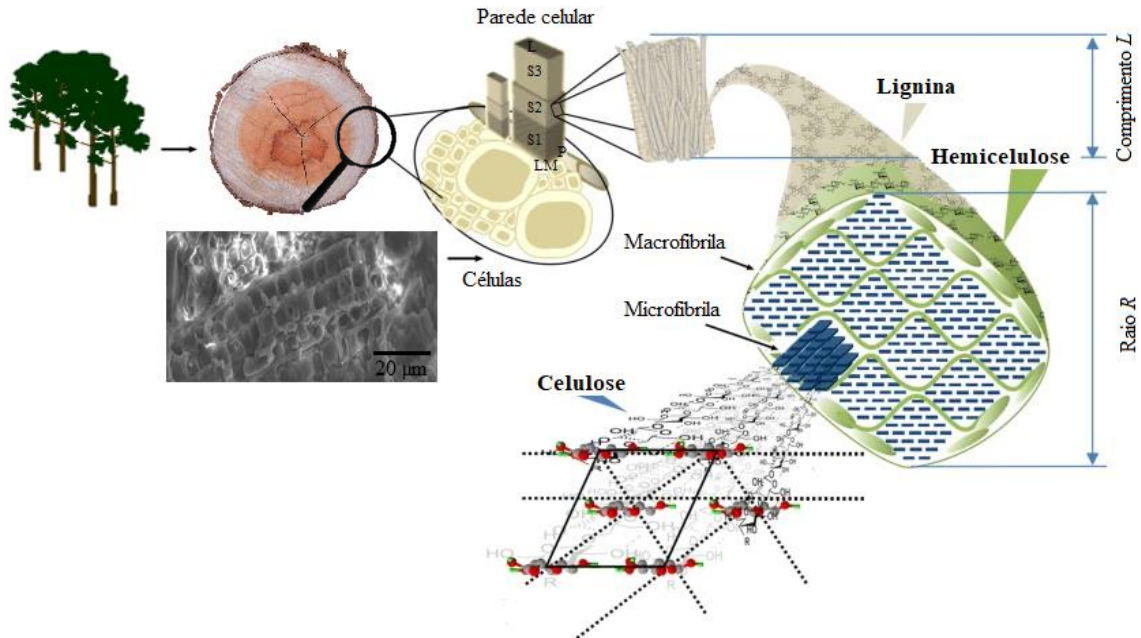


FIGURA 2.5 - Visão tridimensional do modelo da parede celular (composta de celulose, hemicelulose e lignina).

LM = lamela média, P = parede primária, S1 = parede secundária externa, S2 = parede secundária média, S3 = parede secundária interna, L = lúmen. A micrografia refere-se ao plano transversal às células da fibra de eucalipto, não tratadas

FONTE - VIELL *et al.*, 2020, p. 4895 [adaptado]

Essa variabilidade natural da composição química da madeira influencia diretamente no rendimento, nas propriedades e na qualidade dos produtos. Assim, caracterizar essa variabilidade e correlacioná-la com a utilização final torna-se uma etapa essencial para a correta destinação desta matéria-prima (CARNEIRO *et al.*, 2017). Essa variação está intrinsecamente relacionada com (AREA *et al.*, 2007): i. cinzas - material inorgânico na forma de óxidos; ii. extrativos - substâncias extraíveis como resinas, óleos, ceras e graxas, em solventes orgânicos; iii. lignina - substância aromática de estrutura complexa presente na parede celular, que confere suporte estrutural, impermeabilidade e resistência à degradação por insetos; e iv. holocelulose - caracteriza os carboidratos totais presentes na célula vegetal em conjunto com polissacarídeos e polissacarídeos não-celulósicos denominados de hemicelulose.

Na TAB. 2.3 e FIG. 2.6 são apresentados alguns exemplos dos constituintes químicos de madeiras de *Eucalyptus*.

TABELA 2.3
Caracterização química de madeiras de eucalipto

PARÂMETROS	<i>E. globulus</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Extrativos totais (%)	3,40 ^[1] , 6,10 ^[5] , 3,80 ^[6]	3,00 ^[1] , 9,26 ^[2] , 7,24 ^[4] , 6,70 ^[5] , 1,11 ^[8]	3,68 ^[3] , 6,51 ^[9]
Lignina insolúvel (%)	19,70 ^[1] , 23,80 ^[6]	25,80 ^[1] , 27,82 ^[2] , 29,16 ^[4] , 22,11 ^[8]	23,84 ^[3] , 25,20 ^[7] , 26,70 ^[9]
Celulose (%)	42,50 ^[1]	43,80 ^[1] , 53,24 ^[8]	48,90 ^[7]
Hemicelulose (%)	30,20 ^[1]	24,50 ^[1] , 17,58 ^[8]	17,30 ^[7]
Holocelulose (%)	70,10 ^[5] , 69,00 ^[6]	61,28 ^[2] , 66,80 ^[5]	71,67 ^[3] , 66,12 ^[9]
Cinzas a 525°C (%)	0,40 ^[1] , 0,60 ^[5]	0,43 ^[1] , 0,15 ^[4] , 0,40 ^[5]	0,82 ^[3] , 0,67 ^[9]

Referências: AREA *et al.*, 2007^[1]; REZENDE *et al.*, 2018^[2]; BENITES *et al.*, 2018^[3]; TRUGILHO; LIMA; MORI, 2003^[4]; NEIVA *et al.*, 2015^[5]; TAVARES; QUILHÓ; PEREIRA, 2006^[6]; LIMA *et al.*, 2019a^[7]; GALLIO *et al.*, 2020^[8]; MEDEIROS *et al.*, 2016^[9]

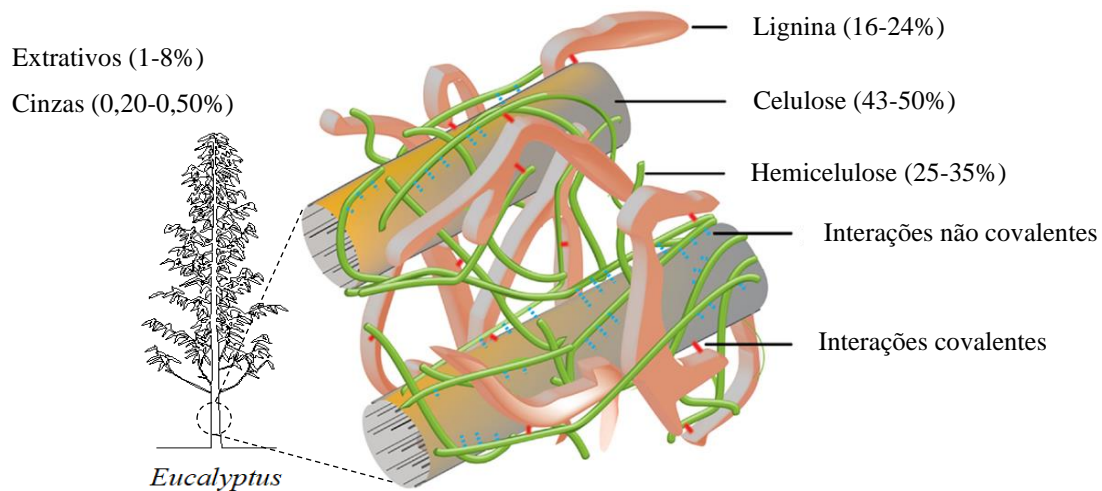


FIGURA 2.6 - Representação genérica da composição química da estrutura lignocelulósica do eucalipto

FONTE - KOBAYASHI *et al.*, 2016, p. 693; LUKMANDARU, 2018, p. 194; BRANCO; SERAFIM; XAVIER, 2019, p. 3 [adaptado]

A madeira é um material ortotrópico e é considerada a maior fonte de fibra de lignocelulose, tendo uso na fabricação de carvão, grãos (biomassa), papel, estruturas e reforços para materiais poliméricos, entre outros (RAGUNATHAN *et al.*, 2017; RAGUNATHAN *et al.*, 2018). As fibras lignocelulósicas estão disponíveis em muitas formas diferentes e produzem propriedades distintas quando empregadas como cargas de reforço em compósitos de polímero,

como polietileno, poliestireno, poli(cloreto de vinila) e polipropileno (CZŁONKA *et al.*, 2020). Algumas espécies do gênero *Eucalyptus* têm sido utilizadas como material de reforço em compósitos, por apresentarem fibras de boa qualidade, rápido crescimento, origem renovável e preço relativamente baixo (CAMPINHOS JR., 1999). O eucalipto apresenta fibras mais curtas, entre 500 e 3000 μm de comprimento (CAMPBELL; COUTTS, 1980). Usando-se fibras curtas é possível obter uma maior densidade de fibras em massa ou em volume, em relação às fibras longas e, portanto, consegue-se reduzir as áreas sem fibras de acordo com Chung (2005).

As fibras naturais proporcionam benefícios comparadas às fibras sintéticas, devido à menor densidade, biodegradabilidade, reciclabilidade, baixa abrasividade, não toxicidade, natureza não corrosiva, fácil disponibilidade (abundantes na natureza e renovadas anualmente) e custo relativamente baixo (POLETTI, 2016b; LEMOS *et al.*, 2017). Entretanto, compósitos de fibras naturais podem apresentar algumas desvantagens, tais como menor resistência ao impacto e estabilidade térmica pobre. A hidrofiliabilidade das fibras vegetais reflete de forma negativa, resultando em uma alta capacidade de absorção de umidade (aumento de espessura) e fraca adesão a matrizes hidrofóbicas, interferindo diretamente nas propriedades em tração e flexão de materiais compósitos (GUPTA, 2016; MOHAMMADI; MIRMEHDI; HUGEN, 2016). Neste caso, a aplicação de tratamentos químicos em fibras vegetais torna-se relevante, conforme será apresentado no subitem 2.5.1.1 Tratamentos químicos em fibras lignocelulósicas.

Nesta abordagem de fibras lignocelulósicas em matriz polimérica, estudos como os de Verma *et al.* (2017) investigaram a influência da serragem de madeira *Dalbergia sissoo* não tratada, como reforço nas propriedades higroscópicas e reológicas do compósito produzido com polipropileno reciclado pós-consumo e virgem. A serragem de madeira de 200-250 μm foi composta na forma de grãos em extrusora de rosca dupla (80 rpm e pressão do barril de 40 bar, com zona de aquecimento 170-180-190-200°C), para a qual utilizados os compósitos de matriz polipropileno 80, 70, 60 e 50% em peso. Foram moldados corpos de prova pelo método de moldagem por injeção com formulações alteradas baseadas no tipo de polímero sintético PP, forma de polímero sintético reciclado e virgem, teor de serragem de madeira e inclusão de agente de acoplamento anidrido maleico. Os resultados mostraram que a absorção de água do compósito de polipropileno reciclado (em 24 horas 0,21-3,87%) foi menor que a do compósito de polipropileno virgem (em 24 horas 0,25-5,56%), devido ao aumento na densidade do polímero por consequência da reciclagem. O aumento de espessura dos compósitos polímero-madeira (WPCs) seguiu uma tendência similar de absorção de água. A espessura do compósito de PPr (em 24 horas 0,16-5,24%) foi baixa comparada ao compósito em matriz de PPv (em 24

horas 1,05-7,50%). O polipropileno maleatado quando incorporado em pequena concentração de 3-5% em peso nas formulações aumentou notavelmente a estabilidade dimensional dos WPCs, reduziu a absorção de água e a espessura devido à ligação intermolecular. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que os WPCs com base em matriz de PPr possuem distribuição homogênea do preenchimento de madeira do que WPCs com base em PPv. O índice de fluidez diminuiu com aumento de madeira nos compósitos PPr (de 9,43-4,86 g/10 min) e PPv (de 10,40-5,34 g/10 min) respectivamente, devido à extensão da cadeia contínua de moléculas que reduzem a flexibilidade das moléculas no polímero e aumentam a viscosidade.

Em pesquisas de Spadetti e colaboradores (2017) foram verificados o comportamento mecânico, morfológico e térmico de compósitos de polipropileno reciclado pós-consumo de copos descartáveis e polipropileno virgem, reforçados com até 40% em peso de fibras de celulose de eucalipto (Fc, 500 μm - 35 *mesh*) não tratadas. Os compósitos foram preparados em câmara de mistura fechada HAAKE MiniLab II operando a 100 rpm e temperatura de 190 °C. Os corpos de prova foram moldados pelo processo de injeção em injetora HAAKE MiniJet II. Os resultados mostraram que os compósitos de polipropileno reciclado com 30% de fibras de celulose de eucalipto e os compósitos de polipropileno virgem, com 20% Fc, tiveram um aumento significativo no grau de cristalinidade ($X_c\%$, 30,95 e 35,83 respectivamente), indicando com isso uma resistência mecânica mais elevada. Já nas amostras com 40% Fc, houve uma diminuição na rigidez do material (módulo de armazenamento, E' , 2252 e 3370 MPa respectivamente). Os resultados foram confirmados por MEV (FIG. 2.7), onde observou-se a aglomeração das fibras de celulose na matriz (FIG. 2.7e-f). Não houve alteração nas temperaturas de transição vítrea e fusão cristalina dos compósitos.

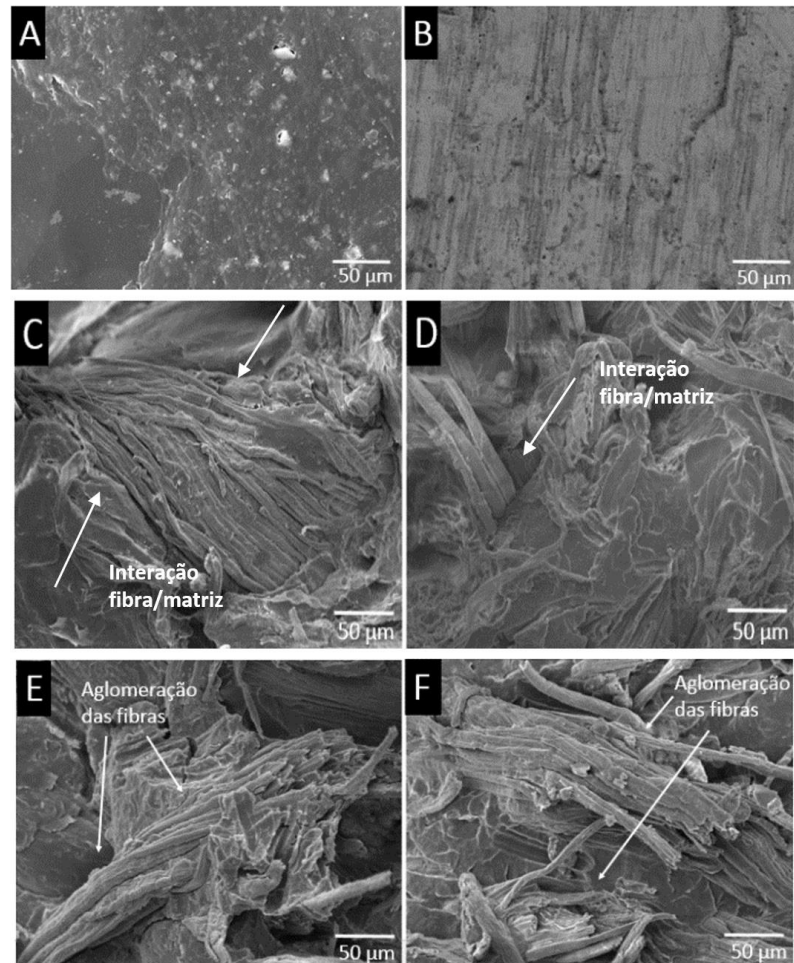


FIGURA 2.7 - Micrografias da superfície das amostras. (a) PPr; (b) PPv; (c) PPr-30Fc; (d) PPv-20Fc; (e) PPr-40Fc; e (f) PPv-40Fc

FONTE - SPADETTI *et al.*, 2017, p. 88

De acordo com Mertens, Gurr e Krause (2017), em geral, o desempenho de reforço das fibras em compósitos depende das propriedades da fibra (módulo de resistência) e do polímero da matriz (estabilidade química), bem como da qualidade da ligação interfacial (ligação efetiva). A resistência à tração das fibras precisa ser maior que a do polímero da matriz. Além disso, a matriz não deve falhar antes das fibras e, para ter um efeito de reforço, as fibras precisam ter uma relação mínima entre comprimento e diâmetro. Essa proporção mínima também é influenciada pelas propriedades da matriz e é expressa como o comprimento crítico da fibra. O comprimento crítico da fibra pode ser calculado pela EQ. 2.1, com comprimento de transferência l_c (mm), diâmetro d_t (mm), resistência à tração da fibra σ_f^* (MPa) e resistência ao cisalhamento interfacial da matriz τ_c (MPa).

A EQUAÇÃO 2.1 indica que quanto menor o diâmetro da fibra, menor o comprimento crítico da fibra e reforços ainda são viáveis. Segundo Chung (2005) quanto menor for o comprimento crítico da fibra, mais fácil será a sua dispersão na matriz.

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d_t}{2 \cdot \tau_c} \quad (2.1)$$

2.5.1.1 Tratamentos químicos em fibras lignocelulósicas

A presença de água livre e grupos hidroxila, especialmente nas regiões amorfas, prejudica a capacidade de aderência da fibra na matriz. A alta absorção de água e umidade na fibra de celulose provoca aumento de espessura e efeito de plasticidade, o que resulta em instabilidade dimensional. A incompatibilidade de componentes é responsável por uma baixa aderência na interface fibra-matriz e baixa dispersão de fibras, o que causa uma diminuição das propriedades mecânicas desses materiais (DAIRI *et al.*, 2017). Assim, duas formas de aumento das propriedades de interface são geralmente utilizadas, a modificação da matriz e/ou o tratamento de superfície das fibras reforçadas de modo a aumentar a compatibilidade com o polímero circundante (POLETTTO, 2016a). Vários métodos químicos têm sido usados para modificar as fibras, o que inclui a silanização, a desparafinação, a acetilação, a benzoilação, o revestimento de látex, a explosão a vapor, a alcalinização e o branqueamento (CZŁONKA *et al.*, 2020; ROSA *et al.*, 2020). Entre esses métodos e o uso de compatibilizantes em compósitos, como o anidrido maleico (ISLAM *et al.*, 2016), a alcalinização é a mais utilizada para o tratamento com fibras vegetais (ARSYAD *et al.*, 2015; IBRAHIM *et al.*, 2017), pois é um método simples, de baixo custo e que promove ganhos consideráveis nas propriedades mecânicas de compósitos, conforme relatado por Zimmermann *et al.* (2014).

Essa modificação alcalina envolve a intrusão de ligações de hidrogênio na estrutura da rede. Durante a alcalinização, cristais curtos são expostos e as celulosas são despolimerizadas. Ainda, as pequenas porções de óleos, cera e lignina que recobrem a superfície externa da parede celular são eliminadas. A adição de hidróxido de sódio aquoso (ex. solução de NaOH 10% m/v) a cargas vegetais causa a ionização dos grupos hidroxila no alcóxido, aumenta a exposição da celulose na superfície da carga e promove o intertravamento mecânico (adesão interfacial). Proporciona o desfibrilamento das fibras, ou seja, a desagregação das fibras em microfibras, aumentando assim a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz líquida. Da mesma forma, a região interfibrilar se torna menos densa e menos rígida após a remoção parcial

de lignina e hemicelulose pela modificação de cargas de celulose (HAN; GONG, 2016; ISLAM *et al.*, 2016; JHA *et al.*, 2019).

Em geral, as fibras naturais tratadas usadas como um tratamento de reforço do compósito possibilitam resistência à tração e módulo de elasticidade superiores do que os compósitos de fibras naturais não tratadas (ARSYAD *et al.*, 2015; DAMIN *et al.*, 2016), como no experimento analisado por Al-Otaibi *et al.* (2020) sobre o efeito de diferentes matrizes de polipropileno (homopolímero virgem - 12 g/10 min, 0,900 g/cm³ - PPv, copolímero de impacto - 70 g/10 min, 0,905 g/cm³ - PPc, homopolímero reciclado - 12 g/10 min, 0,900 g/cm³ - PPr) reforçado com fibras de madeira de tamareira (Ft, 8-12 mm, com 5, 10 e 15% em peso). As fibras foram tratadas em solução aquosa de NaOH 5% m/v à temperatura ambiente por 24 horas, posteriormente, limpas com água para remoção do excesso de NaOH e tratadas termicamente a 70 °C por 72 horas. Verificou-se que as propriedades de tração dos compósitos PPr-Ft e PPc-Ft foram semelhantes às dos compósitos PPv-Ft. A adição de fibras de tamareira à matriz reduziu a resistência à tração, mas aumentou o módulo de elasticidade em tração (carga de fibra de 5% para 15%). O tratamento alcalino elevou a compatibilidade entre as fibras e a matriz, removendo hemicelulose (redução na absorção do grupo carbonila) e outras impurezas. A técnica de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) confirmou a remoção da hemicelulose. A morfologia da amostra de tração fraturada tratada com álcali exibiu adesão superior e menos arrancamento da fibra. A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) revelou que o tratamento alcalino aumentou o índice de cristalinidade (I_c %) em 40,6%, 43,7% e 46,3% para 5, 10 e 15% em peso de fibras, respectivamente, comparado ao PPr (40,5%). Análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a adição de fibras de tamareira tratadas na matriz de PPv reduziu a estabilidade térmica dos compósitos, com 2% de perda de peso, comparado a 4% de perda na incorporação de fibras não tratadas. Resultados semelhantes foram observados para os compósitos PPr-Ft.

Propriedades aprimoradas em compósitos de matriz de PPr pós-consumo de copos descartáveis e fibras da coroa do abacaxi (32 *mesh* - 500 μ m, tratadas com NaOH 10% m/v por 1 hora a 80°C e não tratadas, 5 e 7% em peso) foram obtidas por Reichert *et al.* (2020). A mistura foi realizada em uma extrusora de rosca simples com perfil de temperatura de 190, 204 e 221 °C, posteriormente amostras foram preparadas via moldagem por injeção com temperatura de 210 °C. A diminuição do número de estágios de degradação foi observada por meio das análises de termogravimetria, de quatro na fibra natural para dois nas fibras alcalinizadas, mostrando que a alcalinização realizada nas fibras foi eficaz. Um aumento no grau de cristalinidade das fibras tratadas (picos em 16,35°, 22,35° e 34,49° mais nítidos e

definidos) também foi observado por meio dos resultados de difração de raios X (DRX). Ambas as técnicas indicam que compostos amorfos, como hemicelulose e lignina, foram parcialmente removidos. Todos os compósitos apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade em tração do que o polipropileno reciclado (entre $672,3 \pm 136,0$ - $730,7 \pm 94,9$ MPa, sendo o PPr com $535,2 \pm 18,7$ MPa); no entanto, não houve diferenças na resistência à tração (entre $30,0 \pm 2,0$ - $31,8 \pm 0,5$ MPa, sendo o PPr com $31,8 \pm 3,6$ MPa) entre os diferentes tipos de fibras e níveis de carga. Analisando as micrografias da FIG. 2.8, o compósito com 7% em peso de fibra natural da coroa de abacaxi (FIG. 2.8a e 2.8b) tem dispersão e adesão de fibra pobres na matriz de PPr. Por outro lado, para compósitos reforçados com fibra de coroa de abacaxi alcalinizadas, é possível notar uma mudança na aderência (FIG. 2.8c e 2.8d), indicando uma interação entre fibra modificada e PPr. No entanto, a fraca dispersão de ambas as fibras influenciou a resistência à tração e rigidez dos compósitos.

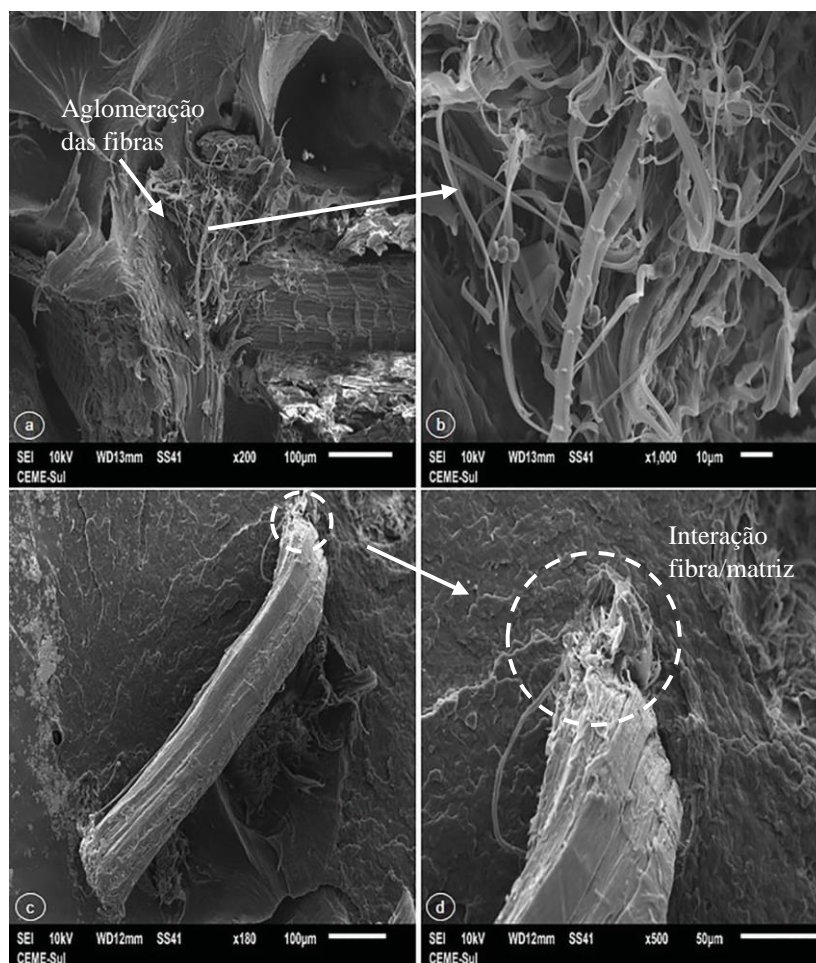


FIGURA 2.8 - Superfícies fraturadas dos compósitos: (a-b) 7% em peso de fibras não tratadas e (c-d) 7% em peso de fibras tratadas

FONTE - REICHERT *et al.*, 2020, p. 1338

Em trabalhos de Bogataj e colaboradores (2019) foi investigada a viabilidade do uso de fibras de celulose (não identificada, razão de aspecto $L/D = 58$) e papel jornal (razão de aspecto $L/D = 38$) em compósitos de matriz de PPr (7,0-10,0 g/10 min e densidade de $0,910 \text{ g/cm}^3$). As fibras de celulose (FIG. 2.9a) e papel jornal (FIG. 2.9b) foram derivadas do branqueamento químico e da recuperação mecânica respectivamente, dos resíduos recebidos da indústria de papel e celulose. Polipropileno reciclado preenchido com 40% em peso de fibras de celulose ou papel jornal, com adição de modificador de impacto (0, 3 e 5% em peso) e agente compatibilizante anidrido maleico (0, 3 e 5% em peso), foram preparados em extrusora de rosca dupla (temperatura na alimentação de 170°C , 180°C no cabeçote e velocidade de rotação da rosca em 200 rpm) e moldagem por injeção (temperaturas de $150\text{-}180^\circ\text{C}$). A estabilidade térmica dos compósitos foi semelhante ao PPr puro para ambos os tipos de enchimentos utilizados. Porém, a cristalinidade diminuiu progressivamente com a adição de fibras de celulose e papel jornal. Compósitos reforçados com fibras de celulose quimicamente branqueadas têm mostrado melhores desempenhos mecânicos e térmicos que as fibras de papel jornal recicladas mecanicamente, o que pode ser atribuído à qualidade inicial da fibra – fibras de celulose mais longas (razão de aspecto) parecem ser mais coerentes e quebram perpendicularmente à matriz polimérica (FIG. 2.9c), enquanto as fibras de papel jornal estão embutidas firmemente no polímero matriz (FIG. 2.9d), sugerindo uma forte ligação adesiva interfacial. A resistência à tração dos compósitos preenchidos com fibras de celulose e papel jornal foi de 36 MPa e 29 MPa, respectivamente, em disparidade de 23 MPa medido para PPr puro. A adição de fibras de celulose e papel jornal leva a um módulo de elasticidade em tração de 16% e 47%, respectivamente.

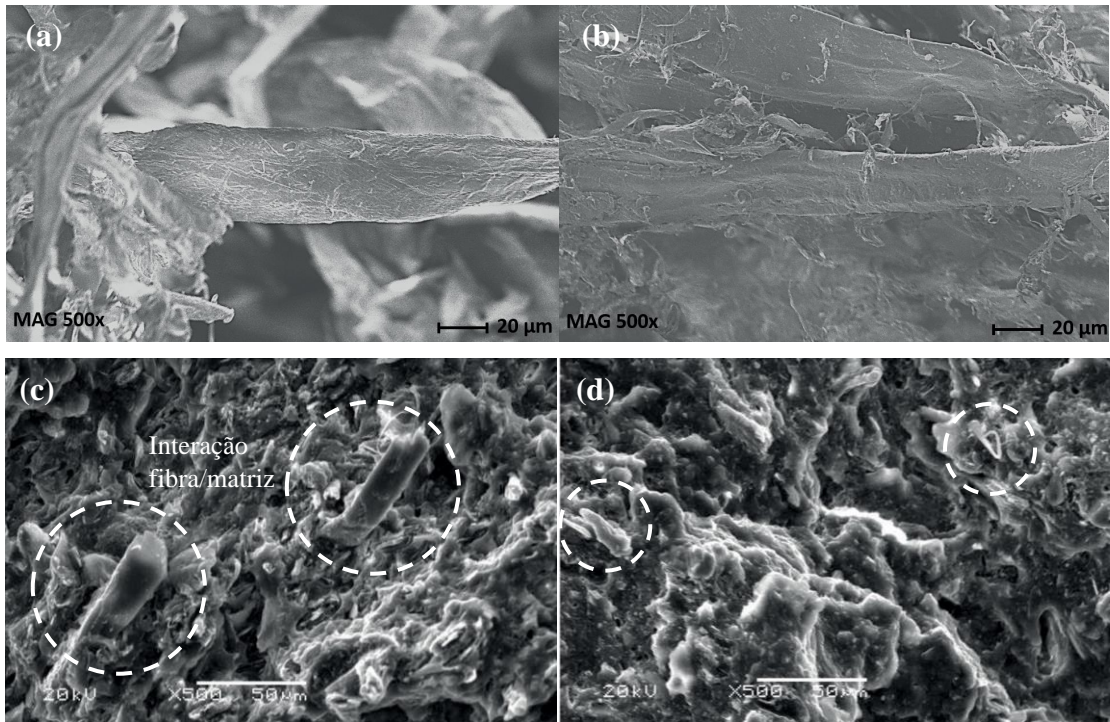


FIGURA 2.9 - Fibras de celulose quimicamente branqueadas (a) e fibras de papel jornal recicladas mecanicamente (b). Superfícies fraturadas à tração de PPr/40% em peso de fibras de celulose branqueadas (c) e fibras de papel jornal recuperadas (d), respectivamente

FONTE - BOGATAJ *et al.*, 2019, p. 41-42

Nos estudos sobre tratamento de fibras de eucalipto em solução NaOH são destaques os pesquisadores Wang *et al.* (2017) e Carrillo-Varela, Pereira e Mendonça (2018). Estes últimos determinaram as alterações polimórficas em fibras de celulose de *Eucalyptus spp.* após a alcalinização. Micrografias MEV da morfologia da superfície de fibras de *Eucalyptus nitens* não tratadas e tratadas com NaOH são mostradas na FIG. 2.10. As fibras holocelulósicas não tratadas (FIG. 2.10a, b), organizadas como agregados de fibras deslignificadas, retiveram a morfologia da estrutura nativa de madeira. Após o tratamento com 0,5% (p/v) de NaOH (FIG. 2.10c, d), os agregados de fibras colapsaram e as entidades de fibra foram embebidas em uma substância semelhante a gel. Este comportamento foi observado para todas as fibras de eucalipto holocelulósico após a alcalinização em concentração de NaOH a 0,5% (p/v) nos dois tratamentos de temperatura (25 e 80°C). Acredita-se que esta substância semelhante a gel compreende frações de oligossacáridos das paredes celulares da fibra que não foram capazes de ser dissolvidas com NaOH a 0,5% (p/v). Após o tratamento em concentração de NaOH a 5% (p/v) (FIG. 2.10e, f), os agregados de fibra de holocelulose foram ligeiramente rugosos (FIG. 2.10e), mantendo a estrutura nativa da madeira (FIG. 2.10f). Posteriormente, com 10% (p/v) de NaOH (FIG. 2.10g, h) e 17,5% (p/v) de NaOH (FIG. 2.10i, j), as fibras foram completamente

convertidas em um estado espesso e rugoso, indicando que a montagem e orientação de microfissuras foi completamente interrompida.

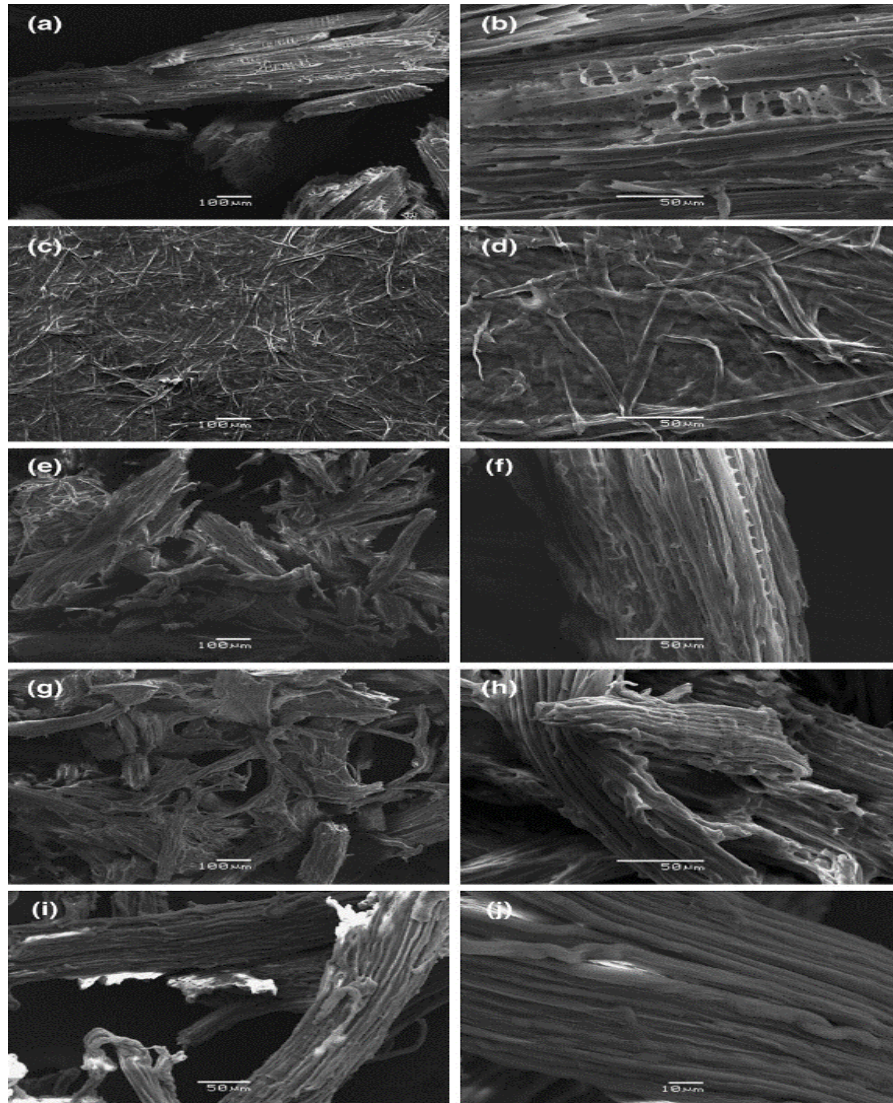


FIGURA 2.10 - Morfologia superficial de fibras de *Eucalyptus nitens* não tratadas (a, b) e após alcalinização com 0,5 (c, d), 5 (e, f), 10 (g, h) e 17,5 (i, j) concentrações de NaOH (% , p/v) a 25°C

FONTE - CARRILLO-VARELA; PEREIRA; MENDONÇA, 2018, p. 12

Nas pesquisas de Wang *et al.* (2017) foram investigadas as mudanças estruturais e de distribuição da lignina de eucalipto durante os pré-tratamentos hidrotérmicos e alcalinos. As imagens Raman das alterações de distribuição da lignina nas paredes celulares sem tratamento e hidrotérmicamente pré-tratadas extraídas com NaOH a 2% a 80°C por 2 horas foram mostradas na FIG. 2.11a'-h'. A intensidade do sinal da lignina após os pré-tratamentos hidrotérmicos e alcalinos foi menor do que a das únicas amostras hidrotérmicamente pré-

tratadas, indicando que o pré-tratamento alcalino levou à dissolução da lignina das paredes celulares. Quanto à amostra tratada apenas com NaOH (FIG. 2.11a'), o padrão de distribuição da lignina foi semelhante ao da amostra não tratada (FIG. 2.11a), mostrando uma redução imperceptível da lignina em todas as regiões. Após o pré-tratamento hidrotérmico a 150 e 160°C combinado com pré-tratamentos alcalinos, foi observada uma restrição óbvia da intensidade do sinal da lignina nas regiões da parede secundária, enquanto menor grau de deslignificação foi observado nas regiões de lamela média. Como a temperatura aumentou ainda mais de 170 para 210°C, o sinal de lignina tanto na parede secundária como nas regiões de lamela média foi significativamente reduzido para ser quase indetectável. A taxa aumentada de deslignificação nas regiões de lamela média foi presumivelmente causada pela penetração elevada de reagentes em lamela média sob as condições adversas. Como mostra na FIG. 2.11h', o sinal fraco de lignina ainda foi detectado nas paredes celulares quando a temperatura subiu para 210°C, sugerindo que uma parte da matriz de lignina estava fortemente ligada após pré-tratamentos hidrotérmicos e alcalinos, devido à limitada penetração e dissolução das paredes celulares.

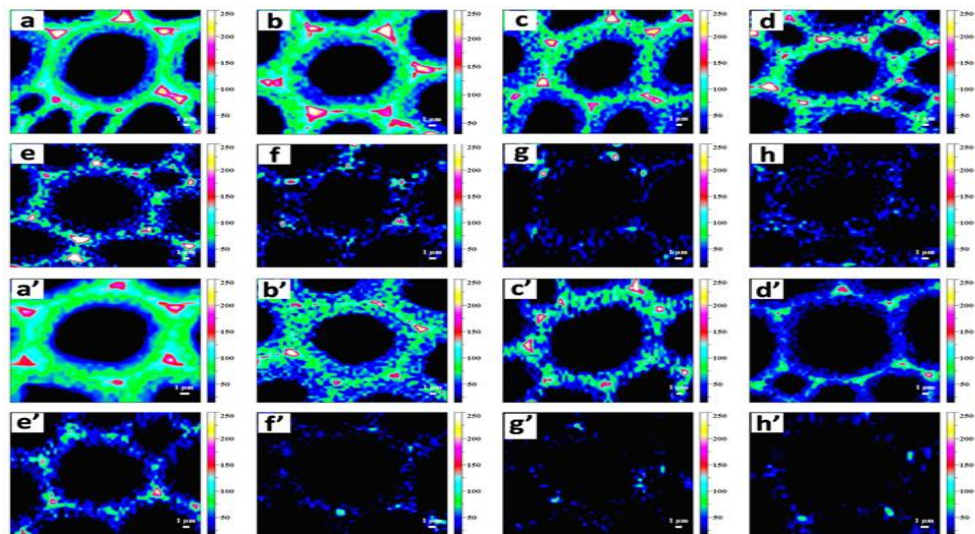


FIGURA 2.11 - (a-h) Distribuição de lignina ($1547-1707\text{ cm}^{-1}$) na parede celular de eucalipto antes e após o pré-tratamento hidrotérmico a 150, 160, 170, 180, 190, 200 e 210°C por 0,5 horas, respectivamente; (a'-h') Distribuição de lignina ($1547-1707\text{ cm}^{-1}$) na parede celular de eucalipto não tratada e hidrotérmicamente pré-tratada extraída com NaOH a 2% a 80 °C por 2 horas

FONTE - WANG *et al.*, 2017, p. 6

Ainda foram obtidas imagens de MEV das seções de eucalipto sem tratamento e pré-tratadas, com ampliação 10000x conforme ilustradas na FIG. 2.12. Os resultados de Wang *et al.* (2017) mostraram que a amostra não tratada (FIG. 2.12a) tinha uma estrutura de superfície

da parede compacta e relativamente lisa, o que poderia impedir a acessibilidade de celulase para celulose. A parede celular foi destruída durante o pré-tratamento hidrotérmico com a formação de fissuras na superfície da biomassa (FIG. 2.12b-h), especialmente na fronteira entre a lamela média e as regiões da parede secundária, o que beneficiaria a digestibilidade enzimática dos materiais pré-tratados. Isto pode ser devido à remoção parcial de hemiceluloses e lignina durante o pré-tratamento hidrotérmico. As paredes celulares da seção pré-tratada com água quente a 150°C (FIG. 2.12b) foram levemente danificadas devido ao impacto limitado do pré-tratamento sob condições brandas. O grau de ruptura das paredes celulares foi de acordo com o aumento da temperatura (FIG. 2.12c-h). Sob a condição mais grave (FIG. 2.12h), a imagem MEV mostrou estrutura rompida e uma área superficial aumentada em comparação com a amostra não tratada. Além disso, as imagens de MEV revelaram uma série de gotículas esféricas que apareceram nas paredes das células em temperaturas mais altas (FIG. 2.12g, h). Ficou claro que o pré-tratamento hidrotérmico que excedeu a temperatura de fusão da lignina permitiu que os mesmos se aglutinassem em corpos fundidos maiores e fossem redepositados como gotículas na superfície das paredes celulares.

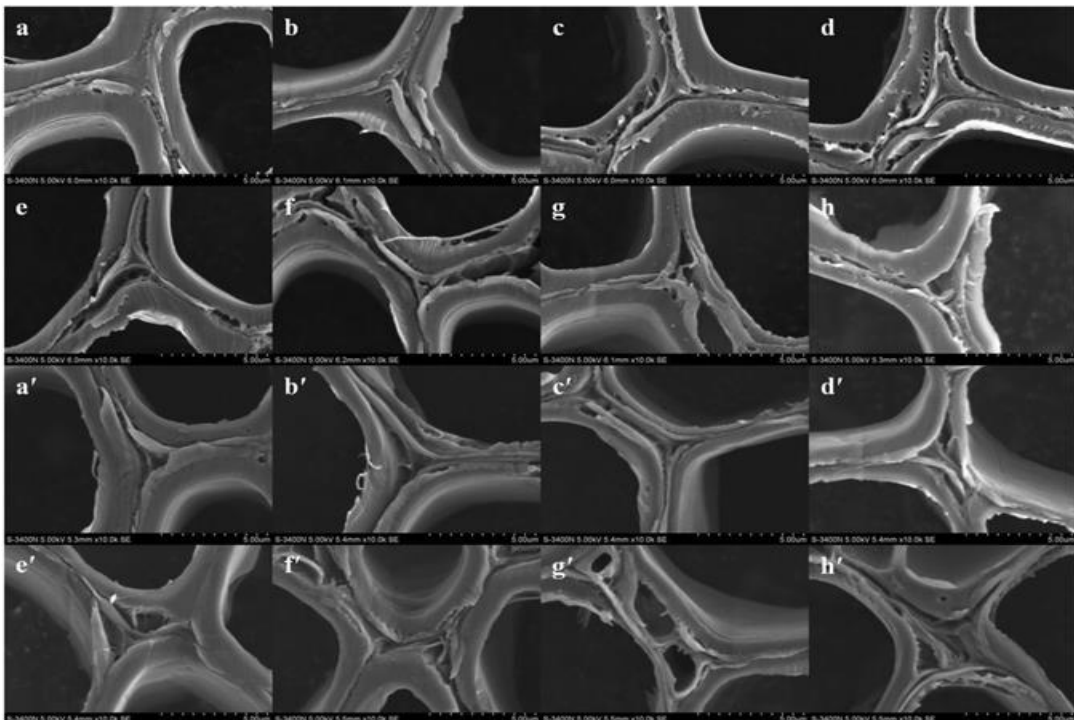


FIGURA 2.12 - Imagens de MEV das paredes celulares do eucalipto com aumento 10000x: não tratadas (a), pré-tratado hidrotérmicamente (150, 160, 170, 180, 190, 200 e 210°C) por 0,5 horas (b-h), não tratadas e hidrotérmicamente pré-tratado seguido com 2% de NaOH a 80 °C por 2 horas (a'-h')

FONTE - WANG *et al.*, 2017, p. 8

Segundo os autores, após o pré-tratamento hidrotérmico, as paredes celulares foram destruídas pelo pré-tratamento alcalino, conforme micrografias MEV, FIG. 2.12(a'-h'). A matéria-prima tratada apenas com NaOH apresentou rachaduras nas paredes celulares (FIG. 2.12a') e, as rachaduras foram mais evidentes à medida que a temperatura aumentou (FIG. 2.12b'-h'). Isso foi explicado principalmente pela remoção de hemiceluloses e lignina durante o pré-tratamento alcalino. Quando a temperatura aumentou para 160 e 170°C, a estrutura da superfície das paredes celulares (FIG. 2.12c', d') tendeu a ser mais suave do que as das amostras hidrotermicamente pré-tratadas (FIG. 2.12c, d). Após o pré-tratamento a 200 e 210°C (FIG. 2.12g', h'), as gotas esféricas desapareceram da parede celular, resultando na exposição de mais feixes de fibras.

2.5.2 Partículas de granito

Um resíduo industrial contendo uma quantidade expressiva de óxido de ferro é produzido na indústria de corte e polimento de granito (RCPG). Esse tipo de atividade produz em excesso resíduos seja sólido ou lama abrasiva. A lama residual, gerada nos processos de corte em um tear convencional e no polimento das chapas é composta principalmente por água e óxidos como a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), assim como pela cal (CaO), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), como também óxidos de ferro provenientes da granalha (ALVES *et al.*, 2018b). As técnicas de espectrometria por fluorescência de raios X (FRX), espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), gravimetria e absorção atômica com chama (AA) são usuais nas análises químicas desses elementos. Na TAB. 2.4 são apresentadas algumas das propriedades dos resíduos de granito.

TABELA 2.4

Propriedades de resíduos particulados e lama abrasiva derivados do beneficiamento de rochas graníticas

TEORES QUÍMICOS (%)				
CaO	SiO₂	Al₂O₃ + Fe₂O₃	K₂O + Na₂O	MgO
1-3	73-76	18,78-21,12	5,12-7,15	0,04-0,09
PROPRIEDADES FÍSICAS				
Densidade relativa (g/cm³)	Densidade aparente (g/cm³)	Absorção de água (%)	Tamanho máximo de partícula (µm)	Módulo de finura (MF)
2,00-2,84	1,21-1,46 (seco)	26-28 (lama)	65 (seco)	0,90-2,00

FONTE - LAKHANI; KUMAR; TOMAR, 2014, p. 181-182 [adaptado]

Gerenciar esses rejeitos pode ser bastante problemático para os produtores, portanto, a incorporação de resíduos como as partículas de granito em pó proveniente da secagem da lama abrasiva, em outros processos industriais pode levar a uma redução dos custos de gerenciamento e abrir novas oportunidades de negócios de acordo com Sugrañez *et al.* (2012). Muitas pesquisas sobre o uso de resíduos de lama granítica na incorporação de argamassas para produção de concreto e cerâmica já foram realizadas (BAKHOUM *et al.*, 2017; MASHALY; SHALABY; RASHWAN, 2018; AZEVEDO *et al.*, 2019; BOADELLA *et al.*, 2019; LOUGON; ALLEDI; GALDINO, 2019), entretanto, falta conhecimento quanto ao uso de particulados de granito em pó – sem a mistura de outras partículas minerais (AWAD *et al.*, 2020a, AWAD *et al.*, 2020b) – como carga em matrizes termoplásticas recicladas. Normalmente segundo Yu *et al.* (2016), a adição de carga inorgânica em materiais poliméricos reciclados aumenta a rigidez e diminui a expansão térmica dos compósitos. O mesmo é observado nos estudos de Ajorloo, Ghodrat e Kang (2021), em compósitos de polipropileno reciclado (PPr) e cinzas volantes na formulação de peças automotivas. Ainda conforme Yu *et al.* (2016), embora enchimentos inorgânicos como fibras de vidro e fibras de carbono tenham aumentado as propriedades mecânicas e o desempenho térmico de compósitos, o alto preço da matéria-prima tornou esses mais caros.

Nessa linha, estudos realizados por Zdiri e colaboradores (2018) averiguaram a influência de carga inorgânica (brometo de trimetiloctadecil amônio como surfactante) sobre os comportamentos reológicos e térmicos de compósitos à base de polipropileno reciclado pós-consumo. O PPr foi misturado com 1, 3, 5 e 7% em peso de partículas de argila em uma extrusora de rosca dupla. Utilizou-se anidrido maleico como compatibilizador (3, 9, 15 e 21% em peso) para cada porcentagem em peso de particulados, respectivamente. Os resultados de MEV mostraram que, com a incorporação de argila e anidrido maleico, as partículas foram uniformemente dispersas em compósitos PPr/anidrido maleico/argila. A análise por FTIR mostrou que as partículas de argila alteraram a forma da banda de observação de PPr, indicando a presença de uma interação química entre a argila e a matriz. Na análise de DSC, a temperatura de cristalização (T_c) aumentou com o teor de argila (116,5°C para o PPr e entre 123,5 e 124,0°C para o PPr/7% argila e PPr/5% argila, respectivamente), indicando que a adição de argila acelerou a cristalização da matriz de PPr. A ligeira diminuição na temperatura de fusão cristalina (T_m) com o aumento da carga de argila (167,0°C para o PPr e entre 165,1 e 166,2°C para o PPr/7% argila e PPr/5% argila, respectivamente) pode ser devido ao anidrido maleico, que afeta a mobilidade das cadeias macromoleculares. Concluiu-se que os acréscimos nas

propriedades morfológicas, térmicas e reológicas foram obtidos para compósitos contendo 5% em massa de argila.

Também o potencial uso de partículas minerais como enchimento em compósitos à base de PPr pós-consumo ($\leq 420 \mu\text{m}$ - 40 *mesh*) para painéis de carrocerias de automóveis foi investigado por Diharjo *et al.* (2015), utilizando argila com alto teor de Al_2O_3 e SiO_2 . As partículas de argila foram obtidas a partir de telhas rejeitadas processadas, usando uma máquina de moagem e peneiras $\leq 75 \mu\text{m}$ (200 *mesh*), 75-100 μm (200-150 *mesh*) e 100-125 μm (150-120 *mesh*). Antes da adição de argila, o álcool isopropílico foi adicionado para molhar o polipropileno reciclado e garantir a mistura homogênea. A mistura de PPr/argila (misturador centrífugo a 50 rpm durante 30 minutos) sob prensagem a quente (pressão de carga de 1 t a 220°C durante 15 minutos) foi realizada para a produção do compósito. As variáveis no estudo foram o tamanho de partícula ($\leq 75 \mu\text{m}$, 75-100 μm , 100-125 μm) para 40% em peso de argila e conteúdo de partículas (10-50%) para tamanho de partícula $\leq 75 \mu\text{m}$. O aumento das propriedades de tração (resistência à tração e módulo de elasticidade) e queima horizontal do compósito PPr/argila foi conseguido usando a adição de argila e menor partícula de argila (10%), respectivamente. O melhoramento das propriedades de combustão foi significativamente influenciado pela realização de revestimento de carvão como inibidor de chama, que é produzido por queima composta. O compósito PPr/argila foi competitivo com o painel comercial de interior de automóveis e apresentou potencial para aplicação como material de painel automotivo.

Compósitos de matriz de polipropileno reciclado pós-consumo (derivados de produtos moldados por sopro), incorporados com partículas de resíduos de concreto de geopolímero (270 *mesh* - 53 μm , modificadas ou não superficialmente utilizando ácido oleico, com 20, 40 e 50% em peso de particulados) foram desenvolvidos por Ramos *et al.* (2020). Os compósitos foram preparados em uma extrusora de rosca simples (zona de alimentação até a matriz de 180, 190 e 200°C, com taxa de rotação da rosca fixada em 6 rpm) e moldagem por injeção (misturas realizadas a 200°C). Os resultados indicaram que essas partículas de resíduos de concreto incorporadas na matriz PPr apresentam processabilidade superior e absorção de água $\leq 0,01\%$. Os compósitos PPr/partículas modificadas com ácido oleico (acima de 20% em peso) apresentaram módulo de elasticidade em tração relativamente maior, 629 MPa, em comparação ao PPr puro, com 529 MPa. No entanto, esta incorporação reduz a resistência à tração e deformação total. Em MEV (FIG. 2.13) foi possível observar que a condição inicialmente extrusada, FIG. 2.13a, 2.13c e 2.13e, revela uma fratura associada a mais poros quando finalmente injetada, FIG. 2.13b, 2.13d e 2.13f. Isso indica que o segundo estágio de

processamento de injeção diminuiu significativamente a porosidade, principalmente para o compósito com resíduos de concreto modificado de 50% ao passar da condição extrusada, FIG. 2.13e, para o molde injetado, FIG. 2.13f. Essa eliminação da porosidade após a injeção corrobora os resultados de absorção de água praticamente nula. Por outro lado, os corpos de prova injetados apresentaram evidências de trincas (*crack*), conforme apontado para os compósitos com partículas modificadas de 40 e 50% nas FIG. 2.13d e 2.13f, respectivamente.

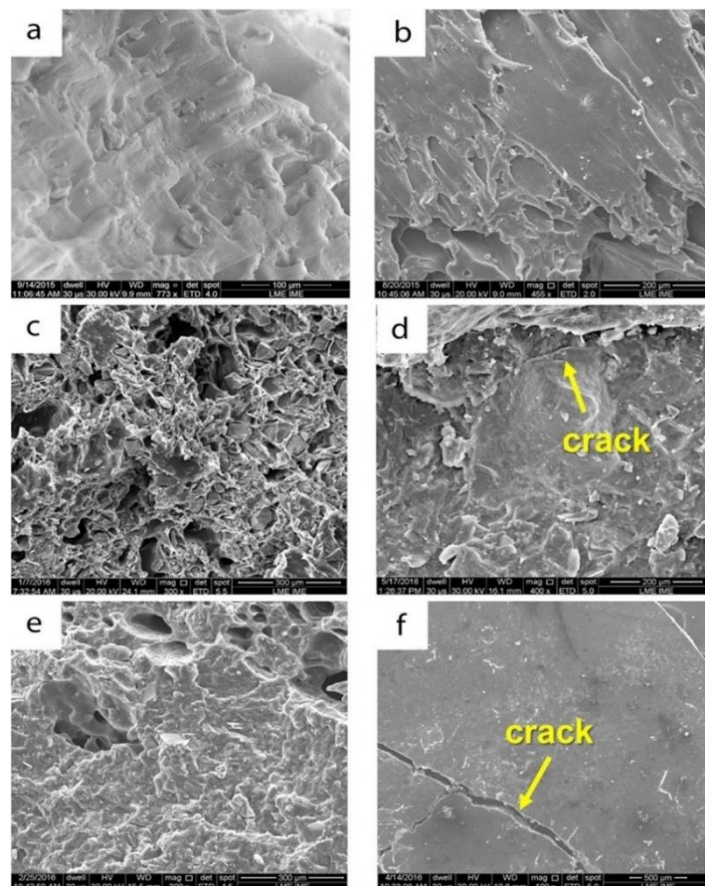


FIGURA 2.13 - Micrografias MEV de compósitos de polipropileno reciclado incorporados com resíduo de concreto geopolímero modificado com ácido oleico em condições de extrusão prévia (a), (c), (e); e moldado por injeção final (b), (d), (f)

FONTE - RAMOS *et al.*, 2020, p. 3087

2.6 Zona de transição matriz-carga

Na obtenção de compósitos poliméricos a compatibilização na interface polimérica com a fase dispersa é requerida. A finalidade da interface é promover uma interação mecânica na superfície de contato entre a matriz e o reforço, desse modo se tornando a responsável por

transferir as solicitações mecânicas internas da matriz para o reforço. Entretanto, se não houver adesão entre as fases pode ocorrer a decoesão, esta pode atuar como região de formação de vazios e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico do material (FU *et al.*, 2008). A interface entre a fibra/partícula e a matriz pode ser definida como a superfície limite entre esses componentes, através da qual ocorre uma descontinuidade de alguns parâmetros. Na prática, uma região interfacial possui uma espessura limitada. A interface é um plano hipotético de espessura zero que une o reforço e a matriz por um determinado mecanismo de adesão. Já a interfase é a região formada do resultado da interação entre a fibra/partícula e a matriz, com morfologias e/ou composições químicas significativamente distintas, quando comparadas aos cerne da fibra/partícula e da matriz. A região da interfase pode ser uma zona de difusão, de nucleação, de reação química ou qualquer combinação entre esses parâmetros. A região da interfase pode ser formada com a deposição de uma camada fina de polímero na superfície do reforço, por exemplo ou desenvolvida espontaneamente, devido às interações da matriz com a superfície do reforço (NOHARA *et al.*, 2004). A interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e, das forças coesivas (adesividade) nesta região. Esses fatores são interdependentes, pois, se não houver suficiente área de contato entre os componentes pode ocasionar fraca adesividade entre as fases (KEENER; STUART; BROWN, 2004).

De acordo com Rao, Zhou e Fan (2018) existem diferentes mecanismos de adesão na interface-interfase matriz-carga, como emaranhamento molecular após interdifusão, adesão eletrostática, ligação química e intertravamento mecânico. Neste estudo ocorre de maneira prioritária o intertravamento mecânico, a adsorção e o molhamento. O intertravamento é responsável por fornecer elevada força de adesão superficial, enquanto a rugosidade da superfície aumenta a adesão por elevar a área superficial, permitindo maior interação molecular. Na adsorção e molhamento a molhabilidade da superfície sólida é caracterizada pelos ângulos de contato, onde uma superfície sólida está completamente molhada quando $\theta = 0^\circ$ e para um líquido que não molha esta superfície $\theta > 90^\circ$. O molhamento por completo da carga pela matriz remove o ar incluso e reveste todas as cavidades da carga. Segundo Turku, Kärki e Puurtinen (2018), a possível imiscibilidade entre os diferentes graus de polímeros na mistura de polímeros reciclados, juntamente com a interação fraca matriz-carga, também pode ter uma influência negativa na molhabilidade do material. A molhabilidade, como é conhecida, é um fator crítico que afeta a durabilidade dos compósitos. Os ângulos de contato de líquidos com superfícies poliméricas são utilizados para representar quantitativamente o grau de molhabilidade destes

sólidos a partir do cálculo das tensões superficiais (MYKHAYLYK *et al.*, 2003), conforme a EQ. 2.2 de Young-Dupré.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (2.2)$$

Em que, γ_{SV} é a energia livre interfacial sólido/vapor (mN/m), γ_{SL} a energia livre interfacial sólido/líquido (mN/m), γ_{LV} a energia livre interfacial líquido/vapor (mN/m) e θ o ângulo de contato formado entre o sólido e o líquido. A adesão interfacial também depende da área de interface, como apresentado na EQ. 2.3, conforme Demir *et al.* (2006).

$$B_{\sigma} = \left(1 + A_f \cdot \rho_f \cdot t\right) \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}}\right) \quad (2.3)$$

Em que, B_{σ} é o parâmetro de interação da interface matriz-carga, A_f a área superficial específica da carga (m²/g), ρ_f a densidade da carga (g/cm³), t a espessura da interface (μm), σ_{yi} a força da interação matriz-carga (MPa) e σ_{ym} a tensão de escoamento da matriz (MPa). Quanto a rugosidade de uma superfície sólida, a mesma é fornecida pelo fator rugosidade r , referente a razão da área real (considera os poros da superfície) e a área geométrica (considera a projeção planar da superfície), conforme a EQ. 2.4, onde, θ^* é o ângulo de contato aparente e θ o ângulo de contato intrínseco da superfície real.

$$r = \frac{\cos\theta^*}{\cos\theta} \quad (2.4)$$

As propriedades dos materiais compósitos fibrosos são fortemente dependentes das propriedades da fibra, bem como sobre os parâmetros microestruturais, tais como o diâmetro, comprimento, distribuição, fração de volume, arranjo e orientação das fibras nos compósitos, assim como as propriedades de interface entre o polímero e a fibra. Devido às características hidrofílicas das fibras vegetais, o uso em compósitos poliméricos de matriz predominantemente hidrofóbica pode ocasionar baixo desempenho na interface entre a matriz e a fibra. Esta baixa adesão interfacial está associada a baixa polaridade e afinidade química entre a matriz e a fibra vegetal, o que ocasiona a formação de vazios na interface e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico dos compósitos (ZIMMERMANN *et al.*, 2014).

Do mesmo modo, segundo Caicedo *et al.* (2018), o aumento das propriedades nos polímeros com material particulado mineral está ligado à composição e estrutura, que por vez são influenciadas pelas interações interfaciais, que dependem do tamanho da interface e da força de interação. Isso explica a incorporação de aditivos, como agentes de acoplamento, tratamentos de superfície e diminuição do tamanho de partículas das cargas para aperfeiçoamento das propriedades. No entanto, o desenvolvimento desse tipo de material torna-se um desafio tecnológico no âmbito de promover aplicações industriais, já que na maioria dos casos é necessário garantir a dispersão ótima das partículas com intuito de evitar aglomerados e, em outros casos, controlar a formação de agregados.

2.7 Processamento de compósitos de matriz termoplástica

As indústrias de transformação de materiais poliméricos virgens, reciclados e compósitos termoplásticos utilizam diferentes métodos de fabricação, como extrusão (53,7%), injeção (44,0%), termoformagem a vácuo (1,1%), rotomoldagem (0,7%), outros (0,4%), conforme ABIPLAST (2020). Nos subitens 2.7.1 e 2.7.2 são apresentadas as principais características dos processos de extrusão e injeção utilizados no estudo, considerados métodos de conformação contínuos, de alta produtividade e que envolvem altas taxas de cisalhamento, favoráveis na destruição dos aglomerados particulados.

2.7.1 Extrusão

No processo de extrusão, basicamente a resina termoplástica é elevada até sua temperatura de fusão, por meio de bandas de aquecimento dispostas ao longo do canhão e juntamente com o reforço é transportada/misturada via rosca e pressionada contra o cabeçote. Posteriormente, o material extrusado é resfriado por fluxo de ar ou água para estabilidade dimensional do transformado. Segundo Spicker *et al.* (2019), os parâmetros do processo são influenciados por fatores como índice de fluidez e temperatura de fusão do termoplástico, tipo de reforço, velocidade de produção, entre outros. Os transformados finais resultantes da extrusão incluem perfis, tubos, laminados e moldados diversos.

A estrutura da extrusora compreende nas seguintes partes principais (SANTOS *et al.*, 2018): i. funil - permite a alimentação da matéria-prima (ex. polímeros, cargas, aditivos) por ação da gravidade ou por meio de alimentadores gravimétricos; ii. canhão - câmara fechada onde circula o polímero fundido com ou sem fases dispersas; iii. rosca (ex. simples, dupla

corrotativa, dupla contrarrotativa) - considerado o elemento mais importante de uma extrusora e responsável pelo movimento e homogeneização da matéria-prima dentro do cilindro de aquecimento. A razão L/D (comprimento/diâmetro) da rosca tem como um dos parâmetros determinar o tempo de permanência do material na extrusora. A rosca simples apresenta *design* simples e robusta, relação custo/benefício favorável, sendo a mais comumente utilizada na indústria de transformação e reciclagem de material polimérico pois apresenta baixo custo, já que a rosca é o componente mais caro do processo. Como principal desvantagem apresenta menor capacidade de mistura comparada a rosca dupla, comprometendo em partes as propriedades mecânicas de compósitos, conforme mostrada na TAB. 2.5; e iv. cabeçote - região onde ocorre a moldagem do extrusado ou a definição da forma sólida.

TABELA 2.5

Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno preenchidos com resíduos de madeira, utilizando distintos processos de fabricação

COMPÓSITO	TIPO DE ROSCA	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD (kJ/m²) - NÃO ENTALHADA
PP/madeira	Rosca simples	25	7
70/30 (% em peso)	Rosca dupla	28	10

FONTE - SANTOS *et al.*, 2018, p. 4 [adaptado]

No processamento de compósitos poliméricos reforçados com cargas orgânicas e inorgânicas exige-se condições específicas como a taxa de alimentação, o perfil de temperatura, a configuração e a velocidade de rotação da rosca (POLETTI, 2016b). Alguns problemas limitam o processo, conforme Haq e Srivastava (2017): i. rigorosos parâmetros de processamento; ii. variações na qualidade e *grades* do termoplástico; iii. reduzida estabilidade térmica durante o processamento da carga celulósica; iv. compatibilização entre material hidrofóbico e hidrofílico; v. abrasividade, granulometria e densidade da carga mineral; e vi. umidade e granulometria da carga vegetal, pode ocorrer manchas superficiais e bolhas decorrentes de processos termooxidativos.

A umidade e granulometria das fibras de madeira por exemplo, devem ser rigidamente controladas com intuito de evitar a degradação do material. Como principais condições estão a secagem das fibras antes do processamento, tempos reduzidos de permanência no canhão e zonas de degasagem para remoção de umidade residual e voláteis (DAIRI *et al.*, 2017). É importante evitar o processamento de compósitos termoplásticos com madeira em temperaturas

acima de 200°C, devido a despolimerização e desidratação do material, pois a carga vegetal libera compostos voláteis, provoca descoloração, odor e fragilização do material (NYGÅRD *et al.*, 2008), exceto quando os tempos de residência da carga orgânica na extrusora são minimizados.

2.7.2 Moldagem por injeção

Neste processo, os grãos de polímero são aquecidos até a fusão com ou sem fases dispersas, então, a matéria-prima é injetada em um molde fechado. O molde normalmente consiste em duas metades que são mantidas juntas sob pressão para superar a força do fundido. Depois, o material injetado é deixado esfriar e solidificar no molde. As duas metades do molde são abertas e a moldagem é removida. Geralmente, as formas do molde têm geometrias muito complexas que fornecem aos projetistas um número infinito de possibilidades de projeto. A moldagem por injeção é aplicada em inúmeras áreas de utilidades domésticas como recipientes de armazenamento, brinquedos, equipamentos esportivos, pincéis, móveis de jardim e moldados diversos, como os compósitos de matriz termoplástica (MADDAH, 2016).

Segundo Marinelli *et al.* (2008), a fabricação de compósitos termoplásticos modificados com fibras naturais é bastante complexa devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas (a umidade é absorvida nos compósitos por dissolução da água na estrutura polimérica, volume livre e ligação de hidrogênio entre a água e os grupos hidrofílicos). A tendência das cargas lignocelulósicas em absorver umidade promove a formação de vapores durante o processamento. Em artigos moldados pelo processo de injeção, a formação de gases trará problemas pois as substâncias voláteis ficam aprisionadas dentro da cavidade durante o ciclo de moldagem. Se o material não for adequadamente seco, antes do processamento, haverá a formação de um produto com porosidade e com microestrutura semelhante a um expandido estrutural. Esta distribuição de porosidade é influenciada pelas condições de processamento como velocidade de injeção, pressão de injeção, tempo de injeção, entre outras e, por consequência, implicará no comportamento mecânico do material modificado.

2.8 Compósitos híbridos de matriz de polipropileno reciclado

Em estudos de Srivabut, Ratanawilai e Hiziroglu (2018) foram investigadas as propriedades mecânicas e físicas de compósitos polímero-madeira (WPCs) com fibras de seringueira (*Hevea*) não tratadas, reforçando compósitos de polipropileno reciclado (PPr) em

função de diferentes teores de partículas de nanoargila, talco e carbonato de cálcio como carga. Foi relatada em pesquisa que amostras contendo 7% em peso de teor de carbonato de cálcio resultaram nos maiores valores de resistência à tração. O módulo de elasticidade em tração de compósitos de polipropileno reciclado aumentou linearmente com o acréscimo da quantidade de fibras de madeira. As amostras de WPCs com 9% em peso de nanoargila apresentaram a menor estabilidade dimensional na forma de absorção de água e aumento de espessura. Uma adição de 3% em peso de teor de talco também apresentou a maior temperatura de resfriamento e cristalização. O teor de 7% em peso de carbonato de cálcio foi determinado como o nível ideal de carga em relação às propriedades físico-mecânicas gerais das amostras de WPCs.

Igualmente Ibrahim *et al.* (2017) prepararam compósitos de polipropileno reciclado com a incorporação de polipropileno enxertado com anidrido maleico, reforçados com nanoargila e fibras de sisal (5 mm) quimicamente tratadas (NaOH 5% m/v por 2 horas a 70°C) para avaliação das propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e do efeito da absorção de água nos compósitos. As fibras foram misturadas com o PPr em quatro cargas diferentes; 10, 20, 30 e 40% em peso, enquanto a nanoargila foi adicionada para 1, 3 e 5% em peso. A alcalinização da fibra levou ao aumento da adesão interfacial entre as fibras de sisal e a matriz de polipropileno reciclado. Os resultados também mostraram que a alcalinização das fibras, a adição de anidrido maleico e a inclusão de argila, levaram a um aperfeiçoamento nas propriedades mecânicas e redução na taxa de absorção de água. Os compósitos com 5% em peso de anidrido maleico, 5% em peso de nanoargila e 40% em peso de fibras tratadas, mostraram aumentos em resistência à tração, módulo de elasticidade em tração e resistência ao impacto de 32,80, 37,62 e 5,48%, respectivamente, em comparação com compósitos PPr/fibras de sisal não tratadas. Observou-se também que, com o acréscimo do teor de fibras e tempo de imersão, foi verificado ganhos na absorção de água.

Islam *et al.* (2016) exploraram os efeitos da hibridização e alcalinização de fibras nas propriedades de compósitos híbridos preparados a partir de polipropileno reciclado (ρ : 0,910 g/cm³, MFI: 5,58 g/10 min) derivado de revestimentos de para-choques e baterias usados de veículos, agentes de acoplamento (Polybond[®] 3200, ρ : 0,910 g/cm³ e MFI: 115 g/10 min; Fusabond[®] P613, ρ : 0,903 g/cm³ e MFI: 120 g/10 min), fibras de cachos vazios de dendê (Fd, 2-4 mm não tratadas e tratadas) e fibras de vidro (FV, ρ : 2,56 g/cm³, 2-4 mm, aquecidas a 450°C por 2 horas), por meio de uma extrusora de rosca dupla e uma máquina de moldagem por injeção. A superfície das fibras Fd foi alcalinizada com diferentes concentrações de NaOH (10, 12,5 e 15% em peso) por 2 horas à temperatura ambiente. As fibras também foram tratadas a três temperaturas diferentes (60, 75 e 90°C) em solução de NaOH 12,5% em peso durante 2

horas. O teor de fibra foi fixado em 40% em peso, onde a razão Fd para FV foi mantida em 70:30. A quantidade de PPr e agentes de acoplamento (Polybond® 3200 e Fusabond® P613) utilizados foi de 57,5 e 2,5% em peso, respectivamente. Os principais resultados das análises mostraram que, os compósitos preparados a partir das fibras tratadas com álcali na presença de calor apresentaram propriedades mecânicas em tração, flexão e impacto Izod (amostras entalhadas), térmicas e morfológicas otimizadas com uma absorção de água reduzida (4,4% contra 5,9% sem presença de calor). Além disso, a cristalinidade do PPr também aumentou de 20 a 25% com o desenvolvimento de cristais biaxiais e, a adição de agentes de acoplamento e fibras de vidro ampliaram as propriedades dos compósitos híbridos.

Marzuki *et al.* (2018) verificaram a viabilidade de desenvolver polipropileno reciclado e poli(tereftalato de etileno) reciclado (PETr) reforçados com fibras de kenaf (FK) e partículas de montmorilonita (MMT). Além disso, foi utilizado o compatibilizante poli(etileno-co-acetato de vinila) enxertado com anidrido maleico (EVA-g-AM) na composição 5 phr. Os compósitos foram preparados em extrusora de dupla rosca e seguidos de moldagem por injeção. A proporção ótima de mistura de PPr/PETr foi observada a 10% em peso de PPr e 90% em peso de PETr. A incorporação de 5 phr de EVA-g-AM elevou a resistência à tração e ao impacto das misturas. Micrografias de MEV revelaram que, ao adicionar compatibilizante, foi observada dispersão homogênea de PPr. A adição de fibras de kenaf (FK) na blenda compatibilizada diminuiu as propriedades mecânicas de resistência à tração e impacto, enquanto a adição de argila montmorilonita aumentou significativamente as propriedades mecânicas. O valor máximo de resistência à tração e impacto das misturas foi obtido a 43,9 MPa e 43,4 J/m, respectivamente, quando 1 phr de MMT foi adicionado à mistura PPr-PETr-EVA-g-AM-FK. No entanto, a micrografia MEV mostrou que a adição de 4 phr MMT levou à aglomeração do enchimento, o que diminuiu a resistência à tração do compósito híbrido.

Foi pesquisado por Yu *et al.* (2016) o efeito reforçador de carga híbrida, incluindo palha de trigo (60 *mesh* - 250 μm , 20, 35, 50 e 65% em peso) e cargas inorgânicas (carbonato de cálcio de 1250 *mesh* (13 μm), dióxido de silício de 400 *mesh* (38 μm), cinzas volantes de 13 μm e 38 μm) com 10, 15, 20 e 25% em peso, respectivamente, em polipropileno reciclado. Solução aquosa (etanol:água = 9:1 em peso) incluindo um agente de acoplamento de silano (2% em peso por 30 minutos a 25°C) foi utilizado para tratar a palha de trigo e o enchimento inorgânico. Os compósitos foram preparados misturando-se os materiais em moinho de dois rolos, em seguida, a mistura adquirida foi moldada por compressão a 180°C. A rigidez do compósito PPr/palha de trigo aumentou com a adição de palha de trigo. Houve concentração de força causada pela agregação de fibras, resultando assim na redução da tenacidade do

compósito. Assim como, o aumento da carga inorgânica diminuiu mais a resistência ao impacto (Izod, amostras entalhadas). Comportamento semelhante para o módulo de elasticidade em flexão e a resistência à flexão, reduzidos quando reforçados com os três tipos de cargas inorgânicas respectivamente, conforme demonstrada na FIG. 2.14b, 2.14c e 2.14d, o que possivelmente promoveu à fraca adesão interfásica. A absorção de água na saturação aumentou significativamente com a introdução de palha de trigo. A expansão térmica dos compósitos diminuiu com o acréscimo de carga orgânica (no nível de 65%, reduziram em 66,9% e 69,3%, respectivamente, que são $66,5$ e $63,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). No teor de carga inorgânica de 25%, os compósitos apresentaram os menores valores de expansão térmica.

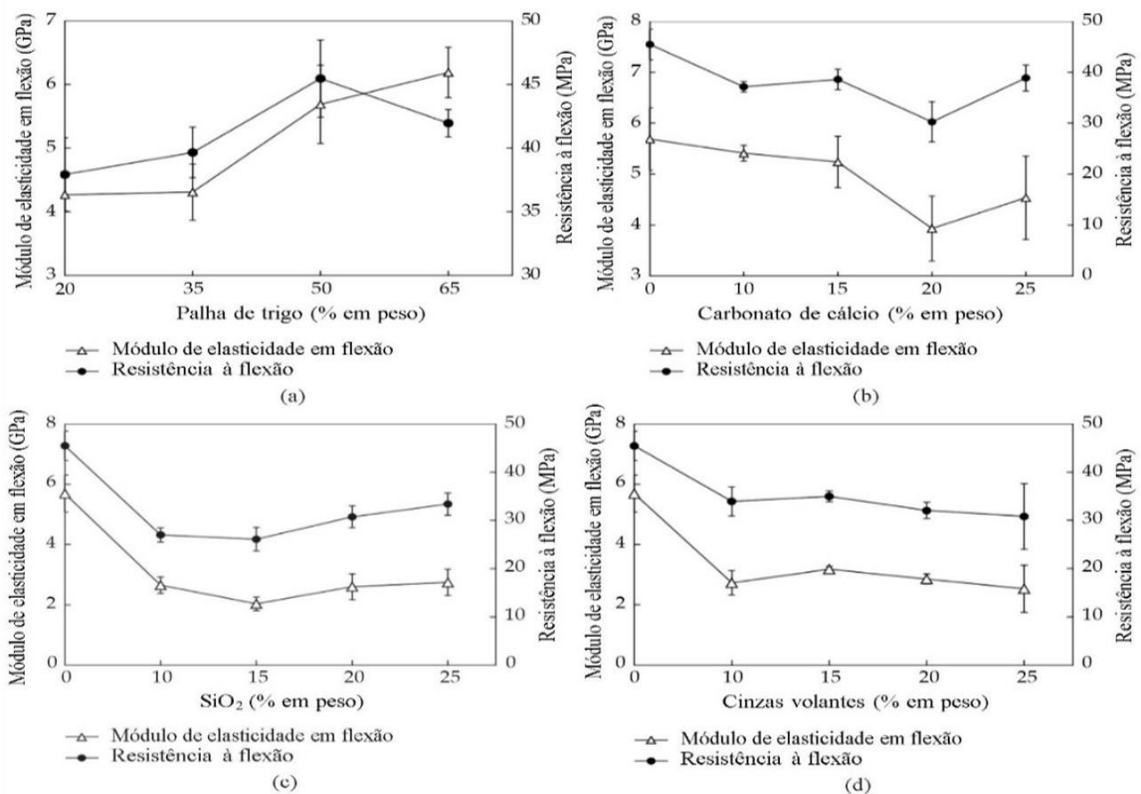


FIGURA 2.14 - Propriedades em flexão de compósitos de PPr com palha de trigo (a) e enchimento inorgânico, (b) carbonato de cálcio, (c) dióxido de silício e (d) cinzas volantes

FONTE - YU *et al.*, 2016, p. 5

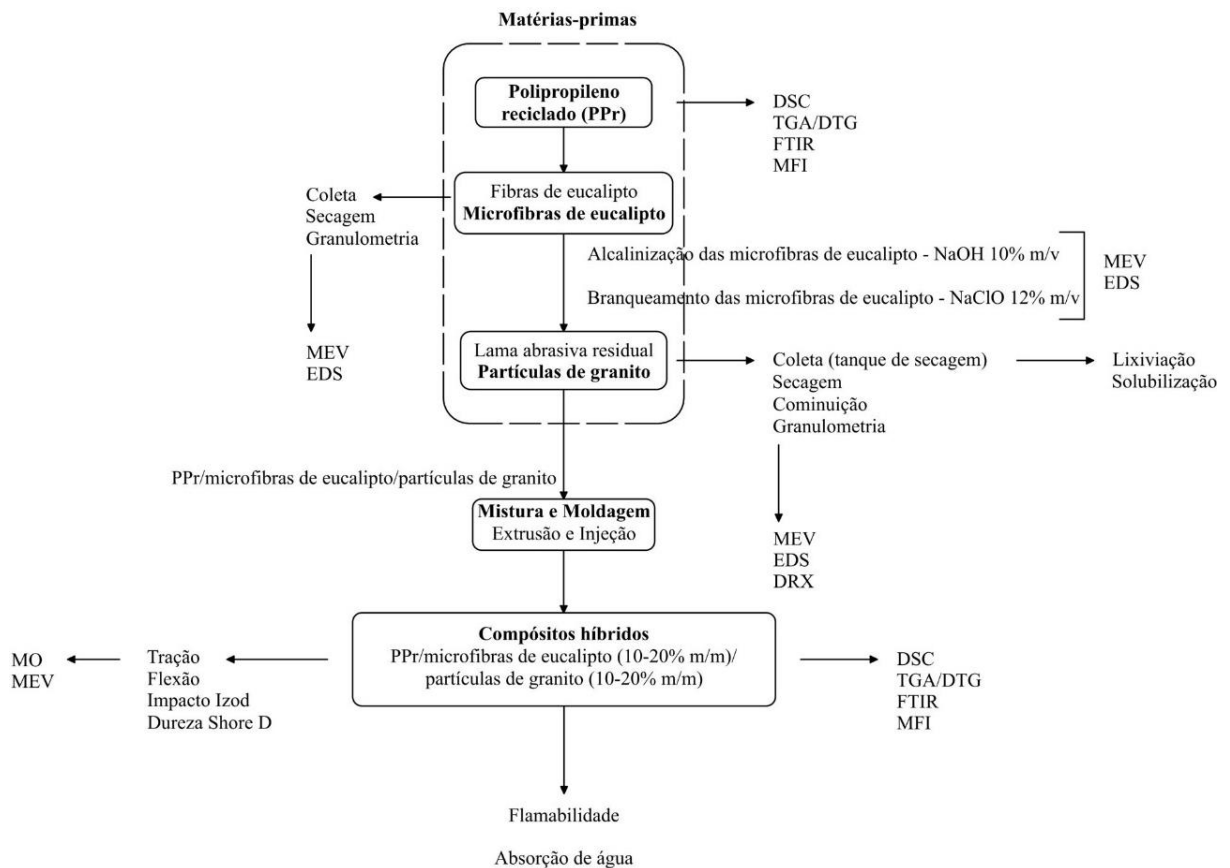
Compósitos contendo material de enchimento duplo que atuam como reforço e retardadores de chama do polipropileno reciclado (PPr) foram preparados por Suharty *et al.* (2017). A matriz derivada de copos descartáveis, as fibras de cachos vazios de dendê (Fd) de $75 \mu\text{m}$ (200 mesh) tratadas com NaOH 4% e o caulim (CA) de $75 \mu\text{m}$ calcinado em temperatura de 800°C por 1 hora foram processados. Os compósitos foram sintetizados pelo método de

solução reativa, utilizando polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA), borato de zinco (BZ) e divinilbenzeno (DVB). O efeito do duplo preenchimento Fd-CA foi investigado na resistência à flexão, flamabilidade e morfologia. A resistência à flexão do compósito PPr-PP-g-AA-BZ-DVB-Fd-CA foi 48% maior do que o da matriz PPr. Além disso, o módulo de flexão foi significativamente aumentado em 56% na comparação com o da matriz PPr. As imagens eletrônicas de varredura mostraram boa dispersão de Fd-CA e boa interação enchimento-matriz. O resultado do ensaio de flamabilidade mostrou que a resistência à chama do compósito PPr-PP-g-AA-BZ-DVB-Fd-CA foi otimizada aumentando o tempo de ignição em cerca de 857% e a taxa de queima diminuindo para 66% em relação à matriz de PPr. Ao mesmo tempo, a adição de 20% (p/p) de Fd nos compósitos PPr-PP-g-AA-BZ-DVB-Fd-CA é capaz de aumentar a resistência à flexão em 17,5%, o módulo de flexão em 19,0%, o tempo de ignição em 7,6% e a taxa de queima em 3,7% comparado ao compósito sem fibras.

Compósitos híbridos à base de polipropileno reciclado (ρ : 0,900 g/cm³, MFI: 12 g/10 min) reforçados com farinha de madeira de tamareira não tratadas (Ft, 5, 15, 20 e 25% em peso) e fibras de vidro (FV, 5, 10, 15 e 25% em peso, 4,55 ± 1 mm de comprimento médio e 2,90 g/cm³ de densidade média) foram investigados por AlMaadeed *et al.* (2012). A mistura foi realizada em extrusora dupla rosca a 190-230°C e as amostras foram preparadas em injetora. A adição de apenas 5% em peso de fibras de vidro ao PPr reforçado com farinha de madeira aumenta a resistência à tração em cerca de 18,0% em relação ao reforço de farinha de madeira sozinho. Compósitos reforçados com fibras de vidro apresentaram maior dureza (60 HRF) do que outros compósitos. Um aumento no teor de partículas de madeira (25% em peso) no PPr resultou em uma diminuição no grau de cristalinidade do polímero de 32,2% para 29,6%. A resistência à tração dos compósitos aumentou com o aumento da porcentagem de cristalinidade de 32,2% para 43,1% na adição da fibra de vidro em matriz de PPr. Estudos morfológicos indicaram que a fibra de vidro possui boa adesão com PP reciclado auxiliando no aumento das propriedades mecânicas de compósitos híbridos com adição de fibra de vidro. O alto teor de farinha de madeira e o arrancamento das partículas de madeira, indica uma ligação relativamente fraca entre a farinha de madeira e o PPr. Por outro lado, tanto a razão de aspecto mais elevada da fibra de vidro quanto a melhor adesão interfacial entre a fibra de vidro e a matriz, são as razões para a resistência mecânica aprimorada do PPr reforçado com farinha de madeira por adição de fibra de vidro. Menor arrancamento da fibra de vidro e fratura da fibra de vidro podem ser facilmente vistos. Isso é uma indicação de forte ligação interfacial entre fibra-matriz.

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste terceiro capítulo são descritas as matérias-primas e o planejamento experimental na preparação dos compósitos de polipropileno reciclado, reforçados com partículas de granito em pó e microfibras de eucalipto pelo processo de extrusão e moldagem por injeção. Assim como, as técnicas utilizadas na caracterização das propriedades físico-químicas, reológicas, mecânicas e morfológicas. No final deste capítulo, da mesma forma, são mostrados os ensaios de flamabilidade e absorção de água dos compósitos. A FIG. 3.1 sintetiza, esquematicamente, o modelo de análise experimental dos materiais híbridos investigados.



NOTA: Calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), índice de fluidez (MFI), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), difratometria de raios X (DRX), microscopia óptica (MO)

FIGURA 3.1 - Procedimento geral simplificado de preparação e caracterização dos compósitos

3.1 Matriz termoplástica - Polipropileno reciclado

O polipropileno reciclado (PPr) em grãos, classificado como não perigoso pelas normas ABNT NBR 10004-04 e ASTM D5681-20, foi escolhido como matriz termoplástica devido a alguns fatores preponderantes como baixo custo, comprovadamente atóxico, fácil processabilidade, propriedades físicas, térmicas, químicas e mecânicas otimizadas. A matriz termoplástica foi cedida pela empresa de reciclagem Tergo Plásticos Industriais Eireli (Belo Horizonte, MG). A matriz foi preparada a partir de uma mistura de polipropileno pós-consumo/pós-industrial, pigmentado com 0,3% m/m de negro de fumo (NF, ρ : 1,70-1,90 g/cm³, da Evonik Industries AG) para homogeneização da cor do material polimérico comercializado, conforme ilustrada nas etapas 1 e 2 da FIG. 3.2. O PPr em grãos nesta tese foi utilizado como recebido.

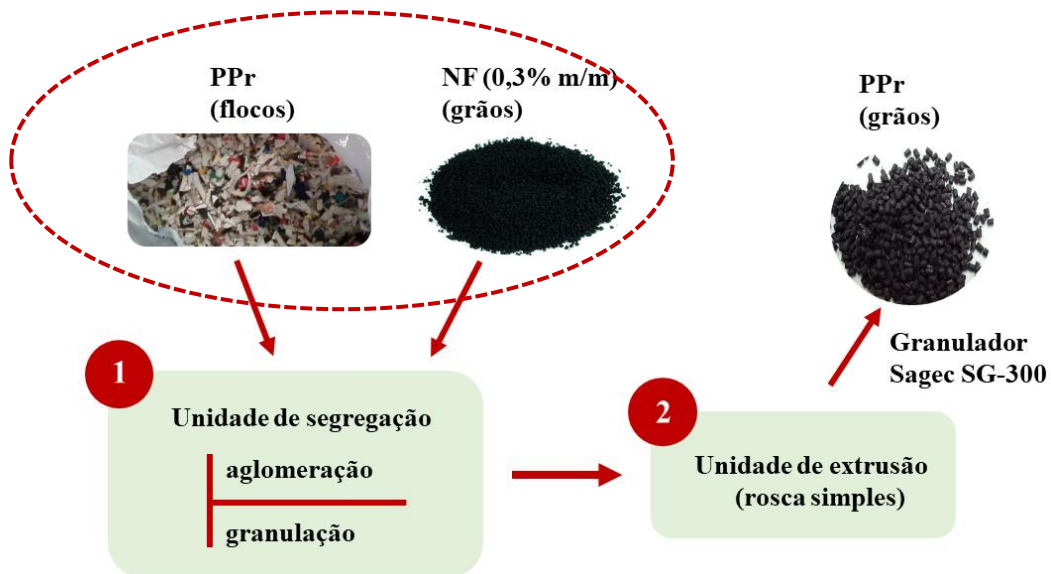


FIGURA 3.2 - Diagrama geral do fluxo de produção do polipropileno reciclado em grãos

O PPr em flocos processado pela empresa de reciclagem de polímeros apresenta três origens distintas: (i) pós-consumo: oriundo de tampas de embalagens, alguns tipos de embalagens, mangueiras, entre outros; (i-ii) obsolescência: peças de automóveis, de eletrodomésticos, brinquedos, materiais de construção civil e demais itens similares, não-funcionais por desgaste ou fim de vida útil; e (iii) pós-industrial: rebarbas, aparas, refugos, borras e materiais fora de especificação gerados durante o processo de fabricação de peças, produzidas em polipropileno por indústrias e similares. Antes e após a moagem e separação do polipropileno, conforme exemplificada na FIG. 2.4, o material foi rastreado e classificado pela empresa para controle da matéria-prima.

Quanto as características do polipropileno reciclado utilizado, algumas propriedades importantes obtidas da matriz referência estão sumarizadas na TAB. 3.1. Essa primeira análise do material, realizada conforme métodos descritos ao longo deste capítulo, foi comparada às propriedades do polipropileno virgem levantadas em literatura e dispostas na TAB. 2.1, servindo de base na formulação dos compósitos.

TABELA 3.1
Principais propriedades do polipropileno reciclado estudado

PROPRIEDADES	VALOR	UNIDADE	MÉTODO
Densidade, ρ , (23°C)	0,971 \pm 0,001	g/cm ³	ASTM D792-20
Resistência à tração	27,29 \pm 0,10	MPa	DIN EN ISO 527-2:2012
Módulo de elasticidade em tração	1,55 \pm 0,20	GPa	
Resistência à flexão	44,00 \pm 0,30	MPa	DIN EN ISO 178:2019-08
Módulo de elasticidade em flexão	1,29 \pm 0,01	GPa	
Temperatura de fusão cristalina (T_m)	167,21 \pm 0,04	°C	ASTM D3418-15
Dureza (Shore) escala D	55,3 \pm 1,3	-	ISO 868:2003

A fim de minimizar a dispersão nos resultados em decorrência das variações na matriz reciclada, utilizou-se o mesmo lote de material na caracterização e preparação de todas as amostras avaliadas em estudo. Resumindo, as etapas de caracterização da matriz foram efetuadas nas seguintes instituições e estruturas físicas:

(i) Laboratório de Manufatura do Plástico da Escola Senai do Plástico Antônio Carlos Torres, localizado no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Espírito Santo (SENAI-ES) - Unidade Operacional do Centro Industrial de Vitória (UO Civit I), Serra, ES;

(ii) Núcleo de Excelência em Aproveitamento Sustentável de Resíduos Sólidos e Laboratório de Biocombustíveis, ambos localizados no Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);

(iii) Laboratórios de Caracterização de Materiais, Propriedades Mecânicas, Microscopia Eletrônica e Microanálise e Análise Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES), *Campus* Vitória;

(iv) Laboratório do Grupo de Inovação e Tecnologia em Materiais (GiTeM), localizado no DEMEC/UFMG;

(v) Laboratório de Materiais (LM) do Centro Estadual de Educação Técnica Talmo Luiz Silva (CEET Talmo Luiz Silva), João Neiva, ES.

Experimentos preliminares foram conduzidos com o PPr em flocos e PPr em grãos e nenhuma alteração significativa nos resultados foi obtida entre as amostras submetidas a caracterização mecânica (tração e flexão em três pontos, cada ensaio com duas repetições) e térmica (termogravimetria, três repetições de ensaio).

3.1.1 Caracterização térmica

Dentre as técnicas termoanalíticas para polímeros foram utilizadas a calorimetria exploratória diferencial e a termogravimetria, em razão da simplicidade de operação e acesso direto aos comportamentos termoquímicos dos materiais investigados.

3.1.1.1 Calorimetria exploratória diferencial

A determinação da temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e cristalização da matriz (X_c) foi de acordo com a norma ASTM D3418-15, utilizando um calorímetro exploratório diferencial com programa aquecimento-resfriamento, da marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter[®]. As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em amostras fraturadas provenientes de três corpos de prova aleatórios submetidos à tração, conforme FIG. 3.17. Essas amostras em cadinhos de alumina foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min e intervalo de temperatura de 25 a 900°C, em atmosfera inerte de argônio como gás de purga (60 mL/min) e proteção (20 mL/min). Esta etapa foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do IFES (*Campus Vitória*), em duplicata.

3.1.1.2 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada

Com o intuito de determinar a perda e/ou ganho de massa, em porcentagem, e temperatura de decomposição (ou degradação, T_d) em cada evento térmico, o método padrão ASTM E1131-20 para análise de composição por termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) foi adotado usando um analisador termogravimétrico NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter[®]. Cinco amostras de 14 ± 1 mg em porta-amostras de alumina foram aquecidas de 25 a 700°C, com razão de aquecimento de 10°C/min, sob vazão de argônio como gás de purga (60 mL/min) e proteção (20 mL/min). Esta etapa foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do IFES (*Campus Vitória*), em triplicata.

3.1.2 Caracterização físico-química

Nesta parte, serão descritos os procedimentos utilizados por meio das técnicas de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e quantificação de teor de cinzas (TC%). Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.1.2.1 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

A análise espectral de FTIR foi realizada de acordo com as normas ASTM E168-16 e ASTM E1252-98(2013)e1, para controle de qualidade do polímero e análise de contaminação superficial ou interna. Foi utilizado o fotoespectrômetro IRAffinity-1 da Shimadzu, na região de 4000 a 500 cm^{-1} com 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Esta etapa foi realizada no Laboratório de Biocombustíveis da UFMG (DEMEC).

3.1.2.2 Ensaio de teor de cinzas

O teor de cinzas na matriz referência foi obtido por meio da norma ASTM D5630-13 (Procedimento B) para determinar o resíduo inorgânico no polímero, onde foi calcinada amostra (10 g) em mufla, com temperatura e taxa de aquecimento controladas entre 1000 e 1200°C. Conforme esta norma, resíduos inorgânicos de incineração de polímeros podem ser antibloqueio, enchimentos, pigmentos, reforços, resíduos de catalisador, corantes, entre outros. Os valores quantitativos de cada componente são variáveis importantes do processo de fabricação. Esta etapa foi realizada no Núcleo de Excelência em Aproveitamento Sustentável de Resíduos Sólidos da UFMG (DEMEC).

3.1.3 Caracterização reológica

Nas indústrias de processamento de termoplásticos o índice de fluidez (MFI) é usado para caracterizar as propriedades de escoamento do material fundido, sendo um método simples de medição e baixo custo.

3.1.3.1 Ensaio de índice de fluidez

O índice de fluidez (indicativo indireto da massa molar) da matriz (em grãos, 10-12 g) foi determinado pelo método ASTM D1238-20, medido nas condições 230°C/2,16 kg (temperatura de 21°C, quatro cortes, 30 segundos), utilizando um plastômetro de extrusão da Láctea Científica Ltda, modelo RAY-450. A EQ. 3.1 foi utilizada para cálculo do MFI (g/10 min), com auxílio de uma balança analítica (GEHAKA AG200) de precisão 0,1 mg. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Manufatura do Plástico do SENAI-ES (UO Civit I), em duplicata.

$$MFI (g/10 min) = \frac{massa (g) .10}{tempo de corte (min)} \quad (3.1)$$

3.2 Caracterização e tratamento químico das microfibras de eucalipto

Fibras lignocelulósicas não tratadas oriundas do processamento mecânico (corte e lixamento) da madeira de eucalipto – *Eucalyptus* spp. – foram cedidas pela SerraMatti Madeireira Ltda (Ibiraçu, ES). O material doado (quantidade aproximada de 2000 g) é classificado como não perigoso pela ABNT NBR 10004-04 e ASTM D5681-20. As fibras de eucalipto foram secas, inicialmente secagem natural e, em seguida, em estufa a vácuo 105,0 ± 2,0°C por 48 horas para eliminação da umidade residual e acondicionadas em recipientes plásticos lacrados. Caracterizadas quanto à granulometria (em micra) e geometria (ASTM D1921-18, ABNT NBR NM 248:2003), posteriormente, densidade volumétrica (ABNT NBR 11941-03, ASTM D2395-17), umidade (ABNT NBR 14929-17, ASTM D4442-20) e composição química (ABNT NBR 13999-17, ISO 1762:2019, ABNT NBR 14853-10, ASTM D1107:96:2013, ABNT NBR 7989-10, ASTM D1106-96:2013).

Todo o conteúdo extraído no tratamento das microfibras de eucalipto foi armazenado em recipiente plástico fechado e rotulado para uma posterior recuperação e descarte, conforme preconizadas pela ABNT NBR 11174-90 e ASTM D4447-15, de forma a proteger a saúde pública e o meio ambiente. O material residual alcalino gerado não foi utilizado neste estudo.

3.2.1 Análise do tamanho e características geométricas das microfibras

A eficiência da transferência de tensões da matriz para o reforço está intimamente relacionada ao comprimento de fibras. Os tamanhos das microfibras de eucalipto foram determinados conforme método análogo as normas ASTM D1921-18 (Método A) e ABNT NBR NM 248:2003, utilizando-se amostra de $50,0 \pm 0,1$ g previamente seca e peneirada durante 20 minutos sob agitação manual sem compressão, em um conjunto de peneiras padronizado de malhas 1190 μm (16 *mesh*), 841 μm (20 *mesh*), 149 μm (100 *mesh*), 75 μm (200 *mesh*), 53 μm (270 *mesh*) e fundo cego. Esta etapa foi realizada no Laboratório do Grupo de Inovação e Tecnologia em Materiais da UFMG (GiTeM/DEMEC). Posteriormente, para determinação da geometria das microfibras, foram selecionadas, aleatoriamente, 100 microfibras individuais (não tratadas e tratadas) inferiores a 1190 μm e observado os parâmetros de comprimento e diâmetro pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme a norma BS ISO 13322-1:2014, conduzido em microscópio da ZEISS®, modelo EVO MA10. As microfibras de eucalipto foram metalizadas com ouro antes de gravar as micrografias. A tensão de aceleração foi ajustada em 25 e 30 kV. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do IFES (*Campus Vitória*).

3.2.2 Caracterização físico-química

Neste subitem, serão descritos os procedimentos utilizados por meio dos ensaios de densidade, umidade e constituintes químicos.

3.2.2.1 Ensaio de densidade

Na obtenção da densidade volumétrica das microfibras de eucalipto (não tratadas e tratadas) utilizou-se como referência os métodos adaptados das normas ABNT NBR 11941-03 e ASTM D2395-17. Foi baseada no volume seco do forno usando o método de deslocamento de água, com Becker de 1000 mL calibrado e balança analítica (OHAUS Explorer) de precisão 0,1 mg. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Análise Química do IFES (*Campus Vitória*), com cinco repetições.

3.2.2.2 Ensaio de teor de umidade

O teor de umidade (TU%) de equilíbrio das microfibras de eucalipto (não tratadas e tratadas) foi obtido conforme diretrizes das normas ABNT NBR 14929-17 e ASTM D4442-20. Essas normas especificam o método para determinação da umidade por secagem em estufa. O método consistiu na escolha de um cadinho de porcelana, limpo e posto em estufa para secar. Em seguida, foi retirado da estufa com o auxílio de pinça metálica e luva e encaminhado a um dessecador por 30 minutos. Após atingir temperatura ambiente, o recipiente foi pesado em balança analítica de precisão 0,1 mg, em seguida o valor encontrado foi tabelado. A amostra de microfibras foi colocada no recipiente anteriormente selecionado, com aproximadamente 2 g, em seguida pesado e anotado o valor. O conjunto material-recipiente foi direcionado em estufa a $105,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$, por aproximadamente 48 horas. Após permanência na estufa, o conjunto material-recipiente seguiu diretamente para um dessecador por 30 minutos. Ao término do resfriamento, o conjunto foi pesado e anotado, em seguida, o material-recipiente voltou para o dessecador. Conhecido os valores da massa do recipiente (MR), massa da amostra úmida (MAU, % b.u.), massa da amostra úmida e recipiente (MAUR), massa da amostra seca e recipiente (MASR), foi possível calcular a massa da amostra seca (MAS) e, conseqüentemente, determinação do teor de umidade, conforme EQ. 3.2.

$$TU\% = \frac{(MAUR - MASR)}{MAU} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Esta etapa foi realizada nos Laboratórios de Análise Química e Polímeros do IFES (*Campus Vitória*), em triplicata.

3.2.2.3 Análise da composição química das microfibras de eucalipto

Os teores dos elementos presentes nas microfibras de eucalipto *in natura* foram obtidos conforme os métodos:

i. ABNT NBR 13999-17 e ISO 1762:2019 - detalham a determinação do resíduo (cinzas) após a incineração a 525°C . O método consistiu na escolha de um cadinho de porcelana, limpo e incinerado em mufla a $525,0 \pm 25,0^{\circ}\text{C}$ por 60 minutos e resfriado em dessecador. O recipiente foi pesado em balança analítica de precisão 0,1 mg e tabelado a massa do recipiente. Em seguida, ainda com o recipiente na balança, a mesma foi zerada e adicionado ao recipiente

2 g de material. O conjunto material-recipiente seguiu para mufla por 2 horas a $525,0 \pm 25,0^\circ\text{C}$, até total incineração do material orgânico, encaminhado após para dessecador por 30 minutos. Conhecido os valores MR, MAS e massa da amostra e recipiente calcinados (MARC), foi possível calcular o teor percentual de cinzas (TC%), conforme EQ. 3.3.

$$TC\% = \frac{(MARC - MR)}{MAS} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Esta etapa foi realizada no Núcleo de Excelência em Aproveitamento Sustentável de Resíduos Sólidos e Laboratório de Biocombustíveis da UFMG (DEMEC), em triplicata.

ii. ABNT NBR 14853-10 e ASTM D1107-96:2013 - descrevem a determinação da quantidade de material não volátil da madeira solúvel em solvente.

O teor de extrativos em etanol:tolueno (1:2, v/v) ($TE\%_{\text{etanol:tolueno}}$) foi calculado conforme EQ. 3.4, onde MRE é a massa do recipiente e extrativos e MRRS a massa do recipiente e resíduo de solvente.

$$TE\%_{\text{etanol:tolueno}} = \frac{(MRE - MRRS)}{MAS} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Com base no valor do teor de extrativos, foi necessário a correção desse valor, de acordo com a EQ. 3.5.

$$TE\%_{\text{corrigido}} = \frac{TE\%_{\text{etanol:tolueno}} \cdot (100 - TU\%)}{100} \quad (3.5)$$

O método consistiu na pesagem de aproximadamente 2 g de amostra seca, em balança analítica, a seguir essa amostra foi envolvida em papel filtro quantitativo C40, sendo colocado em aparelho de extração tipo Soxhlet. Em um balão volumétrico de 500 mL limpo, seco em estufa a $105,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ por 2 horas, foi anotado o peso após resfriamento, em seguida adicionado 200 mL do solvente previamente preparado na proporção 1:2 de etanol:tolueno, v/v. O conjunto balão volumétrico-extrator Soxhlet foi colocado sobre uma manta aquecedora e conectado ao condensador da bancada de extração por 6 horas.

Após esse tempo, a bancada foi desligada e recuperou-se o solvente, levando o balão em estufa a $105,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ para secar por 24 horas. Ao término, retirou-se o balão da estufa e colocou-o em dessecador por aproximadamente 30 minutos, até atingir temperatura ambiente, logo após procedeu a medição da massa final.

Na determinação do teor de extrativos totais ($TE\%_{\text{totais}}$) foi utilizada a EQ. 3.6, onde MAR é a massa da amostra e recipiente.

$$TE\%_{\text{totais}} = \frac{MAS - (MAR - MR)}{MAS} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Novamente, repetiu-se todo o método anterior de extração e o conjunto balão volumétrico-extrator Soxhlet foi posto sobre uma manta aquecedora e conectado ao condensador da bancada de extração por 8 horas. Após esse tempo, a bancada foi desligada e recuperou-se o solvente, deixando a amostra envolvida em papel filtro quantitativo secando a temperatura ambiente.

Posteriormente, foi adicionado 200 mL de etanol 95% no balão volumétrico de 500 mL, remontando toda metodologia anteriormente. A bancada de extração ficou ligada por 6 horas e ao término do período, o etanol foi recuperado, em seguida desligada a bancada e colocada para secar a amostra para perda de solvente residual. Foi realizada a transferência da amostra para um Erlenmeyer de 1 L e adicionado 500 mL de água destilada quente, em banho-maria com água em ebulição e mantido por 1 hora com um vidro de relógio em cima do Erlenmeyer para evitar a evaporação. Em seguida, foi levado um cadinho de porcelana em estufa a $105,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ por 2 horas, depois conduzido em dessecador por 30 minutos. Após resfriado, foi pesado em balança analítica e anotado o valor. Finalizado o processo, a amostra foi filtrada no recipiente anterior, depois o conjunto recipiente-amostra foi para estufa a $105,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, durante 24 horas, retirado da estufa transcorrido esse período, o conjunto foi pesado em balança e anotado o valor.

Esta etapa foi realizada nos Laboratórios de Análise Química e Polímeros do IFES (*Campus Vitória*), em duplicata.

iii. ABNT NBR 7989-10 e ASTM D1106-96:2013 - especificam a determinação do teor de lignina insolúvel em ácido e pode ser aplicada a madeira e outros materiais lignocelulósicos. O método consistiu na pesagem de aproximadamente 1 g de amostra seca, em balança analítica e procedeu as extrações descritas anteriormente para extrativos totais. Ao término da extração, foi limpo e seco em estufa a $105,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$, por 2 horas um cadinho de porcelana e ao final o recipiente foi colocado em dessecador por 30 minutos. Após resfriado, foi pesado em balança analítica e tabelado o valor.

A amostra seca e sem extrativos foi transferida para um Becker de 100 mL e adicionado 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 72%, mantido por 2 horas sob agitação magnética. Em seguida, o material (ácido + microfibras de eucalipto) foi transferido para um Erlenmeyer de 1

L e adicionado 560 mL de água destilada. A solução foi colocada em banho-maria (100°C), durante 4 horas. Após banho-maria, a mistura foi filtrada em recipiente escolhido, com auxílio de bomba de vácuo e água destilada. Para finalizar o processo de extração de lignina, o recipiente foi colocado em estufa a $105,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$, sendo retirado após 24 horas. A leitura do peso foi realizada depois do resfriamento do recipiente em dessecador e anotado o valor. O teor de lignina (TL%) foi calculado por meio da EQ. 3.7.

$$TL\% = \frac{(MAR-MR)}{MAS} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Esta etapa foi realizada nos Laboratórios de Análise Química e Polímeros do IFES (*Campus Vitória*), em duplicata. O teor de holocelulose, composto de celulose e hemicelulose, foi obtido pela diferença entre a massa da amostra úmida, o teor de lignina e extrativos anteriormente calculados. A composição química das fibras vegetais 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, segundo Castro *et al.* (2013), que fibras lignocelulósicas sejam sempre caracterizadas antes de determinada aplicação.

3.2.3 Tratamento químico das microfibras

As microfibras de eucalipto foram submetidas a duas rotas de tratamento, de alcalinização e branqueamento, conforme descritas nesta seção. O intuito da modificação química das fibras em álcali está relacionado as propriedades mecânicas dos compósitos quanto à adesão interfacial; promovida pela desfibrilação de feixes de fibras lignocelulósicas e, em função disso, maior área superficial efetiva de contato entre substrato-matriz, além da própria limpeza das fibras quanto as frações de cera, lignina e óleos que encobrem a superfície externa das mesmas.

É notável as vantagens do uso de álcali no tratamento de fibras vegetais anteriormente averiguadas em literatura, entretanto, fatores como a degradação pelo tempo de exposição e concentração em peso de solução alcalina preparada, além da temperatura do processo são prejudiciais às propriedades das fibras em aplicações estruturais. Deste modo, foram examinados em testes preliminares para tratamento químico, os parâmetros de aspecto e forma das microfibras, controlando a temperatura e o tempo de imersão em solução.

3.2.3.1 Alcalinização das microfibras de eucalipto

As microfibras de eucalipto foram submetidas a tratamento alcalino em solução de hidróxido de sódio (NaOH 10% m/v) durante 3 horas a 80°C utilizando um agitador mecânico, para remoção da hemicelulose solúvel indesejada, lignina e, camadas gordurosas presentes na superfície das microfibras. Posteriormente, as microfibras foram filtradas e lavadas cuidadosamente com água destilada para remoção de impurezas naturais e conteúdos solúveis do tratamento químico até atingir pH 7. Por fim, as microfibras foram secas naturalmente e em estufa a 105°C por 24 horas. Esta etapa foi realizada no Núcleo de Excelência em Aproveitamento Sustentável de Resíduos Sólidos e no Laboratório do Grupo de Inovação e Tecnologia em Materiais da UFMG (GiTeM/DEMEC).

3.2.3.2 Branqueamento das microfibras de eucalipto

O branqueamento das microfibras de eucalipto – processo de elevação da alvura onde ocorre a remoção da lignina residual – foi realizado com solução comercial de hipoclorito de sódio (NaClO 12% m/v, teor de NaOH 0,04%) a 25°C por 2 horas. Anteriormente, as microfibras foram pré-tratadas combinando diversos estágios em solução etanol:tolueno (1:2, v/v) a 50°C por 2 horas e deslignificadas em ácido sulfúrico (H₂SO₄ 72% m/v) a 100°C por 4 horas e, em seguida, solução de NaOH 4% m/v a 25°C por 2 horas. Todo processo de branqueamento das microfibras de eucalipto com uso da alternância de reagentes foi efetuado por meio de agitador mecânico, filtragem, lavagem com água destilada e secas em estufa a 105°C por 24 horas. Esta etapa foi realizada nos Laboratórios de Análise Química e Polímeros do IFES (*Campus Vitória*).

As microfibras foram caracterizadas antes e após a reação de alcalinização e branqueamento pelas técnicas de MEV e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), utilizando os mesmos equipamentos e condições de análises descritas nos subitens 3.2.1 e 3.3.2.1, respectivamente.

3.3 Caracterização de lama abrasiva e partículas de granito

A lama abrasiva – formada principalmente de água, granalha, cal, partículas de sílica e abrasivos – do corte de blocos e polimento das chapas de rochas graníticas de diferentes classes e origens, foi disponibilizada pela SM Granitos Ltda EPP (São Mateus, ES). A coleta da lama

abrasiva (quantidade aproximada de 1000 g em frasco de polietileno) foi realizada no tanque de secagem, embalada e vedada, conforme as recomendações da ABNT NBR 10007-04 e ASTM D6051-15. Na classificação do resíduo industrial segundo a ABNT NBR 10004-04 e ASTM D5681-20, é necessária a caracterização do material por meio de ensaios de lixiviação, solubilização e composição química (% m/m). Deste modo, foram realizados ensaios de lixiviação (ABNT NBR 10005-04) e solubilização (ABNT NBR 10006-04) da lama residual do processamento de granito em duplicata, respectivamente. A lama abrasiva foi seca, inicialmente secagem natural e, posteriormente, em estufa a $100,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ por 24 horas para remoção da umidade residual, formando assim grumos, em seguida, desagregada via maceração em gral de ágata, obtendo-se um pó fino.

Os ensaios de lixiviação e solubilização são fundamentais para avaliar os impactos ambientais e na saúde pública devido a compostos químicos presentes no resíduo. O ensaio de lixiviação analisa a estabilidade química dos compostos em presença de soluções similares aos encontrados em aterros/lixões, examinando o grau de mobilidade dos agentes contaminantes e, quando o limite máximo estabelecido pela ABNT NBR 10004-04 é ultrapassado o resíduo é classificado como perigoso. A técnica resumiu em pesar 100 g de amostra, em seguida, foi transferida para um frasco de lixiviação por 18 horas em solução ácida (pH 5) e água destilada, deionizada e isenta de matéria orgânica, com relação amostra/líquido de 1:20. Neste ensaio foi utilizado ácido acético glacial como solução lixiviante. O extrato lixiviado foi filtrado e determinado o pH. Ao final, o extrato lixiviado foi analisado quimicamente pela técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Já o ensaio de solubilização analisa a porção de matéria solubilizada, sendo o resíduo classificado como não inerte quando o limite máximo estabelecido em norma é alcançado por determinado composto. A técnica consistiu em pesar uma amostra de 250 g, e mantê-la em solução de 1000 mL de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos por sete dias. Posteriormente, o extrato solubilizado foi filtrado e medido o pH em pHmetro convencional, previamente calibrado. As concentrações dos poluentes no extrato solubilizado foram analisadas pela técnica de ICP-OES. Por fim, para análise química do resíduo de corte e polimento de granito (RCPG) sem tratamento, foram utilizadas as técnicas analíticas de ICP-OES, gravimetria e absorção atômica com chama (AA) em duplicata, respectivamente, de acordo com Teixeira, Garrido e Medeiros (2012). Esse estágio inicial de caracterização do RCPG foi realizado no Laboratório do GiTeM/DEMEC/UFMG e, no Centro Tecnológico de Análises (CETAN), Vila Velha, ES.

3.3.1 Análise granulométrica e características geométricas das partículas

Primeiramente, a granulometria das partículas de granito foi obtida pelo procedimento manual padrão de peneiramento a seco por 10 minutos sem compressão, com amostra de $50,0 \pm 5,0$ g nas malhas 841, 149, 75, 53 μm e fundo, utilizando ensaio análogo para determinação da finura (F%) do cimento (EQ. 3.9), conforme ABNT NBR 11579-12 (versão corrigida: 2013) e ASTM C136/C136M-19. Esta etapa foi realizada no Laboratório do Grupo de Inovação e Tecnologia em Materiais da UFMG (GiTeM/DEMEC).

Na EQ. 3.9, P_r é a massa das partículas retida na peneira de 75 μm (g), M a massa inicial da amostra (g) e C o fator de correção da peneira ($1,0 \pm 0,2$).

$$F\% = \frac{P_r \cdot C}{M} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Posteriormente, a caracterização morfológica das partículas foi investigada utilizando-se micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com o mesmo equipamento e condições experimentais descritas no subitem 3.2.1. No dimensionamento médio das partículas foi considerado o diâmetro de Feret (DF), como o máximo comprimento em uma direção fixa (tangentes) de 60 partículas com formato irregular, conforme Upadhyaya (2002). Esta etapa foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do IFES (*Campus* Vitória).

3.3.2 Caracterização físico-química e mineralógica

3.3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

O sistema de EDS por meio de microsonda acoplado ao MEV, foi utilizado para determinar quantitativamente a composição elementar de uma amostra de pó de granito, usando análises do tipo mapeamento. A análise foi realizada pelo módulo detector *X-MaxN Silicon Drift Detector* da *Oxford Instruments* e as imagens tratadas pelo *software AZtecLive*. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do IFES (*Campus* Vitória).

3.3.2.2 Difratometria de raios X

A análise mineralógica qualitativa do resíduo de granito foi realizada pela técnica de difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D2 PHASER, operando com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060\text{\AA}$), a 40 kV e corrente de 40 mA. A taxa de rastreamento foi de 2 graus/min e passo de $0,02^\circ$. As amostras foram digitalizadas na faixa de 2θ entre 4° e 70° . As análises foram interpretadas com auxílio do *software DIFFRACplus*. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do IFES (*Campus Vitória*).

3.3.2.3 Massa específica das partículas

A massa específica do pó de granito foi analogamente obtida pela norma ABNT NBR 16605-17, que determina a massa específica de cimento Portland e outros materiais em pó. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Análise Química do IFES (*Campus Vitória*), em triplicata.

3.4 Processamento dos compósitos híbridos

A FIG. 3.3 apresenta o delineamento de fabricação na obtenção dos materiais compósitos e suas possíveis aplicações. Inicialmente ao processo de extrusão e a moldagem por injeção, a matriz PPr e as cargas foram secas em estufa de circulação de ar forçado em temperatura de $85,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ por duas horas para remoção da umidade excessiva. A preparação dos compósitos foi efetuada no Laboratório de Manufatura do Plástico da Escola Senai do Plástico Antônio Carlos Torres (SENAI-ES/UO Civit I).

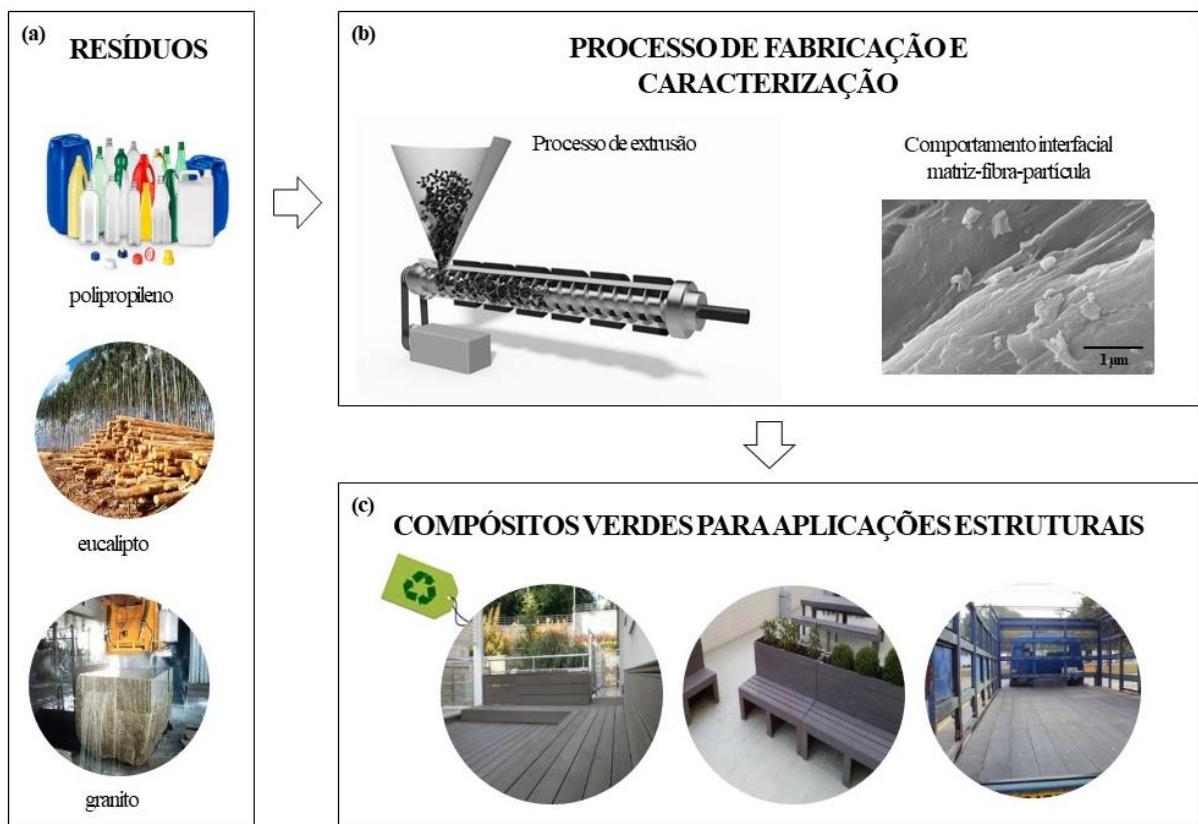


FIGURA 3.3 - Compósitos híbridos com microfibras de eucalipto e pó de granito: (a) aproveitamento de resíduos para a produção de materiais compósitos, (b) processo de fabricação por extrusão e análise de adesão interfacial e (c) aplicações estruturais do novo compósito

3.4.1 Formulação

Os fatores estudados neste trabalho como porcentagem de microfibra de eucalipto (10% e 20% m/m) e concentração de pó de granito (10% e 20% m/m), são mostrados na TAB. 3.2. Assim, o efeito da incorporação à matriz de PPr, tanto das microfibras naturais de madeira de

reflorestamento como partículas oriundas do beneficiamento de rochas decorativas podem ser avaliadas.

TABELA 3.2
Condições experimentais testadas

AMOSTRAS #	QUANTIDADE (% m/m)			
	Negro de fumo	Microfibras	Partículas	Matriz
PPr	0,3	0	0	100
PPr-10F	0,3	10	0	90
PPr-20F	0,3	20	0	80
PPr-10Fa	0,3	10	0	90
PPr-20Fa	0,3	20	0	80
PPr-10Fb	0,3	10	0	90
PPr-20Fb	0,3	20	0	80
PPr-10G	0,3	0	10	90
PPr-20G	0,3	0	20	80
PPr-10F-10G	0,3	10	10	80
PPr-20F-20G	0,3	20	20	60
PPr-10Fa-10G	0,3	10	10	80
PPr-20Fa-20G	0,3	20	20	60
PPr-10Fb-10G	0,3	10	10	80
PPr-20Fb-20G	0,3	20	20	60

NOTA: F – microfibras de eucalipto não tratadas; Fa – microfibras de eucalipto alcalinizadas; Fb – microfibras de eucalipto branqueadas; G – partículas de granito; PPr – polipropileno reciclado

Em testes preliminares foram preparadas amostras de compósitos com as proporções de 5, 10, 15 e 20% em massa de microfibras de eucalipto e pó de granito, individuais ou associadas, respectivamente. Entretanto, os ensaios mecânicos de tração e flexão (cada ensaio com duas repetições) não apresentaram diferenças significativas entre as médias amostrais para tensão máxima e módulo de elasticidade em tração e flexão, com as porcentagens de 5% e 15% m/m. Os teores de resíduos utilizados se justificam pelas condições de processamento (RAMOS *et al.*, 2020) e a ideia da máxima utilização possível de resíduos no propósito de aproveitamento sustentável de resíduos sólidos.

Na preparação dos materiais compósitos, a matriz controle e as cargas foram misturadas por tamboreamento manual para homogeneização durante 10 minutos e, em seguida, carregados no alimentador (funil) da extrusora (FIG. 3.4), onde variou-se a taxa de alimentação das

matérias-primas de forma a manter as microfibras de eucalipto (não tratadas e tratadas) e as partículas de granito (não tratadas) nas frações de 10 e 20% em massa na matriz termoplástica, respectivamente. Os materiais foram homogeneizados por meio de uma extrusora de rosca simples, marca SEIBT (FIG. 3.4a), modelo ES35, com diâmetro de rosca de 35 mm, rosca e canhão nitretados, razão L/D de 30 e sistema de desvolatilização ausente. Deste modo, o processamento foi realizado a temperaturas $\leq 200^{\circ}\text{C}$ (FIG. 3.4b), levando-se em consideração o tempo de residência do material lignocelulósico na extrusora. Isso é necessário para minimização do processo de degradação térmica da celulose (NYGÅRD *et al.*, 2008).



FIGURA 3.4 - Extrusão dos compósitos: (a) extrusora SEIBT e (b) configuração do canhão e rosca

Na TAB. 3.3 e FIG. 3.4 são apresentados os parâmetros de processamento e configuração do perfil de extrusão, respectivamente, nas cinco zonas de aquecimento da extrusora.

TABELA 3.3

Condições de preparação dos compósitos em extrusora de rosca simples

PARÂMETROS DE EXTRUSÃO	GRANDEZA	UNIDADE
Temperatura do barril da alimentação à matriz	190 (z1), 200 (z2), 200 (z3), 200 (z4), 200 (z5)	°C
Rotação da rosca	90	rpm
Taxa de alimentação ¹	2	kg/h
Tempo de mistura na câmara	3	min

¹Dosagem manual

Posteriormente, os fios extrusados (produtos da etapa de homogeneização) conforme FIG. 3.5, foram resfriados em tanque com água a $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ em recirculação (FIG. 3.5a) e peletizados (FIG. 3.5b) em picotador da marca SEIBT, modelo PS50. Os grãos resultantes de tamanho médio 3 mm foram secos em estufa a $100,0 \pm 5,0^\circ\text{C}$ por 5 horas para remoção da umidade residual.

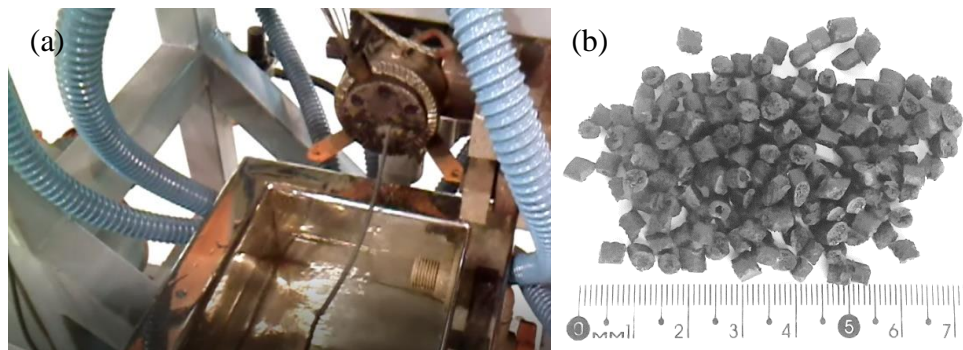


FIGURA 3.5 - Compósitos híbridos: (a) fios e (b) grãos extrusados

A partir dos grãos extrusados foram moldados corpos de prova (FIG. 3.6, 3.7 e 3.9) em uma injetora, marca Pavan Zanetti, série HXF 220 com diâmetro de rosca de 45 mm e taxa L/D da rosca de 22,2 mm, rosca do tipo recíproca, força de fechamento do molde de 2200 kN e volume de injeção (teórico) de 350 cm^3 (FIG. 3.6a). Os corpos de prova confeccionados foram posteriormente retirados do molde (FIG. 3.6b). Os primeiros corpos de prova injetados foram eliminados para evitar a contaminação entre distintas formulações (FIG. 3.6c).



FIGURA 3.6 - Moldagem dos corpos de prova: (a) injetora Pavan Zanetti, (b) molde aberto e (c) corpos de prova injetados

Na TAB. 3.4 estão descritos os dados experimentais de moldagem por injeção.

TABELA 3.4

Condições de moldagem por injeção

PARÂMETROS DE INJEÇÃO	GRANDEZA	UNIDADE
Temperatura na zona de alimentação	170 (z5)	°C
Temperatura do canhão	180 (z4), 190 (z3), 200 (z2)	°C
Temperatura no bico de injeção	210 (z1)	°C
Pressão de injeção	45 (z5), 45 (z4), 50 (z3), 50 (z2), 50 (z1)	bar
Vazão	30 (z5-z1)	%
Velocidade de injeção	12,3	mm/s max
Tempo de injeção	1	s
Tempo de resfriamento	23	s
Ciclo total	46,2	s

As amostras foram armazenadas por 48 horas para estabilização, em ambiente climatizado a temperatura de $23,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50,0 \pm 5,0\%$ antes da realização dos ensaios, conforme a norma ASTM D618-13.

3.5 Caracterização dos compósitos híbridos

3.5.1 Densidade volumétrica dos compósitos

Na determinação da densidade volumétrica da matriz referência e dos compósitos foram utilizadas cinco amostras de cada material respectivamente, em triplicata, com base análoga ao Método A da norma ASTM D792-20. Conforme a norma é possível que porções de uma amostra difiram em densidade por causa de suas diferenças em cristalinidade, história térmica, porosidade e composição, tipos ou proporções de resina, plastificante, pigmento ou enchimento. A massa específica (m_e) foi obtida de acordo com a EQ. 3.10, utilizando balança analítica de precisão 0,1 mg e paquímetro com precisão de 0,05 mm. Nesta EQUAÇÃO, m , e , l_a e c são a massa (g), espessura (cm), largura (cm) e o comprimento das amostras (cm), respectivamente. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Análise Química do IFES (*Campus Vitória*).

$$m_e = \frac{m}{e \cdot l_a \cdot c} \quad (3.10)$$

Segundo Pawar, Patnaik e Nagar (2017), para determinação da densidade teórica dos compósitos em termos de fração de peso utiliza-se as EQ. 3.11 e 3.12.

$$\rho_{ct} = \frac{1}{(W_f/\rho_f) + (W_m/\rho_m)} \quad (3.11)$$

Em que, W e ρ representam a fração e densidade, respectivamente. Os sufixos f , m e ct indicam a fibra, a matriz e os materiais compósitos, respectivamente. Os compósitos sob esta investigação lidam com três componentes, ou seja, material de matriz, fibra e particulado. Assim, a expressão modificada para a densidade do compósito reforçado com fibras e partículas é dada pela EQ. 3.12.

$$\rho_{ct} = \frac{1}{(W_f/\rho_f) + (W_m/\rho_m) + (W_p/\rho_p)} \quad (3.12)$$

Em que, o sufixo p indica os materiais particulados. A densidade real (ρ_{ce}) do compósito pode ser determinada experimentalmente pelo princípio de Arquimedes. A fração volumétrica

de vazios (V_v) nos compósitos é calculada usando a EQ. 3.13 conforme Pawar, Patnaik e Nagar (2017).

$$V_v = \frac{(\rho_{ct} + \rho_{ce})}{\rho_{ct}} \cdot 100 \quad (3.13)$$

3.5.2 Ensaaios mecânicos dos compósitos

Nos ensaios de tração uniaxial e flexão em três pontos foi utilizado um equipamento universal de ensaios Lloyd, modelo LS 5 acompanhado do *software Nexygen Plus 3.0* para aquisição e tratamentos de dados, com células de carga de 5 kN e 2,5 kN, respectivamente. Já o ensaio de impacto Izod foi realizado em uma máquina Instron[®], CEAST 9050, utilizando um pêndulo instrumentado com martelo acoplado de 5,5 Joules, ângulo de queda de 150° e velocidade de 3,46 m/s. Os entalhes dos corpos de prova foram realizados em uma entalhadeira manual da Instron[®], com $2,00 \pm 0,02$ mm de profundidade e ângulo de 45°. No total dez amostras de cada classe foram ensaiadas em atmosfera padrão a $23,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65,0 \pm 5,0\%$. Duas repetições de ensaio (cada uma com cinco amostras) foram realizadas para cada tipo de corpo de prova e o valor médio foi relatado. Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Manufatura do Plástico do SENAI-ES (UO Civit I). A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar se as diferenças entre as médias amostrais são estatisticamente significativas, avaliando o efeito da incorporação das microfibras de eucalipto na matriz de polipropileno reciclado e o efeito da inserção da mistura de microfibras de eucalipto com pó de granito na matriz de polipropileno.

3.5.2.1 Ensaio de tração

O ensaio foi realizado de acordo com a norma DIN EN ISO 527-2:2012 utilizando corpos de prova com geometria do tipo 1B, conforme expresso na FIG. 3.7 e montagem mecânica para ensaio exemplificado na FIG. 3.8. Foi utilizada velocidade constante de separação das garras de 5 mm/min e distância entre garras de 115 mm.

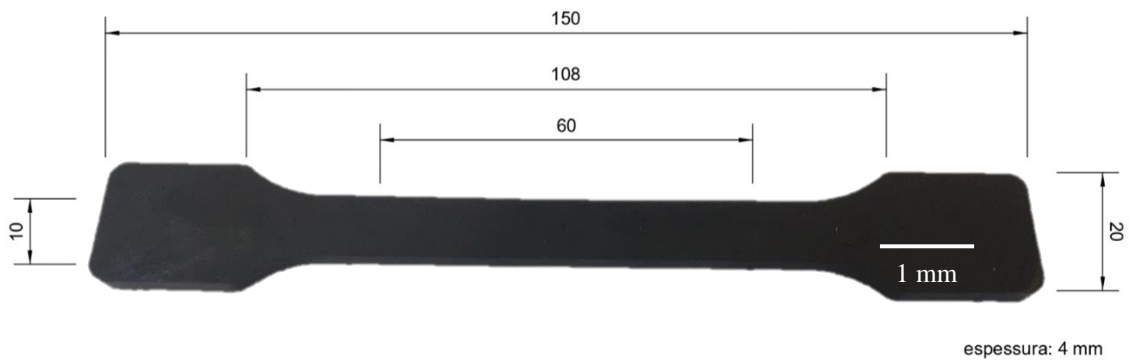


FIGURA 3.7 - Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de tração ensaiado

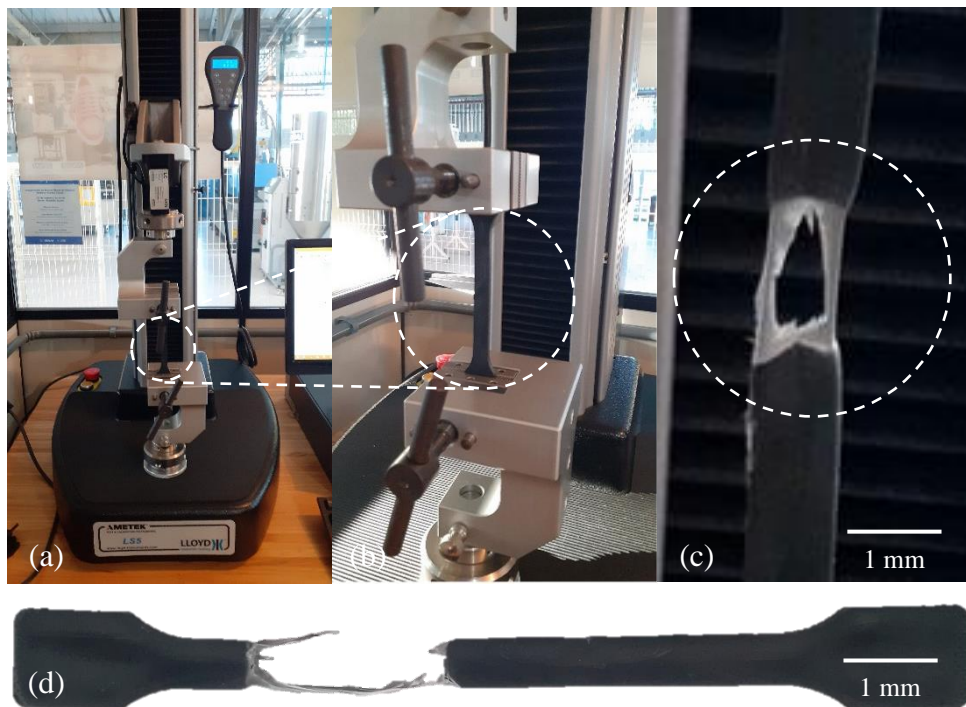


Figura 3.8 - Montagem do ensaio de tração. (a) amostra posicionada na máquina de ensaio Lloyd LS 5; (b) antes; e (c-d) após o ensaio

3.5.2.2 Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio foi realizado de acordo com a norma DIN EN ISO 178:2019-08, utilizando modelo de corpo de prova apresentado na FIG. 3.9.



FIGURA 3.9 - Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de flexão ensaiado

A configuração da dimensão do vão de ensaio de flexão em três pontos e o posicionamento do corpo de prova apoiado é representado nas FIG. 3.10 e 3.11, respectivamente.

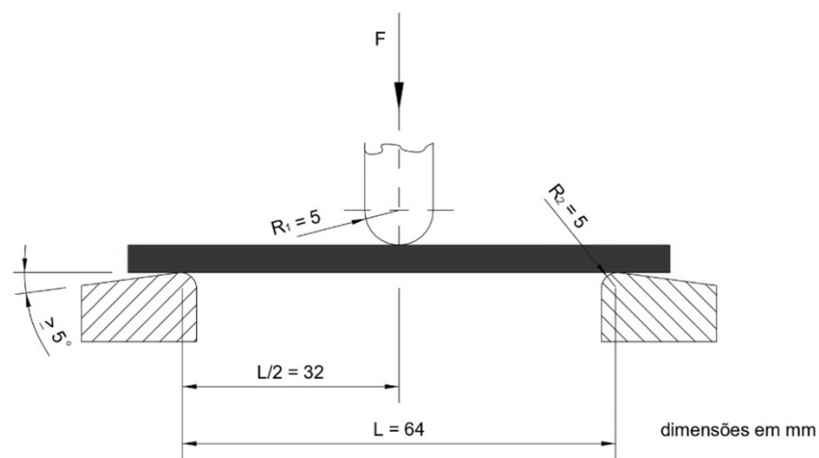


FIGURA 3.10 - Esquema ilustrativo de carga aplicada com distância entre apoios em flexão a três pontos

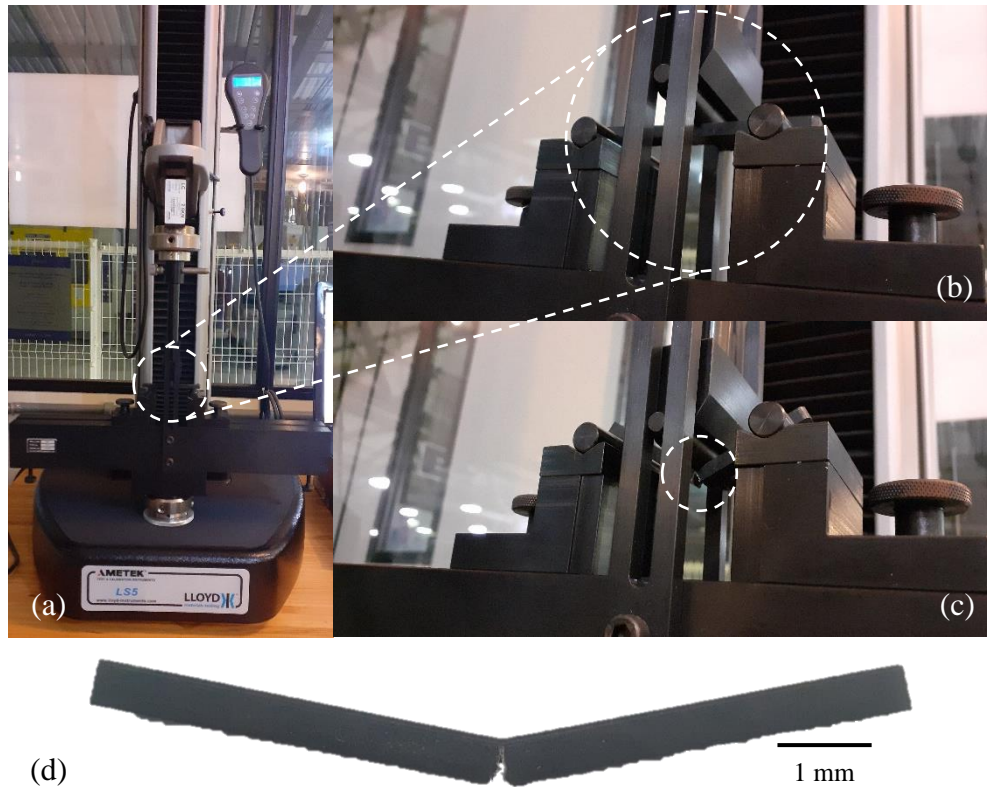


Figura 3.11 - Montagem do ensaio de flexão. (a) amostra posicionada na máquina de ensaio Lloyd LS 5; (b) antes; e (c-d) após o ensaio

A célula de carga utilizada foi a de 250 kgf a uma taxa de deformação de 1,70 mm/min. O ensaio foi realizado até uma deformação máxima de 0,05 mm/mm (5%) ou até ruptura. O módulo foi medido a uma deformação de 3,5%. A tensão máxima (σ_f) foi calculada aplicando-se a EQ. 3.14, em que, F é a carga (N), L a distância entre os apoios (mm), b a largura do corpo de prova (mm) e d a espessura do corpo de prova (mm).

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (3.14)$$

A deformação máxima (ϵ_f) foi calculada aplicando-se a EQ. 3.15, em que, D é a deflexão na linha central do corpo de prova na distância média entre os apoios.

$$\epsilon_f = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad (3.15)$$

O módulo de elasticidade em flexão (E_f) foi calculado aplicando-se a EQ. 3.16, em que, m é a inclinação da tangente da curva carga-deflexão.

$$E_f = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad (3.16)$$

3.5.2.3 Ensaio de impacto Izod

A resistência ao choque (tenacidade) foi obtida por meio da norma BS EN ISO 180:2019. Na FIG. 3.12 é apresentado o formato esquemático em barra do corpo de prova entalhado com as respectivas dimensões e montagem mecânica para ensaio na FIG. 3.13.

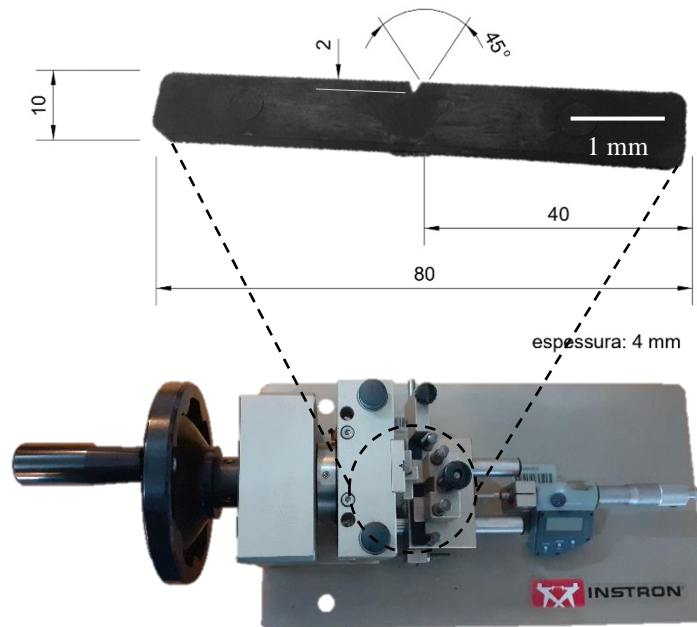


FIGURA 3.12 - Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de impacto ensaiado

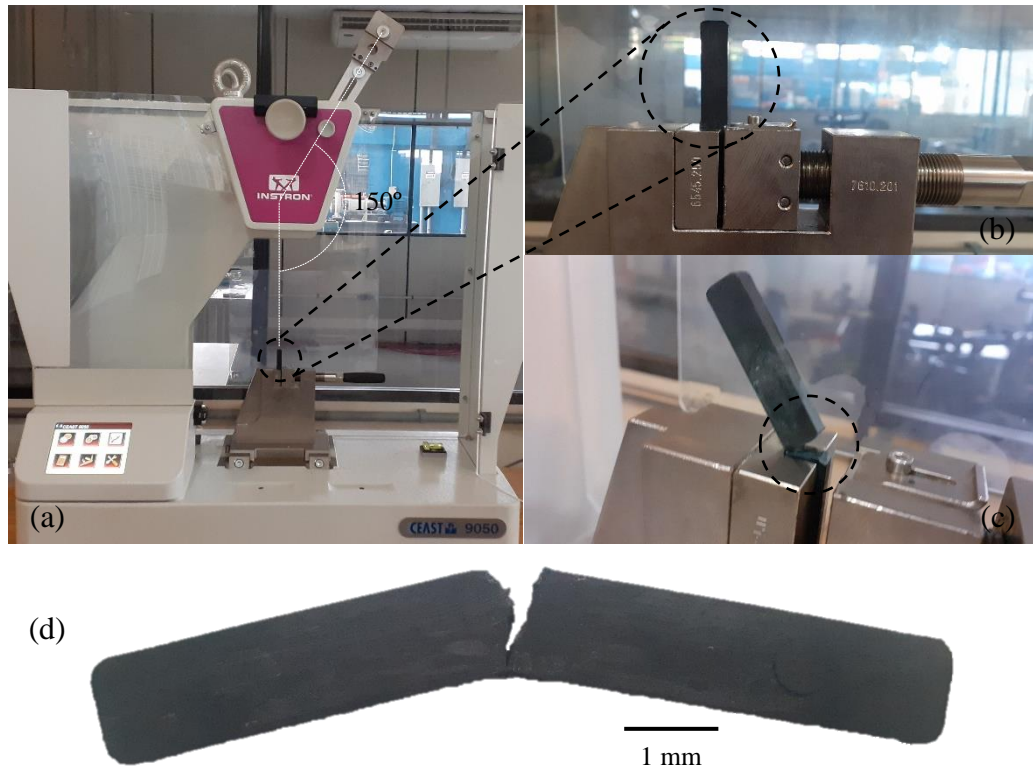


Figura 3.13 - Montagem do ensaio de impacto Izod. (a) amostra posicionada na máquina de ensaio Instron® CEAST 9050; (b) antes; e (c-d) após o ensaio

3.5.2.4 Ensaio de dureza Shore D

Em verificação a variação na resistência à penetração dos compósitos, foi realizado o ensaio de dureza em corpos de prova com 4 mm de espessura (provenientes de amostras do ensaio de impacto) utilizando o durômetro portátil analógico tipo Shore D - HP da Bareiss (FIG. 3.14), fixado ao suporte de bancada BS 61 II com carga de 5 kgf e indentedor pressionado por $15\text{ s} \pm 1\text{ s}$ em cinco pontos aleatórios no corpo de prova com pelo menos 6 mm de distância, conforme procedimento descrito na norma ISO 868:2003. Este ensaio foi feito em triplicata a temperatura de $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Manufatura do Plástico do SENAI-ES (UO Civit I).

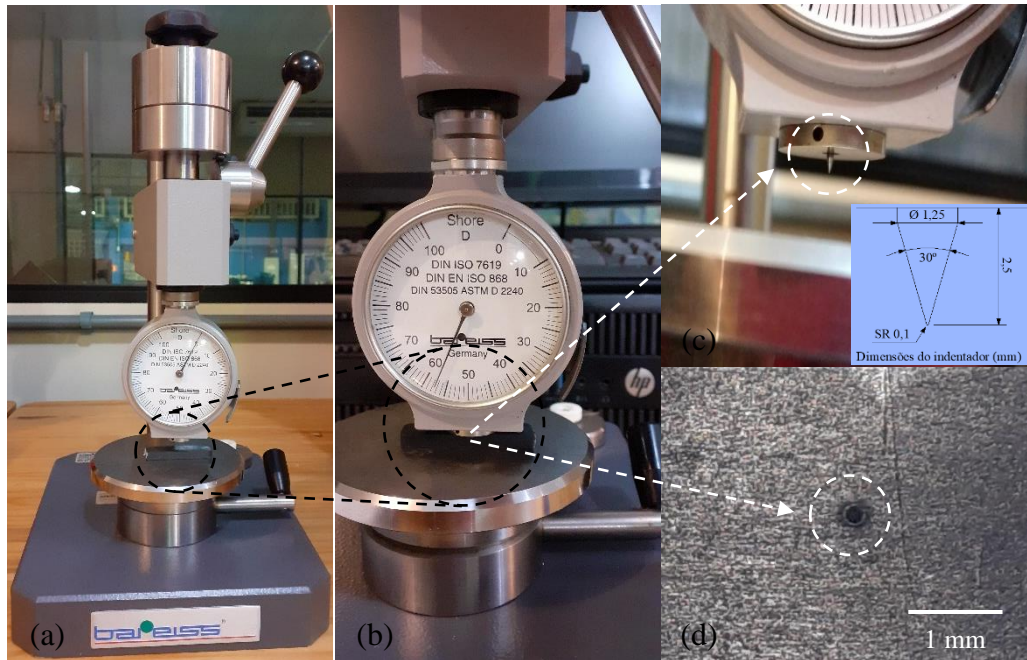


FIGURA 3.14 - Durômetro tipo Shore D (a), amostra em ensaio (b), detalhe do indentedor (c) e indentação em amostra (d)

3.5.3 Caracterização morfológica

As características morfológicas dos compósitos foram analisadas por meio das técnicas de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.5.3.1 Microscopia óptica

A dispersão e distribuição das microfibras de eucalipto e partículas de granito na matriz termoplástica, respectivamente, foram observadas por meio das superfícies de amostras retiradas de três corpos de prova de tração aleatórios fraturados, conforme FIG. 3.15. As amostras foram embutidas a frio com resina em pó acrílica e catalisador em molde plástico e, adiante, lixamento e polimento para análise utilizando o equipamento de microscopia óptica da Bioptika, modelo B500 Series, pertencente ao Laboratório de Materiais (LM) do CEET Talmo Luiz Silva (João Neiva, ES). Foram usadas lente ocular de 10x e lente objetiva para ampliação de 40x.

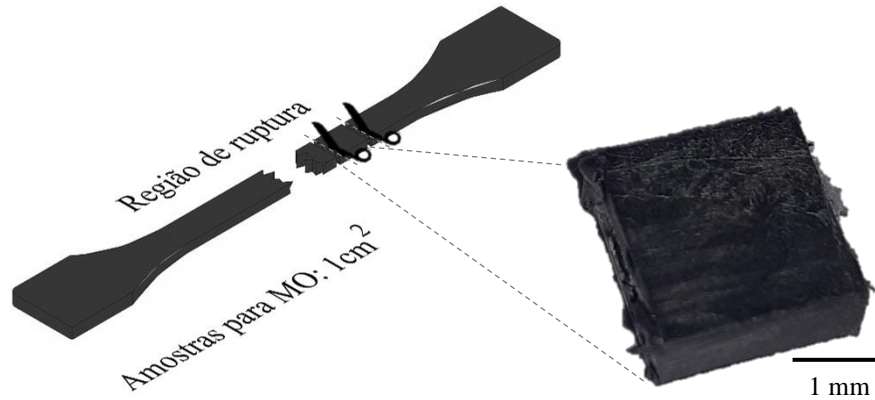


FIGURA 3.15 - Preparação de amostras para MO

3.5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As condições interfaciais entre microfibras de eucalipto, pó de granito e matriz PPr foram investigadas usando um microscópio eletrônico de varredura, da marca ZEISS®, modelo EVO MA10. As superfícies de fratura de três amostras aleatórias submetidas à tração (FIG. 3.16) foram fixadas em um suporte (*stub*) com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e, revestidas com um fino recobrimento de ouro por um sistema de deposição à vácuo (Quorum Q150R ES) para maior condutividade elétrica e, posteriormente, imagens secundárias de elétrons foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração do feixe de elétrons entre 25-30 kV. A FIG. 3.16 representa o diagrama de corte das amostras preparadas para análise de microscopia eletrônica de varredura.

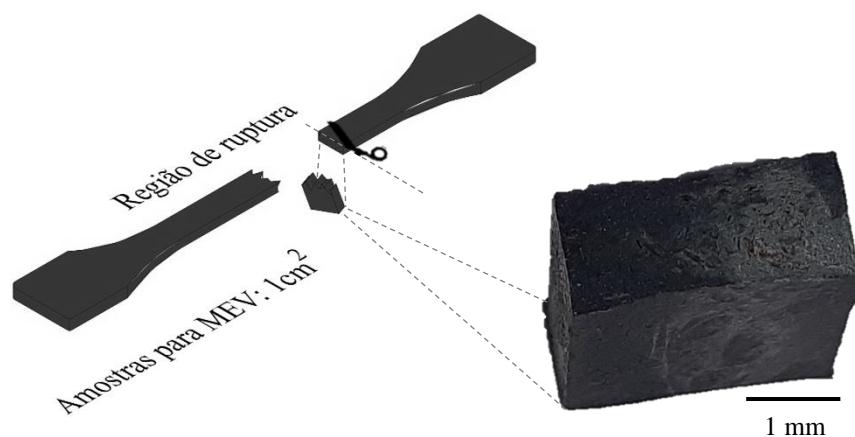


FIGURA 3.16 - Preparação de amostras para MEV

3.5.4 Caracterização térmica

As características térmicas dos compósitos foram analisadas por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).

3.5.4.1 Calorimetria exploratória diferencial

Na determinação do comportamento de fusão (temperatura de fusão, entalpia de fusão) e cristalização da matriz presente no compósito, conforme a norma ASTM D3418-15, foi utilizado um equipamento de DSC, com programa aquecimento-resfriamento, da marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter[®]. As análises foram realizadas em amostras fraturadas provenientes de três corpos de prova aleatórios submetidos à tração, conforme FIG. 3.17, para cada composição. Essas amostras em cadinhos de alumina foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min com intervalo de temperatura de 25 a 900°C, em atmosfera de argônio de 60 mL/min e proteção de 20 mL/min. A FIG. 3.17 representa o diagrama de corte das amostras preparadas para análise de calorimetria exploratória diferencial.

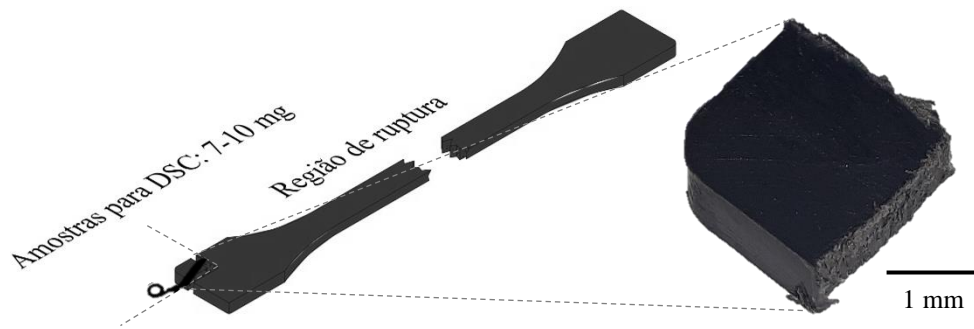


FIGURA 3.17 - Preparação de amostras para DSC

O grau de cristalinidade ($X_c\%$) do polipropileno (PP) nos compósitos foi calculado a partir da EQ. 3.17. Nesta EQUAÇÃO, ΔH_m é a entalpia de fusão experimental (J/g) e w representa a fração em peso do PP no compósito. Foi utilizado o valor teórico de ΔH_m^0 hipotético do polipropileno 100% cristalino de 209 J/g (HIRAYAMA *et al.*, 2017) como referência.

$$X_c\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot w} \cdot 100 \quad (3.17)$$

Segundo CAICEDO *et al.* (2018) a entalpia de fusão é estimada a partir da área (A) e a taxa de aquecimento (dT/dt), conforme a EQ. 3.18.

$$\Delta H_m = \frac{A}{dT/dt} \cdot 100 \quad (3.18)$$

A área corresponde ao cálculo da integral do fluxo de calor ($d_q \cdot (T)/dt$) ao longo do intervalo de fusão ($T_0 \rightarrow T_f$) é determinada pela EQ. 3.19.

$$A = \int_{T_0}^{T_f} \frac{d_q \cdot (T)}{dt} \cdot dT \quad (3.19)$$

3.5.4.2 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada

As curvas termogravimétricas (TGA/DTG) foram obtidas para investigar as características de estabilidade e degradação térmica em cada estágio dos compósitos resultantes do processamento (em um equipamento NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter[®]), nas mesmas condições experimentais listadas no subitem 3.1.1.2. Foram realizadas em amostras provenientes de três corpos de prova de tração aleatórios fraturados.

3.5.5 Caracterização físico-química

Nesta seção, os procedimentos utilizados por meio da técnica de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e os ensaios de flamabilidade e absorção de água serão descritos. As etapas de flamabilidade e absorção de água foram realizadas no Laboratório de Materiais do Centro Estadual de Educação Técnica Talmo Luiz Silva, João Neiva, ES.

3.5.5.1 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

Na determinação de grupos funcionais presentes na interface dos compósitos, foi utilizado o mesmo fotoespectrômetro e condições experimentais citadas no subitem 3.1.2.1.

3.5.5.2 Ensaio de flamabilidade

O ensaio de flamabilidade foi realizado para medir a taxa de reação ao fogo dos compósitos em diversas aplicações, com base nas normas ASTM D635-18 e UL-94 (método A). Cinco amostras de 125,0 x 13,0 x 3,0 mm³ aleatórias de cada grupo, em duplicata, foram submetidas a chama para obtenção da taxa de queima horizontal. Foi determinada a taxa de queima linear (V , mm/min) das amostras utilizando a EQ. 3.20, em que, L_d é o comprimento danificado na amostra (mm) e t_q o tempo de queima (min).

$$V = \frac{60 \cdot L_d}{t_q} \quad (3.20)$$

3.5.5.3 Ensaio de absorção de água

A taxa relativa de absorção de água dos compósitos moldados, quando imersos em um recipiente com água destilada a uma temperatura de $23,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ por 192 horas, foi obtida análoga a norma DIN EN ISO 62:2008, utilizando balança analítica de precisão 0,1 mg, dessecador e forno com convecção de ar forçado mantido a $50,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$. A absorção de água (AA%) de cinco amostras de 61,0 x 61,0 x 1,1 mm³ de cada material respectivamente, em duplicata, foi calculada a partir da EQ. 3.21, onde, M_f e M_i são os pesos amostrais (g) no tempo t (saturado) e $t = 0$ de imersão, respectivamente.

$$AA\% = \frac{M_f - M_i}{M_i} \cdot 100 \quad (3.21)$$

A estabilidade dimensional dos compósitos foi verificada utilizando paquímetro com precisão de 0,05 mm.

3.5.6 Caracterização reológica

O índice de fluidez (MFI) está associado a medida indireta da massa molar do polímero, pois quanto maior o MFI menor a viscosidade do polímero, conseqüentemente menor a sua massa molar. O ensaio de índice de fluidez das composições foi realizado em duplicata.

3.5.6.1 Ensaio de índice de fluidez

Na determinação do índice de fluidez dos compósitos foi utilizado o mesmo plastômetro e condições (temperatura de aquecimento/carga aplicada) experimentais descritas no subitem 3.1.3.1. Foram utilizados grãos (10-12 g) provenientes dos fios extrusados, conforme FIG. 3.5.

4 RESULTADOS

Neste quarto capítulo serão apresentados os resultados experimentais e a discussão sobre a caracterização da matriz polimérica, as propriedades físico-químicas das microfibras e partículas respectivamente, os tratamentos químicos nas microfibras, o comportamento mecânico, térmico, morfológico e reológico dos compósitos híbridos preparados pelos processos de extrusão e moldagem por injeção. Por fim, são apresentados os resultados dos ensaios de flamabilidade e absorção de água das distintas composições.

4.1 Matriz termoplástica - Polipropileno reciclado

A matriz referência foi analisada na seção 4.4 Caracterização dos compósitos híbridos, quanto aos procedimentos utilizados por meio das técnicas e métodos descritos nos subitens: 3.1.1.1 Calorimetria exploratória diferencial; 3.1.1.2 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada; 3.1.2.1 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier; e 3.1.3.1 Ensaio de índice de fluidez, para uma melhor apresentação dos resultados e comparação entre amostras.

4.1.1 Análise do teor de cinzas na matriz

É fundamental a determinação do teor de cinzas em materiais poliméricos pois o mesmo pode influenciar no comportamento de perda de massa do material. Conforme a norma ASTM D5630 obteve-se o teor de cinzas médio com o respectivo desvio padrão de $2,48 \pm 0,36\%$ para amostras de 10 g do polímero reciclado. Este valor de cinzas pode atuar negativamente nas propriedades de flexão, impacto e térmicas dos compósitos, conforme verificado por Yu *et al.* (2016) em compósitos híbridos de polipropileno reciclado e palha de trigo com três tipos de enchimentos inorgânicos (carbonato de cálcio, dióxido de silício e cinzas volantes).

4.2 Caracterização e tratamento químico das microfibras de eucalipto

As propriedades mecânicas e térmicas de materiais compósitos são influenciadas pelo tamanho médio, pela fração volumétrica e distribuição do tamanho das cargas, o que pode levar a vazios e trincas no interior e na superfície dos materiais (LAZIM; SAMAT, 2017). Por conseguinte, foi caracterizada a granulometria das microfibras de eucalipto via peneiramento,

conforme metodologia adaptada descrita na seção 3.2 e resultados apresentados no subitem 4.2.1.

4.2.1 Análise de tamanho e características geométricas das microfibras

O material lignocelulósico recebido foi classificado por peneiramento e a fração com granulometria inferior a 1190 μm (16 *mesh*) foi separada e esta foi usada nos estudos, o restante do material foi descartado. As frequências em massa retidas e passantes de cada faixa de tamanhos das microfibras de eucalipto, respectivamente, obtidas por classificação granulométrica são mostradas na FIG. 4.1.

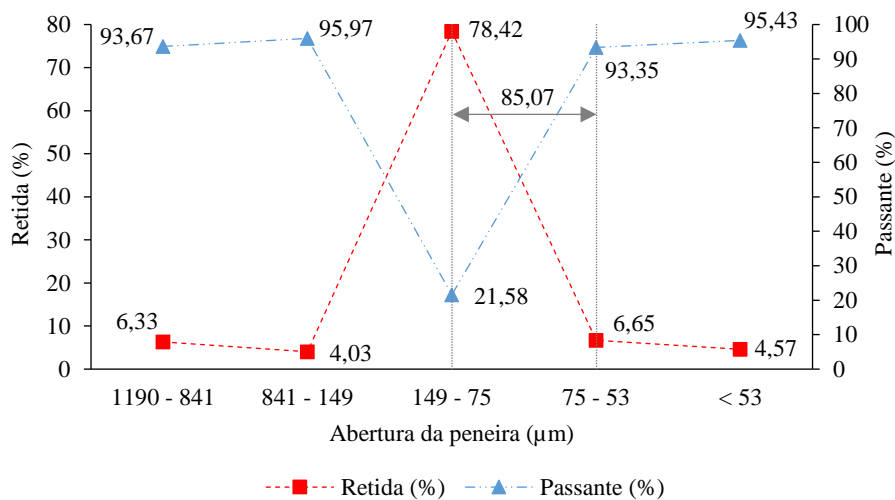


FIGURA 4.1 - Classes granulométricas das microfibras de eucalipto

Verifica-se que 85% das microfibras de eucalipto estão na faixa entre 149 e 53 μm (100 e 270 *mesh*), consideradas fibrilares ou aciculares segundo Katz e Milewski (1987) e Clarke, Palmer e Gounden (2008). Para observação das características morfológicas das microfibras foi realizada a análise de imagens a partir de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FIG. 4.2). Segundo Mochane *et al.* (2019) a razão de aspecto L/D da fase dispersa possui efeito nas propriedades de resistência dos compósitos, associada a homogeneização e dispersão das mesmas em matriz. Desta forma, é ilustrada na FIG. 4.2a as características geométricas das microfibras de eucalipto não tratadas a partir da média de 100 medidas do comprimento e diâmetro das microfibras.

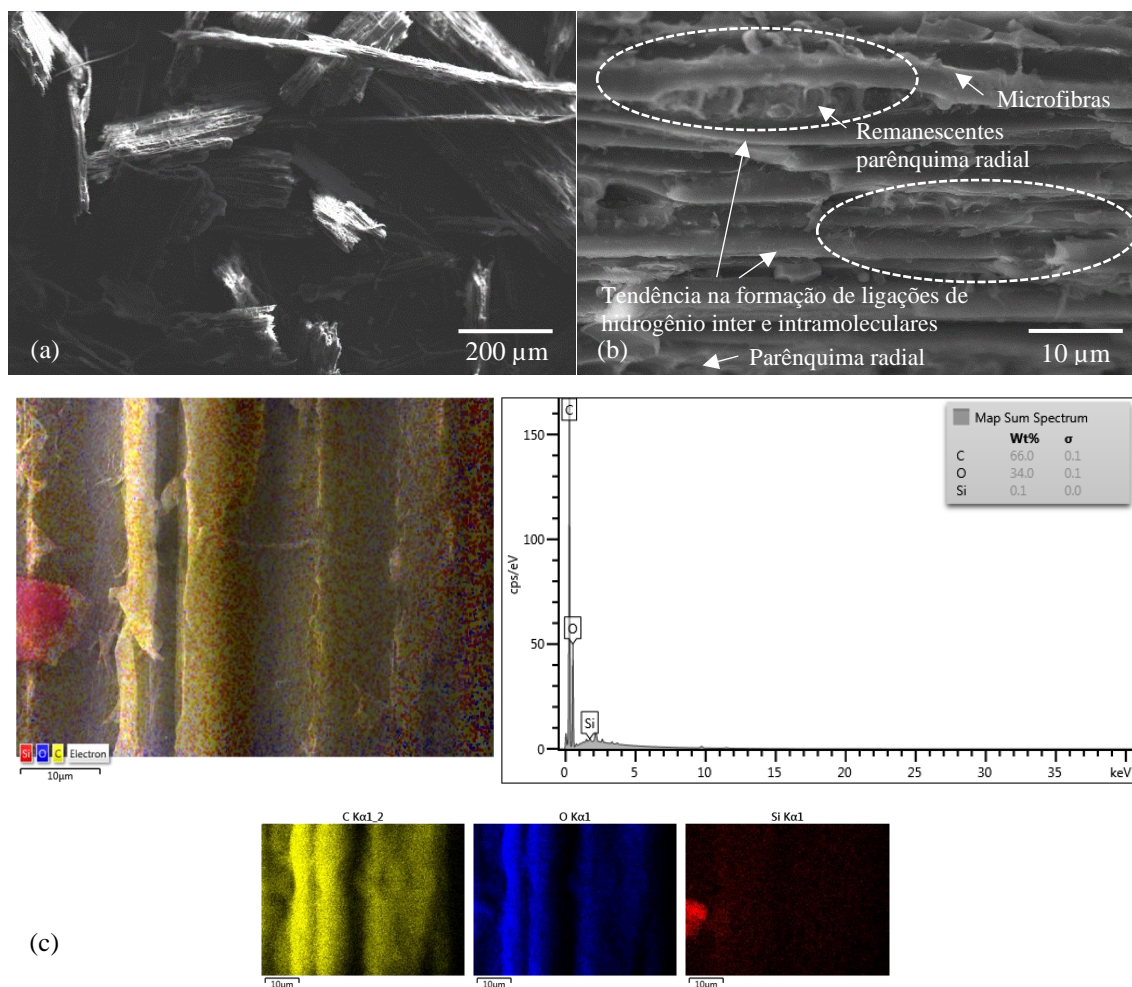


FIGURA 4.2 - Morfologia das microfibras de eucalipto não tratadas (a-b) da seção longitudinal tangencial às células. Micrografias (ampliação 40x-500x, 25 kV). Imagem em camadas e espectro EDS das microfibras (c). Micrografias (ampliação 2000x, 25 kV)

As micrografias corroboram com o resultado de distribuição granulométrica, onde valores médios de comprimento e diâmetro (ou largura) das fibras com 916 μm e 16,80 μm, respectivamente, foram obtidos. Esses valores estão em consonância com os estudos de González *et al.* (2014) para fibras de *Eucalyptus urograndis* com 900 μm (comprimento) e 16,91 μm (diâmetro); de Oliveira *et al.* (2012) para fibras de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* com média geral de 972 μm (comprimento) e 18,46 μm (diâmetro), cultivados nos municípios de Aracruz, Domingos Martins, Alto Rio Novo e São Mateus no Espírito Santo, Mutum e Aimorés em Minas Gerais e; de Talgatti *et al.* (2020) para fibras de clones comerciais de *Eucalyptus* para a produção de papel, com valores médios das fibras de *Eucalyptus urograndis* de 922 μm de comprimento e 17,00 μm de diâmetro.

Observa-se na FIG. 4.2b feixes de microfibras revestidas por regiões cristalinas, amorfas e polioses que conferem impermeabilidade às paredes das células, no entanto, essas substâncias

e impurezas solúveis, como lignina e elementos minerais na superfície das microfibras podem comprometer a miscibilidade do polímero no substrato, consequentemente, atuar negativamente na adesão interfacial. Para isso, o tratamento químico com álcali em fibras lignocelulósicas mostra-se interessante, devido a fatores como a intrusão de ligações de hidrogênio na estrutura da rede, limpeza superficial e maior área superficial efetiva de contato exposta à matriz termoplástica. Os tratamentos químicos das microfibras serão discutidos adiante no subitem 4.2.3.

Com relação a materiais inorgânicos presentes nas fibras da madeira, os mesmos variam em função da região e forma como a espécie se desenvolve. Alguns elementos minerais presentes são potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), manganês (Mn), silício (Si), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), outros. Foi identificada por EDS (FIG. 4.2c) pequenas porções na superfície das microfibras do elemento mineral silício (Si). Segundo Freddo *et al.* (1999), aproximadamente 60% dos elementos minerais na madeira são absorvidos do solo e levados através do tronco até a copa, participando do metabolismo vegetal. Também existe a possibilidade de contaminação das fibras por materiais sólidos, como a sílica presente no solo, pois sabe-se que em muitas indústrias madeireiras no País os locais de beneficiamento da madeira e depósitos de resíduos sólidos fibrosos gerados não são pavimentados.

4.2.2 Caracterização físico-química

Neste subitem serão descritos os valores médios com seus respectivos desvios padrão para as propriedades físicas e químicas das microfibras de eucalipto não tratadas.

4.2.2.1 Ensaio de densidade

A densidade volumétrica das microfibras de eucalipto foi de $0,183 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$. Este resultado mostra uma vantagem na obtenção de compósitos de baixa densidade contraposto às fibras de vidro, que representam a ordem de $2,50 \text{ g/cm}^3$ (ISLAM *et al.*, 2016). O valor obtido em estudo é inferior aos valores de densidade básica para madeira de *Eucalyptus* que giram na faixa de $0,432$ a $0,700 \text{ g/cm}^3$ (BELINI *et al.*, 2008; BENITES *et al.*, 2018). Isso ocorre pois não existe um arranjo definido nas fibras isoladas e uma densificação do número de fibras, diferentemente da madeira maciça que é formada por um conjunto de inúmeros feixes de fibras.

4.2.2.2 Ensaio de teor de umidade

O teor de umidade das microfibras de eucalipto foi de $3,2 \pm 0,1\%$. Considera-se aceitável um teor de umidade máximo de 8,0% para processamento, pois quanto maior a umidade, maior o volume de gases gerados no interior da extrusora, presença de bolhas ou manchas superficiais e dificuldade de adesão matriz-reforço, como problemática tem-se a interferência nas propriedades em flexão e tração dos compósitos segundo Mohammadi *et al.* (2016). Zonas de degasagem para remoção de umidade residual e voláteis e, tempos reduzidos de residência do material vegetal são recomendados.

4.2.2.3 Análise da composição química das microfibras de eucalipto

O balanço total em massa seca dos constituintes químicos das microfibras lignocelulósicas estão apresentados na TAB. 4.1.

TABELA 4.1

Composição química das microfibras de eucalipto, fração em massa seca (% b.s.)

PARÂMETROS	MASSA SECA (%)	DESVIO PADRÃO (%)
Extrativos em etanol:tolueno (1:2, v/v)	1,74	0,02
Extrativos totais	3,20	0,60
Lignina	26,30	0,60
Cinzas	0,32	0,06
Holocelulose	70,20	0,20

A composição química elementar da madeira passa por alterações de acordo com a idade da árvore e condições ambientais. Essas variações estão sujeitas em proporções maiores na madeira juvenil do que na adulta, sendo o lenho juvenil responsável pelo maior teor de lignina. Assim, a determinação dos constituintes químicos da madeira é relevante, pois os mesmos caracterizam as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais compósitos. Resultados médios da caracterização química de fibras de eucalipto foram obtidos por Mesquita *et al.* (2017) para *Eucalyptus grandis* com 3,2% de extrativos, 26,5% de lignina, 0,4% de cinzas e 69,9% de holocelulose e; de Longue Júnior, Colodette e Gomes (2010) para eucalipto híbrido (*Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*) com 70,77% de holocelulose, 1,50% de extrativos (% em etanol/tolueno 1:2) e 27,75% de lignina. Verificou-se que os valores médios constituintes das microfibras de eucalipto (TAB. 4.1) situaram-se nas faixas de variação

estabelecidas pela literatura (KOBAYASHI *et al.*, 2016; GALLIO *et al.*, 2020; REZENDE *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2019a; LUKMANDARU, 2018; BRANCO, SERAFIM e XAVIER, 2019), apresentados na TAB. 2.3 e esquematizados na FIG. 2.6.

4.2.3 Tratamento químico das microfibras

Nesta seção serão apresentadas as modificações na estrutura das microfibras de eucalipto submetidas aos tratamentos de alcalinização e branqueamento. A realização dos tratamentos superficiais nas microfibras buscou maior compatibilidade química entre a matriz termoplástica e a microfibras.

4.2.3.1 Alcalinização das microfibras de eucalipto

A FIG. 4.3 apresenta, exemplificadamente, a morfologia das microfibras de eucalipto alcalinizadas e a efetividade no tratamento. Verificou-se por MEV que as microfibras estão mais expostas e que o tratamento eliminou parcialmente ácidos graxos naturais e impurezas da superfície. É possível observar uma desconstrução dos feixes em que as células vizinhas começam a se separar no sentido longitudinal. Sabe-se que essas microfibras são unidas por lignina e, portanto, o processo de desfibrilação das fibrilas indica a remoção parcial da lignina e da hemicelulose solúvel indesejada. Valores médios de comprimento e diâmetro das microfibras após tratamento de alcalinização foram obtidos, sendo de 833 μm e 18,07 μm , respectivamente. Esses valores estão condizentes com os estudos de Aguayo *et al.* (2012) para fibras de *Eucalyptus globulus* com 830 μm de comprimento e 18,80 μm de diâmetro e; de Martins *et al.* (2021), com valores de 800 μm e 19,70 μm (comprimento e diâmetro, respectivamente) para fibras secas de celulose de eucalipto não branqueadas e tratadas com 10% em peso de NaOH.

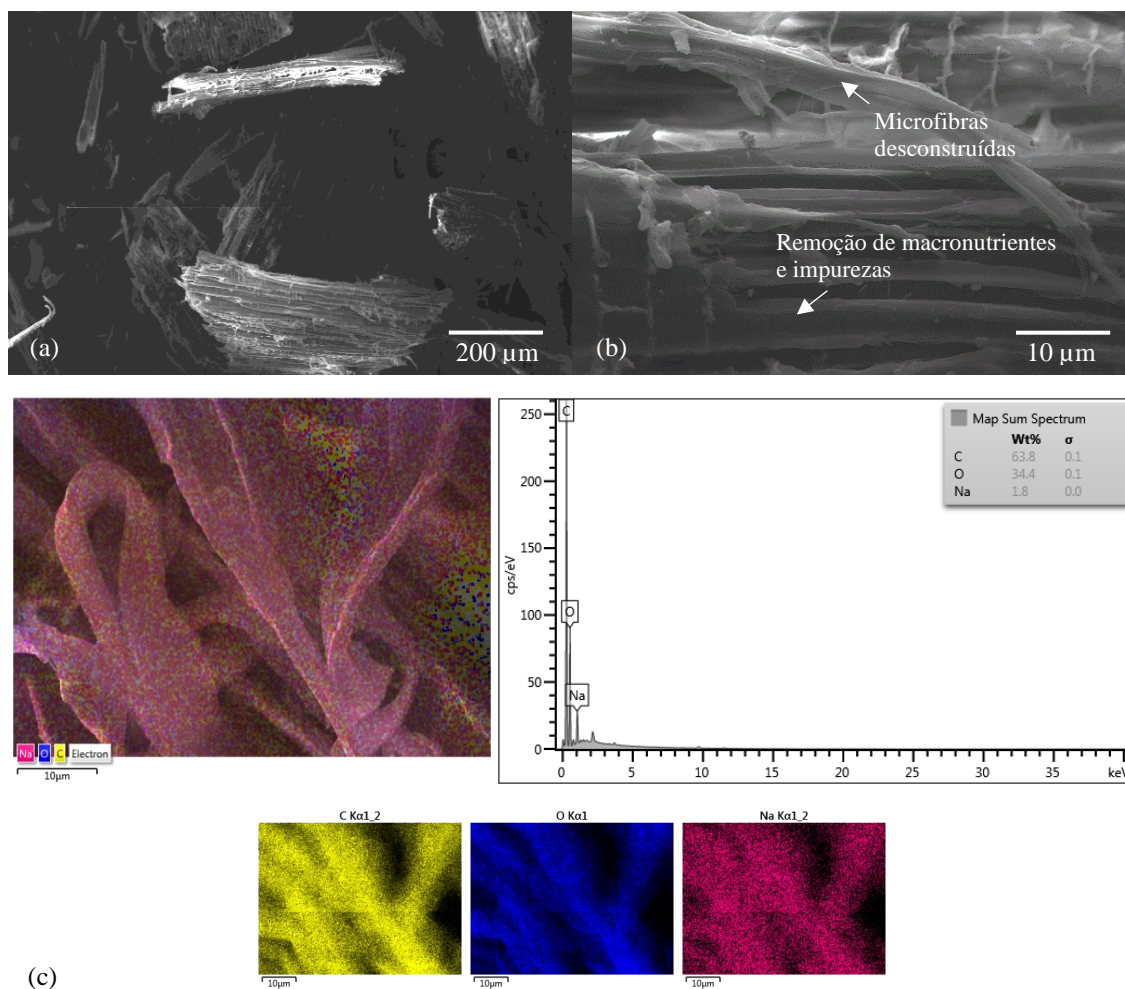


FIGURA 4.3 - Morfologia das microfibras de eucalipto alcalinizadas (a-b). Micrografias (ampliação 40x-500x, 25 kV). Imagem em camadas e espectro EDS das microfibras (c). Micrografias (ampliação 2000x, 25 kV)

Percebe-se que o tratamento com hidróxido de sódio (NaOH), além de acarretar a ionização das hidroxilas presentes na parede celular da fibra, removendo certa quantidade de lignina de baixo peso molecular, ceras, graxas, óleos e gorduras que recobrem a superfície externa da parede celular, altera também sua dimensão (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2001), morfologia (presença de microfibrilas e microporos, FIG. 4.3a-4.3b) e densidade média ($0,167 \pm 0,019 \text{ g/cm}^3$) em relação a fibra natural, conforme Costa Júnior *et al.* (2014). O teor de umidade obtido foi de $4,7 \pm 0,2\%$, valor superior comparada a microfibra não tratada. Esse fato é possível devido o aumento de hidroxilas livres na superfície da microfibra tratada que facilitam as interações via ligações de hidrogênio, corroborando com a literatura (WANG *et al.*, 2017; CARRILLO-VARELA; PEREIRA; MENDONÇA, 2018). Estudos de Olorunnisola e Agrawal (2013) com *Eucalyptus tereticornis*, mostraram densidade média na faixa de 0,195 a $0,276 \text{ g/cm}^3$ e teor de umidade de 5,0 a 6,2% para concentrações de 10 a 20% de NaOH,

respectivamente. Nota-se na imagem em camadas e espectro EDS das microfibras a presença do elemento sódio (Na) (FIG. 4.3c). Isso é possível, pois o tratamento modifica a estrutura da microfibras não tratada (FIG. 4.2a) e há a reação do NaOH com a celulose (FIG. 4.3b), conforme exemplificado na FIG. 4.4.

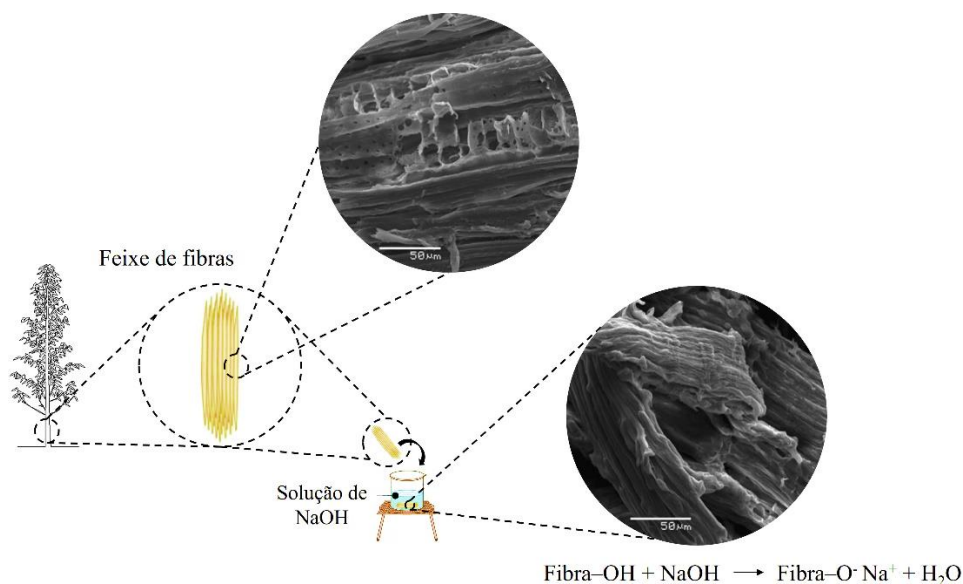


FIGURA 4.4 - Representação esquemática da reação entre a fibra lignocelulósica e o hidróxido de sódio

4.2.3.2 Branqueamento das microfibras de eucalipto

A adição de solução aquosa básica às fibras promove a ionização do grupo OH a alcóxido. Este tratamento rompe as ligações de hidrogênio do grupo hidroxila presente na estrutura da fibra, aumentando assim a rugosidade superficial (JESUS *et al.*, 2018). Na FIG. 4.5 é apresentada a morfologia das microfibras submetidas ao processo de branqueamento descrito no subitem 3.2.3.2. Observa-se a presença de rugosidade superficial, fator esse, importante no molhamento e ancoramento entre a matriz e a microfibras. Nota-se a remoção de grande parte dos componentes amorfos (macromoléculas de lignina e hemicelulose) e de outras impurezas, ocorrendo oxidação dos grupos cromóforos presentes na lignina. Esta metodologia resulta em desfibrilação da celulose como também apresenta microfibrilas com um diâmetro menor. A lignina reage com o hipoclorito e dissolve, aumentando assim, o percentual de celulose na microfibras tratada, conforme vistos em trabalhos de Jesus *et al.* (2018) para fibras de curauá tratadas com hipoclorito de sódio (NaClO).

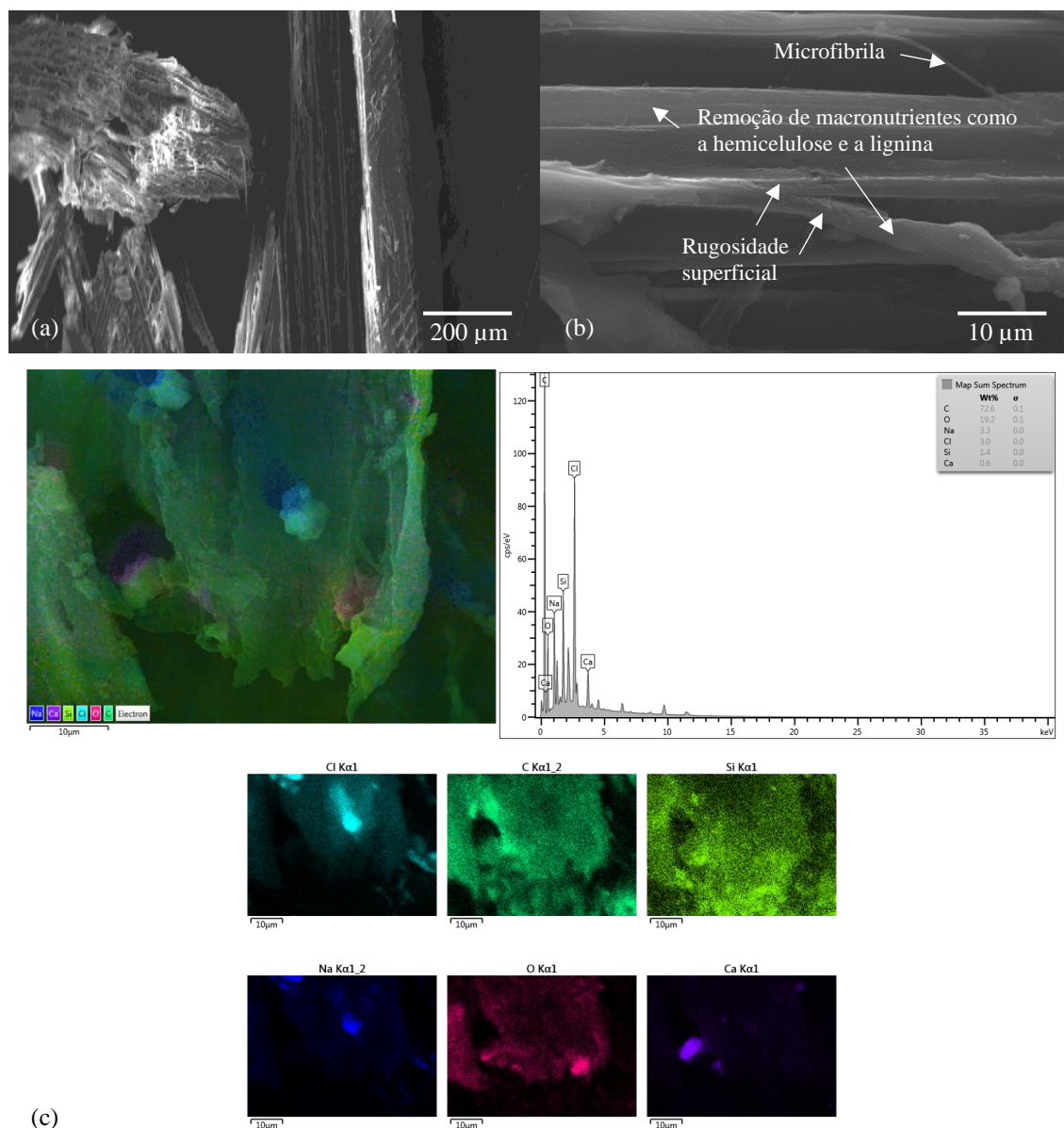


FIGURA 4.5 - Morfologia das microfibras de eucalipto branqueadas (a-b). Micrografias (ampliação 40x-500x, 25 kV). Imagem em camadas e espectro EDS das microfibras (c). Micrografias (ampliação 2000x, 25 kV)

Valores médios de dimensão das microfibras após tratamento de branqueamento foram de 770 μm e 17,03 μm para comprimento e diâmetro, respectivamente. Esses valores estão em conformidade com os estudos realizados por González e colaboradores (2012) para fibras de eucalipto branqueadas com média geral de 781 μm de comprimento e 16,85 μm de diâmetro. Densidade média e teor de umidade das microfibras obtidos foram de $0,158 \pm 0,017 \text{ g/cm}^3$ e $5,3 \pm 0,2\%$, respectivamente. Foi identificada por EDS (FIG. 4.5c) pequenas porções na superfície das microfibras dos elementos cálcio (Ca) e silício (Si). Conforme resultados

apresentados para densidade média, teor de umidade e EDS, faz-se uma análise análoga às propriedades das microfibras alcalinizadas, comparadas às microfibras não tratadas.

4.3 Caracterização de lama abrasiva e partículas de granito

4.3.1 Análise granulométrica e características geométricas das partículas

Na FIG. 4.6 são apresentadas as frequências em massa retidas e passantes de cada faixa de tamanhos das partículas.

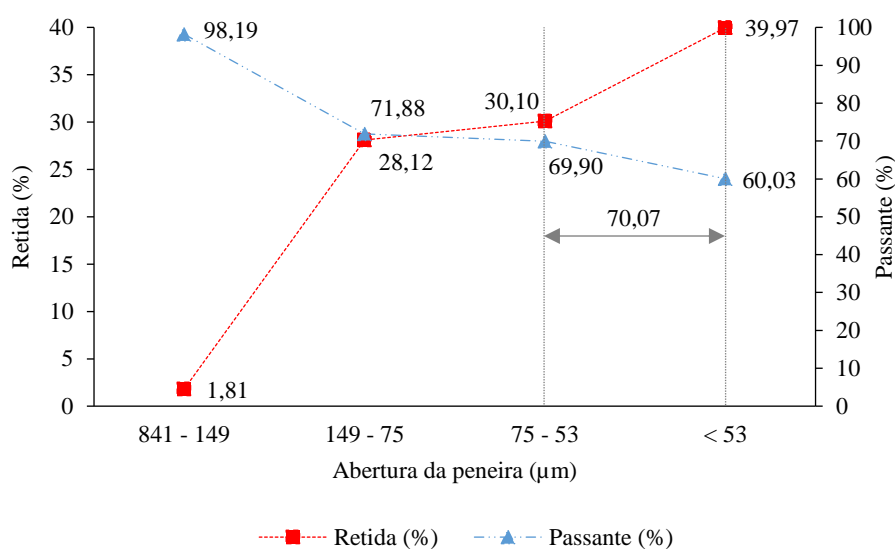


FIGURA 4.6 - Classes granulométricas do pó de granito

O resultado da finura das partículas de granito foi de 31,95%. Assim, aproximadamente 70% do resíduo de corte e polimento de granito (RCPG) utilizado na preparação dos compósitos possui granulometria inferior a 75 µm, confirmando se tratar de um material pulverulento e de elevada finura, conforme morfologia das partículas mostrada na FIG. 4.7 via MEV. Em avaliação granulométrica de resíduos de granito realizado por Sousa *et al.* (2021) para diferentes aplicações, mostraram um desempenho próximo à micronização das partículas, uma vez que a amostra apresentou um percentual de desvio ligeiramente superior a 62% para a abertura de 44 µm o que caracteriza um tamanho de partícula significativamente fino. A amostra do RCPG apresentou partículas tipicamente irregulares de formato angular (AREL; SHAIKH, 2019) que é específico para o processo de corte dos blocos de rochas ornamentais. A micrografia também aponta para uma larga distribuição heterogênea de tamanhos de partículas para a amostra de

resíduo, o que corrobora com os dados granulométricos conforme Manhães e Holanda (2008). Essa caracterização pode explicar alguns comportamentos mecânicos descritos na seção 4.4.

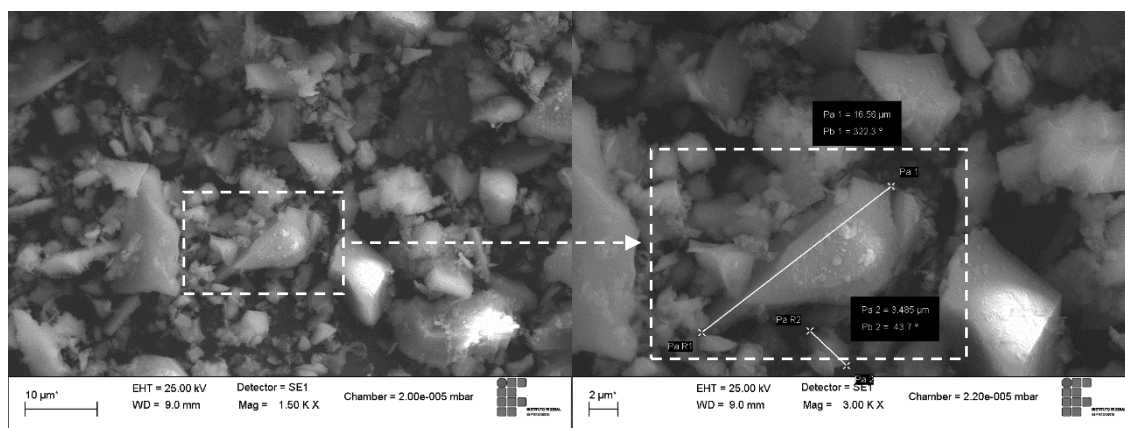


FIGURA 4.7 - Morfologia das partículas de granito. Micrografias (ampliação 1500x-3000x, 25 kV)

4.3.2 Caracterização físico-química e mineralógica

Os resultados do ensaio de lixiviação e solubilização da lama abrasiva estão descritos na TAB. 4.2. A partir dos resultados obtidos, é possível constatar uma tendência ao caráter alcalino da lama abrasiva devido à composição química da amostra analisada e adição de cal durante o processo de desdobramento da rocha. Com relação à análise de umidade, observa-se um valor relevante, confirmando a presença de água que permanece como umidade nos rejeitos acumulados após o descarte (SOUSA *et al.*, 2021). O teor de umidade do extrato solubilizado tabelado foi de $13,00 \pm 0,06\%$. Ressalta-se que esse valor de umidade tende a diminuir ao longo dos dias de exposição, causando desprendimento de rejeitos finos e ultrafinos com baixo tamanho de partícula, podendo causar danos à saúde. Quando em solução aquosa, as amostras de lama abrasiva analisadas tendem a decantar naturalmente, resultado confirmado pela análise de densidade. Esses valores refletem a composição química e mineralógica dos resíduos (MANHÃES; HOLANDA, 2008).

TABELA 4.2
Resultados médios da lixiviação e solubilização da lama abrasiva

ELEMENTOS	PARÂMETROS					
	LIXIVIADO (pH 4 ± 1)			SOLUBILIZADO (pH 9 ± 1)		
	Valor (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)	Limite máximo (NBR 10004-4)	Valor (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)	Limite máximo (NBR 10004-4)
Al	4,92	0,14	-	1,85	0,13	0,200
Ba	0,22	0,01	70	< 0,0050	-	0,700
Cd	< 0,130	-	0,5	< 0,0002	-	0,005
Pb	< 0,120	-	1	< 0,0020	-	0,010
Cl	12,00	0,08	-	10,00	0,03	250
Cu	0,05	0,04	-	< 0,5000	-	2
Cr	0,01	0,00	5	< 0,0011	-	0,050
Sn	< 0,005	-	-	< 0,0050	-	-
Fe	30,90	0,60	-	0,09	0,00	0,300
F	0,20	0,00	150	0,10	0,00	1,500
Mn	1,42	0,11	-	< 0,0880	-	0,100
Ni	0,08	0,00	-	< 0,0050	-	-
Ag	< 0,110	-	5	< 0,0010	-	0,050
Si	6,84	0,06	-	0,48	0,00	-
V	< 0,011	-	-	< 0,0110	-	-
Zn	0,11	0,00	-	< 0,0210	-	5

A lama residual de granito foi classificada como resíduo Classe II A (não inerte), conforme ABNT NBR 10004-04 por apresentar alumínio (Al) acima do limite máximo permitido para o extrato solubilizado. Assim como, Bertossi *et al.* (2012) verificaram a não inerticidade de uma amostra de lama de granito devido às concentrações de Cu, Fe, Mn e Na, que ultrapassaram o limite máximo. A diferença de parâmetros de uma indústria para outra corresponde aos diferentes blocos de granitos processados, cada rocha granítica possui elementos e características próprias. Deste modo, a lama residual também pode apresentar características distintas dentro de uma mesma indústria, de acordo com a quantidade e diversidade de rochas beneficiadas. Cada rocha apresenta sua dureza e quanto mais dura a peça mais tempo de corte nos teares multilâminas, sendo maior o consumo de lâminas e abrasivos, como a granalha de aço e, por conseguinte, maior a concentração de metais no resíduo.

Quanto a composição química das partículas de granito, as mesmas estão apresentadas na TAB. 4.3 e FIG. 4.8. Os óxidos fundentes ($K_2O + Fe_2O_3 + CaO$) são originados dos processos

de levigação, polimento ou granalha (SANTOS; DESTEFANI; HOLANDA, 2013). Os principais analitos presentes na amostra são dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e hematita (Fe_2O_3), juntos esses óxidos são responsáveis por aproximadamente 89% da composição química do resíduo de corte e polimento de granito (RCPG). A origem da sílica pode estar relacionada a diversos minerais, como feldspatos, minerais micáceos (biotita e muscovita) e sílica livre presente nas rochas silicáticas. Enquanto o alumínio se deve principalmente à granada, microclina e albita (SOUSA *et al.*, 2021). A análise química e mineralógica do RCPG classificou-o como material sílico-aluminoso (quartzo sílica-feldspato alumina). Em menores teores há presença de minerais do grupo das micas (Na_2O e K_2O), compostos estes presentes em rochas graníticas (SATO; GALINA; TEIXEIRA, 2018). A presença do óxido de magnésio (MgO) possivelmente é proveniente do desgaste das sapatas de polimento que são fabricadas com cimento de magnésio (Sorel), formado por óxidos de magnésio e cloro tipicamente adotados na confecção das coroas abrasivas (MENDES; EFFTING; SCHACKOW, 2020).

A partir da TAB. 4.3, observa-se que a composição química (% em massa), bem como as proporções quantificadas estão em conformidade com os valores encontrados por outros pesquisadores.

TABELA 4.3
Composição química do pó de granito e resultados encontrados por outros autores

ANALITO	TEOR EM MASSA (%)	DESVIO PADRÃO (%)	TÉCNICA ANALÍTICA	REFERÊNCIAS*
SiO ₂	67,25	2,46	Gravimetria	59,62 ^[1] , 72,17 ^[2] , 62,00 ^[3] , 72,90 ^[4] , 64,50 ^[5] , 59,58 ^[6] , 88,91 ^[7] , 65,75 ^[8]
Al ₂ O ₃	12,30	3,45	ICP-OES	12,77 ^[1] , 10,80 ^[2] , 12,20 ^[3] , 14,65 ^[4] , 12,01 ^[5] , 13,01 ^[6] , 6,64 ^[7] , 17,53 ^[8]
Fe ₂ O ₃	9,32	1,79	ICP-OES	9,49 ^[1] , 5,04 ^[2] , 9,30 ^[3] , 1,70 ^[4] , 5,77 ^[5] , 9,77 ^[6] , 4,62 ^[8]
CaO	5,04	1,23	ICP-OES	4,83 ^[1] , 2,33 ^[2] , 4,10 ^[3] , 1,50 ^[4] , 4,80 ^[5] , 3,80 ^[6] , 3,22 ^[8]
MgO	0,94	0,12	ICP-OES	1,96 ^[1] , 0,94 ^[2] , 0,23 ^[3] , 0,37 ^[4] , 0,57 ^[5] , 0,29 ^[6] , 0,74 ^[8]
K ₂ O	2,31	0,45	AA	5,30 ^[1] , 3,87 ^[2] , 4,40 ^[3] , 3,98 ^[4] , 5,26 ^[5] , 4,76 ^[6] , 0,06 ^[7] , 5,39 ^[8]
P ₂ O ₅	0,06	0,01	ICP-OES	0,27 ^[2] , 0,08 ^[4] , 0,07 ^[5] , 0,07 ^[6] , 0,32 ^[8]
Na ₂ O	1,12	0,08	AA	2,72 ^[1] , 2,34 ^[2] , 3,30 ^[3] , 3,85 ^[4] , 5,92 ^[5] , 5,92 ^[6] , 0,14 ^[7] , 1,70 ^[8]
OUTROS ÓXIDOS	1,66	0,27	ICP-OES	0,03 ^[1] , 1,15 ^[2] , 0,10 ^[3] , 0,26 ^[4] , 1,06 ^[5] , 0,87 ^[6] , 0,73 ^[8]

NOTA: A porcentagem em massa dos compostos, na forma de seus óxidos, foram obtidos pelo fator de conversão estequiométrico utilizado na análise de rochas conforme Luz e Lins (2002) e Oliveira e Aquino (2007).

*GONÇALVES; MOURA; DAL MOLIN, 2002^[1]; MANHÃES; HOLANDA, 2008^[2]; AL-HAMAIIEDEH; KHUSHEFATI, 2013^[3]; SHAMSABADI *et al.*, 2018^[4]; GHANNAM; NAJM; VASCONEZ, 2016^[5]; ALLAM; BAKHOUM; GARAS, 2014^[6]; MENEZES *et al.*, 2002^[7]; LOUGON; ALLEDI; GALDINO, 2019^[8]

4.3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A detecção de elementos leves sob mapeamento, em porcentagem, presentes no pó de granito encontra-se na FIG. 4.8 obtida por EDS.

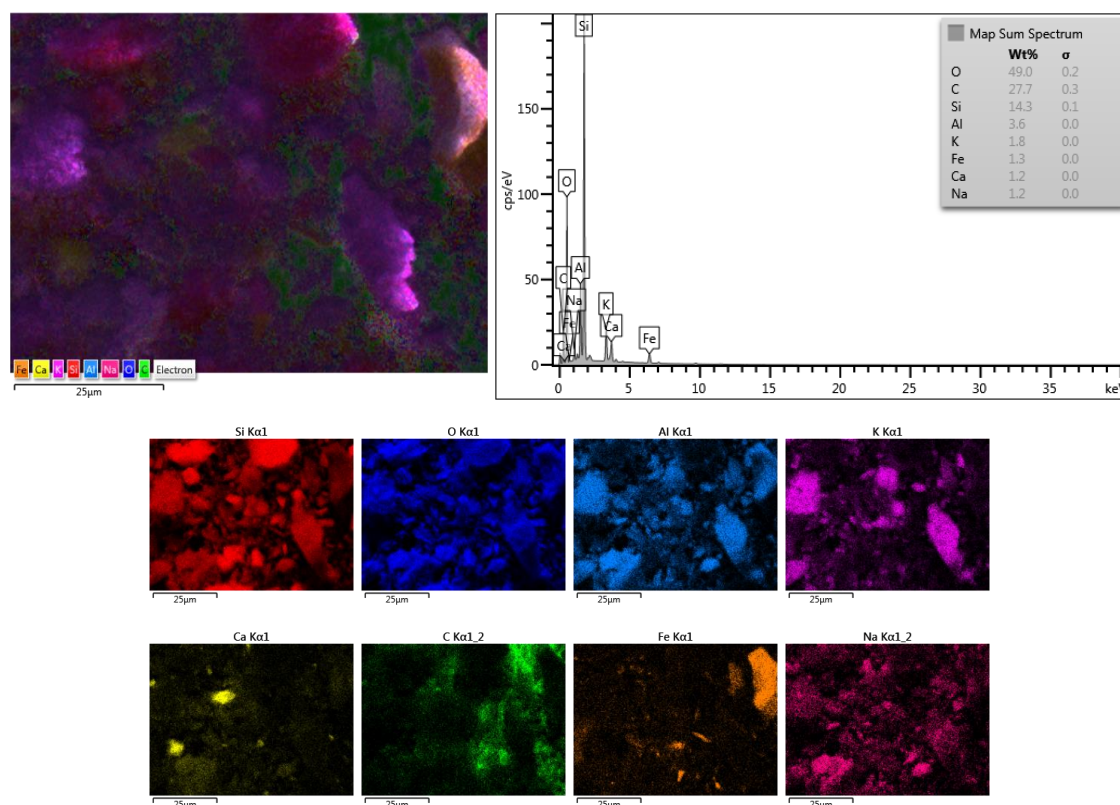


FIGURA 4.8 - EDS das partículas de granito. Micrografias (ampliação 1500x, 25 kV)

Observa-se a maior presença dos elementos oxigênio (O), carbono (C) e silício (Si), apresentando, respectivamente, 49,0%, 27,7% e 14,3% da composição total. Esses valores estão de acordo com os resultados apresentados na TAB. 4.3, possibilitando classificar o RCPG como um material com alto teor de sílica. Outros elementos apareceram presentes, como Al (3,6%), K (1,8%), Fe (1,3%), Ca (1,2%) e Na (1,2%). Todos esses elementos foram encontrados, na forma de óxidos (mostrado na TAB. 4.3), em maior ou menor proporção.

A separação magnética é uma opção para remoção de Fe dependendo da aplicação proposta, pois segundo Zichella *et al.* (2020), a separação magnética também pode atrair parte de minerais paramagnéticos, como as biotitas. Na fração magnética por eles estudada conseguiram observar a presença de minerais como quartzo e feldspato.

4.3.2.2 Difratometria de raios X

Os resultados do ensaio de difração de raios X mostram a constituição básica de compostos minerais como microclina (KAlSi_3O_8), muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Fe_2O_3 e calcita (CaCO_3), do qual o mineral em maior quantidade presente é o quartzo (SiO_2). A fase de quartzo apresenta estrutura cristalina hexagonal. De acordo com os resultados da TAB. 4.3 e FIG. 4.9 identificados e quantificados, respectivamente, os componentes químicos presentes no resíduo de granito segundo Gonçalves, Moura e Dal Molin (2002), se apresentam tipicamente na forma cristalina, sendo esta característica inerente de compostos estáveis quimicamente. Outrossim, o difratograma do resíduo de corte e polimento de granito mostra-se muito semelhante aos resíduos de granito analisados pelos referidos autores. De acordo com Moreira, Manhães e Holanda (2008) o granito é composto essencialmente por feldspatos, quartzo e mica ou muscovita, conforme nota-se pela magnitude dos picos apresentados no difratograma da FIG. 4.9. Os feldspatos compreendem principalmente um feldspato potássico do tipo ortoclásio (KAlSi_3O_8) ou microclina e um ou mais plagioclásios. Logo, estes resultados confirmam a presença dos constituintes principais de rochas metamórficas do tipo gnaisse (originado do granito), que são ricas em feldspatos e quartzo. As presenças de hematita e calcita estão relacionadas principalmente à adição de granalha e óxido de cálcio (CaO) como abrasivo e lubrificante, respectivamente, no processo de corte de rochas ornamentais conforme Manhães e Holanda (2008).

Os resultados obtidos na análise química corroboram com os resultados encontrados por difração de raios X. A composição básica do resíduo de corte e polimento de granito o caracteriza como um material versátil para uso nas mais diversas indústrias, principalmente devido aos diferentes óxidos presentes. Quando combinados com formas minerais, como quartzo, feldspato, muscovita e calcita, os resíduos de rochas ornamentais também se tornam interessantes como material de baixo custo para a fabricação de materiais compósitos à base de polipropileno (MONSORES *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2021).

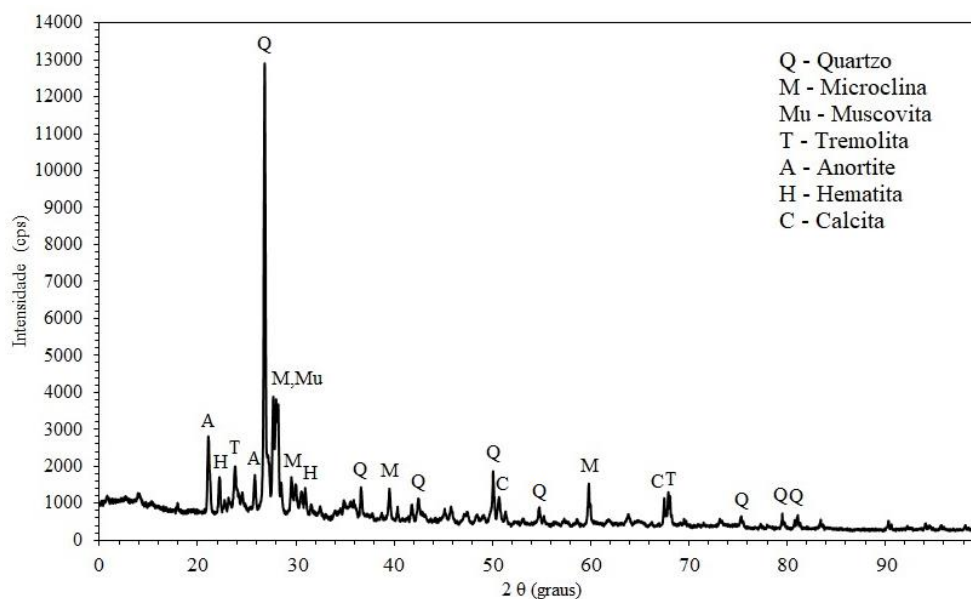


FIGURA 4.9 - Análise mineralógica do resíduo de corte e polimento de granito

4.3.2.3 Massa específica das partículas

Os particulados apresentam forma descontínua o que favorece a resistência como reforço em compósitos. As partículas de granito apresentaram diâmetro de Feret (DF) médio de $37,26 \pm 1,02 \mu\text{m}$ e massa específica de $2,74 \pm 0,12 \text{ g/cm}^3$, conforme a ABNT NBR 16605. Esses fatores determinam vazios e aplicações na manufatura de componentes leves. Assim como, atuam positivamente promovendo aumento de rigidez, consequentemente, elevação do módulo elástico em compósitos termoplásticos de acordo com Srivabut, Ratanawilai e Hiziroglu (2018).

4.4 Caracterização dos compósitos híbridos

Neste tópico serão descritos os resultados para caracterização mecânica, morfológica, térmica, físico-química e reológica dos compósitos estudados. Os materiais constituintes dos compósitos foram identificados pelas siglas F, Fa, Fb, G e PPr, que correspondem, respectivamente, as microfibras de eucalipto não tratadas; as microfibras de eucalipto alcalinizadas; as microfibras de eucalipto branqueadas; as partículas de granito; e o polipropileno reciclado.

4.4.1 Densidade volumétrica dos compósitos

A densidade média das amostras PPr e compósitos para diferentes porcentagens de reforço é apresentada na FIG. 4.10 e retratada no Apêndice B.

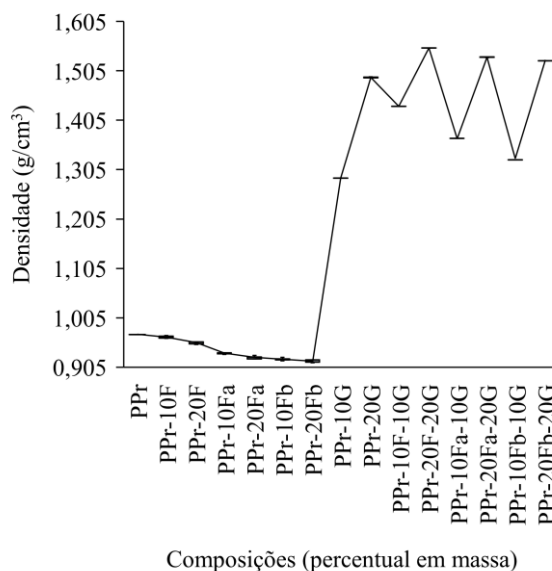


FIGURA 4.10 - Densidade de PPr e compósitos com diferentes cargas

Nota-se na FIG. 4.10, que a densidade dos compósitos está relacionada diretamente com a densidade das cargas, principalmente com as partículas de granito, por serem mais densas, além da interação dos fatores proporção de microfibras lignocelulósicas, estrutura anatômica (tipo de espécie, lúmens celulares - porosidade) e tratamento superficial das microfibras (remoção de impurezas e macronutrientes). Pode-se inferir que, tanto no processo de extrusão como na injeção, as poliolefinas e as fibras de madeira sofrem compressão que tende a eliminar a porosidade da madeira, conforme Hillig *et al.* (2011). A influência da proporção de fibras vegetais não tratadas e tratadas; e partículas minerais, respectivamente, na densidade volumétrica dos compósitos foi também verificada em outros trabalhos (STARK, 1999; FU *et al.*, 2008; DIHARJO *et al.*, 2015; DAIRI *et al.*, 2017; CZŁONKA *et al.*, 2020). Com aumento do teor de partículas de granito, ocorreu aumento da densidade para valores superiores ao do polímero, o que sugere, portanto, a ação reforçadora das partículas no sistema conforme Leite *et al.* (2011), reduzindo a presença de espaços vazios na interface e, por conseguinte, diminuindo, assim, a taxa de absorção de água.

4.4.2 Comportamento mecânico dos compósitos

Os resultados dos ensaios mecânicos dos materiais estão representados nos subitens 4.4.2.1 a 4.4.2.4 e sumarizados nos Apêndices C, D, E e F. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para verificação da existência ou não de diferença significativa entre as médias das propriedades, ao nível de significância de 5%.

A análise de variância foi utilizada para verificar a influência das microfibras (fator “EF”) e das partículas como reforço (fator “EF+GP”) sobre a variável resposta, como suporte às conclusões encontradas na estatística descritiva, verificando se as médias de cada condição experimental são diferentes. Um p-valor menor ou igual a 0,05 indica um efeito significativo proporcionado pelos fatores principais, ou a presença da interação dos fatores nas variáveis de resposta, considerando um intervalo de confiança de 95%. Os pressupostos de probabilidade normal dos resíduos e homogeneidade das variâncias foram verificados e confirmados. Valores de R^2 ajustados superiores a 90%, mostram que os modelos explicam uma variação considerável dos dados. Os resultados da ANOVA para os valores médios das propriedades mecânicas (ensaios de tração, flexão e impacto) para cada condição experimental são mostrados na TAB. 4.4. Os fatores “fator EF” e “fator EF+GP” foram significativos em todas as variáveis de resposta, apresentando p-valores de 0,00.

TABELA 4.4

Resultados de ANOVA e Tukey para os valores médios das propriedades mecânicas, considerando o efeito do teor de microfibras (efeito “EF”) e o efeito do teor de microfibras e teor de pó de granito (efeito “EF+GP”)

		Testes de tração		Testes de flexão		Testes de impacto
		Resistência à tração	Módulo de tração	Resistência à flexão	Módulo de flexão	Resistência ao impacto
PPr		A	C	A	C	B
PPr-10F		C	A	B	B	A
PPr-20F		B	B	C	A	C
Efeito	p-valor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
“EF”	R^2 (adj) (%)	94,02	94,52	97,00	96,15	97,27
PPr		A	C	A	C	B
PPr-10F-10G		C	A	A	B	A
PPr-20F-20G		B	B	B	A	B
Efeito	p-valor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
“EF+GP”	R^2 (adj) (%)	96,21	94,00	94,61	92,72	81,76

A TAB. 4.4 mostra os resultados da análise de variância (ANOVA) obtidos nos testes de tração e flexão. Os valores de R^2 ajustados foram satisfatórios e mostram um ajuste adequado do modelo. Um p-valor menor que 0,05 permite a inferência estatística de que as médias amostrais são diferentes. Considerando apenas a inserção de microfibras de eucalipto (efeito "EF") na matriz de polipropileno reciclado (PPr), observa-se que há uma mudança significativa nos valores médios de resistência à tração e módulo de tração. Além disso, o teste de Tukey mostrou um agrupamento particular para cada condição nessas propriedades de tração, indicando valores médios diferentes entre o PPr, os compósitos com microfibras de eucalipto em 10% m/m (PPr-10F) e em 20% m/m (PPr-20F). Os resultados da ANOVA também indicaram mudanças significativas nas médias amostrais dos ensaios de tração utilizando o resíduo de pó de granito e microfibras de eucalipto como reforço (efeito "EF+GP"), em relação ao PPr puro. O teste de Tukey também denotou diferentes agrupamentos para as condições com PPr puro, compósitos com microfibras de eucalipto a 10% m/m, pó de granito a 10% m/m (PPr-10F-10G) e utilizando 20% m/m para cada resíduo (PPr-20F-20G).

Nos testes de flexão, houve diferença significativa nos valores médios de resistência à flexão das condições. Analisando o efeito da inserção das microfibras em 10% e 20% m/m na matriz PPr, foram verificados diferentes agrupamentos nos testes de Tukey para todas as condições. A adição de pó de granito juntamente com as microfibras, apenas a condição com concentração de 20% m/m para cada resíduo (PPr-20F-20G) apresentou valor médio significativamente diferente. O módulo de flexão também foi estatisticamente diferente para todas as condições experimentais, com diferentes agrupamentos para cada média amostral, evidenciando a influência da interface do reforço da matriz na rigidez dos compósitos. As condições experimentais também apresentaram diferenças significativas na resistência ao impacto, com médias amostrais em diferentes agrupamentos pelo teste de Tukey.

4.4.2.1 Ensaio de tração

Utilizando das curvas tensão-deformação (FIG. 4.12), a FIG. 4.11 mostra os resultados da variação da tensão máxima (MPa), da deformação na ruptura (%) e do módulo de elasticidade em tração (GPa) obtidos nos ensaios de tração das condições experimentais. A seguir serão apresentados (FIG. 4.11) e discutidos os resultados relacionados a essas propriedades mecânicas.

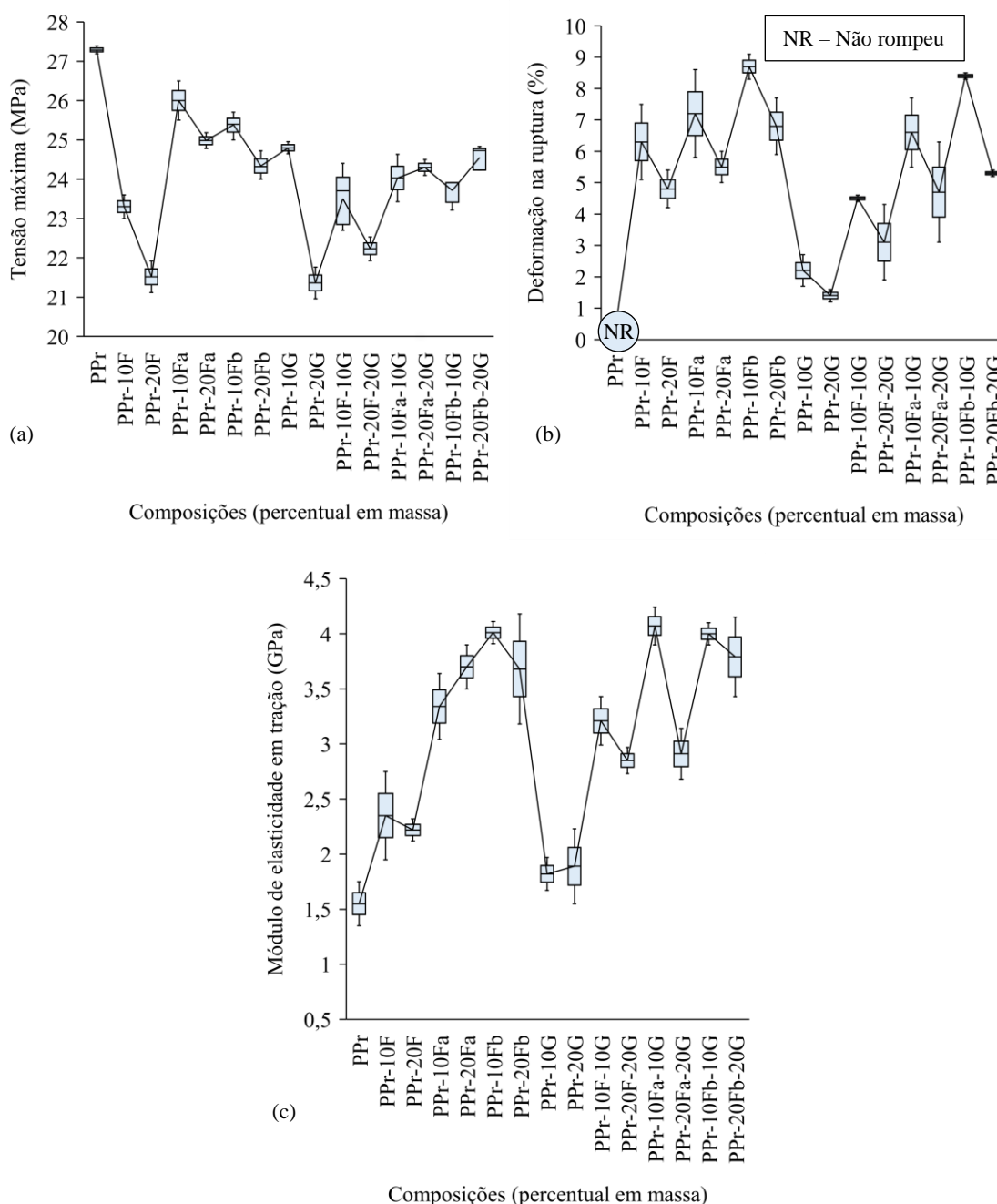


FIGURA 4.11 - Variação da tensão máxima (a), da deformação na ruptura (b) e do módulo de elasticidade em tração (c) para o PPr e os compósitos formulados

A incorporação de cargas rígidas numa matriz dúctil geralmente aumenta o módulo de elasticidade. Este fenômeno foi confirmado em todas as composições formuladas. Nota-se que a resistência à tração apresenta maior sensibilidade às propriedades da matriz, enquanto as propriedades das fibras são mais importantes para o módulo de elasticidade. Conforme Richard, Kuntharet e Schreiber (1985) o aumento do módulo de elasticidade causado pela incorporação de partículas rígidas no polipropileno depende das características intrínsecas das cargas assim

como das possíveis modificações da matriz causada pela carga. Por exemplo, o tamanho das partículas influencia no módulo de elasticidade, mas não individualmente. Partículas menores devem ser melhores para aumentar o módulo de elasticidade. Entretanto, às vezes uma carga mais fina aglomera mais e produz um módulo de elasticidade menor. O fator de forma da carga também é um parâmetro importante no incremento do módulo de elasticidade.

O alongamento na ruptura do PPr não é representado na FIG. 4.11b, pois não ocorreu fratura dos corpos de prova no limite de extensão das garras do equipamento de ensaio. Em todas as formulações houve queda da ductilidade da matriz com o acréscimo de resíduo (% m/m), pois as microfibras e partículas possuem alta rigidez e baixa deformação. Este comportamento é motivado pela restrição à mobilidade das cadeias poliméricas da matriz, tornando o compósito mais rígido com maior evidência para a carga mineral, conforme Zdiri *et al.* (2018). Além disso, nos materiais compósitos existe a formação de vazios durante o processamento das fases, que, além de atuarem como concentradores de tensão, ocorre o estreitamento da seção transversal em que a força é aplicada. Notou-se, também, acréscimos de aproximadamente 40% e 87% para alongamento no limite de resistência à tração em porções de 10% em massa de microfibras branqueadas, comparadas as formulações PPr-10F e PPr-10F-10G, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos por Zaaba e Ismail (2019) para compósitos de polipropileno reciclado com enchimentos de casca de amendoim, tratados em peróxido de hidrogênio e ácido acético.

Não foi identificadas alterações significativas nas propriedades avaliadas da matriz polipropileno. Em todas as condições, a interação matriz-reforço reduziu a resistência à tração, em comparação com a matriz PPr pura. Isto ocorre, devido a aglomeração das partículas atuarem como concentradores de tensão, ocasionando ruptura do material com uma deformação inferior. Além disso, a fraca interação matriz-reforço causada pela falta de molhabilidade das fibras determina o comportamento macroscópico e diminui a resistência mecânica dos compósitos, conforme Marzuki *et al.* (2018). De acordo com Caicedo *et al.* (2018) o uso de material particulado mineral torna-se um desafio decorrente da formação de agregados, assim, é indicado a diminuição do tamanho de partículas para obtenção de maior área superficial da carga, que reduz a concentração de tensões e acaba por aumentar a interação matriz-carga, consequentemente potencializando os resultados em tração. Por outro lado, quanto maior a área superficial da carga maior será a dificuldade de dispersão na matriz ou o controle da viscosidade no processamento (PUKANSZKY, 1995). Uma outra hipótese segundo Leong *et al.* (2004) é de que a diminuição da tensão máxima ocorre devido a interação matriz-carga ser substituída

pelo contato partícula-partícula, ficando esta diminuição mais pronunciada em formulações com maiores teores de carga.

Para as composições com 10 e 20% em massa de microfibras alcalinizadas e branqueadas em matriz PPr pura, respectivamente, a mudança na tensão máxima (FIG. 4.11a) foi de 11,6% (PPr-10Fa), 16,0% (PPr-20Fa), 8,1% (PPr-10Fb) e 13,0% (PPr-20Fb) superior comparada as mesmas formulações de compósitos de microfibras não tratadas. Isto está associado com o possível incremento na adesão mecânica, que possibilita uma melhor transferência de tensão entre a matriz e o reforço. Outro fator possível para a elevação na molhabilidade das superfícies sólidas e ligeiro aumento na tensão máxima dos compósitos é devido à provável quebra dos feixes lignocelulósicos, redução do conteúdo de lignina, hemicelulose e umidade, devido o tratamento superficial das fibras com álcali de acordo com Han e Gong (2016).

Materiais compósitos de matriz polimérica normalmente apresentam maior módulo de elasticidade em tração do que o polímero matriz. Deste modo, observa-se na FIG. 4.11c que a adição de microfibras em matriz PPr tem-se um aumento significativo no módulo de tração de 51,6% e 43,2% para valores de 10 e 20% m/m de microfibras, respectivamente, nas composições sem tratamento. Para as mesmas quantidades de microfibras alcalinizadas têm-se 115,4% e 138,7%; e branqueadas 158,7% e 137,4% (aumento de porosidade) módulo superior à matriz termoplástica, o que ocorre devido à transferência de cargas entre a matriz polimérica e as fases dispersas. Além disso, pode-se afirmar que o aumento do módulo de tração causado pela incorporação de resíduos particulados e fibrosos ocorre devido à maior limitação à deformação do polímero. Outros autores também observaram esse aumento no módulo de tração durante a adição de fibras vegetais e partículas minerais na matriz de polipropileno reciclado quando comparado ao PPr puro (IBRAHIM *et al.*, 2017; SRIVABUT; RATANAWILAI; HIZIROGLU, 2018). Os resultados sobre os sistemas de hibridização dos compósitos preparados mostram que houve influência no módulo de elasticidade em tração dos compósitos de PPr com 10% m/m de resíduos (microfibras tratadas e não tratadas; e partículas de granito), devido uma melhor transferência do carregamento entre a matriz polimérica e as fases secundárias. Nota-se um indicativo de interação interfacial matriz-reforço em misturas com 20% em massa de microfibras branqueadas e partículas de granito, respectivamente.

Ainda é possível constatar que a carga rígida reduz a tensão no escoamento da matriz dúctil PPr pura e aumenta o módulo de elasticidade em tração para todas as formulações. Isto é explicado devido à falta de adesão entre as fases dispersas, sem tratamento e, a matriz polimérica. Segundo Reichert *et al.* (2020) mesmo com a aplicação de tensões inferiores a

tensão de escoamento da matriz, alcança-se em pontos localizados em torno das fases dispersas, valores equivalentes ao da tensão de escoamento do polipropileno reciclado. Este por ter a capacidade de deformação reduzida, pela presença das próprias impurezas derivadas do processo de reciclagem e de enchimentos, rompe-se sem transferir tensão para o reforço, devido à falta de adesão na interface-interfase, conforme observada nas micrografias da FIG. 4.18.

Pode-se observar na FIG. 4.12 que o polímero sofre influência quanto a perda de resistência à tração com a adição de pó de granito. Nota-se um decréscimo significativo da resistência à tração da amostra PPr-20G. Talvez o maior decréscimo seja devido o compósito PPr-20G ser de maior índice de fluidez, quando se compara a mesma composição com adição de microfibras não tratadas, assim a carga mineral reduz a resistência à tração pelo mesmo motivo que interfere no comportamento térmico obtido da análise de DSC.

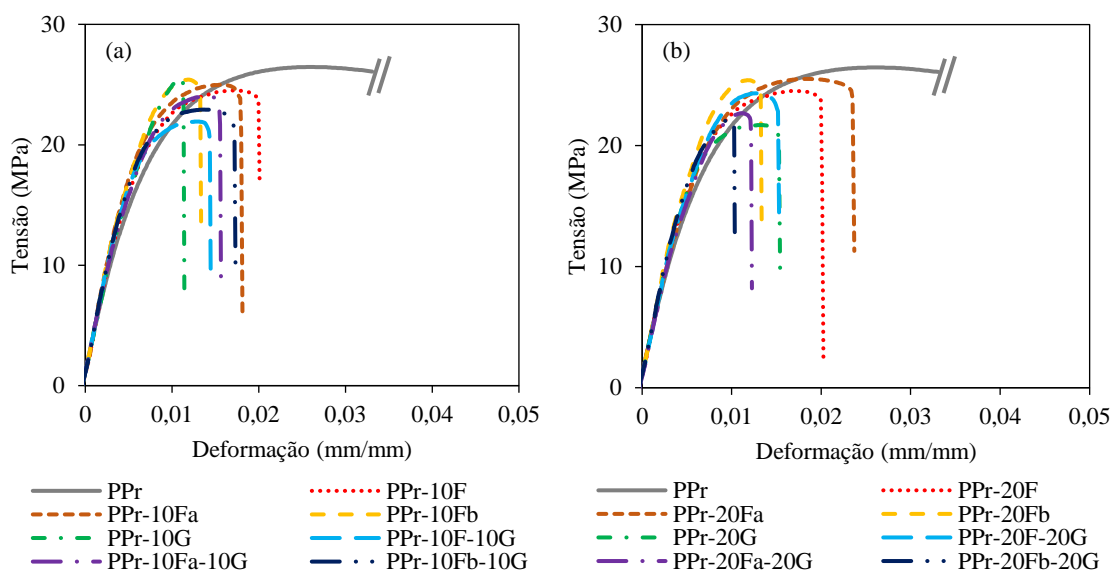


FIGURA 4.12 - Curvas tensão-deformação para o polímero e os compósitos de matriz PPr contendo 10% (a) e 20% (b) em massa de microfibras de eucalipto e pó de granito, respectivamente, sob esforços de tração

4.4.2.2 Ensaio de flexão em três pontos

Utilizando das curvas força-deslocamento (FIG. 4.14) foram determinadas as propriedades mecânicas sob flexão, conforme exposto na FIG. 4.13. A FIG. 4.13 mostra os valores experimentais de tensão máxima (MPa), deformação máxima (%) e módulo de elasticidade em flexão (GPa) das amostras (% em massa) controle e tratamentos.

De acordo com os resultados apresentados na FIG. 4.13a, percebe-se que à medida que aumenta a concentração de microfibras e partículas nos compósitos, ocorre uma ligeira redução na resistência à flexão, isso pode ser atribuído a uma baixa dispersão e alta rigidez das fases secundárias. As cargas de flexão impõem um estado particular de tensão nas amostras, com tensões de compressão na superfície de contato com o pino de deslocamento central e tensões de tração na superfície inferior da amostra (CASTRO *et al.*, 2021). Assim, a capacidade de deformação pode ser reduzida pelos altos teores de cargas no compósito, bem como as falhas de adesão da interface reforço-matriz.

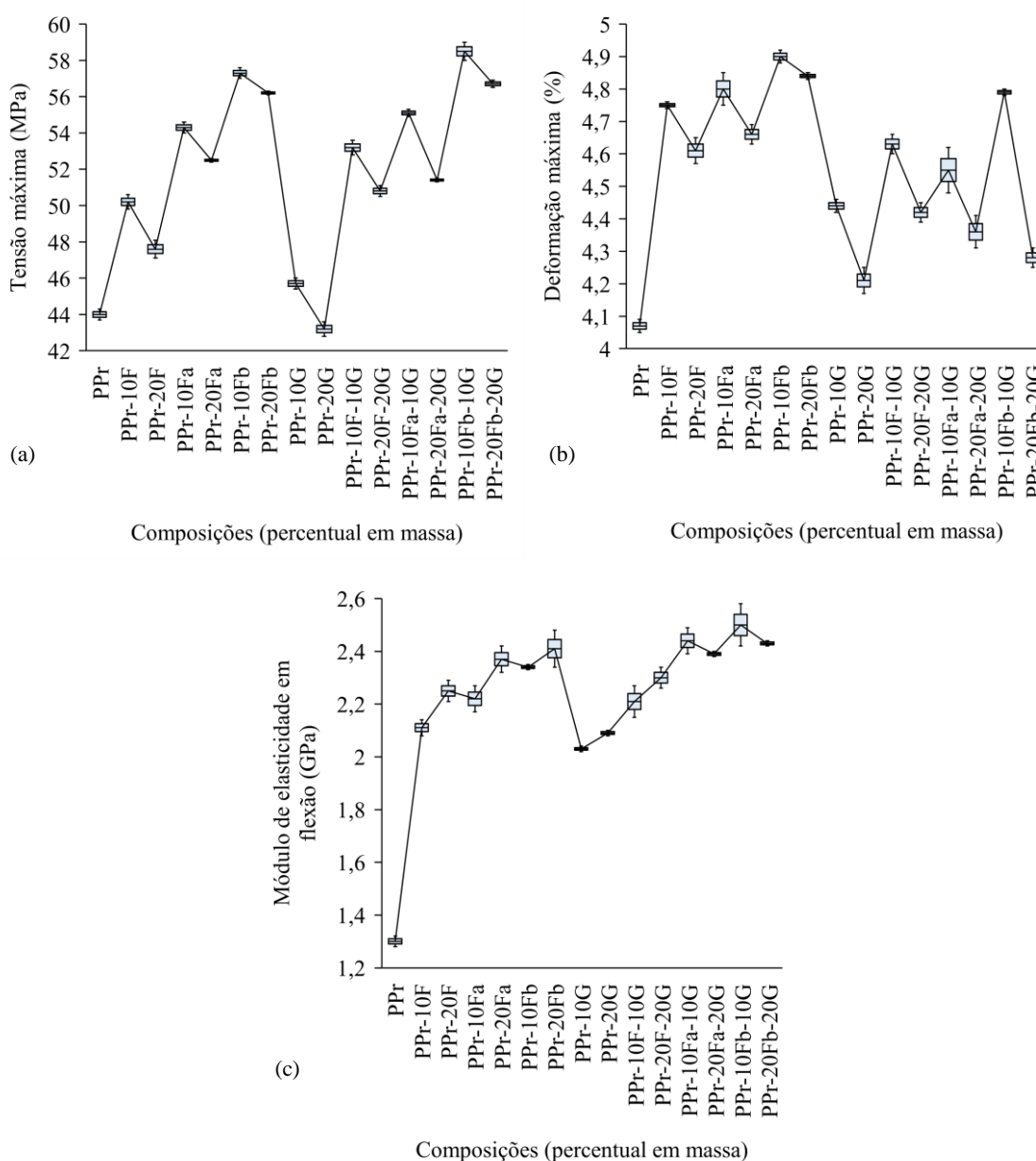


FIGURA 4.13 - Variação da tensão máxima (a), da deformação máxima (b) e do módulo de elasticidade em flexão (c) para o PPr e os compósitos formulados

O módulo de flexão foi notavelmente maior para os compósitos em relação à matriz PPr pura, mostrando a eficiência dos resíduos na transferência de carga com a matriz. É importante mencionar que a carga rígida reduz a tensão de escoamento na matriz dúctil de PPr, aumentando o módulo de elasticidade em todos os compósitos reforçados com resíduos. Este aumento significativo da rigidez com a adição de microfibras de eucalipto e partículas de granito, indicado pelos valores médios do módulo de flexão, e também do módulo de tração, está de acordo com os resultados de outros autores (ISLAM *et al.*, 2016; SRIVABUT; RATANAWILAI; HIZIROGLU, 2018). Entretanto, diverge dos resultados de módulo de elasticidade em flexão e resistência à flexão inferiores obtidos por Yu *et al.* (2016), onde os autores utilizaram palha de trigo e cargas inorgânicas (carbonato de cálcio, dióxido de silício e cinzas volantes) em matriz PP reciclado, ambos resíduos com silano (2% em massa). Isso pode ter ocorrido segundo Yu *et al.* (2016) devido à baixa adesão interfásica da mistura de cargas inorgânicas (cargas de até 50% em massa de resíduos), empacotamento da carga, método de moldagem por compressão, além da reduzida concentração de agente de acoplamento aplicado. Neste presente estudo, os valores aproximados com a adição de microfibras alcalinizadas e branqueadas foram da ordem de 23-30% na tensão máxima, 18-20% na deformação máxima e 72-81% no módulo de elasticidade em flexão para formulações com 10% em massa, respectivamente, superiores comparados à matriz controle (PPr).

Como em tração, o uso das partículas de granito atua como barreira à mobilidade dos segmentos de cadeia da matriz, evitando deformação e conseqüentemente, aumentando o módulo (FIG. 4.13c) em aproximadamente 57-62% para composições com 10-20% m/m de partículas, respectivamente. Observa-se, também, que os compósitos com concentrações de misturas superiores a 10% m/m de resíduos podem romper antes do ensaio atingir a deformação máxima, independentemente das microfibras tratadas. Contudo, é notável incrementos nas propriedades em tração e flexão dos compósitos produzidos individualmente e/ou combinados com microfibras não tratadas e partículas em polipropileno reciclado, respectivamente, e o aprimoramento nos resultados mecânicos com os tratamentos em álcali das microfibras, aumentando, com isso, a transferência de esforços entre matriz-reforço devido o encapsulamento da matriz polimérica e a secagem prévia da carga lignocelulósica antes da mistura em câmara de extrusão.

A FIG. 4.14 mostra o comportamento das forças por deslocamento da matriz PPr pura e dos compósitos reforçados com resíduos. Uma maior inclinação no estágio inicial das curvas pode ser observada para os compósitos com 20% m/m em microfibras (não tratadas e tratadas) e dos compósitos híbridos com microfibras e pó de granito (PPr-20F-20G), comprovando a alta

rigidez à flexão destes compósitos. Além disso, a maior absorção de energia é verificada pelos compósitos com menores concentrações de massa, apresentando uma ductilidade semelhante à apresentada pela matriz PPr pura.

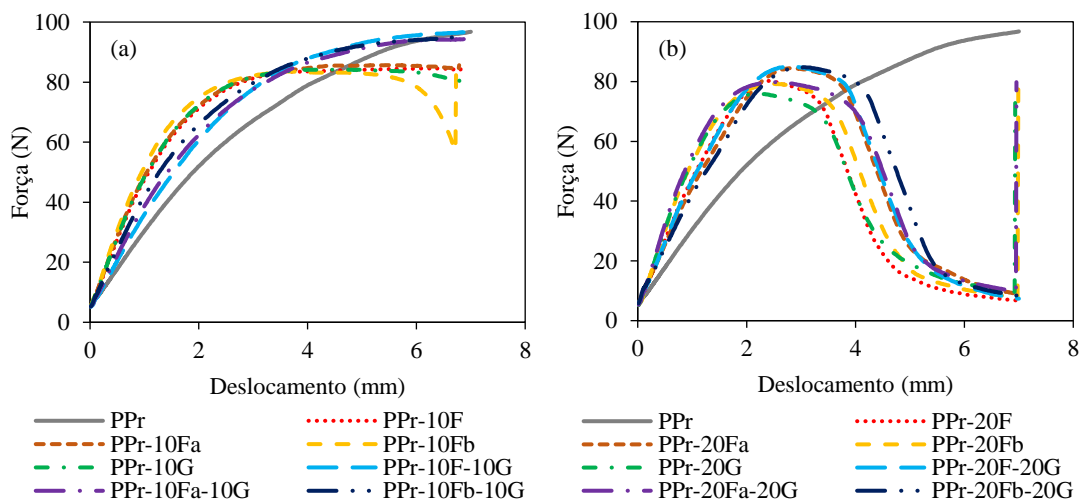


FIGURA 4.14 - Curvas força-deslocamento para o polímero e os compósitos de matriz PPr contendo 10% (a) e 20% (b) em massa de microfibras de eucalipto e pó de granito, respectivamente, sob esforços de flexão

4.4.2.3 Ensaio de impacto Izod

Os resultados médios para a resistência ao impacto em corpos de prova entalhados estão apresentados graficamente na FIG. 4.15 e dispostos no Apêndice E.

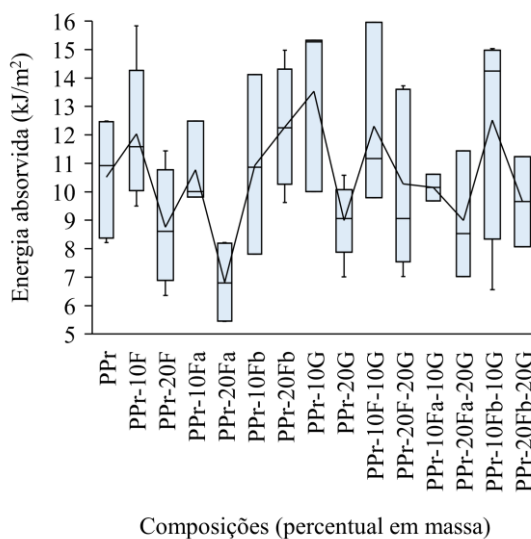


FIGURA 4.15 - Resistência ao impacto de PPr e compósitos com diferentes níveis de reforço

A resistência ao impacto é um parâmetro que está relacionado com a dispersão das partículas e a interação que as mesmas apresentam com a matriz. Uma boa dispersão das partículas pode apresentar um aumento dessa resistência pois proporciona uma melhor propagação de energia. Já uma interação forte entre as fases pode levar à redução da resistência ao impacto pois aumenta a rigidez da peça (PIFFER; SOARES; GALDINO, 2021).

Quando analisados os compósitos reforçados com microfibras e híbridos (microfibras e pó de granito), os mesmos apresentam diminuição da resistência ao impacto com o aumento do resíduo de 10% para 20% m/m. Isso pode estar associado a uma possível aglomeração de partículas, evidenciando possíveis problemas de dispersão dos reforços nos compósitos, que podem afetar negativamente a transferência de carga e a propagação de trincas nas amostras, conforme demonstrada na análise microestrutural da FIG. 4.17.

4.4.2.4 Ensaio de dureza Shore D

Os resultados da variação na resistência à penetração dos compósitos estão ilustrados na FIG. 4.16 e descritos no Apêndice F.

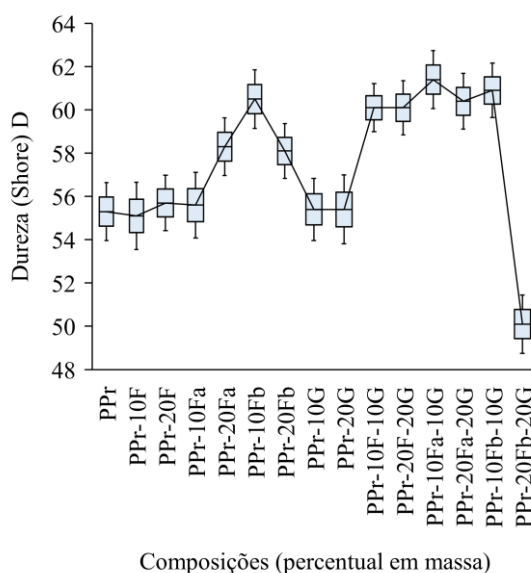


FIGURA 4.16 - Dureza de PPr e compósitos com diferentes cargas

Os valores médios de resistência à penetração dos compósitos híbridos variaram de 50,1 a 60,9 (Shore-D). A dureza das amostras foi aumentada com a concentração de carga nos compósitos e os tratamentos superficiais nas microfibras, entretanto, o oposto ocorreu para o composto PPr-20Fb-20G, com redução de 9,4%. Esse comportamento pode estar ligado a

dispersão das partículas e fibras e as interações interfaciais polímero/carga mineral, conforme abordado por Çavuş e Mengeloğlu (2016). Esse comportamento pode ser melhorado pelo processamento dos materiais em extrusora de rosca dupla, que promove uma ascensão no empacotamento das cadeias celulósicas tornando-as mais difíceis de serem rompidas pelo penetrador do durômetro (SANTOS *et al.*, 2018).

Não foram observadas variações significativas na dureza dos compósitos com a adição de microfibras não tratadas. Segundo Borsoi *et al.* (2011), esse efeito ocorre devido à provável falta de uniformidade na distribuição das fibras, além do que, fibras naturais podem promover uma redução na resistência mecânica à penetração, por consequência da higroscopicidade das mesmas. As moléculas de água teriam um efeito plastificante na superfície e, como o ensaio de dureza é realizado na superfície das peças, as fibras podem proporcionar também maior absorção de umidade e, com isso, não promover alterações significativas na dureza dos materiais conjugados.

4.4.3 Análise microestrutural - Morfologia

As análises micrográficas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram a obtenção de informações relevantes sobre a morfologia das composições submetidas a esforços mecânicos. Um microscópio óptico Bioptika B500 Series e um microscópio eletrônico de varredura ZEISS® EVO MA10 foram usados para obter as imagens da superfície, respectivamente.

4.4.3.1 Microscopia óptica

A FIG. 4.17 mostra a dispersão e distribuição de partículas (círculos), confirmando a principal característica do processo de fabricação (injeção), que permite uma distribuição homogênea do material pulverulento e de alta finura (31,95%), promovendo uma boa adesão matriz-partículas. Assim, pode-se afirmar que uma boa dispersão de partículas será responsável por uma elevada resistência ao impacto em relação ao PPr puro, conforme verificado nas análises estatísticas.

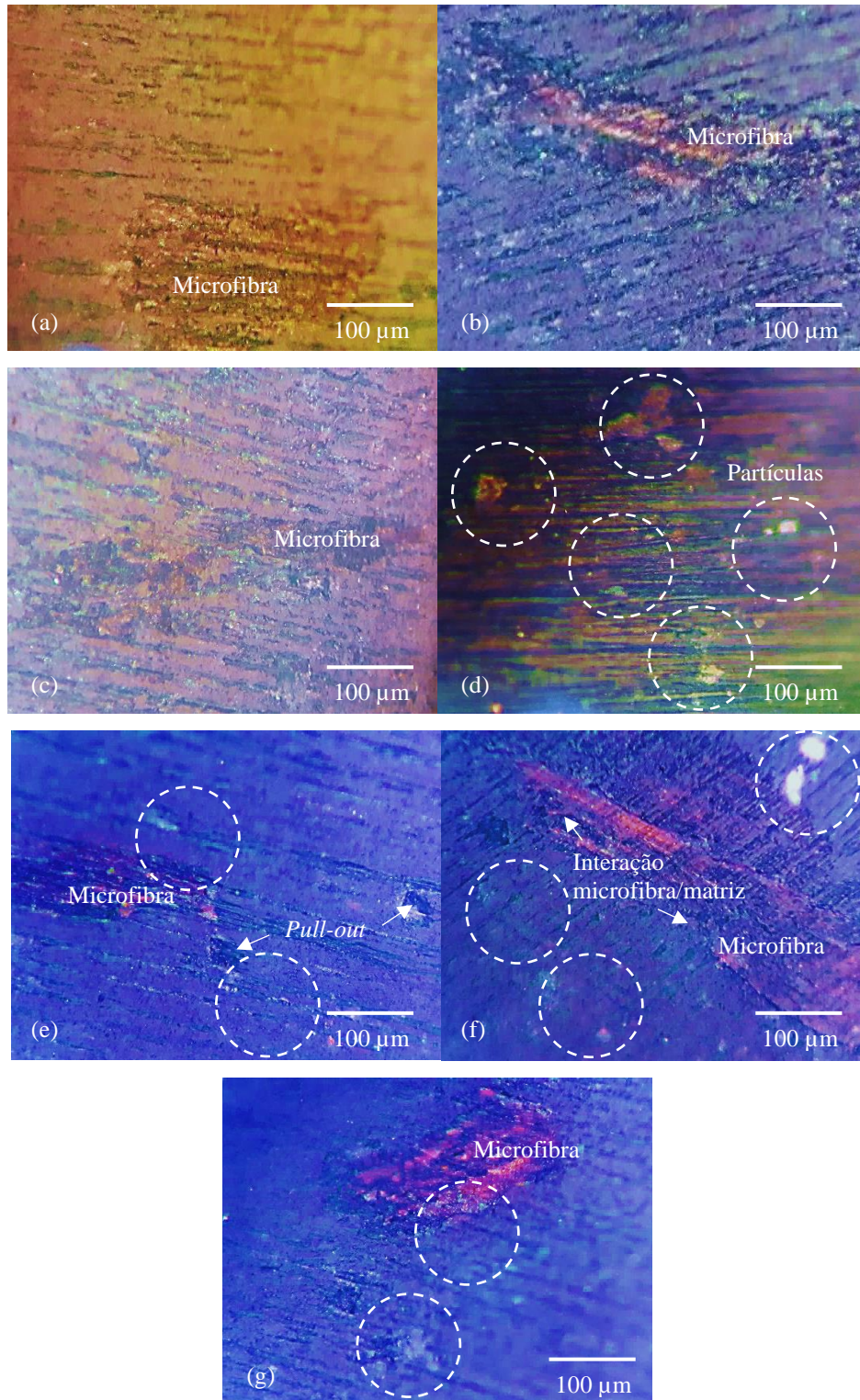


FIGURA 4.17 - Dispersão de microfibras e partículas na matriz com aumento de 40x: (a) PPr-20F; (b) PPr-20Fa; (c) PPr-20Fb; (d) PPr-20G; (e) PPr-20F-20G; (f) PPr-20Fa-20G; e (g) PPr-20Fb-20G

4.4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens tridimensionais foram obtidas com alta resolução e profundidade auxiliando na interpretação dos resultados. Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a adesão entre as interfaces da superfície celulósica, mineral e polímero (FIG. 4.18f e 4.18g), a fim de avaliar o efeito das fases dispersas, em particular o pó de granito; e os tratamentos em microfibras lignocelulósicas. As micrografias dos compósitos com microfibras alcalinizadas e branqueadas possuem adesão mecânica matriz-carga evidentes. Estas micrografias corroboram com os resultados obtidos nos ensaios de tração e flexão, para compósitos com porções de 20% m/m de microfibras e partículas, respectivamente, com predominância de superfície de fratura frágil. As setas amarelas indicam o descolamento da fase dispersa da matriz termoplástica e, a provável adesão interfacial matriz-reforços representadas por setas vermelhas, com o uso de tratamentos NaOH 10% m/v e NaClO 12% m/v em microfibras de eucalipto. As setas verdes mostram partículas de granito dispersas e agregadas em matriz termoplástica, corroborando com os ensaios mecânicos e térmicos. As imagens MEV (FIG. 4.18) permitem verificar que quando os reforços foram adicionados ao material compósito, ocorreu uma mudança de comportamento mecânico. Assim, os resultados obtidos nos ensaios de tração em compósitos com reforço apenas de microfibras de eucalipto (10 e 20% m/m) apresentam comportamento de fratura dúctil (círculo vermelho) maior na zona de fratura do corpo de prova (FIG. 4.18a). Por outro lado, quando o reforço particulado (pó) é adicionado, o comportamento torna-se claramente frágil (círculo amarelo) (FIG. 4.18e). Por fim, pode-se afirmar que quanto maior o percentual de partículas, mais claro é esse comportamento frágil.

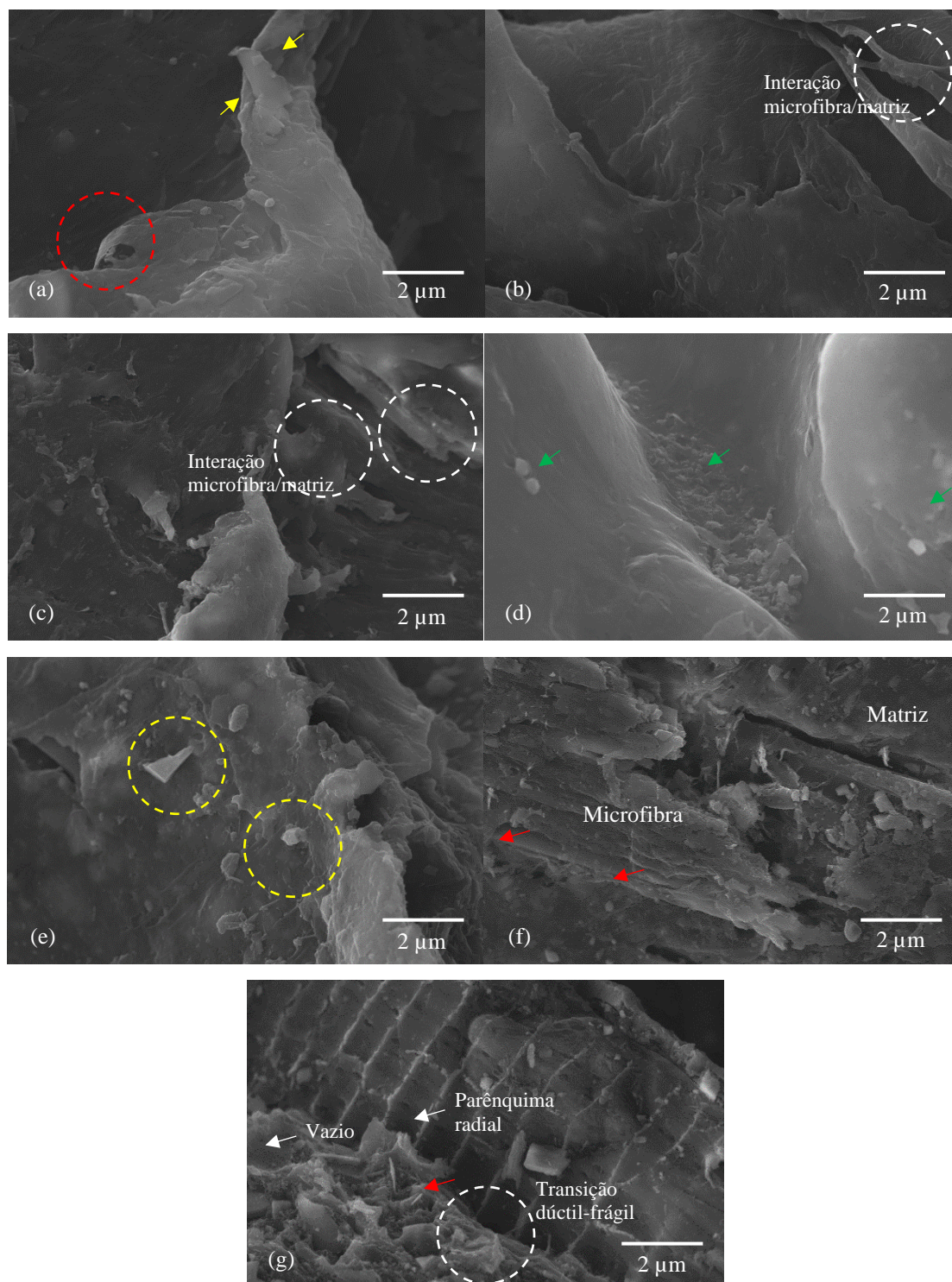


FIGURA 4.18 - Interface matriz-microfibra-partícula dos diferentes compósitos testados: (a) PPr-20F; (b) PPr-20Fa; (c) PPr-20Fb; (d) PPr-20G; (e) PPr-20F-20G; (f) PPr-20Fa-20G; e (g) PPr-20Fb-20G. Ampliação 2000x (30 kV)

4.4.4 Caracterização térmica

Antes do carregamento das cargas no polímero matriz, fez-se uma análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e, a partir do conhecimento do comportamento térmico do polímero, partiu-se para a análise do efeito das diferentes cargas neste comportamento.

4.4.4.1 Calorimetria exploratória diferencial

Dados qualitativos e quantitativos com relação às mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos são fornecidos por calorimetria exploratória diferencial. Informações que caracterizam o comportamento térmico e medidas específicas podem ser obtidas na curva DSC, como a temperatura de transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, temperatura de fusão, oxidação, estabilidade térmica, cinética de reação e temperatura de decomposição. A caracterização térmica via DSC dos compósitos híbridos foi avaliada a partir da 2ª varredura de aquecimento, para determinar as temperaturas de fusão e avaliar a ocorrência de mudanças na cristalinidade do polipropileno reciclado com a presença de resíduos, de acordo com a TAB. 4.5.

Não foram verificadas a temperatura de cristalização (T_c) e de transição vítrea (T_g), a primeira devido a análise depender do resfriamento controlado das amostras, e a segunda decorrente da faixa de temperatura utilizada para ensaio, pois seria necessária uma temperatura inicial abaixo da temperatura ambiente. A TAB. 4.5 mostra que não houve variações perceptíveis na temperatura de fusão (T_m) do polipropileno reciclado (167,21°C), na presença de microfibras de eucalipto e partículas de granito para as concentrações variáveis, conforme estudos realizados por Spadetti *et al.* (2017) e Zdiri *et al.* (2018) com fibras de celulose de eucalipto/PPr (168,14°C) e partículas de argila/PPr (167,00°C), respectivamente.

TABELA 4.5

Dados DSC (T_m , ΔH_m , X_c) de PPr e compósitos com diferentes cargas

AMOSTRAS #	T_m (°C)	Desvio padrão (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PPr	167,21	0,04	84,33	40,34
PPr-10F	166,36	0,04	65,32	34,72
PPr-20F	167,24	0,05	55,23	33,03
PPr-10Fa	166,89	0,04	68,25	36,28
PPr-20Fa	167,68	0,04	58,03	34,70
PPr-10Fb	165,93	0,04	67,49	35,87
PPr-20Fb	166,82	0,05	59,58	35,63
PPr-10G	165,62	0,05	73,20	38,91
PPr-20G	166,71	0,05	63,95	38,24
PPr-10F-10G	167,15	0,03	65,15	38,96
PPr-20F-20G	167,46	0,04	59,84	47,71
PPr-10Fa-10G	165,74	0,04	68,21	40,79
PPr-20Fa-20G	166,22	0,04	55,74	44,44
PPr-10Fb-10G	167,72	0,05	69,30	41,44
PPr-20Fb-20G	167,85	0,05	57,36	45,74

NOTA: F – microfibras de eucalipto não tratadas; Fa – microfibras de eucalipto alcalinizadas; Fb – microfibras de eucalipto branqueadas; G – partículas de granito; PPr – polipropileno reciclado

Observou-se um decréscimo do grau de cristalinidade com a inserção das microfibras de eucalipto para ambos os compósitos. O mesmo efeito foi observado por AlMaadeed *et al.* (2012) para compósitos PPr com 25% em peso de partículas de madeira, onde resultou na diminuição do grau de cristalinidade do polímero de 32,2% para 29,6%. Comparando-se com a amostra controle, as composições com 20% em massa de microfibras de eucalipto não tratadas e tratadas com adição de pó de granito, respectivamente, apresentaram grau de cristalinidade (X_c %) superior à matriz termoplástica. Esses resultados apontaram que as microfibras de eucalipto atuaram como agentes suplementares, e as partículas de granito como agentes nucleantes facilitando o processo de cristalização do polipropileno. A entalpia de fusão (ΔH_m) do polipropileno nos compósitos apresentou queda para quaisquer séries dos compósitos estudados, indicando um efeito inibitório na cristalização devido às mudanças na estrutura da matriz, reduzindo o X_c % e alterando o comportamento mecânico das amostras. Os estudos de Sakahara, Lima e Wang (2014), Joseph *et al.* (2003) e Mi, Chen e Guo (1998) também verificaram resultados semelhantes e destacam que cargas vegetais e minerais podem

influenciar como efeito nucleante na estrutura cristalina do PP, já que o polipropileno isotático consegue se cristalizar nas formas alfa, beta ou gama.

O grau de cristalinidade aumentou de acordo com a quantidade (20% m/m) na combinação das fases dispersas. Apostolov *et al.* (2007) e Na *et al.* (2006) relataram a ocorrência de cristalização adicional de PP na presença de fibras. O processo denominado transcristalização aconteceu na superfície das fibras, induzida pelo seu padrão de rede. A hipótese aqui é que alguma transcristalização de cadeias de PPr pode ter ocorrido na superfície de óxidos de partículas de granito - provavelmente nanométricas - que foram ajustadas como substrato para cristalização adicional entre a fração amorfa. Uma representação ilustrativa deste processo é mostrada na FIG. 4.19. Os compostos PPr-20F e PPr-20G apresentaram uma diminuição do grau de cristalinidade. Um poderia estar relacionado à aglomeração de microfibras, eliminando as condições físicas para a ocorrência de transcristalização; outro pode ser atribuído ao impedimento estérico causado pelas partículas de granito, diminuindo a difusão das cadeias de PPr para os centros de cristalização e, portanto, diminuindo a taxa de polimerização do PP, conforme também investigado por Macedo *et al.* (2018).

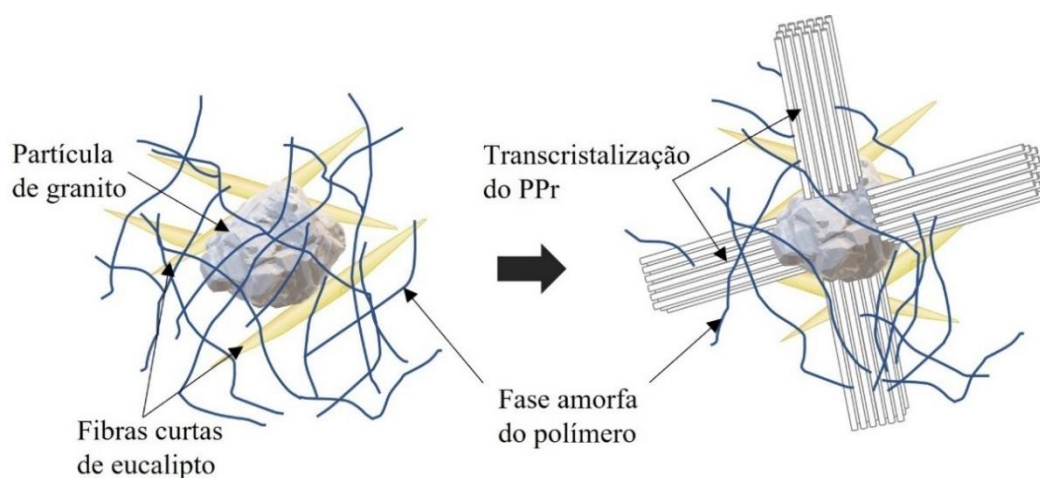


FIGURA 4.19 - Representação ilustrativa das cadeias de PPr transcristalizadas

4.4.4.2 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada

Na FIG. 4.20 é mostrada as curvas TGA para a amostra PPr e os compósitos estudados. As curvas DTG estão apresentadas no Apêndice J. A TGA foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras. A perda de massa da matriz polimérica não preenchida ocorreu em um processo de degradação em única etapa na faixa de 400 a 500°C, com mudança de massa de 92,20%. Este resultado foi confirmado pela presença de apenas um pico na

temperatura da curva termogravimétrica derivada (DTG_{max}) a $455^{\circ}C$ como mostrado na FIG. A.10a (Apêndice J). Este resultado confirmou que o polipropileno é composto pelo esqueleto de carbono na cadeia principal, permitindo assim um aumento de temperatura para promover a cisão aleatória. O pico principal do polímero indica a degradação de átomos de carbono saturados e insaturados em polipropileno. Acima de $500^{\circ}C$, a quantidade de resíduo de polipropileno é muito pequena devido à quebra adicional dos materiais de degradação térmica do polímero em produtos gasosos em temperaturas mais altas, conforme verificado por Affandi *et al.* (2018).

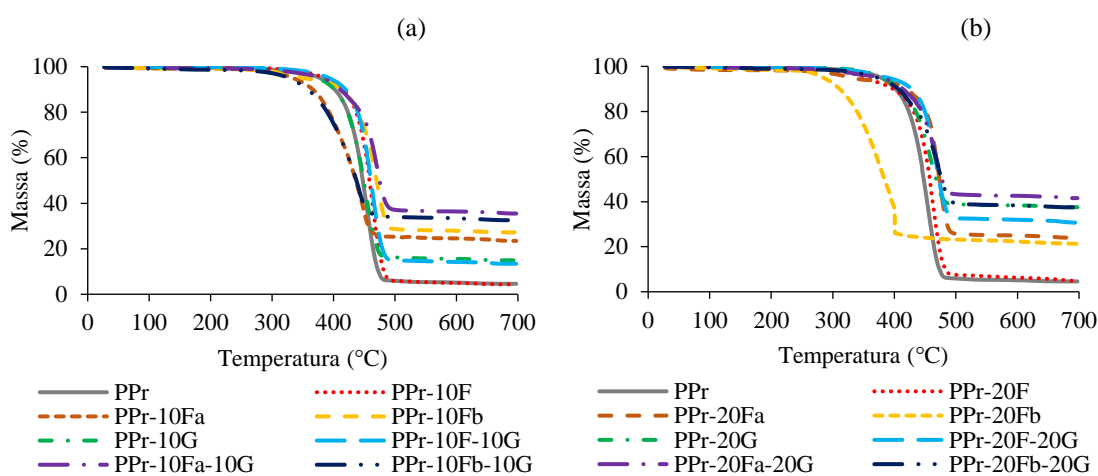


FIGURA 4.20 - Curvas TGA de PPr e composições com 10% (a) e 20% (b) em massa de resíduos

Em compósitos poliméricos, a morfologia e a interação entre matriz e carga afetam a temperatura de degradação térmica. Nos perfis térmicos de TGA dos compósitos, como apresentado na FIG. 4.20, é possível observar a presença de apenas um evento de perda de massa no intervalo de 280 a $500^{\circ}C$, valores correspondentes à despolimerização térmica da celulose, seguida de quebra adicional das cadeias. A presença de microfibras de eucalipto no polímero aumenta a massa residual do material entre 500 e $700^{\circ}C$ devido a restos da decomposição das microfibras de eucalipto. Segundo Hasan *et al.* (2019) a incorporação de fibras lignocelulósicas em matriz polimérica restringe a movimentação das cadeias moleculares localizadas na região interfacial, promovendo um material com maior rigidez. Um outro fator que contribui para esta mudança na estrutura do material é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos constituintes dos compósitos e os teores de cinzas. A adição de microfibras em PPr diminuiu a estabilidade térmica dos compósitos. Pode ser atribuído à degradação de produtos químicos naturais, como celulose, hemicelulose e lignina presentes nas

microfibras de eucalipto. Resultado semelhante foi observado por Al-Otaibi *et al.* (2020) para fibras de tamareira reforçando matriz de PPr puro.

A perda de massa para compósitos preenchidos com granito começa mais cedo, mas a taxa de degradação é menor em comparação com o compósito sem carga mineral. Isso pode ser atribuído à maior temperatura de degradação térmica do pó de granito, conforme Pawar, Patnaik e Nagar (2017). A estabilidade térmica dos compósitos com 20% em massa de pó de granito foi superior à dos compósitos sem adição do mineral. Isso pode ser devido aos sítios ativos de óxidos presentes nos particulados que proporcionaram estabilidade térmica, o que sugere ação reforçadora das partículas de granito na matriz polimérica de PP reciclado. Com a adição de 10% em massa de pó de granito no compósito PPr-10Fb, a temperatura de degradação mudou para uma temperatura mais baixa, como apresentado nas FIG. 4.20a e FIG. A.2n (Apêndice J). Pode ser que o teor de pó de granito nessa formulação tenha promovido um efeito de distanciamento das cadeias poliméricas, reduzindo as interações intermoleculares entre as cadeias e influenciando a temperatura de decomposição (T_d). Existe uma relação negativa entre X_c e 10% em massa com adição de microfibras (FIG. 4.20a). Isso pode ser causado pelo efeito de X_c na condutividade térmica que facilita a transferência de calor. Alto X_c levaria a alta condutividade térmica e resultaria em diminuição na temperatura de decomposição (FIG. 4.20b), conforme Swasono, Ramadhoni e Ujianto (2018).

4.4.5 Caracterização físico-química

4.4.5.1 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

A análise de infravermelho fornece em instantes informações qualitativas sobre a mudança na estrutura química e a formação das ligações interfaciais no sistema relacionadas à afinidade entre os distintos materiais. Na FIG. 4.21 estão representados os espectros vibracionais e os estiramentos obtidos por FTIR para o PPr e os compósitos com diferentes teores volumétricos de resíduos.

No espectro PP reciclado pode-se observar a presença das bandas características do polipropileno em 1718, 1456 e 1370 cm^{-1} representando as bandas C-H, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente, notou-se na região de transmitância correspondente ao estiramento do grupo C-H, que ocorre entre 2950, 2922, 2864 e 989 cm^{-1} , cadeias de hidrocarbonetos com comprimentos de ondas muito próximos (BLEDZKI *et al.*, 2015; IBRAHIM *et al.*, 2017). Esses picos foram observados em todos os compósitos contendo microfibras não tratadas e tratadas;

e partículas de granito. As formas isotáticas e sindiotáticas do polipropileno, dada sua regularidade, tendem a adquirir em estado sólido uma disposição espacial ordenada, semicristalina, que confere ao material características físicas e químicas excepcionais, por conseguinte, o polipropileno tem uma alta resistência a agentes químicos e a diferentes solventes (LOU *et al.*, 2013).

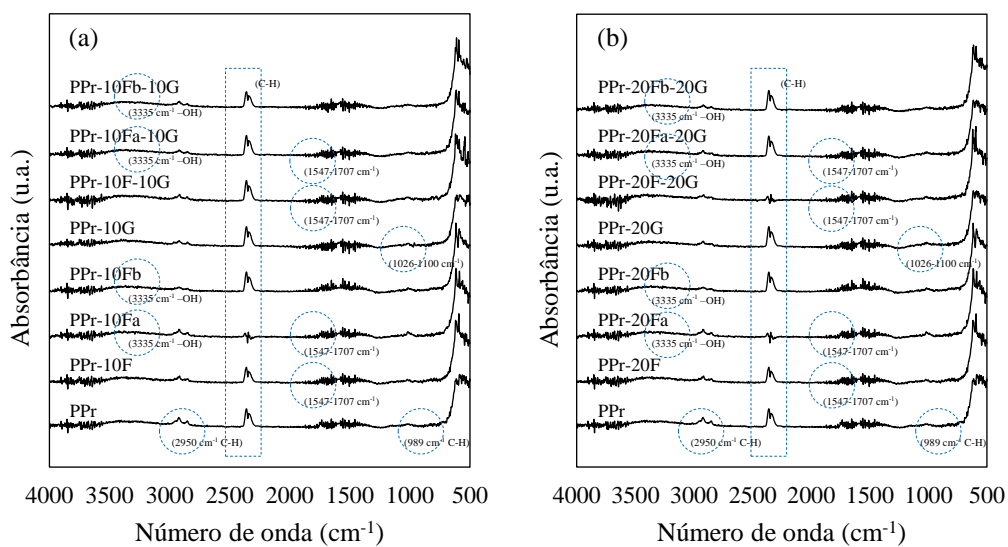


FIGURA 4.21 - Espectros comparativos de infravermelho para o PPr e os compósitos híbridos

Para as microfibras tratadas, observou-se o pico de absorção em 3335 cm^{-1} para os grupos -OH após o tratamento. Esta é uma indicação do aumento da exposição de mais celulose devido à remoção de conteúdos não celulósicos, conforme Ibrahim *et al.* (2017). Compósitos com microfibras de eucalipto não tratadas e tratadas com NaOH mostraram picos de absorção típicos entre 1547 e 1707 cm^{-1} atribuído ao carbono aromático lignina com bandas de vibração C=O . A redução na absorção da região carbonila pode ser atribuída à remoção das hemiceluloses durante o tratamento alcalino. Em pesquisas anteriores foram observadas as mesmas bandas normalmente encontradas em espectros de FTIR de fibras lignocelulósicas (ISLAM *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017; ROSA *et al.*, 2020).

As bandas observadas entre 1026 e 1100 cm^{-1} relacionadas à interação entre pó de granito e polímero reciclado são reforçadas por ligações de hidrogênio entre grupos -COOH e grupos de oxigênio do silicato (LI; ZHAO; GUO, 2005; RAMAZANI; TAVAKOLZADEH; BANIASADI, 2010). Foi identificada uma ligeira diminuição na intensidade das bandas com o aumento do teor de partículas em relação ao polipropileno reciclado. A presença de outros picos pode estar relacionada a adição de aditivos durante o reproprocessamento do polímero.

4.4.5.2 Ensaio de flamabilidade

A FIG. 4.22 ilustra os dados médios para a taxa de queima das amostras PPr e compósitas apresentadas na TAB. A.7 (Apêndice G).

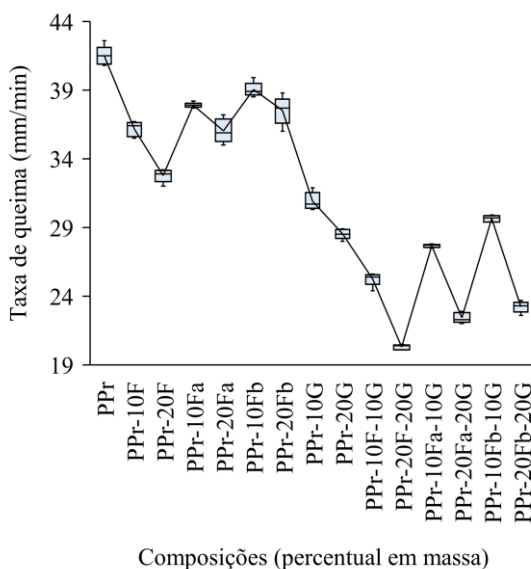


FIGURA 4.22 - Velocidade de queima de PPr e compósitos com diferentes cargas

Nota-se retardamento de chama do polipropileno reciclado com a incorporação de cargas. Um efeito de barreira física das partículas dispersas reforçado pela camada de carbono pode impedir a difusão de oxigênio na matriz subjacente e a pervaporação de compostos voláteis na zona de combustão, conforme reportado por Yang *et al.* (2019). Com o aumento na resistência das amostras compósitas à ignição, houve ao mesmo tempo, redução de 51% na velocidade de propagação da chama. Durante a realização do ensaio notava-se que o gotejamento e a emissão de fumaça diminuía à medida que o teor de pó de granito aumentava. A redução da quantidade de material originário de fonte não renovável é a causa mais provável para esses resultados, conforme observado nos estudos de Alves *et al.* (2018a) para polipropileno virgem ($49,6 \pm 2,1$ mm/min) e compósitos PP- Al_2O_3 - 1 pcr ($40,9 \pm 4,1$ mm/min), PP- Al_2O_3 - 3 pcr ($39,2 \pm 1,5$ mm/min) e PP- Al_2O_3 - 5 pcr ($33,8 \pm 5,6$ mm/min). Outros autores, Ray e Okamoto (2003) e Barbosa *et al.* (2007), também verificaram este mesmo efeito quando utilizaram argilas dispersas em matrizes poliméricas à base de poliolefinas.

4.4.5.3 Ensaio de absorção de água

Os resultados dos compósitos híbridos em condições úmidas estão apresentados na FIG. 4.23 e na TAB. A.8, disposta no Apêndice H. A absorção de água dos compósitos foi afetada pela maior interface microfibras-matriz. Imagens de MEV evidenciaram esse maior intertravamento mecânico das microfibras tratadas com a matriz polimérica. A diminuição da higroscopicidade em compósitos de microfibras híbridas tratadas com álcali, acompanhada pela interface microfibras-matriz superior, é menor em comparação com os compósitos de microfibras híbridas não tratadas. Valores de absorção de água dos compósitos reduzidos na ordem de 50% foram atingidos. O mesmo foi observado por Ayyanar *et al.* (2021) para fibras de sisal tratadas com álcali sob condição úmida.

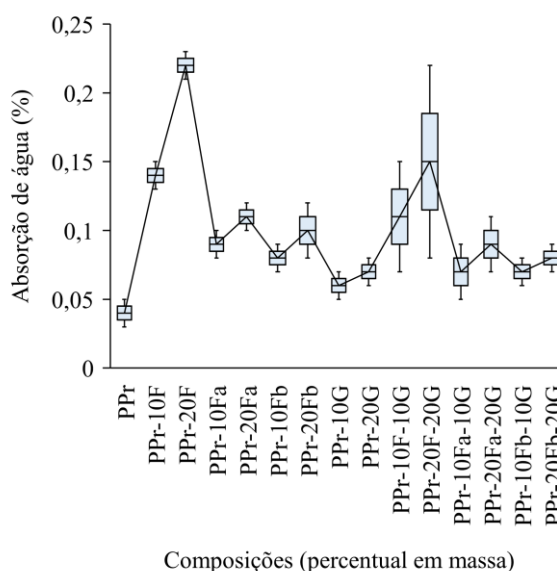


FIGURA 4.23 - Absorção de água de PPr e compósitos com diferentes cargas

A absorção de água do PPr puro durante este ensaio foi de 0,04 por 192 horas. Estudos de Verma *et al.* (2017) investigaram a absorção de água de compósitos fabricados a partir de plásticos reciclados, nomeadamente polipropileno com serragem de madeira *Dalbergia sissoo* não tratada, em diferentes proporções de peso. Verificou-se taxa de absorção de água por PPr de 0,02 em 2 horas, similarmente 0,05 por 24 horas. Comparativamente, essa diferença na menor absorção de moléculas de água em maior tempo estudado, deve-se a maior densidade do material reciclado o que minimiza consideravelmente a absorção de água na matriz. De maneira semelhante, os mesmos autores verificaram a absorção de água pelo compósito à base de matriz PPr em 2 horas, uma variação de 0,07-1,47, e para o período de 24 horas de 0,21-3,87

dependendo das formulações do compósito, a exemplo, o compósito PPr50W50 (50% em peso de PPr e 50% em peso de farinha de madeira) exibiu mais absorção de água do que o compósito PPr60W40 (60% em peso de PPr e 40% em peso de farinha de madeira). Diante disso, nota-se que além da densidade da matriz de PPr, a incorporação de partículas minerais e o tratamento superficial das microfibras atuaram, significativamente, na menor taxa de absorção de água em maiores tempos de imersão, por conseguinte, maior estabilidade dimensional. Outra possibilidade, de acordo com Turku, Kärki e Puurtinen (2018) está no uso do negro de fumo (NF) na etapa de reprocessamento do polímero, conforme diagrama mostrado na FIG. 3.2.

4.4.6 Caracterização reológica

O índice de fluidez (MFI) das diferentes formulações compósitas de PPr é dado na TAB. A.1 do Apêndice A e, representado graficamente na FIG. 4.24.

4.4.6.1 Ensaio de índice de fluidez

A FIG. 4.24 ilustra os valores médios de MFI obtidos para o PPr puro e os compósitos analisados. O índice de fluidez do PPr (13,097) estudado foi maior do que o PPr (11,040) verificado nos estudos de Verma *et al.* (2017). Isso mostra que, devido ao maior reprocessamento do polímero utilizado pelos supracitados autores, há diminuição na massa molecular relativa e redução da dispersão da massa molecular relativa. A composição PPr-10F apresentou um ligeiro aumento (4,2%) na taxa de fusão, indicando que as microfibras facilitaram a fluidez da matriz polimérica. A hipótese é de que as microfibras foram localizadas entre as cadeias do polímero, atuando como agente plastificante. Para todas as outras formulações compósitas de PPr o valor de MFI diminuiu, o que foi entendido como um efeito de alargamento da cadeia molecular da matriz polimérica. Este efeito pode ser atribuído à aglomeração progressiva de partículas, como mostrado em imagens MEV. Na ausência de partículas aglomeradas, a diminuição das interações intra/intermoleculares entre as cadeias de PPr regulou a fluidez do polímero. Apesar de ainda existir no compósito com maior teor de partículas de granito, o efeito das interações intra/intermoleculares teve menor importância na fluidez da matriz polimérica, se comparado à barreira física das partículas aglomeradas. O mesmo foi observado em estudos de Macedo e colaboradores (2018) na preparação de compósitos híbridos sustentáveis de polipropileno reciclado e restos de construção.

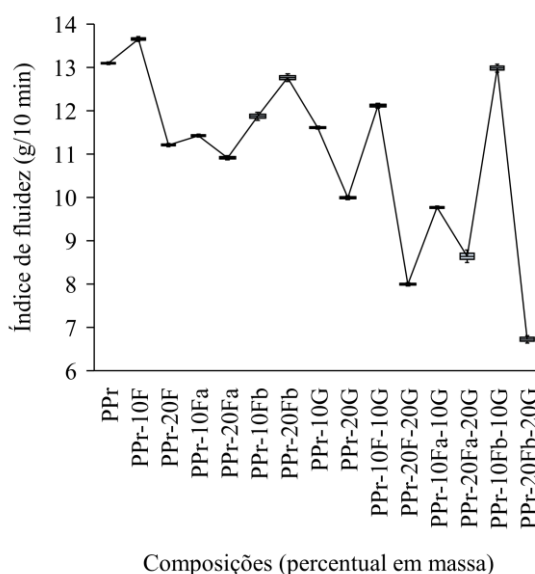


FIGURA 4.24 - Índice de fluidez de PPr e compósitos com diferentes cargas

Comparativo entre extremos, matriz controle (PPr) e amostra tratamento (PPr-20Fb-20G) com maior perda (48,6%) na fluidez do material composto, mostra que a matriz termoplástica possui menor viscosidade comparada às outras condições experimentais, pois tem-se que a taxa de fluxo de fusão é uma medida indireta do peso molecular, com alta taxa de fluxo de fusão correspondente ao baixo peso molecular, conforme Haq e Srivastava (2017). Outro fator envolvido, segundo Castro *et al.* (2013) deve-se à provável degradação parcial das cadeias e/ou quebra de ligações envolvendo ramificações, diminuindo assim os valores de viscosidade e consequentemente aumentando o índice de fluidez.

Observa-se para uma mesma classe de fase dispersa incorporada à matriz que ocorre perdas na fluidez. O pó de granito tem a tendência de reduzir mais a fluidez do PPr do que as microfibras de eucalipto ($\rho: 0,183 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$), devido a maior densidade da carga mineral ($\rho: 2,74 \pm 0,12 \text{ g/cm}^3$). Assim como, a combinação das cargas em 20% em massa, dificultam muito a fluidez do polímero comparadas às formulações restantes. Outra possibilidade que restringe a fluidez do fundido está vinculada às impurezas presentes na matriz termoplástica no processo de reciclagem e, a adição de aditivos orgânicos como o negro de fumo (NF), utilizado na pigmentação da matriz polimérica na unidade de segregação, conforme exemplificado na FIG. 3.2. Os compósitos apresentam a diminuição do MFI devido ao aumento do atrito interno entre as fases dispersas e o polímero. Partículas irregulares apresentam mais pontos de contato e, portanto, espera-se uma maior influência do atrito entre partículas, resultando no aumento da viscosidade do fundido.

5 CONCLUSÕES

Neste quinto capítulo estão apresentadas as conclusões para os objetivos propostos na pesquisa. Este estudo investigou um novo compósito híbrido usando microfibras de eucalipto e pó de granito reforçando polipropileno reciclado. Pelos resultados apresentados e discutidos é tecnicamente viável a hibridização microfibras de eucalipto e partículas de granito. As principais conclusões deste trabalho são:

- i. Os compósitos híbridos reforçados com microfibras de eucalipto e pó de granito apresentaram processabilidade e consistência nas amostras investigadas, validando o processo de fabricação por extrusão (rosca simples) e moldagem por injeção;
- ii. Os compósitos com microfibras de eucalipto 10% e 20% m/m apresentaram maior módulo de tração (51,6% e 43,2%) do que a matriz PPr pura. Com a incorporação do resíduo do pó de granito em 10% e 20% m/m, esse aumento foi ainda maior, de 107,1% e 83,8%;
- iii. A adição de pó de granito aos compósitos reforçados com microfibras de eucalipto aumentou a resistência à flexão em 71,3% e 78,3% para concentrações de 10% e 20% nos resíduos, respectivamente;
- iv. Os compósitos com microfibras de eucalipto apresentaram aumento de 63,5% e 74,4% no módulo de flexão com a incorporação de microfibras de 10% e 20% m/m na matriz de PPr. Os compósitos híbridos com microfibras branqueadas também alcançaram incrementos no módulo de flexão em relação à matriz de PPr pura, sendo 93,8% com incorporação de 10% m/m e 88,3%, com 20% m/m de pó de granito;
- v. Baixas concentrações de resíduo (10% m/m) alcançaram maiores médias de resistência ao impacto Izod nos compósitos, evidenciando possíveis problemas de dispersão dos reforços e falhas na adesão interfacial nos compósitos;
- vi. Para ambas as porções em misturas de microfibras tratadas e pó de granito em matriz termoplástica, promoveu-se incrementos na resistência à penetração dos compósitos, por consequência da redução na higroscopicidade das microfibras, maior dispersão de partículas e interface polímero/cargas;

- vii. A análise morfológica mostrou uma fratura dúctil em tração de compósitos reforçados com microfibras de eucalipto e fratura frágil com adição de partículas de pó de granito, evidenciando a interação entre a matriz e o resíduo no compósito híbrido;
- viii. O grau de cristalinidade da matriz termoplástica apresentou queda com a adição de carga orgânica em compósitos tratados e não tratados, interferindo no comportamento mecânico das amostras;
- ix. A estabilidade térmica dos compósitos em maior porção (% em massa) de pó de granito foi superior à dos compósitos sem adição do mineral, o que sugere ação reforçadora das partículas;
- x. As transições térmicas mostram somente um pico de fusão correspondente ao polipropileno, descartando a contaminação da matriz pelo polietileno de alta densidade (PEAD), já que ambos os polímeros possuem densidade volumétrica muito próxima;
- xi. Houve interação entre pó de granito e polímero reciclado reforçados por ligações de hidrogênio entre grupo funcional carboxila e grupos de oxigênio do silicato;
- xii. Efeito barreira em cadeias do PPr puro com a adição de partículas de granito promoveu o retardamento de chama do polímero;
- xiii. A redução na taxa de absorção de água dos compósitos foi intensificada com os tratamentos das microfibras de eucalipto e a incorporação do pó de granito, comparada as mesmas formulações de compósitos sem tratamentos com álcali;
- xiv. Aumento da viscosidade do fundido foi verificado, devido o possível efeito de alargamento da cadeia molecular do polímero provocado pela aglomeração de partículas.

De modo geral, os compósitos híbridos verdes apresentaram comportamento mecânico promissor, possibilitando aplicações na engenharia estrutural, como na indústria civil e de transportes. Por fim, os resultados deste estudo são importantes para o desenvolvimento de compósitos sustentáveis e a redução do impacto ambiental pela utilização dos resíduos de eucalipto e granito como reforços em matriz de polipropileno reciclado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste sexto e último capítulo estão apresentadas as sugestões para continuidade deste estudo. Sem pretensão de exaurir as possibilidades, alguns exemplos são apresentados:

- i. Investigar a influência das variações do tamanho de fibras e partículas no comportamento mecânico dos materiais;
- ii. Analisar a biodegradabilidade dos compósitos;
- iii. Averiguar a influência do uso de outras fibras lignocelulósicas em compósitos com polipropileno reciclado e pó de granito;
- iv. Tratar superficialmente as partículas minerais com agentes químicos;
- v. Avaliar o comportamento interfacial das fases com o uso de compatibilizantes;
- vi. Investigar a influência do processamento dos compósitos nas propriedades mecânicas e térmicas;
- vii. Substituir a matriz reciclada pela biodegradável;
- viii. Examinar processos e custos envolvidos para produção em escala industrial dos compósitos.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **ABIPLAST:** Perfil 2019 - Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico. São Paulo: ABIPLAST, 2019. 52 p.

ABIPLAST. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **ABIPLAST:** Perfil 2020 - Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico. São Paulo: ABIPLAST, 2020. 50 p.

ABIROCHAS. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **ABIROCHAS:** O setor brasileiro de rochas ornamentais. Brasília: ABIROCHAS, 2018. 34 p.

AFFANDI, R. D.; RAGUNATHAN, S.; ISMAIL, H.; SAM, S. T. A study on mechanical and thermal properties of polypropylene/recycled acrylonitrile butadiene rubber/palm kernel shell composites with maleic anhydride grafted polypropylene as compatibilizer. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 24, n. 1, p. 125-132, 2018.

AGUAYO, M. G.; MENDONÇA, R. T.; MARTÍNEZ, P.; RODRÍGUEZ, J.; PEREIRA, M. Chemical characteristics and kraft pulping of tension wood from *Eucalyptus globulus* Labill. **Árvore**, v. 36, n. 6, p. 1163-1171, 2012.

AJORLOO, M.; GHODRAT, M.; KANG, WH. Incorporation of recycled polypropylene and fly ash in polypropylene-based composites for automotive applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 1, p. 1298-1309, 2021.

AL-HAMAIIEDEH, H. D.; KHUSHEFATI, W. H. Granite sludge reuse in mortar and concrete. **Journal of Applied Sciences**, v. 13, n. 3, p. 444-450, 2013.

AL-OTAIBI, M. S.; ALOTHMAN, O. Y.; ALRASHED, M. M.; ANIS, A.; NAVEEN, J.; JAWAID, M. Characterization of date palm fiber-reinforced different polypropylene matrices. **Polymers (Basel)**, v. 12, n. 3, p. 597-615, 2020.

ALLAM, M. E.; BAKHOUM, E. S.; GARAS, G. L. Re-use of granite sludge in producing green concrete. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 9, n. 12, p. 2731-2737, 2014.

ALMAADEED, M. A.; KAHRAMAN, R.; KHANAM, P. N.; MADI, N. Date palm wood flour/glass fibre reinforced hybrid composites of recycled polypropylene: Mechanical and thermal properties. **Materials & Design**, v. 42, n. 1, p. 289-294, 2012.

ALVES, A. M.; ARAÚJO, A. P. M.; AGRAWAL, P.; CAVALCANTI, S. N.; ARIMATÉIA, R. R.; FREITAS, N. L.; MÉLO, T. J. A. Influência da alumina sintetizada por reação de combustão nas propriedades de compósitos com matriz de polipropileno. **Matéria**, v. 23, n. 4, e-12230, 2018a.

ALVES, J. O.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recovery of steelmaking slag and granite waste in the production of rock wool. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 204-211, 2015.

ALVES, J. O.; JUNCA, E.; GRILLO, F. F.; RODRIGUES, G. F.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Characterization of mineral wools obtained from ornamental rock wastes. **REM - International Engineering Journal**, v. 71, n. 3, p. 425-429, 2018b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C136/C136M-19**: Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates, 2019. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D618-13**: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing, 2013. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D635-18**: Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position, 2018. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D792-20**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, 2020. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1106-96:2013**: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood, 2013. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1107-96:2013**: Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood, 2013. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1238-20**, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, 2020. 17 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1921-18**: Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials, 2018. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2395-17**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Wood and Wood-Based Materials, 2017. 13 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3418-15**: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2015. 7 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4101-17e1**: Standard Classification System and Basis for Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials, 2017. 17 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4442-20**: Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Based Materials, 2020, 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4447-15**: Standard Guide for Disposal of Laboratory Chemicals and Samples, 2015, 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5630-13**: Standard Test Method for Ash Content in Plastics, 2013. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5681-20**: Standard Terminology for Waste and Waste Management, 2020. 18 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6051-15**: Standard Guide for Composite Sampling and Field Subsampling for Environmental Waste Management Activities, 2015. 7 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E168-16**: Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis, 2016. 18 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1131-20**: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, 2020. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1252-98(2013)e1**: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, 2013. 13 p.

APOSTOLOV, A. A.; EVSTATIEV, M.; DENCHEV, Z.; FRIEDRICH, K.; FAKIROV, S. Effect of composition on transcrystallization with reorientation of polypropylene in drawn PET/PP blend. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 1, p. 1245-1250, 2007.

AREA, M. C.; FELISSIA, F. E.; CLERMONT, J. E.; NÚÑEZ, C. E.; VENICA, A. D. Bleached NSSC pulps from *Eucalyptus* species. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 41 n. 2-3, p. 193-200, 2007.

AREL, H. S.; SHAIKH, F. U. A. Semi-green cementitious materials from waste granite by considering the environmental, economic, and health impacts: A review. **Structural Concrete**, v. 20, n. 1, p. 455-470, 2019.

ARSYAD, M.; WARDANA, I. N. G.; PRATIKTO, P.; IRAWAN, Y. S. The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. **Matéria**, v. 20, n. 1, p. 169-177, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7989-10**: Pasta celulósica e madeira – Determinação de lignina insolúvel em ácido, 2010. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004-04**: Resíduos sólidos – Classificação, 2004. 71 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10005-04**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, 2004. 16 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10006-04**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, 2004. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10007-04**: Amostragem de resíduos sólidos, 2004. 21 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11174-90**: Armazenamento de resíduos classes II - não inertes e III - inertes - Procedimento, 1990. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11579-12 (versão corrigida: 2013)**: Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μm (nº 200), 2012. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11941-03**: Madeira – Determinação da densidade básica, 2003. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13999-17**: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 °C, 2017. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14853-10**: Madeira – Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona, 2010. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14929-17**: Madeira – Determinação do teor de umidade de cavacos – Método por secagem em estufa, 2017. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16605-17**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica, 2017. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 248:2003**: Agregados – Determinação da composição granulométrica, 2003. 6 p.

AWAD, A. H.; ABDEL-GHANY, A. W.; ABD EL-WAHAB, A. A.; EL-GAMASY, R.; ABDELLATIF, M. H. The influence of adding marble and granite dust on the mechanical and physical properties of PP composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 140, p. 2615-2623, 2020a.

AWAD, A. H.; EL-GAMASY, R.; ABD EL-WAHAB, A. A.; ABDELLATIF, M. H. Assessment of mechanical properties of HDPE composite with addition of marble and granite dust. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 11, n. 4, p. 1211-1217, 2020b.

AYYANAR, A.; GP, R.; AZIZ BATCHA, A.; MANI, T. Study of mechanical properties of alkali treated smilax Zeylanica fiber/Sisal fiber/vinyl ester hybrid composites under wet condition. **Materials Science (Medžiagotyra)**, v. 27, n. 2, p. 224-231, 2021.

AZEVEDO, A. R. G.; MARVILA, M. T.; BARROSO, L. S.; ZANELATO, E. B.; ALEXANDRE, J.; XAVIER, G. C.; MONTEIRO, S. N. Effect of granite residue incorporation on the behavior of mortars. **Materials (Basel)**, v. 12, n. 9, p. 1-14, 2019.

BAKHOUM, E. S.; GARAS, G. L.; ALLAM, M. E.; EZZ, H. The role of nano-technology in sustainable construction: A case study of using nano granite waste particles in cement mortar. **Engineering Journal**, v. 21, n. 4, p. 217-227, 2017.

BARBOSA, L. G.; PIAIA, M.; GENI, G. H. Analysis of impact and tensile properties of recycled polypropylene. **International Journal of Materials Engineering**, v. 7, n. 6, p. 117-120, 2017.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 104-112, 2007.

BATTEGAZZORE, D.; NOORI, A.; FRACHE, A. Natural wastes as particle filler for poly(lactic acid)-based composites. **Journal of Composite Materials**, v. 53, n. 6, p. 783-797, 2019.

BELINI, U. L.; TOMAZELLO FILHO, M.; CHAGAS, M. P.; DIAS, C. T. S. Caracterização da estrutura anatômica, densidade básica e morfologia de cavacos da madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de painéis MDF. **Árvore**, v. 32, n. 4, p.707-713, 2008.

BENITES, P. K. R. M.; LOPES, A. S.; GOUVÊA, A. F. G.; SILVA, F. C.; SOUZA, C. C. B. Caracterização tecnológica da madeira de híbridos de eucalipto irrigados e fertirrigados. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 4, p. 1716-1728, 2018.

BERTOSSI, A. P. A.; NEVES, M. A.; CARDOSO, M. S. N.; PRADO, A. C. A.; DAMASCENO, C. A.; POLIDORO, J. C. Influência da utilização do resíduo fino de beneficiamento de rochas ornamentais silicáticas na qualidade do solo e da água. **Geociências**, v. 31, n. 2, p. 185-195, 2012.

BLEDZKI, A. K.; FRANCISZCZAK, P.; OSMAN, Z.; ELBADAWI, M. Polypropylene biocomposites reinforced with softwood, abaca, jute, and kenaf fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 70, n. 1, p. 91-99, 2015.

BOADELLA, I. L.; GAYARRE, F. L.; GONZÁLEZ, J. S.; GÓMEZ-SOBERÓN, J. M.; PÉREZ, C. L-C.; LÓPEZ, M. S.; BRITO, J. The influence of granite cutting waste on the properties of ultra-high performance concrete. **Materials**, v. 12, n. 4, p. 1-13, 2019.

BOGATAJ, V. Ž.; FAJS, P.; PEÑALVA, C.; OMAHEN, M.; ČOP, M.; HENTTONEN, A. Utilization of recycled polypropylene, cellulose and newsprint fibres for production of green composites. **Detritus**, v. 7, n. 1, p. 36-43, 2019.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.; ANGRIZANI, C. C. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 271-279, 2011.

BRANCO, R. H. R.; SERAFIM, L. S.; XAVIER, A. M. R. B. Second generation bioethanol production: On the use of pulp and paper industry wastes as feedstock. **Fermentation**, v. 5, n. 4, p. 1-30, 2019.

BRASKEM. **Polyolefins: Products and properties**, 1. ed. São Paulo: Braskem, 2019. 35 p.

CAICEDO, C.; VÁZQUEZ-ARCE, A.; OSSA, O. H.; DE LA CRUZ, H.; MACIEL-CERDA, A. Physicomechanical behavior of composites of polypropylene, and mineral fillers with different process cycles. **DYNA**, v. 85, n. 207, p. 260-268, 2018.

CAMPBELL, M. D.; COUTTS, R. S. P. Wood Fibre-reinforced cement composites. **Journal of Materials Science**, v. 15, n. 1, p. 1962-1970, 1980.

CAMPINHOS JR., E. Sustainable plantations of high-yield *Eucalyptus* trees for production of fiber: the Aracruz case. **New Forests**, v. 17, n. 1, p. 129-143, 1999.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1599-1602, 2002.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; FIGUEIRÓ, C. G.; FIALHO, L. F.; SILVA, C. M. S. Caracterização energética das madeiras de clones de *Eucalyptus* cultivados em diferentes localidades. **Ciência da Madeira**, v. 8, n. 3, p. 127-135, 2017.

CARRILLO, I.; AGUAYO, M. G.; MENDONÇA, S. V. R. T.; ELISSETCHE, J. P. Variations in wood anatomy and fiber biometry of *Eucalyptus globulus* genotypes with different wood density. **Wood Research**, v. 60, n. 1, p. 1-10, 2015.

CARRILLO-VARELA, I.; PEREIRA, M.; MENDONÇA, R. T. Determination of polymorphic changes in cellulose from *Eucalyptus* spp. fibres after alkalization. **Cellulose**, v. 25, n. 12, p. 6831-6845, 2018.

CARVALHO, E. A. S.; VILELA, N. F.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; SILVA, L. C. Novel artificial ornamental stone developed with quarry waste in epoxy composite. **Materials Research**, v. 21, n. 1, p. 1-6, 2018.

CASTRO, B. D.; FOTOUHI, M.; VIEIRA, L. M. G.; FARIA, P. E.; CAMPOS RUBIO, J. C. Mechanical behaviour of a green composite from biopolymers reinforced with sisal fibres. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 1, p. 429-440, 2021.

CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLLO-FILHO, A. Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de curauá, Biopolietileno de Alta Densidade (BPEAD) e Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBHL). **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 65-73, 2013.

ÇAVUŞ, V.; MENGELOĞLU, F. Utilization of synthetic based mineral filler in wood plastics composite. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 77, n. 2, p. 57-63, 2016.

CHUNG, D. D. L. Dispersion of short fibers in cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 17, n. 4, p. 379-383, 2005.

CLARKE, C. R. E.; PALMER, B.; GOUNDEN, D. Understanding and adding value to *Eucalyptus* fibre. **Southern Forests: a Journal of Forest Science**, v. 70, n. 2, p. 169-174, 2008.

COSTA JÚNIOR, A. E.; BARRETO, A. C. H.; ROSA, D. S.; MAIA, F. J. N.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Thermal and mechanical properties of biocomposites based on a cashew nut shell liquid matrix reinforced with bamboo fibers. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 18, p. 2203-2215, 2014.

CZŁONKA, S.; STRĄKOWSKA, A.; POSPIECH, P.; STRZELEC, K. Effects of chemically treated *Eucalyptus* fibers on mechanical, thermal and insulating properties of polyurethane composite foams. **Materials**, v. 13, n. 7, p. 1781-1802, 2020.

DAIRI, B.; DJIDJELLI, H.; BOUKERROU, A.; MIGNEAULT, S.; KOUBAA, A. Morphological, mechanical, and physical properties of composites made with wood flour-reinforced polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends. **Polymer Composites**, v. 38, n. 8, p. 1749-1755, 2017.

DAMIN, K. V. S.; NUREMBERG, R.; SILVA, L.; MENDES, F. B. Estudo da aplicação da fibra do caule do *Zea mays* nas propriedades do polipropileno. **Iberoamericana de Polímeros y Materiales**, v. 17, n. 2, p. 62-73, 2016.

DARSHAN KUMAR, C. D.; NAVEEN KUMAR, B. K.; RASHMI, H. S.; RACHAPPA, C. T. Mechanical and thermal behavior of a recycled polypropylene using fillers as additives. **International Journal of Science, Engineering and Technology Research**, v. 3, n. 9, p. 2532-2535, 2014.

DEMIR, H.; ATIKLER, U.; BALKÖSE, D.; TIHMINLIOĞLU, F. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 3, p. 447-456, 2006.

DIHARJO, K.; SUHARTY, N. S.; NUSANTARA, A. E. B.; AFANDI, R. The effect of sokka clay on the tensile and burning properties of rPP/clay composite. **Advanced Materials Research**, v. 1123, n. 1, p. 338-342, 2015.

EPE. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **EPE: Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil**. Brasília: EPE, 2018. 73 p.

FÖRDÖS, Z.; TRAM, B. Natural fibres as reinforcement in cement-based composites. In: SWAMY, R. N.; WAGSTAFFE, R. L.; OAKLEY, D. R. (Org.). **Rilem Symposium FRC 86**. 3. ed. United Kingdom: Sheffield, 1986.

FREDDO, A.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B.; SILVA, M. C. M. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. **Ciência Florestal**, v. 9, n. 1, p. 193-209, 1999.

FU, S. Y.; FENG, X. Q.; LAUKE, B.; MAI, Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.

GALLIO, E.; SCHULZ, H. R.; GUERREIRO, L.; CRUZ, N. D.; ZANATTA, P.; SILVA JUNIOR, M. A. P.; GATTO, D. A. Thermochemical behavior of *Eucalyptus grandis* wood exposed to termite attack. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 22, n. 2, p. 157-166, 2020.

GALLIO, E.; ZANATTA, P.; MACHADO, S. F.; BELTRAME, R.; GATTO, D. A. Caracterização de propriedades tecnológicas de três folhosas deterioradas por térmitas. **Matéria**, v. 23, n. 4, p. 1-9, 2018.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 1-5, 2017.

GHANNAM, S.; NAJM, H.; VASCONEZ, R. Experimental study of concrete made with granite and iron powders as partial replacement of sand. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, n. 1, p. 1-9, 2016.

GONÇALEZ, J. C.; SANTOS, G. L.; SILVA JUNIOR, F. G.; MARTINS, I. S.; COSTA, J. A. Relações entre dimensões de fibras e de densidade da madeira ao longo do tronco de *Eucalyptus urograndis*. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 101, p. 81-89, 2014.

GONÇALVES, J. P.; MOURA, W. A.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação da influência da utilização do resíduo de corte de granito (RCG), como adição, em propriedades mecânicas do concreto. **Ambiente Construído**, v. 2, n. 1, p. 53-68, 2002.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in *Eucalyptus* pulps. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5167-5180, 2012.

GONZALEZ-TRIVIÑO, I.; PASCUAL-COSP, J.; MORENO, B.; BENÍTEZ-GUERRERO, M. Manufacture of ceramics with high mechanical properties from red mud and granite waste. **Materiales de Construcción**, v. 69, n. 333, p. 1-8, 2019.

GUPTA, A. Synthesis, chemical resistance, and water absorption of bamboo fiber reinforced epoxy composites. **Polymer Composites**, v. 37, n. 1, p. 141-145, 2016.

HILLIG, E.; IWAKIRI, S.; HASELEIN, C. R.; BIANCHI, O.; HILLIG, D. M. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira – Parte ii – Extrusão em dupla-rosca. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 2, p. 335-347, 2011.

HAN, H. C.; GONG, X. L. One-step green treatment of hemp fiber used in polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 37, n. 2, p. 385-390, 2016.

HAQ, S.; SRIVASTAVA, R. Wood polypropylene (PP) composites manufactured by mango wood waste with virgin or recycled PP: Mechanical, morphology, melt flow index and crystalline behaviour. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 1, p. 640-648, 2017.

HASAN, M. A.; HOSSAIN, M. A.; HOSSAIN, M. S.; KHAN, R. A.; CHOWDHURY, A. M. S. Studies on the mechanical and degradation properties of composites using *Acacia Catechu*, jute and polypropylene. **American Journal of Polymer Science and Technology**, v. 4, n. 4, p. 61-65, 2019.

HIDALGO-SALAZAR, M. A.; CORREA-AGUIRRE, J. P.; MONTALVO-NAVARRETE, J. M.; LOPEZ-RODRIGUEZ, D. F.; ROJAS-GONZÁLEZ, A. F. Recycled polypropylene-coffee husk and coir coconut biocomposites: Morphological, mechanical, thermal and environmental studies. In: ACHILIAS, D. S. (Org.). **Polymer Recycling**. 1. ed. United Kingdom: IntechOpen, 2018.

HIRAYAMA, D.; SARON, C.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; ANCELOTTI JUNIOR, A. C. Polypropylene composites manufactured from recycled carbon fibers from aeronautic materials waste. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 519-525, 2017.

HYIE, K. M.; BUDIN, S.; MARTINUS, N.; SALLEH, Z.; MASDEK, N. R. N. M. Tensile and flexural investigation on polypropylene recycling. **IOP Conference Series: Journal of Physics**, v. 180, n. 1, p. 1-7, 2017.

IBÁ. INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **IBÁ**: Relatório Ibá 2019. São Paulo: Studio 113, 2019. 79 p.

IBÁ. INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **IBÁ**: Relatório Ibá 2020. São Paulo: Café Art, 2020. 122 p.

IBÁ. INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **IBÁ**: Relatório Ibá 2021. São Paulo: Café Art, 2021. 176 p.

IBRAHIM, I. D.; JAMIRU, T.; SADIKU, R. E.; KUPOLATI, W. K.; AGWUNCHA, S. C. Dependency of the mechanical properties of sisal fiber reinforced recycled polypropylene composites on fiber surface treatment, fiber content and nanoclay. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 2, p. 427-434, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **BS EN ISO 180:2019**: Plastics – Determination of Izod impact strength, 2019. 20 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **BS ISO 1762:2019**: Paper, board, pulps and cellulose nanomaterials – Determination of residue (ash content) on ignition at 525 °C, 2019. 9 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **BS ISO 13322-1:2014**: Particle size analysis – Image analysis methods – Part 1: Static image analysis methods, 2014. 24 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **DIN EN ISO 62:2008**: Plastics – Determination of water absorption, 2008. 15 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **DIN EN ISO 178:2019-08**: Plastics – Determination of flexural properties, 2019. 36 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **DIN EN ISO 527-2:2012**: Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics, 2012. 11 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 868:2003**: Plastics and ebonite – Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness), 2003. 5 p.

ISLAM, M. R.; GUPTA, A.; RIVAI, M.; BEG, M. D. H.; MINA, Md. F. Effects of fiber-surface treatment on the properties of hybrid composites prepared from oil palm empty fruit bunch fibers, glass fibers, and recycled polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 11, p. 978-986, 2016.

JESUS, L. C. C.; LUZ, S. M.; LEÃO, R. M.; ZATTERA, A. J. Ensaios térmicos de fibras de curauá e nanofibras de celulose. In: GOMES, J. F. S. (Org.). **Proceedings of the 1st Iberic Conference on Theoretical and Experimental Mechanics and Materials / 11th National Congress on Experimental Mechanics**. Portugal: Porto, 2018.

JHA, K.; KATARIA, R.; VERMA, J.; PRADHAN, S. Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 119-138, 2019.

KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. V. **Handbook of Fillers for Plastics**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. 467 p.

KEENER, T. J.; STUART, R. K.; BROWN, T. K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 357-362, 2004.

KOBAYASHI, H.; KAIKI, H.; SHROTRI, A.; TECHIKAWARA, K.; FUKUOKA, A. Hydrolysis of woody biomass by a biomass-derived reusable heterogeneous catalyst. **Chemical Science**, v. 7, n. 1, p. 692-696, 2016.

LAKHANI, R.; KUMAR, R.; TOMAR, P. Utilization of stone waste in the development of value added products: A state of the art review. **Journal of Engineering Science and Technology Review**, v. 7, n. 3, p. 180-187, 2014.

LAZIM, N. H.; SAMAT, N. Effects of irradiated recycled polypropylene compatibilizer on the mechanical properties of microcrystalline cellulose reinforced recycled polypropylene composites. **Procedia Engineering**, v. 184, n. 1, p. 538-543, 2017.

LEITE, I. F.; MALTA, O. L.; RAPOSO, C. M. O.; CANEDO, L. E.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Efeito de diferentes tipos de argilas e modificadores orgânicos na morfologia e propriedades térmicas dos nanocompósitos de PET. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 195-203, 2011.

LEMOS, A. L.; PIRES, P. G. P.; ALBUQUERQUE, M. L.; BOTARO, V. R.; PAIVA, J. M. F.; DOMINGUES JUNIOR, N. S. Biocomposites reinforced with natural fibers: Thermal, morphological and mechanical characterization. **Matéria**, v. 22, n. 2, p. 1-8, 2017.

LEONG, Y. W.; ABU BAKAR, M. B.; MOHD. ISHAK, Z. A.; ARIFFIN, A.; PUKANSZKY, B. Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 5, p. 3315-3326, 2004.

LI, J.; ZHAO, L.; GUO, S. Ultrasonic preparation of polymer/layered silicate nanocomposites during extrusion. **Polymer Bulletin**, v. 55, n. 1, p. 217-223, 2005.

LIMA, B. M.; CAPPAL, E. P.; SILVA JUNIOR, O. B.; GARCIA, C.; MANSFIELD, S. D.; GRATTAPAGLIA, D. Quantitative genetic parameters for growth and wood properties in *Eucalyptus "urograndis"* hybrid using near-infrared phenotyping and genome-wide SNP-based relationships. **PLOS ONE**, v. 14, n. 6, p. 1-24, 2019a.

LIMA, P. A. F.; DEMARCHI, J.; SILVA, M. F.; MORAES, M. D. A.; CALDAS, D. J.; SETTE JÚNIOR, C. R. Qualidade da madeira de eucalipto para aplicação como mourão tratado. **Ciências Agrárias**, v. 42, n. 2, p. 509-519, 2019b.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; JUSTE GOMES, V. Extraction of wood hemicelluloses through naoh leachin. **Cerne**, v. 16, n. 4, p. 423-429, 2010.

LOPEZ, Y. M.; PAES, J. B.; GUSTAVE, D.; GONÇALVES, F. G.; MÉNDEZ, F. C.; NANTET, A. C. T. Production of wood-plastic composites using *cedrela odorata* sawdust

waste and recycled thermoplastics mixture from post-consumer products - A sustainable approach for cleaner production in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, n. 1, p. 1-10, 2020.

LOU, C. W.; LIN, C. W.; HUANG, C. H.; HSIEH, C. T.; LIN, J. H. Compatibility and mechanical properties of maleic anhydride modified the wood plastic composite. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n.11, p. 802-810, 2013.

LOUGON, M. C. M.; ALLEDI, C. T. D. B.; GALDINO, A. G. S. Evaluation of the effect of natural stone processing waste incorporation on red ceramics physical properties. **London Journal of Engineering Research**, v. 19, n. 1, p. 1-20, 2019.

LUKMANDARU, G. Chemical characteristics of *Eucalyptus pellita* with heart rot. **Wood Research**, v. 63, n. 2, p. 193-202, 2018.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Tratamento de Minérios**. LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A., eds.; CETEM: Rio de Janeiro, 2010, cap. 1; LUZ, A. B.; LINS, F. F.; **Rochas e Minerais Industriais**. 2 ed. CETEM: Rio de Janeiro, 2005.

LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR., A. P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. **Matéria**, v. 11, n. 2, p. 101-110, 2006.

MACEDO, K. R. M.; CESTARI, S. P.; MENDES, L. C.; ALBITRES, G. A. V.; RODRIGUES, D. C. Sustainable hybrid composites of recycled polypropylene and construction debris. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n. 21, p. 2949-2959, 2018.

MADDAH, H. A. Polypropylene as a promising plastic: A review. **American Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2016.

MANHÃES, J. P. V.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização e classificação de resíduo sólido "pó de rocha granítica" gerado na indústria de rochas ornamentais. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1301-1304, 2008.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARTINS, C. C. N.; DIAS, M. C.; MENDONÇA, M. C.; DURÃES, A. F. S.; SILVA, L. E.; FÉLIX, J. R.; DAMÁSIO, R. A. P.; TONOLI, G. H. D. Optimizing cellulose microfibrillation with NaOH pretreatments for unbleached *Eucalyptus* pulp. **Cellulose**, v. 28, n. 1, p. 11519-11531, 2021.

MARZUKI, N. H.; IRFIANI, N.; WAHIT, M. U.; OTHMAN, N.; YUSOFF, N. I. S. M. Mechanical properties of kenaf fiber and montmorillonite reinforced recycled polyethylene terephthalate/recycled polypropylene. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 10, p. 21879-21887, 2018.

MASHALY, A. O.; SHALABY, B. N.; RASHWAN, M. A. Performance of mortar and concrete incorporating granite sludge as cement replacement. **Construction and Building Materials**, v. 169, n. 1, p. 800-818, 2018.

MAZIERO, R.; SOARES, K.; ITMAN FILHO, A.; FRANCO JR., A. R.; CAMPOS RUBIO, J. C. Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with *Eucalyptus* and *Pinus* particles. **BioResources**, v. 14, n. 2, p. 4774-4791, 2019.

MEDEIROS, B. L. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; RIBEIRO, M. X.; LISBOA, F. J. N.; GUIMARÃES, I. L.; PROTÁSIO, T. P. Avaliação das propriedades físicas e químicas da madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* cultivadas no Piauí. **Nativa**, v. 4, n. 6, p. 403-407, 2016.

MENDES, G. A.; EFFTING, C.; SCHACKOW, A. Argamassa autonivelante com adição de resíduos de mármore e granitos: propriedades físicas e mecânicas. **Ambiente Construído**, v. 20, n. 3, p. 403-418, 2020.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.

MERTENS, O.; GURR, J.; KRAUSE, A. The utilization of thermomechanical pulp fibers in WPC: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 31, p. 1-11, 2017.

MESQUITA, R. G. A.; CÉSAR, A. A. S.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; MARCONCINI, J. M.; GLENN, G.; TONOLI, G. H. D. Polyester composites reinforced with corona-treated fibers from pine, *Eucalyptus* and sugarcane bagasse. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25 n. 1, p. 800-811, 2017.

MIYAHARA, R. Y.; MELQUIADES, F. L.; LIGOWSKI, E.; SANTOS, A.; FÁVARO, S. L.; ANTUNES JUNIOR, O. R. Preparation and characterization of composites from plastic waste and sugar cane fiber. **Polímeros**, v. 28, n. 2, p. 147-154, 2018.

MOCHANE, M. J.; MOKHENA, T. C.; MOKHOTHU, T. H.; MTIBE, A.; SADIKU, E. R.; RAY, S. S.; IBRAHIM, I. D.; DARAMOLA, O. O. Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 13, n. 2, p. 159-198, 2019.

MOHAMMADI, H.; MIRMEHDI, S.; HUGEN, L. N. Rice straw/thermoplastic composite: effect of filler loading, polymer type and moisture absorption on the performance. **Cerne**, v. 22, n. 4, p. 449-456, 2016.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. **Composite Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 313-343, 2001.

MONSORES, K. G. C.; FRANÇA, S. C. A.; MORAES, L. S.; SANTOS, S. F. Materiais compósitos a base de PP e muscovita. **Iberoamericana de Polímeros y Materiales**, v. 18, n. 6, p. 301-309, 2017.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 196, n. 1-3, p. 88-93, 2008.

MYKHAYLYK, T. A.; EVANS, S. D.; FERNYHOUGH, C. M.; HAMLEY, I. W.; HENDERSON, J. R. Surface energy of ethylene-co-1-butene copolymers determined by contact angle methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, n. 1, p. 234-239, 2003.

NA, B.; GUO, M.; YANG, J.; TAN, H.; ZHANG, Q.; FU, Q. Crystal morphology and transcrystallization mechanism of isotactic polypropylene induced by fibres: Interface nucleation versus bulk nucleation. **Polymer International**, v. 55, n. 4, p. 441-448, 2006.

NEIVA, D.; FERNANDES, L.; ARAÚJO, S.; LOURENÇO, A.; GOMINHO, J.; SIMÕES, R.; PEREIRA, H. Chemical composition and kraft pulping potential of 12 eucalypt species. **Industrial Crops and Products**, v. 66, n. 1, p. 89-95, 2015.

NOHARA, L. B.; KAWAMOTO, A. M.; TAKAHASHI, M. F. K.; WILLS, M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Síntese de um poli(ácido âmico) para aplicação como interfase em compósitos termoplásticos de alto desempenho. **Polímeros**, v. 14, n. 2, p. 122-128, 2004.

NYGÅRD, P.; TANEM, B. S.; KARLSEN, T.; BRACHET, P.; LEINSVANG, B. Extrusion-based wood fibre-PP composites: Wood powder and pelletized wood fibres - A comparative study. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15/16, p. 3418-3424, 2008.

OLIVEIRA, J. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; ABAD, J. I. M.; SILVA, A. G.; FIEDLER, N. C.; VIDAURE, G. B. Parâmetros quantitativos da anatomia da madeira de eucalipto que cresceu em diferentes locais. **Árvore**, v. 26, n. 3, p. 559-567, 2012.

OLIVEIRA, M. L. M.; AQUINO, J. A. **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A., eds.; CETEM: Rio de Janeiro, 2007, cap. 1.

OLORUNNISOLA, A. O.; AGRAWAL, S. P. Effects of sodium hydroxide concentration and fibre content on cement-bonded composites from *Eucalyptus* veneer waste. **Pro Ligno**, v. 9, n. 4, p. 504-509, 2013.

PAL, K.; MUKHERJEE, M.; FRACKOWIAK, S.; KOZLOWSKI, M.; DAS, C. K. Improvement of the physico-mechanical properties and stability of waste polypropylene in the presence of wood flour and (maleic anhydride)-grafted polypropylene. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 20, n. 1, p. 24-30, 2014.

PAWAR, M. J.; PATNAIK, A.; NAGAR, R. Investigation on mechanical and thermo-mechanical properties of granite powder filled treated jute fiber reinforced epoxy composite. **Polymer Composites**, v. 38, n. 4, p. 736-748, 2017.

PEÇAS, P.; CARVALHO, H.; SALMAN, H.; LEITE, M. Natural fibre composites and their applications: A review. **Journal of Composites Science**, v. 2, n. 66, p. 1-20, 2018.

PENA-VERGARA, G.; CASTRO, L. R.; GASPARETTO, C. A.; BIZZO, W. A. Energy from planted forest and its residues characterization in Brazil. **Energy**, v. 239, n. 1, 122243, 2022.

PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: A review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9-22, 2015.

PIFFER, V. S.; SOARES, K.; GALDINO, A. G. S. Evaluation of mechanical and thermal properties of PP/iron ore tailing composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 221, n. 1, 109001, 2021.

POLETTTO, M. Effect of styrene maleic anhydride on physical and mechanical properties of recycled polystyrene wood flour composites. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, n. 4, p. 533-542, 2016a.

POLETTTO, M. Polystyrene cellulose fiber composites: Effect of the processing conditions on mechanical and dynamic mechanical properties. **Matéria**, v. 21, n. 3, p. 552-559, 2016b.

POLETTTO, M. Mechanical, dynamic mechanical and morphological properties of composites based on recycled polystyrene filled with wood flour wastes. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 19, n. 4, p. 433-442, 2017.

PUKANSZKY, B. Particulate filled polypropylene: structure and properties. In. KARGER-KOCSIS, J. (Org.) **Polypropylene Structure, Blends and Composites**. 3. ed. Germany: Springer, Dordrecht, 1995.

PUNYAMURTHY, R.; SAMPATHKUMAR, D.; RANGANAGOWDA, R. P. G.; BENNEHALLI, B.; SRINIVASA, C. V. Mechanical properties of abaca fiber reinforced polypropylene composites: Effect of chemical treatment by benzenediazonium chloride. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 29, n. 3, p. 289-294, 2017.

RAGOSSNIG, A. M.; AGAMUTHU, P. Plastic waste: Challenges and opportunities. **Waste Management & Research**, v. 39, n. 5, p. 629-630, 2021.

RAGUNATHAN, S.; MUSTAFFA, Z.; KAMARUDIN, H.; SAM, S. T.; ISMAIL, H. The effect of polypropylene maleic anhydride on polypropylene/(recycled acrylonitrile butadiene rubber)/(sugarcane bagasse) composite. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 23, n. 3, p. 228-233, 2017.

RAGUNATHAN, S.; NURUL, S. O.; ABDILLAHI, K. M.; ISMAIL, H. Effect of maleic anhydride-grafted polypropylene on polypropylene/recycled acrylonitrile butadiene rubber/empty fruit bunch composite. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 24, n. 3, p. 275-280, 2018.

RAMAZANI, A.; TAVAKOLZADEH, F.; BANIASADI, H. Synthesis of polypropylene/clay nanocomposites using bisupported Ziegler-Natta catalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 308-314, 2010.

RAMOS, F. J. H. T.; REIS, R. H. M.; GRAFOVA, I.; GRAFOV, A.; MONTEIRO, S. N. Eco-friendly recycled polypropylene matrix composites incorporated with geopolymers concrete waste particles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 3084-3090, 2020.

RAO, J.; ZHOU, Y.; FAN, M. Revealing the interface structure and bonding mechanism of coupling agent treated WPC. **Polymers**, v. 10, n. 3, p. 1-13, 2018.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

REICHERT, A. A.; SÁ, M. R.; SILVA, G. E. H.; BEATRICE, C. A. G.; FAJARDO, A. R.; OLIVEIRA, A. D. Utilization of pineapple crown fiber and recycled polypropylene for production of sustainable composites. **Journal of Renewable Materials**, v. 8, n. 10, p. 1327-1341, 2020.

REZENDE, R. N.; LIMA, J. T.; PAULA, L. E. R.; HEIN, P. R. G.; SILVA, J. R. M. Wood Permeability in *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus dunnii*. **Floresta e Ambiente**, v. 25, n. 1, p. 1-7, 2018.

RICHARD, C.; KUNTHARET, H.; SCHREIBER, H. P. Interaction balances and properties of filled polymers. **Polymer Composites**, v. 6, n. 4, p. 201-208, 1985.

ROSA, C. H. S. S.; MOTHÉ, M. G.; MARQUES, M. F. V.; MOTHÉ, C. G.; MONTEIRO, S. N. Steam-exploded fibers of almond tree leaves as reinforcement of novel recycled polypropylene composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 11791-11800, 2020.

ROSATO, D. **Polypropylene Performance Developments Move Forward!** 2020. Disponível em: <<https://omnexus.specialchem.com/tech-library/article/polypropylene-performance-developments-move-forward>>. Acesso em: 19 dez 2021.

SANTOS, F. A.; CANTO, L. B.; SILVA, A. L. N.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Processing and properties of plastic lumber. In: ACHILIAS, D. S. (Org.). **Polymer Recycling**. 1. ed. United Kingdom: IntechOpen, 2018.

SANTOS, M. M. A.; DESTEFANI, A. Z.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de resíduos de rochas ornamentais provenientes de diferentes processos de corte e beneficiamento. **Matéria**, v. 18, n. 4, p. 1442-1450, 2013.

SATO, V. Y.; GALINA, A. P. L.; TEIXEIRA, J. E. S. L. Contribution to the rheological study of cementitious pastes with addition of residues from the processing of ornamental rocks. **Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 6, p. 1284-1307, 2018.

SHAMS, M.; ALAM, I.; MAHBUB, M. S. Plastic pollution during COVID-19: Plastic waste directives and its long-term impact on the environment. **Environmental Advances**, v. 5, n. 1, 100119, 2021.

SHAMSABADI, E. A.; GHALEHNOVI, M.; BRITO, J.; KHODABAKHSHIAN, A. Performance of concrete with waste granite powder: The effect of superplasticizers. **Applied Sciences**, v. 8, n. 10, p. 1-20, 2018.

SILVA, D. W.; MENDES, R. F.; FREIRE, C.; VILELA, B. L.; TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, R. S.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, H. Cementitious composites reinforced with kraft pulping waste. **Key Engineering Materials**, v. 668, n. 1, p. 390-398, 2016.

SIMANKE, A. G.; AZEREDO, A. P.; LEMOS, C.; MAULER, R. S. Influence of nucleating agent on the crystallization kinetics and morphology of polypropylene. **Polímeros**, v. 26, n. 2, p. 152-160, 2016.

SOUSA, A. A. P.; NOGUEIRA, H. C. C.; ARAÚJO, G. C.; SOUSA, F. A. S. F.; ANDRADE, A. R. A. Characterization of tailings from the processing of ornamental rocks. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 7, n. 1, p. 103-116, 2021.

SPADETTI, C.; SILVA FILHO, E. A.; SENA, G. L.; MELO, C. V. P. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros**, v. 27 (número especial), p. 84-90, 2017.

SPICKER, C.; RUDOLPH, N.; KÜHNERT, I.; AUMNATE, C. The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, n. 1, p. 174-183, 2019.

SRIVABUT, C.; RATANAWILAI, T.; HIZIROGLU, S. Effect of nanoclay, talcum, and calcium carbonate as filler on properties of composites manufactured from recycled

polypropylene and rubberwood fiber. **Construction and Building Materials**, v. 162, n. 1, p. 450-458, 2018.

STARK, N. M. Wood fiber derived from scrap pallets used in polypropylene composites. **Forest Products Journal**, v. 49, n. 6, p. 39-46, 1999.

SUGRAÑEZ, R.; CRUZ-YUSTA, M.; MÁRMOL, I.; MARTÍN, F.; MORALES, J.; SÁNCHEZ, L. Use of industrial waste for the manufacturing of sustainable building materials. **ChemSusChem**, v. 5, n. 4, p. 694-699, 2012.

SUHARTY, N. S.; ISMAIL, H.; DIHARJO, K.; HANDAYANI, D. S.; LESTARI, W. A. Smart Natural Fiber Reinforced Plastic (NFRP) composites based on recycled polypropylene in the presence kaolin. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 75, n. 1, p. 1-6, 2017.

SWASONO, Y. A.; RAMADHONI, B. F.; UJIANTO, O. The effect of carbon black on thermal and flammability properties of polypropylene/clay nanocomposites. **International Journal of Materials Science and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 80-85, 2018.

TALGATTI, M.; SILVEIRA, A. G.; OLIVEIRA, L. H.; SANTINI, E. J.; PASA, D. L. Caracterização anatômica de clones comerciais de *Eucalyptus* para a produção de papel. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 5, n. 1, p. 65-70, 2020.

TAVARES, F.; QUILHÓ, T.; PEREIRA, H. Wood quality for kraft pulping of *Eucalyptus globulus* origins planted in Uruguay. **Scientia Forestalis**, v. 72, n. 1, p. 57-66, 2006.

TEIXEIRA, A. M. S.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Caracterização e classificação quanto ao risco ambiental do estéril da mina de cromita do município de andorinha, Bahia. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1794-1799, 2012.

TREVISAN, R.; ROSA, M.; HASELEIN, C. R.; SANTINI, E. J.; GATTO, D. A. Dimensões das fibras e sua relação com a idade de transição entre lenho juvenil e adulto de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 4, p. 1385-1393, 2017.

TURKU, I.; KÄRKI, T.; PUURTINEN, A. Durability of wood plastic composites manufactured from recycled plastic. **Heliyon**, v. 4, n. 3, p. 1-20, 2018.

UNDERWRITERS LABORATORIES. **UL-94**: Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 2013. 46 p.

UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**, eBook. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002.

VERMA, G.; SINGH, L. P.; YADAV, A. K.; PATEL, P. B. Hygroscopic and rheological properties of sustainable *Dalbergia sissoo* wood flour on recycled/virgin polypropylene composites with/without MAPP. **International Journal of Engineering and Techniques**, v. 3, n. 5, p. 125-134, 2017.

VIELL, J.; SZEKELY, N. K.; MANGIAPIA, G.; HÖVELMANN, C.; MARKS, C.; FRIELINGHAUS, H. In operando monitoring of wood transformation during pretreatment with ionic liquids. **Cellulose**, v. 27, n. 1, p. 4889-4907, 2020.

WANG, C.; LI, H.; LI, M.; BIAN, J.; SUN, R. Revealing the structure and distribution changes of *Eucalyptus* lignin during the hydrothermal and alkaline pretreatments. **Scientific Reports**, v. 7, n. 593, p. 1-10, 2017.

WANG, K.; ADDIEGO, F.; BAHLOULI, N.; AHZI, S.; RÉMOND, Y.; TONIAZZO, V. Impact response of recycled polypropylene-based composites under a wide range of temperature: Effect of filler content and recycling. **Composites Science and Technology**, v. 95, n. 1, p. 89-99, 2014.

YANG, H.; GUAN, Y.; YE, L.; WANG, S.; LI, S.; WEN, X.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E.; TANG, T. Synergistic effect of nanoscale carbon black and ammonium polyphosphate on improving thermal stability and flame retardancy of polypropylene: A reactive network for strengthening carbon layer. **Composites Part B**, v. 174, n. 1, 107038, 2019.

YASHAS GOWDA, T. G.; SANJAY, M. R.; SUBRAHMANYA BHAT, K.; MADHU, P.; SENTHAMARAIKANNAN, P.; YOGESHA, B. Polymer matrix-natural fiber composites: An overview. **Cogent Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1-13, 2018.

YU, M.; HUANG, R.; HE, C.; WU, Q.; ZHAO, X. Hybrid composites from wheat straw, inorganic filler, and recycled polypropylene: Morphology and mechanical and thermal expansion performance. **International Journal of Polymer Science**, v. 2016, n. 1, p. 1-12, 2016.

ZAABA, N. F.; ISMAIL, H. Effects of natural weathering on the degradation of alkaline-treated peanut shell filled recycled polypropylene composites. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 25, n. 1, p. 26-34, 2019.

ZAINUDDIN, N.; YUNUS, N. Z. M.; AL-BARED, M. A. M.; MARTO, A.; HARAHAP, I. S. H.; RASHID, A. S. A. Measuring the engineering properties of marine clay treated with disposed granite waste. **Measurement**, v. 131, n. 1, p. 50-60, 2019.

ZDIRI, K.; HARZALLAH, O.; ELAMRI, A.; KHENOUSI, N.; BRENDLÉ, J.; MOHAMED, H. Rheological and thermal behavior of tunisian clay reinforced recycled polypropylene composites. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 8, p. 3759-3768, 2018.

ZICHELLA, L.; DINO, G. A.; BELLOPEDE, R.; MARINI, P.; PADOAN, E.; PASSARELLA, I. Environmental impacts, management and potential recovery of residual sludge from the stone industry: The piedmont case. **Resources Policy**, v. 65, n. 1, 101562, 2020.

ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 58-64, 2014.

APÊNDICES

A estatística descritiva dos resultados médios para as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e reológicas dos compósitos híbridos foram ordenados no Apêndice A ao J para maior visualização dos valores obtidos em ensaios.

APÊNDICE A – Taxa de fluxo de fusão das amostras

Os valores obtidos para o índice de fluidez das amostras estão sumarizados na TAB.

A.1.

TABELA A.1

Média e desvio padrão do índice de fluidez das amostras

AMOSTRAS #	Índice de fluidez (g/10 min)	Desvio padrão (g/10 min)
PPr	13,097	0,028
PPr-10F	13,655	0,054
PPr-20F	11,209	0,038
PPr-10Fa	11,425	0,035
PPr-20Fa	10,915	0,050
PPr-10Fb	11,873	0,093
PPr-20Fb	12,761	0,089
PPr-10G	11,611	0,036
PPr-20G	9,995	0,043
PPr-10F-10G	12,116	0,058
PPr-20F-20G	7,994	0,036
PPr-10Fa-10G	9,769	0,035
PPr-20Fa-20G	8,640	0,145
PPr-10Fb-10G	12,985	0,093
PPr-20Fb-20G	6,724	0,088

APÊNDICE B – Densidade das amostras

Na TAB. A.2 é apresentada a densidade das amostras de materiais processados utilizados para estudo.

TABELA A.2

Média e desvio padrão da densidade das amostras

AMOSTRAS #	Densidade (g/cm ³)	Desvio padrão (g/cm ³)
PPr	0,971	0,001
PPr-10F	0,965	0,002
PPr-20F	0,955	0,004
PPr-10Fa	0,933	0,002
PPr-20Fa	0,924	0,002
PPr-10Fb	0,921	0,002
PPr-20Fb	0,917	0,002
PPr-10G	1,288	0,002
PPr-20G	1,491	0,001
PPr-10F-10G	1,432	0,002
PPr-20F-20G	1,551	0,001
PPr-10Fa-10G	1,367	0,002
PPr-20Fa-20G	1,532	0,001
PPr-10Fb-10G	1,327	0,002
PPr-20Fb-20G	1,526	0,002

APÊNDICE C – Propriedades mecânicas das amostras sob tração

Os valores obtidos nos ensaios de tração para o PPr e os compósitos estão sumarizados na TAB. A.3.

TABELA A.3

Média e desvio padrão da tensão máxima ($\sigma_{\text{tração}}$), deformação na ruptura ($\epsilon_{\text{tração}}$) e módulo de elasticidade em tração ($E_{\text{tração}}$) para amostras PPr e compósitos

AMOSTRAS #	PROPRIEDADES MECÂNICAS					
	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)	Desvio padrão (MPa)	$\epsilon_{\text{tração}}$ (%)	Desvio padrão (%)	$E_{\text{tração}}$ (GPa)	Desvio padrão (GPa)
PPr	27,29	0,10	NR	-	1,55	0,20
PPr-10F	23,30	0,21	6,30	1,20	2,35	0,40
PPr-20F	21,52	0,28	4,80	0,60	2,22	0,10
PPr-10Fa	26,00	0,50	7,20	1,40	3,34	0,30
PPr-20Fa	24,98	0,20	5,50	0,50	3,70	0,20
PPr-10Fb	25,20	0,20	8,70	0,40	4,01	0,10
PPr-20Fb	24,32	0,40	6,80	0,90	3,68	0,50
PPr-10G	24,80	0,15	2,20	0,50	1,82	0,15
PPr-20G	21,36	0,30	1,40	0,20	1,89	0,34
PPr-10F-10G	23,70	0,70	4,50	0,10	3,21	0,22
PPr-20F-20G	22,23	0,21	3,10	1,20	2,85	0,12
PPr-10Fa-10G	24,03	0,60	6,60	1,10	4,07	0,17
PPr-20Fa-20G	24,30	0,14	4,70	1,60	2,91	0,23
PPr-10Fb-10G	23,91	0,30	8,40	0,10	4,00	0,10
PPr-20Fb-20G	24,23	0,27	5,30	0,10	3,79	0,36

NR – Não rompeu

APÊNDICE D – Propriedades mecânicas das amostras sob flexão

Os valores obtidos nos ensaios de flexão em três pontos para o PPr e os compósitos estão sumarizados na TAB. A.4.

TABELA A.4

Média e desvio padrão da tensão máxima ($\sigma_{\text{flexão}}$), deformação na ruptura ($\varepsilon_{\text{flexão}}$) e módulo de elasticidade em flexão ($E_{\text{flexão}}$) para amostras PPr e compósitos

AMOSTRAS #	PROPRIEDADES MECÂNICAS					
	$\sigma_{\text{flexão}}$ (MPa)	Desvio padrão (MPa)	$\varepsilon_{\text{flexão}}$ (%)	Desvio padrão (%)	$E_{\text{flexão}}$ (GPa)	Desvio padrão (GPa)
PPr	44,00	0,30	4,07	0,02	1,29	0,01
PPr-10F	50,20	0,40	4,75	0,01	2,11	0,03
PPr-20F	47,60	0,50	4,61	0,04	2,25	0,04
PPr-10Fa	54,30	0,30	4,80	0,05	2,22	0,05
PPr-20Fa	52,50	0,10	4,66	0,03	2,37	0,05
PPr-10Fb	57,30	0,30	4,90	0,02	2,34	0,01
PPr-20Fb	56,20	0,10	4,84	0,01	2,41	0,07
PPr-10G	45,70	0,30	4,44	0,02	2,03	0,01
PPr-20G	43,20	0,40	4,21	0,04	2,09	0,01
PPr-10F-10G	53,20	0,40	4,63	0,03	2,21	0,06
PPr-20F-20G	50,80	0,30	4,42	0,03	2,30	0,04
PPr-10Fa-10G	55,10	0,20	4,55	0,07	2,44	0,05
PPr-20Fa-20G	51,40	0,10	4,36	0,05	2,39	0,01
PPr-10Fb-10G	58,50	0,50	4,79	0,01	2,50	0,08
PPr-20Fb-20G	56,70	0,20	4,28	0,03	2,43	0,01

APÊNDICE E - Resistência ao impacto das amostras

Os valores obtidos nos ensaios de impacto Izod para o PPr e os compósitos estão sumarizados na TAB. A.5.

TABELA A.5

Média e desvio padrão da resistência ao impacto para amostras PPr e compósitos em relação ao tipo de enchimento de reforço

AMOSTRAS #	Energia absorvida (kJ/m ²)	Desvio padrão (kJ/m ²)
PPr	10,518	1,840
PPr-10F	12,036	2,173
PPr-20F	8,757	1,804
PPr-10Fa	10,770	1,218
PPr-20Fa	6,815	1,355
PPr-10Fb	10,930	2,576
PPr-20Fb	12,272	1,895
PPr-10G	13,533	2,491
PPr-20G	8,994	1,170
PPr-10F-10G	12,306	2,644
PPr-20F-20G	10,272	2,797
PPr-10Fa-10G	10,150	0,470
PPr-20Fa-20G	8,996	1,834
PPr-10Fb-10G	12,517	3,478
PPr-20Fb-20G	9,655	1,585

APÊNDICE F – Dureza Shore D das amostras

Os valores obtidos nos ensaios de dureza Shore D para o PPr e os compósitos estão sumarizados na TAB. A.6.

TABELA A.6

Média e desvio padrão da dureza das amostras

AMOSTRAS #	Dureza Shore D	Desvio padrão
PPr	55,3	1,3
PPr-10F	55,1	1,5
PPr-20F	55,7	1,2
PPr-10Fa	55,6	1,5
PPr-20Fa	58,3	1,3
PPr-10Fb	60,5	1,3
PPr-20Fb	58,1	1,2
PPr-10G	55,4	1,4
PPr-20G	55,4	1,5
PPr-10F-10G	60,1	1,1
PPr-20F-20G	60,1	1,2
PPr-10Fa-10G	61,4	1,3
PPr-20Fa-20G	60,4	1,2
PPr-10Fb-10G	60,9	1,2
PPr-20Fb-20G	50,1	1,3

APÊNDICE G – Queima horizontal das amostras

Os valores obtidos nos ensaios de flamabilidade para o PPr e os compósitos estão sumarizados na TAB. A.7.

TABELA A.7

Média e desvio padrão da taxa de queima linear das amostras

AMOSTRAS #	Taxa de queima (mm/min)	Desvio padrão (mm/min)
PPr	41,50	0,63
PPr-10F	36,18	0,48
PPr-20F	32,78	0,42
PPr-10Fa	37,90	0,16
PPr-20Fa	36,04	0,78
PPr-10Fb	39,04	0,47
PPr-20Fb	37,52	0,91
PPr-10G	30,92	0,57
PPr-20G	28,52	0,31
PPr-10F-10G	25,24	0,43
PPr-20F-20G	20,30	0,16
PPr-10Fa-10G	27,66	0,10
PPr-20Fa-20G	22,42	0,33
PPr-10Fb-10G	29,64	0,20
PPr-20Fb-20G	23,22	0,36

APÊNDICE H – Taxa de absorção de água das amostras

Os valores obtidos nos ensaios de absorção de água para o PPr e os compósitos imersos por 192 horas, respectivamente, estão sumarizados na TAB. A.8.

TABELA A.8

Média e desvio padrão da absorção de água das amostras

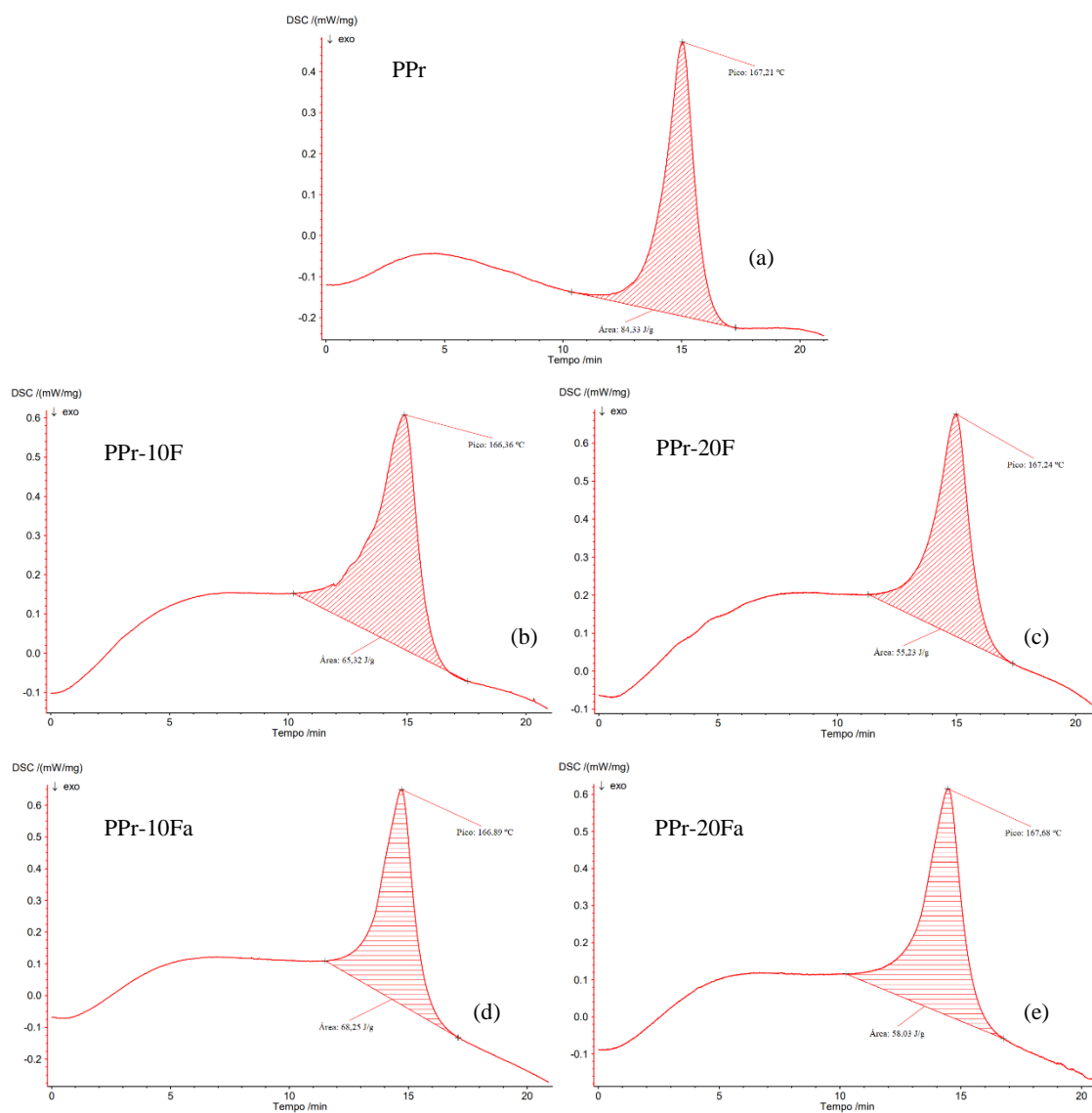
AMOSTRAS #	Absorção de água (%)	Desvio padrão (%)
PPr	0,04	0,01
PPr-10F	0,14	0,01
PPr-20F	0,22	0,01
PPr-10Fa	0,09	0,01
PPr-20Fa	0,11	0,01
PPr-10Fb	0,08	0,01
PPr-20Fb	0,10	0,02
PPr-10G	0,06	0,01
PPr-20G	0,07	0,01
PPr-10F-10G	0,11	0,04
PPr-20F-20G	0,15	0,07
PPr-10Fa-10G	0,07	0,02
PPr-20Fa-20G	0,09	0,02
PPr-10Fb-10G	0,07	0,01
PPr-20Fb-20G	0,08	0,01

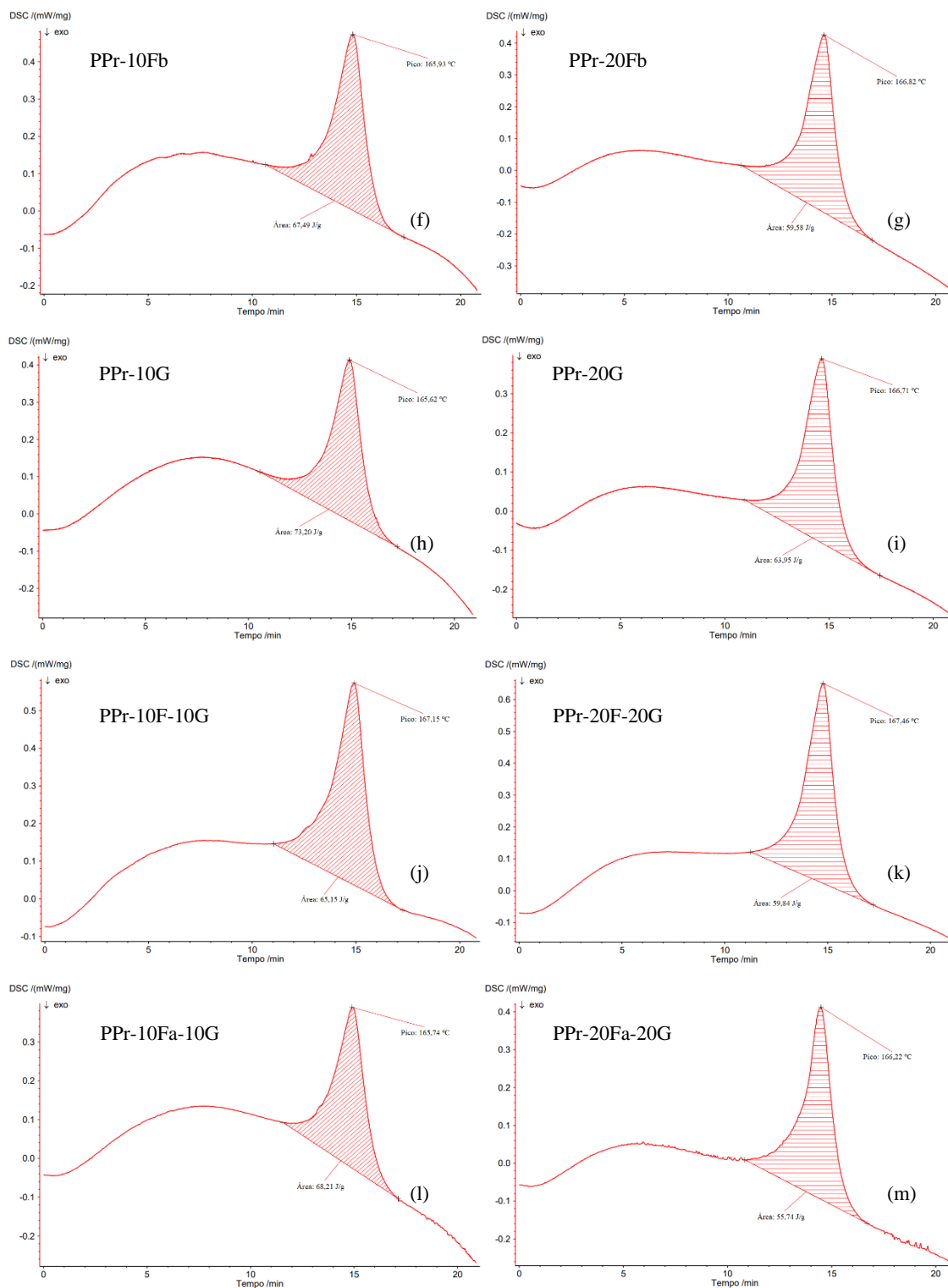
APÊNDICE I – Curvas de DSC das amostras

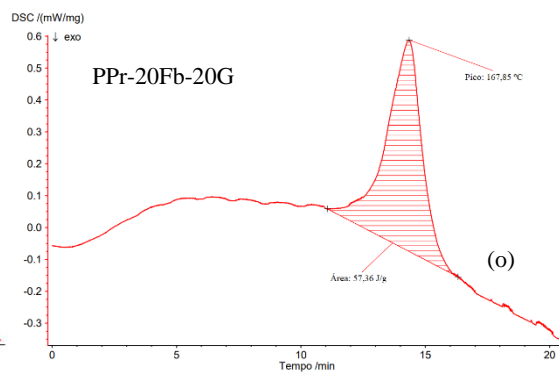
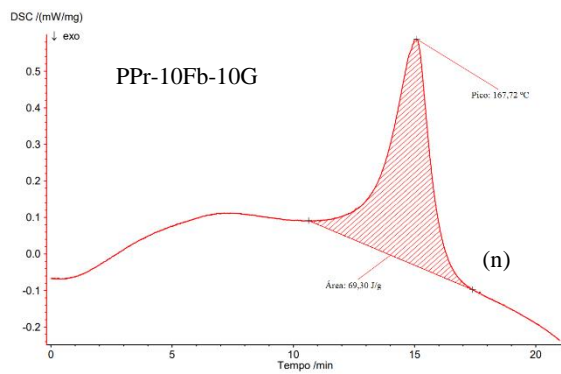
Na FIG. A.9 estão representados os termogramas de DSC para o PPr e os compósitos formulados.

FIGURA A.9

Termogramas de DSC para o PPr (a) e os compósitos híbridos (b) PPr-10F, (c) PPr-20F, (d) PPr-10Fa, (e) PPr-20Fa, (f) PPr-10Fb, (g) PPr-20Fb, (h) PPr-10G, (i) PPr-20G, (j) PPr-10F-10G, (k) PPr-20F-20G, (l) PPr-10Fa-10G, (m) PPr-20Fa-20G, (n) PPr-10Fb-10G e (o) PPr-20Fb-20G







APÊNDICE J – Curvas termogravimétricas DTG

Na FIG. A.10 estão representadas as curvas DTG para a amostra referência e, individualmente, para cada compósito formulado respectivamente.

FIGURA A.10

Curvas DTG para o PPr (a) e os compósitos híbridos (b) PPr-10F, (c) PPr-20F, (d) PPr-10Fa, (e) PPr-20Fa, (f) PPr-10Fb, (g) PPr-20Fb, (h) PPr-10G, (i) PPr-20G, (j) PPr-10F-10G, (k) PPr-20F-20G, (l) PPr-10Fa-10G, (m) PPr-20Fa-20G, (n) PPr-10Fb-10G e (o) PPr-20Fb-20G

