



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Alexsandro Bussinger Bon

**Avaliação das propriedades do compósito de polipropileno carregado com  
farinha do bagaço de mandioca**

Nova Friburgo

2019

Alexsandro Bussinger Bon

**Avaliação das propriedades do compósito de polipropileno carregado com farinha do  
bagaço de mandioca**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos.

Orientadores:

Profa. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

B697 Bon, Alexsandro Bussinger.  
Avaliação das propriedades do compósito de polipropileno carregado com farinha do bagaço de mandioca / Alexsandro Bussinger Bon. - 2019.  
95 f. : il.

Orientadores: Marisa Cristina Guimarães Rocha e Helson Moreira da Costa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Compositos poliméricos - Teses. 2. Materiais compostos - Teses. 3. Polipropileno - Teses. 4. Farinha de mandioca - Teses. 5. Polimeros - Misturas - Propriedades mecânicas - Teses. 6. Polimeros - Misturas - Propriedades térmicas - Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Costa, Helson Moreira da. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 620.1:531.4-36

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Alexsandro Bussinger Bon

---

Data

Alexsandro Bussinger Bon

**Avaliação das propriedades do compósito de polipropileno carregado com farinha do  
bagaço de mandioca**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos.

Aprovado em 20 de fevereiro de 2019.

Banca examinadora:

---

Prof. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)  
Instituto Politécnico – IPRJ/UERJ

---

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa (Coorientador)  
Instituto Politécnico – IPRJ/UERJ

---

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira  
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO

---

Prof. Dr. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira  
Instituto Politécnico – IPRJ/UERJ

Nova Friburgo

2019

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, por me permitir desfrutar de um sonho tão almejado. Aos meus pais e familiares, por todo o suporte ao longo da minha vida pessoal e acadêmica. A minha noiva pelo apoio incondicional e compreensão ao longo dessa trajetória árdua e aos meus amigos e colegas de graduação e pós-graduação pelas experiências vividas e auxílio nas mais variadas tarefas acadêmicas que foram essenciais ao longo deste percurso.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela dádiva da vida;

Em segundo lugar, agradeço aos meus pais, Luiz e Neuza, por todo amor, apoio e educação que sempre me norteou nas tomadas de decisão;

Agradeço veementemente, a minha professora orientadora Marisa Cristina Guimarães Rocha pela sua atenção durante a elaboração do trabalho, por estar sempre disponível para esclarecer dúvidas que surgiram ao longo do processo e por nortear os passos necessários para o desenvolvimento do trabalho;

Agradeço ainda, aos meus colegas e amigos do IPRJ por sempre estarem dispostos a ajudar e pelos momentos inesquecíveis que passamos ao longo dessa jornada acadêmica;

Agradeço à professora Daniella Regina Mulinari e toda sua equipe técnica por todo o suporte prestado para a realização deste estudo;

Agradeço aos funcionários do Tecpol (Jorge, Verônica e Nancy) e todos os demais do IPRJ pelo suporte técnico fornecido quando solicitado;

Agradeço da mesma forma, a minha noiva por todo o suporte dado nos momentos complicados ao longo da vida pessoal e da trajetória deste curso, pela compreensão da minha impossibilidade de estar presente em diversas ocasiões e pelo seu incondicional apoio.

No meio da confusão, encontre a simplicidade. A partir da discórdia, encontre a harmonia.

No meio da dificuldade reside a oportunidade.

*Albert Einstein*

## RESUMO

BON, Alessandro Bussinger. *Avaliação das propriedades do compósito de polipropileno carregado com farinha do bagaço de mandioca*. 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

A busca incessante por novos materiais com custo efetivo pequeno e que ao mesmo tempo não cause dano ao meio ambiente, tornam a utilização de matérias-primas a partir de fontes renováveis como um dos setores mais emergentes das últimas décadas. Neste sentido, as diversas fontes de fibras lignocelulósicas são estudadas por diversos ramos da ciência. No presente trabalho, compósitos de polipropileno (PP) e farinha do bagaço de mandioca (FBM) foram obtidos com o objetivo de avaliar a influência da FBM nas propriedades do PP. Os compósitos foram preparados utilizando primeiramente a extrusora monorosca e, em seguida, a extrusora dupla rosca. O teor adotado da FBM presente nas misturas foi de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30% (m/m). Foi utilizado um agente compatibilizante (PP-g-MA) com alíquota fixa de 2% (m/m) nas misturas de 5, 15 e 30% (m/m) de FBM para avaliar as propriedades do compósito devido à melhora da adesão interfacial promovida pelo agente compatibilizante. Com o intuito de obter a caracterização do material, foram realizados os ensaios de resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise granulométrica. Os resultados obtidos dos compósitos quando submetidos aos ensaios de resistência à tração, mostraram que com a incorporação de teores elevados de FBM ao PP causa um aumento no módulo elástico do polímero termoplástico. A incorporação de FBM em qualquer teor ao polímero causa uma redução da resistência à tração e os teores de 20 e 30% de FBM causaram uma redução da tensão de escoamento. A caracterização dos compósitos por análise termogravimétrica mostrou uma queda acentuada da estabilidade térmica do polipropileno para pequenos teores de FBM (até 15%). Com a incorporação de teores mais elevados de FBM, acima de 15%, ocorreu um aumento na estabilidade térmica. De modo geral, as micrografias obtidas dos compósitos de PP/FBM apresentaram grânulos de amido dispersos na matriz de polipropileno, e na maioria dos casos, a distribuição observada não era homogênea. Os compósitos de PP/FBM/PP-g-MA, de modo geral, apresentaram propriedades mecânicas superiores ao obtido para os compósitos sem o agente compatibilizante, com exceção da resistência ao impacto em que os resultados obtidos foram inferiores do que todos os demais compósitos analisados. O módulo de flexão para o compósito de PP/30%FBM/2%PP-g-MA apresentou um aumento substancial de 83% em relação ao polipropileno puro. O comportamento do difratograma do bagaço de mandioca obtido neste estudo é incomum para o descrito na literatura. Este comportamento analisado foi relacionado às severas condições de secagem industrial. O índice de cristalinidade mensurado para o bagaço de mandioca foi de aproximadamente 16%, estando de acordo com o intervalo de cristalinidade previsto na literatura para este tipo de material.

Palavras-chave: Polipropileno. Farinha do Bagaço de Mandioca. Compósitos. Propriedades Mecânicas. Propriedades Térmicas.

## ABSTRACT

BON, Alessandro Bussinger. *Evaluation of the properties from composite of polypropylene loaded with cassava bagasse flour*. 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

The ceaseless search for new materials with small effective cost and at the same time does not cause harm to the environment, make the use of raw materials from renewable sources as one of the most emergent sectors of the last decades. In this sense, the various sources of lignocellulosic fibers are studied by several branches of science. In this work, polypropylene (PP) and cassava bagasse flour (CBF) composites were obtained with the objective of evaluating the influence of CBF on the properties of PP. The composites were prepared using the single-screw extruder first and then the twin-screw extruder. The adopted content of the CBF present in the blends was 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30% (mass/mass). A compatibilizing agent (PP-g-MA) with a fixed rate of 2% (mass/mass) in the 5, 15 and 30% (mass/mass) CBF blends was used to evaluate the properties of the composite due to the improvement of the interfacial adhesion promoted by the compatibilizing agent. In order to obtain the characterization of the material, tensile strength, flexural strength, impact strength, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and granulometric analysis were performed. The results obtained from the composites when submitted to the tests of tensile strength, showed that with the incorporation of high levels of CBF to the PP causes an increase in the elastic modulus of the thermoplastic polymer. The incorporation of CBF at any content of the polymer causes a reduction in tensile strength and the 20 and 30% CBF contents caused a reduction in the yield stress. The characterization of the composites by thermogravimetric analysis showed a marked drop in the thermal stability of polypropylene for small CBF contents (up to 15%). With the incorporation of higher CBF contents, above 15%, an increase in thermal stability occurred. In general, the micrographs obtained of the PP/CBF composites showed dispersed starch granules in the polypropylene matrix, and in most cases the observed distribution was not homogeneous. The PP/CBF/PP-g-MA composites, in general, presented superior mechanical properties to that obtained for the composites without the compatibilizing agent, except for the impact strength in which the results obtained were lower than all the others composites analyzed. The flexural modulus for PP/30%CBF/2%PP-g-MA composite showed a substantial increase of 83% over neat polypropylene. The behavior of the cassava bagasse diffractogram obtained in this study is unusual for that described in the literature. This behavior analyzed was related to the severe conditions of industrial drying. The crystallinity index measured for the cassava bagasse was approximately 16%, being in agreement with the range of crystallinity predicted in the literature for this type of material.

Keywords: Polypropylene. Cassava Bagasse Flour. Composites. Mechanical Properties. Thermal Properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de mandioca em 2016 .....	20
Figura 2 - Fluxograma do processamento de amido de mandioca .....	22
Figura 3 - Estrutura molecular da amilose.....	23
Figura 4 - Estrutura molecular da amilopectina .....	24
Figura 5 - Estrutura química da celulose .....	26
Figura 6 - Estrutura do bloco constitutivo da lignina .....	26
Figura 7 - Estrutura das formas cristalinas da celulose I: (a) unidade triclinica e (b) unidade monoclinica.....	28
Figura 8 - Interconversão dos polimorfos de celulose.....	29
Figura 9 - Acetilação da celulose .....	38
Figura 10 - Esterificação dos grupos hidroxilados .....	39
Figura 11 - Tratamento com silano .....	39
Figura 12 - Reação química entre fibra lignocelulósica e MAPP .....	40
Figura 13 - Reações de formação de lignossulfonatos em pH ácido.....	43
Figura 14 - Bagaço de mandioca .....	49
Figura 15 - Fórmula química do Irganox 1010.....	50
Figura 16 - Farinha do bagaço de mandioca.....	51
Figura 17 - Distribuição do tamanho de partícula obtido por análise granulométrica .....	58
Figura 18 - Micrografias das composições de PP Puro e PP/5%FBM.....	63
Figura 19 - Micrografias das composições de PP/5%FBM e PP/25%FBM .....	64
Figura 20 - Micrografias das composições de PP/25%FBM e PP/30%FBM .....	65
Figura 21 - Micrografias das composições de PP/30%FBM e PP/30%FBM/2%PP-g-MA.....	65
Figura 22 - Módulo de elasticidade .....	68
Figura 23 - Resistência à tração.....	69
Figura 24 - Tensão de escoamento .....	70
Figura 25 - Resistência ao impacto dos compósitos.....	73
Figura 26 - Módulo de flexão .....	75
Figura 27 - Resistência à flexão dos compósitos.....	76
Figura 28 - Curvas de fusão endotérmicas .....	78
Figura 29 - Curvas de cristalização exotérmicas .....	78
Figura 30 - Curvas de degradação do PP PURO e PP/15%FBM.....	80
Figura 31 - Difratograma do bagaço de mandioca .....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção brasileira de mandioca em 2017 .....	20
Tabela 2 - Ângulos de difração de raios X de alomorfos de celulose .....	29
Tabela 3 - Propriedades típicas do PP H603 .....	48
Tabela 4 - Propriedades físicas típicas do Polybond 3200 .....	49
Tabela 5 - Propriedades físicas do Irganox 1010 .....	50
Tabela 6 - Composição das amostras .....	53
Tabela 7 - Determinação do índice de fluidez (MFI) para as condições de processamento ....	61
Tabela 8 - Dados do ensaio de tração .....	67
Tabela 9 - Dados do ensaio de impacto Izod.....	72
Tabela 10 - Dados do ensaio de flexão.....	74
Tabela 11 - Dados do ensaio de DSC .....	79
Tabela 12 - Dados do ensaio de termogravimetria .....	81

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	19
1.1	<b>Mandioca</b> .....	19
1.1.1	Processamento para a obtenção da fécula de mandioca .....	21
1.1.2	Bagaço de Mandioca .....	22
1.1.3	Amido .....	23
1.2	<b>Fibras Naturais</b> .....	25
1.2.1	Fibras Lignocelulósicas .....	25
1.2.2	Celulose .....	28
1.3	<b>Polímeros</b> .....	30
1.3.1	Polipropileno .....	31
1.4	<b>Compósitos</b> .....	33
1.4.1	Tratamento químico das fibras lignocelulósicas .....	36
1.4.1.1	Esterificação .....	37
1.4.1.2	Tratamento com silanos .....	39
1.4.1.3	Utilização de polímeros graftizados contendo anidrido maleico como agente de acoplamento de fibras lignocelulósicas e matrizes apolares .....	40
1.4.1.4	Mercerização .....	41
1.4.1.5	Deslignificação .....	41
1.4.2	Compósitos de matriz polimérica reforçados com bagaço de mandioca .....	44
2	<b>OBJETIVO</b> .....	47
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	48
3.1	<b>Materiais</b> .....	48
3.2	<b>Análise granulométrica</b> .....	50
3.3	<b>Processamento e confecção dos corpos de prova</b> .....	51
3.4	<b>Determinação das propriedades mecânicas em tração</b> .....	53
3.5	<b>Determinação das propriedades mecânicas através do ensaio de impacto Izod</b> .....	53
3.6	<b>Determinação das propriedades mecânicas em flexão</b> .....	54
3.7	<b>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b> .....	54
3.8	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	55
3.9	<b>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</b> .....	55
3.10	<b>Determinação do índice de fluidez (MFI)</b> .....	55

3.11	<b>Difração de raios X (DRX)</b> .....	56
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	57
4.1	<b>Resultados da análise granulométrica da FBM</b> .....	57
4.2	<b>Determinação das condições de processamento</b> .....	59
4.3	<b>Análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM)</b> ..	63
4.4	<b>Propriedades mecânicas em tração</b> .....	66
4.5	<b>Propriedades mecânicas de impacto Izod</b> .....	72
4.6	<b>Propriedades mecânicas em flexão</b> .....	74
4.7	<b>Resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b> .....	77
4.8	<b>Resultados da análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	80
4.9	<b>Resultados de Difração de Raios X (DRX)</b> .....	82
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	84
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	85
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	86

## INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*) é um tipo de espécie de planta tuberosa que é cultivada amplamente em áreas tropicais e subtropicais do mundo, devido a sua excelente habilidade de adaptação em diferentes climas e condições de solo e a sua produção de altos rendimentos de amido (UTSUMI et al., 2012; MAIEVES et al., 2012; ROSENTHAL et al., 2012). O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de mandioca, com uma produção de 24 milhões de toneladas, representando 10,5% do mercado global de raízes de mandioca (FAO, 2010). A mandioca apresenta uma ampla faixa de uso em relação a muitas aplicações industriais. Alguns exemplos incluem a produção de farinha de mandioca, etanol e biocombustível, que se tornou bastante importante para pesquisadores nos últimos 10 anos devido à reserva limitada de petróleo (LU et al., 2011).

O bagaço de mandioca é considerado um resíduo fibroso sólido (corresponde com aproximadamente 17% da raiz tuberosa) que é obtido depois que a farinha ou amido tenha sido extraído no processo produtivo industrial (ARO et al., 2010). A qualidade e aparência desses subprodutos variam conforme a idade do vegetal, diversidade genética, solo, clima, assim como são influenciadas pelas práticas agrícolas, equipamento industrial e o método utilizado (LEONEL et al., 2003). A fibra obtida do bagaço de mandioca tem sido utilizada como elemento de reforço natural na produção de biocompósitos, atuando como um agente modificador das propriedades finais (PASQUINI et al., 2010; TEIXEIRA et al., 2012). O teor de umidade do bagaço de mandioca após a etapa de processamento industrial é muito alto, correspondendo a cerca de 85%, o que torna difícil armazenar e transportar esse material. Em consequência, esse material tem um nível muito alto de perecibilidade. Sua matéria seca contém amido e compostos fibrosos em proporções quase equivalentes, com baixos níveis de minerais, proteínas e lipídios que juntos formam menos do que 5% em base seca (TEIXEIRA et al., 2009).

As fibras vegetais são, de modo geral, compostas de celulose, hemicelulose, lignina, ceras e muitos compostos solúveis em água, em que percentualmente a celulose, hemicelulose e lignina são os principais constituintes (AKIL et al., 2011). A análise da viabilidade do uso do bagaço de mandioca como agente de reforço mecânico em compósitos de matriz polimérica, envolve a análise da natureza e concentração dos seus constituintes, e em especial, da concentração de amido que apresenta uma alta polaridade, devido à enorme presença de

grupos hidroxilas em sua macromolécula, os quais interagem com as fibras lignocelulósicas, promovendo melhoria das suas propriedades mecânicas (CORRADINI et al., 2008).

Fibras lignocelulósicas naturais estão desempenhando um papel importante, desde as últimas décadas em inúmeras aplicações, devido as vantagens ecológicas inerentes que apresentam. As fibras naturais tem sido empregadas como um elemento de reforço alternativo às fibras sintéticas tradicionais em diversas aplicações. Compósitos constituídos por fibras lignocelulósicas naturais oferecem várias vantagens sobre os materiais convencionais, como: dureza considerável, aumento do módulo elástico, baixo custo, adequada processabilidade, disponibilidade, reciclabilidade e biodegradabilidade. Por outro lado, existem algumas desvantagens associadas com o emprego de fibras naturais como elemento de reforço em compósitos poliméricos, como: incompatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas, tendência para formar agregados durante o processamento, baixa resistência à umidade, menor resistência à chama, temperaturas de processamento limitadas e menor durabilidade (AZWA et al., 2013; DITTENBER; GANGARAO, 2012).

A utilização de compósitos contendo polímeros termoplásticos aumentou de modo significativo nos últimos anos. O polipropileno (PP) tem sido um dos materiais *commodities* amplamente utilizado devido a inúmeros fatores, tais como: versatilidade de aplicação, boa processabilidade, elevada resistência química, boa estabilidade térmica, baixa densidade, e ainda, o baixo custo. Além disso, o comportamento mecânico desse polímero possibilita a sua utilização como um material termoplástico de engenharia. O desenvolvimento de compósitos de polipropileno visa o melhoramento das propriedades mecânicas do polímero e tem por objetivo melhorar a rigidez, resistência mecânica e, em certos casos, a resistência ao impacto e tolerância ao dano (ABREU et al., 2006; FANEGAS et al., 2008).

O desenvolvimento de compósitos de polipropileno reforçados com fibras naturais têm sido descritos na literatura. Os principais elementos de reforço estudados são: sisal (JOSEPH et al., 2003; KAEWKUK et al., 2013), juta (DOAN et al., 2006; HONG et al., 2008), linho (ARBELAIZ et al., 2005; STAMBOULIS et al., 2000), kenaf (MIRBAGHERI et al., 2007; ZAMPALONI et al., 2007; ASUMANI et al., 2012), madeira (KARMARKAR et al., 2007; KIM et al., 2009; DÁNYÁDI et al., 2010) e cana-de-açúcar (LUZ et al., 2007; CERQUEIRA et al., 2011; RAMARAJ, 2006). De forma geral, os resultados obtidos mostram que há um aumento das propriedades mecânicas se houver boa dispersão da carga e adesão interfacial satisfatória entre a carga e a matriz. Alguns desses estudos envolvem a utilização de agentes compatibilizantes que visam melhorar a adesão interfacial entre a carga e a matriz termoplástica, promovendo uma melhor interação entre os constituintes dos compósitos, e

consequentemente, melhores propriedades mecânicas. Um dos agentes de acoplamento mais utilizados com essa finalidade é o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) (DWIVEDI; CHAND, 2009; KARNANI et al., 2004; KIM et al., 2007; FELIX; GATENHOLM, 1991; KIM et al., 2006; DEMIR et al., 2006; MOHANTY et al., 2004). Que seja do meu conhecimento não existem artigos publicados envolvendo o estudo de compósitos de polipropileno carregados com farinha do bagaço de mandioca. Entretanto, existem alguns artigos publicados utilizando outros polímeros, que desempenham a função de matriz polimérica dos compósitos com bagaço de mandioca (FARIAS et al., 2014; KIM et al., 2012; DEBIAGI et al., 2015; EDHIREJ et al., 2017; OBASI; IGWE, 2014; TEIXEIRA et al., 2009; OBASI et al., 2013; PASQUINI et al., 2010; TEIXEIRA et al., 2012; ZHANG et al., 2014; VERSINO et al., 2015).

O principal objetivo do presente estudo é avaliar as propriedades dos compósitos de polipropileno carregado com farinha do bagaço de mandioca (PP/FBM), com o intuito de reaproveitar os resíduos gerados no processo de industrialização do amido de mandioca e, ao mesmo tempo, agregar melhores propriedades ao polímero, principalmente, relacionadas ao comportamento mecânico. A avaliação do emprego do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente compatibilizante dos compósitos (PP/FBM), é também um dos objetivos desse estudo.

## 1 REVISÃO DA LITERATURA

### 1.1 Mandioca

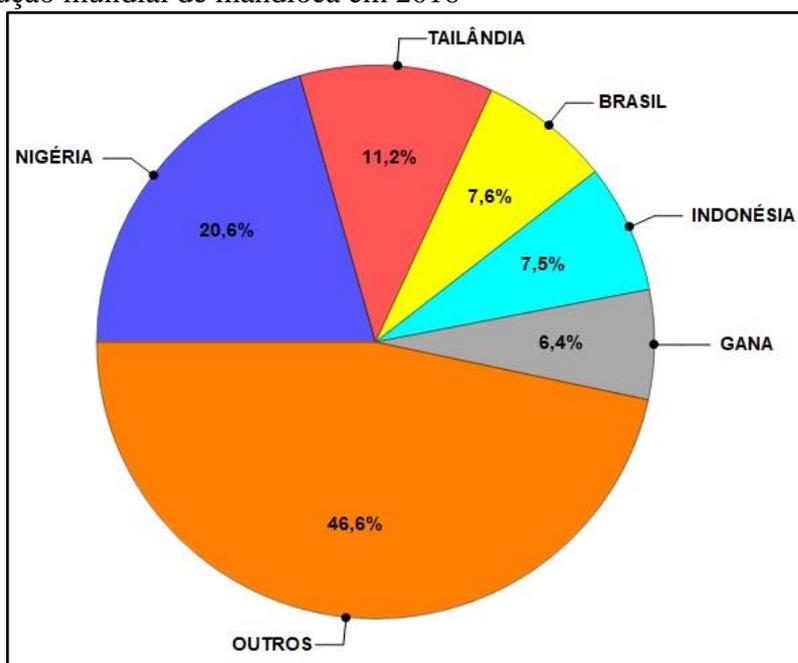
A mandioca apresenta classificação científica como pertencente ao reino Plantae, a classe das Dicotiledôneas, a ordem Euphorbiales, a família Euphorbiaceae, ao gênero *Manihot* e a espécie *Manihot Esculenta*. Apresenta três subespécies conhecidas: *Manihot esculenta* Crantz ssp. *esculenta*, *Manihot esculenta* Crantz ssp. *flabellifolia* (Pohl) e *Manihot esculenta* Crantz ssp. *peruviana* (Mueller Argoviensis) (ALLEM, 2001), sendo que apenas a primeira é cultivada comercialmente para a produção de raízes comestíveis ou utilização pela indústria (FUKUDA; SILVA, 2002).

O gênero *Manihot* é composto por 98 espécies, das quais a única espécie cultivada comercialmente visando a produção de raízes tuberosas ricas em amido é a *Manihot esculenta* ssp. *esculenta*, um arbusto perene, cultivado principalmente em países tropicais em estado de desenvolvimento. Essa espécie é importante para a segurança alimentar das populações desses países, por causa da rusticidade, que reflete na capacidade de produzir elevadas quantidades de amido, em condições em que outras espécies sequer sobreviveriam (VIEIRA, 2011).

A plantação de manivas ou maniva-semente, que são partes das hastes ou ramas do terço médio da planta, com mais ou menos 20 cm de comprimento e com 5 a 7 gemas é a forma tradicional de plantio (FUKUDA; OTSUBO, 2003). A época de sua colheita é variável, a cultura é relativamente tolerante à seca, sendo apropriado plantar essa espécie no início da época de chuva. O ciclo de cultivo pode variar de 6 a 24 meses, dependendo da finalidade de utilização da mandioca, do método de cultivo e do clima da região (AGUIAR et al., 2011).

A mandioca (*Manihot Esculenta* Crantz) apresenta denominações distintas devido à regionalização, podendo ser conhecida como macaxeira ou aipim. É proveniente da América do Sul, porém atualmente mais de 90 países no planeta realizam o seu cultivo. O Brasil (Figura 1) é responsável por cerca de 7,6% da produção mundial (EMBRAPA, 2016). Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção obtida de mandioca no Brasil em 2017 foi de aproximadamente 19 milhões de toneladas (Tabela 1), sendo as maiores produções respectivamente, nas regiões norte, sul e nordeste do país (IBGE, 2017).

Figura 1 - Produção mundial de mandioca em 2016



Fonte: EMBRAPA, 2016.

Tabela 1 - Produção brasileira de mandioca em 2017

Região fisiográfica	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (t)	Rendimento médio (t/ha)	Participação na produção (%)
Norte	473.872	7.212.771	15,22	38,21
Nordeste	454.157	3.881.931	8,55	20,56
Sudeste	101.018	1.830.266	18,12	9,70
Sul	220.575	4.765.265	21,60	25,24
Centro-Oeste	65.229	1.186.237	18,19	6,28
<b>BRASIL</b>	<b>1.314.851</b>	<b>18.876.470</b>	<b>14,36</b>	<b>100,00</b>

Fonte: IBGE, 2017.

A mandioca é utilizada para diversos fins, é destinada para a produção de farinhas cruas ou torradas, polvilhos (doce ou azedo), ou até mesmo utilizada *in natura* para a alimentação humana (CEREDA, 2001; WOICIECHOWSKI et al., 2002; SUFRAMA, 2003).

Segundo Silva et al. (2009) a mandioca, em diversos países do mundo é a principal fonte de carboidrato e apresenta extensas áreas de cultivo, em comparação com culturas similares. Em regiões secas apresenta boa produtividade, possibilitando assim a obtenção de bons resultados em longos períodos de estiagem.

Segundo Groxko (2012) a mandioca tem se destacado em diversos países do mundo, principalmente nas nações mais pobres, pela sua facilidade de adaptação às mais diversas condições climáticas e pelo fato de suprir a necessidade alimentar da população mais carente.

Souza et al. (2006) realizaram um estudo visando analisar a umidade das farinhas de mandioca. Concluíram que a falta de uniformização da umidade está associada às diferenças granulométricas, pois grânulos maiores retêm mais umidade no seu interior. Por este motivo é possível observar que mesmo nas mandiocas de um único produtor, há uma grande variação no teor de umidade das farinhas obtidas.

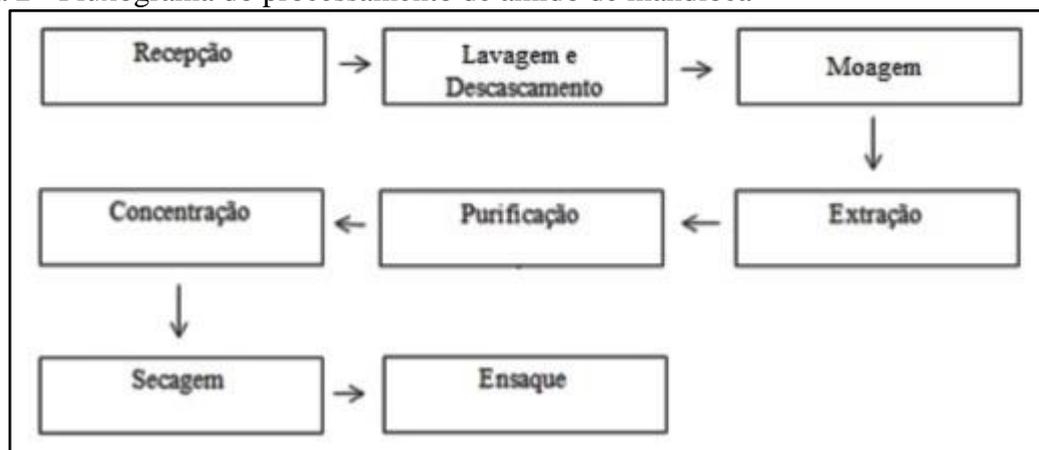
Tippayawong et al. (2017) desenvolveram um estudo em que a rizoma da mandioca foi convertida com sucesso em um biocarvão, em um sistema carbonizante alternativo baseado no conceito de queima de gás de pirólise semicontínuo e externamente aquecido. Testes com as rizomas de mandioca mostraram que o carvão apresenta boa qualidade, pode ser produzido em menor tempo de processamento e possui níveis de poluentes menores, em comparação com os fornos de produção de carvão tradicionais.

### 1.1.1 Processamento para a obtenção da fécula de mandioca

O amido de mandioca é bastante utilizado em preparações culinárias, sendo sua extração relativamente fácil e obtido em elevado grau de pureza. Como subproduto deste processamento, resulta o bagaço de mandioca (MAIEVES et al., 2011). A composição do bagaço de mandioca apresentada na literatura é variável, devido a diversos fatores, sendo um deles o método de análise (CEREDA, 1994). Os resíduos do processamento do amido ou fécula de mandioca, denominado bagaço de mandioca, são compostos, em média (matéria seca), por 56-60% de amido, 15-18% de celulose, 4-5% de hemicelulose, 1,5-2% de proteína, 0,4-0,5% de açúcares redutores, 2-3% de lignina, 2% de pentosanas e 0,8% de lipídios (CEREDA, 2001; NAIR et al., 2012).

O processo para extração da fécula de mandioca (Figura 2) consiste nas etapas de lavagem e descascamento das raízes, moagem, extração (com o intuito de separar o amido das fibras), purificação (retirada de carboidratos solúveis), concentração, desidratação e secagem. Após a secagem, a fécula é classificada em peneiras e embalada (SUFRAMA, 2003).

Figura 2 - Fluxograma do processamento de amido de mandioca



Fonte: adaptado de SUFRAMA, 2003.

### 1.1.2 Bagaço de Mandioca

De acordo com Cereda (2001), o bagaço de mandioca, também conhecido como farelo ou massa, é composto pelo amido (70%) que não foi extraído no processamento e por uma fração fibrosa (16%).

A quantidade de farelo gerada é extremamente alta, onde para cada tonelada de mandioca processada são produzidos aproximadamente 930 kg de farelo com 85% de umidade, e em base seca são gerados aproximadamente 140 kg, resultando em dificuldades de transporte e armazenamento deste resíduo. Geralmente o farelo é vendido para alimentação animal, contudo é de extrema importância um melhor aproveitamento tecnológico deste resíduo, como por exemplo, para fabricação de etanol (LEONEL; CEREDA, 2000).

Devido ao fato do bagaço de mandioca possuir basicamente amido em sua composição, esse resíduo pode atuar como substrato para processos biotecnológicos na produção de metabólitos com valor comercial, além de poder ser utilizado na fermentação em estado sólido após hidrólise (WOICIECHOWSKI et al., 2002).

Zanatta et al. (2016) avaliaram os parâmetros cinéticos para a ocorrência da reação de pirólise de biomassa do bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de mandioca em atmosfera de nitrogênio em diferentes taxas de aquecimento. A energia de ativação para o bagaço de cana-de-açúcar com o método Flynn-Wall-Ozawa ficou na faixa de  $126,62 \pm 148,80 \text{ kJ mol}^{-1}$  e, com o método de Kissinger, foi de  $124,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A reação de pirólise ocorreu na faixa de temperatura de 270-480°C, obtendo um rendimento médio de 85,23%. A energia de ativação

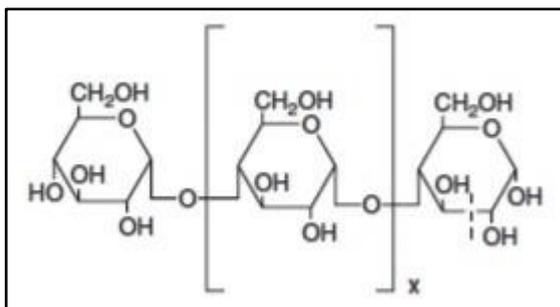
obtida para o bagaço de mandioca com o método Flynn-Wall-Ozawa ficou na faixa de 157,64 a 227,74 kJ mol<sup>-1</sup> e, com o método de Kissinger, foi de 144,31 kJ mol<sup>-1</sup>. A reação de pirólise ocorreu na faixa de temperatura de 270-540°C, com um rendimento médio de 98,85%.

### 1.1.3 Amido

O amido é um polissacarídeo encontrado em abundância nos vegetais, na forma de partículas chamadas grânulos ou gotas de amido. Esses grânulos são compostos por duas frações poliméricas denominadas amilose e amilopectina (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007; FENNEMA et al., 2010).

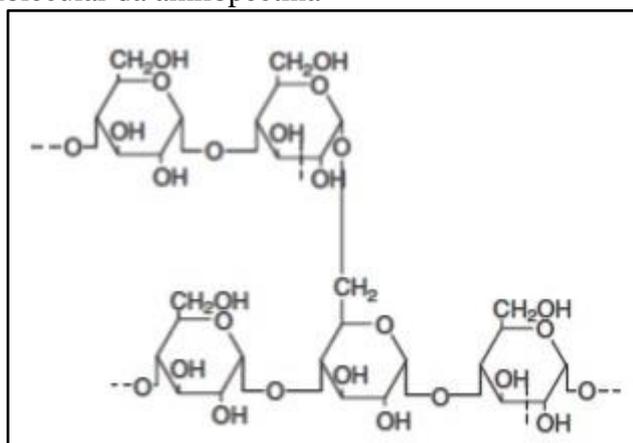
A amilose (Figura 3) é constituída de cadeias lineares de unidades de glicose unidas por ligações  $\alpha(1-4)$ , enquanto que a amilopectina (Figura 4) consiste em moléculas grandes e ramificadas, nas quais cerca de 3 a 6% dos anéis piranosídicos se encontram ligados por ligações  $\alpha(1-6)$ . Sendo assim, as ligações  $\alpha(1-4)$  predominam sobre este polissacarídeo. A proporção entre amilose e amilopectina nos grânulos de amido é de aproximadamente 25:75, respectivamente, porém é dependente da espécie vegetal e do grau de maturação dos órgãos (sementes, raízes, rizomas, tubérculos, frutos, etc.), onde ocorre o acúmulo de amido no vegetal (KOBBLITZ, 2008).

Figura 3 - Estrutura molecular da amilose



Fonte: BEMILLER e WHISTLER, 2009.

Figura 4 - Estrutura molecular da amilopectina



Fonte: BEMILLER e WHISTLER, 2009.

O amido pode ser obtido a partir de diferentes fontes vegetais, como cereais, raízes, tubérculos, frutas e legumes. Dependendo da fonte amilácea do vegetal, ocorrem variações nas propriedades físico-químicas e funcionais dos grânulos de amido, afetando as aplicações dos mesmos (MALI et al., 2010; MIAO et al., 2011).

Estudos relatam a hidrólise do amido do bagaço com o intuito de quebrar o amido em glicose, restando o máximo possível da porção fibrosa do bagaço, que contém frações de celulose, hemicelulose e lignina. Na hidrólise, inicialmente ocorre a liquefação, que promove a transformação de amido em dextrinas, seguida por sacarificação, etapa na qual ocorre a quebra das dextrinas em moléculas de glicose (LÉVÊQUE et al., 2000).

A hidrólise enzimática gera duas frações, sendo uma líquida, composta por açúcares solúveis (glicose e oligossacarídeos em menor quantidade) provenientes da hidrólise do amido, e a segunda fração sólida composta por fibras (WOICIECHOWSKI et al., 2002).

Leonel et al. (1999) avaliaram a hidrólise do bagaço de mandioca a partir de diferentes proporções de enzimas, obtendo maior rendimento de hidrólise do amido com  $\alpha$ -amilase e amiloglicosidase, complementadas com pectinase, em comparação com ensaios nos quais apenas  $\alpha$ -amilase e amiloglicosidase foram utilizadas. Assim, foi demonstrado que o emprego da complementação enzimática pode aumentar a eficiência da hidrólise, desde que o substrato da enzima esteja presente na amostra avaliada.

## 1.2 Fibras Naturais

As fibras naturais estão sendo amplamente usadas no desenvolvimento de compósitos, em substituição às fibras sintéticas. Apresentam como vantagens: baixo custo, atoxicidade, biodegradabilidade, fácil disponibilidade, baixa densidade e são obtidas a partir de fontes renováveis (VALLEJOS et al., 2011). Apresentam, entretanto, como desvantagens: a elevada absorção de umidade e o fato de possuírem ligações químicas polares, o que dificulta o desenvolvimento de compósitos constituídos por matrizes hidrofóbicas, o que requer o aumento do caráter hidrofóbico da fibra ou a modificação da polaridade da matriz polimérica (MOTHÉ; ARAUJO, 2004; ZINI et al., 2004).

Vários estudos têm sido realizados com o aproveitamento e aplicação de fibras naturais, como as provenientes de coco (LEITE et al., 2010), curauá (LOPES et al., 2011; CASTRO et al., 2013), abacaxi e sisal (SATYANARAYANA et al., 2007), entre tantos outros artigos acadêmicos.

Em razão de serem provenientes de uma enorme variedade de espécies, a utilização de fibras naturais de origem vegetal em compósitos tem sido mais estudada. Essas fibras são produzidas em praticamente todos os países do planeta, sendo designadas como materiais lignocelulósicos (SILVA et al., 2009).

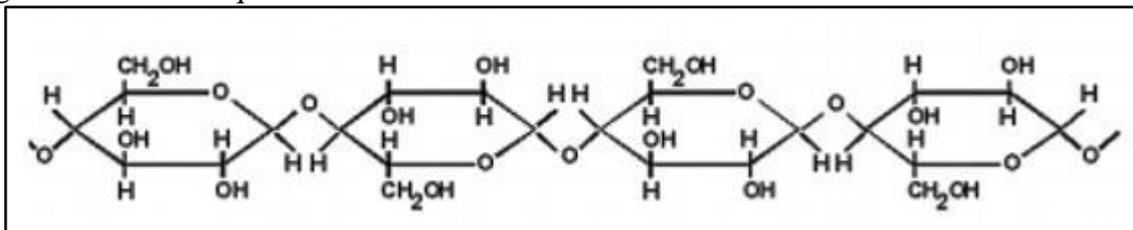
### 1.2.1 Fibras Lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas são compostas por moléculas de celulose (fase cristalina) unidas a uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose (JOHN; ANANDJIWALA, 2008). Algumas dessas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas pela agricultura, enquanto outras são resultantes de processos da agroindústria (SILVA et al., 2009).

A celulose é a biomolécula orgânica mais importante encontrada no mundo, e pode ser obtida a partir de diversas fontes, como frutas, vegetais e grãos, nos quais atua como um constituinte estrutural das células, além de poder ser produzida por alguns microorganismos (BASCH et al., 2013).

A celulose é um homopolímero linear composto por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1-4)$  (Figura 5). Possui estrutura plana, onde as cadeias lineares se ligam por ligações de hidrogênio, formando zonas cristalinas separadas por zonas amorfas. A cristalinidade confere à celulose insolubilidade e resistência à ruptura (LUZ et al., 2006; FENNEMA et al., 2010).

Figura 5 - Estrutura química da celulose

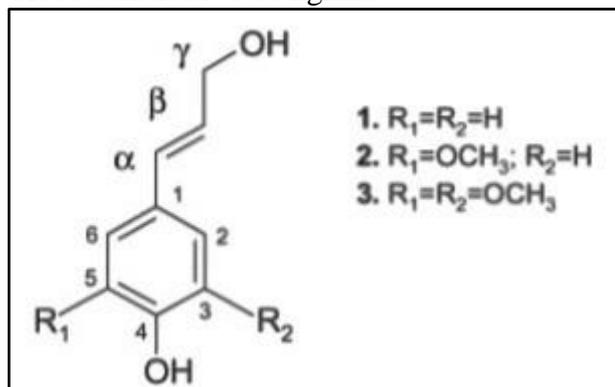


Fonte: LUZ et al., 2006.

As hemiceluloses são polímeros heterogêneos de baixa massa molecular, podendo conter em sua estrutura pentoses, como xilose e arabinose, hexoses, como manose, glicose e galactose, e/ou ácidos urônicos. Em tecidos vegetais a hemicelulose está geralmente ligada à lignina (LEONEL, 2001; RAMOS, 2003; GÍRIO et al., 2010).

A lignina é o terceiro polímero natural mais abundante na natureza, após a celulose e a hemicelulose. Como um componente da parede celular de plantas, a lignina proporciona rigidez, transporte de água, nutrientes e proteção ao ataque de microorganismos. A estrutura da lignina consiste em unidades de fenilpropano (Figura 6), podendo ser substituído com três diferentes álcoois: p-cumárico (1), coniferílico (2) ou sinapílico (3), sendo todos os álcoois aromáticos (monolignóis). A lignina, em tecidos, apresenta-se ligada com os polímeros de celulose e hemicelulose (BURANOV; MAZZA, 2008).

Figura 6 - Estrutura do bloco constitutivo da lignina



Fonte: BURANOV e MAZZA, 2008.

As fibras lignocelulósicas podem atuar como agentes de reforço em materiais compósitos em substituição de fibras sintéticas, como as fibras de vidro (SPINACE et al., 2009). Enquanto a hemicelulose é facilmente hidrolisada por ácidos e bases, a celulose e a lignina estão ligadas por ligações de hidrogênio, ligações covalentes, éter, éster e acetálicas, formando o complexo lignocelulósico. As ligações são sensíveis ao ataque pelo oxigênio em temperaturas elevadas (REGULY, 1996).

Huang et al. (2012) investigaram o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar (SCB) por ativação mecânica (MA) usando um moinho de bolas e a modificação da superfície do bagaço usando agente de acoplamento de aluminato (ACA). O bagaço não tratado e o tratado foram usados para produzir compósitos com poli(cloreto de vinila) (PVC). A medição do grau de ativação (Ag) e a análise de FTIR do SCB mostraram que o MA aumentou a reação de condensação entre o ACA e os grupos hidroxila das fibras do SCB, provocando o aumento da hidrofobicidade do SCB. Foi verificado que as propriedades mecânicas dos compósitos de PVC reforçados por SCB com e sem modificação de ACA aumentaram com o aumento do tempo de moagem. A análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) permitiu mostrar que o uso do pré-tratamento de MA melhorou de modo significativo a dispersão de SCB nos compósitos e a adesão interfacial entre o SCB e a matriz polimérica de PVC, gerando melhores propriedades mecânicas dos compósitos.

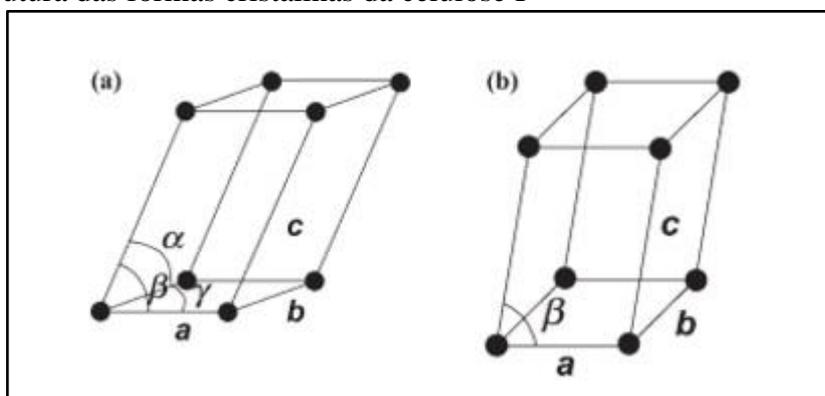
Moubarik et al. (2013) obtiveram fibras de celulose isoladas a partir de tratamentos do bagaço de cana-de-açúcar marroquino, utilizando três etapas distintas. Inicialmente, o bagaço foi submetido ao tratamento com água quente (70°C) para eliminar a hemicelulose, e depois ao tratamento com solução aquosa alcalina (15% de hidróxido de sódio (NaOH) em 98°C) para eliminar a lignina, e finalmente, um estágio de branqueamento. A capacidade de reforço das fibras de celulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar foi investigada com o uso de polietileno de baixa densidade como matriz polimérica dos compósitos. Um aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos foi alcançado, um ganho de 72% do módulo de Young a 25% em peso de fibra e um ganho de 85% no módulo de flexão a 25% em peso de fibra, como resultado de uma boa adesão interfacial entre as fibras de celulose e a matriz.

### 1.2.2 Celulose

A celulose apresenta quatro diferentes tipos de polimorfos/alomorfos, sendo celulose I, II, III e IV. A celulose I é naturalmente produzida por diversos organismos, como árvores, tunicados, plantas, bactérias e algas, sendo conhecida como “celulose natural” (MOON et al., 2011). A celulose I apresenta moléculas compridas constituídas de ordenados agrupamentos cristalinos alternados com zonas amorfas (REGULY, 1996), sendo que as zonas cristalinas são resultantes da ação combinada de rotação e biopolimerização, enquanto que as zonas amorfas resultam de defeitos de cristalização (HABIBI et al., 2007).

A celulose I apresenta duas diferentes formas cristalinas, designadas por  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$ , onde estas formas coexistem em porções variáveis, sendo dependentes da origem da celulose. A celulose  $I_{\alpha}$  consiste na unidade triclínica de células, enquanto que a celulose  $I_{\beta}$  exibe um tipo de unidade monoclínica de células (Figura 7), sendo que a celulose  $I_{\beta}$  é predominante em plantas superiores (KHALIL et al., 2012).

Figura 7 - Estrutura das formas cristalinas da celulose I



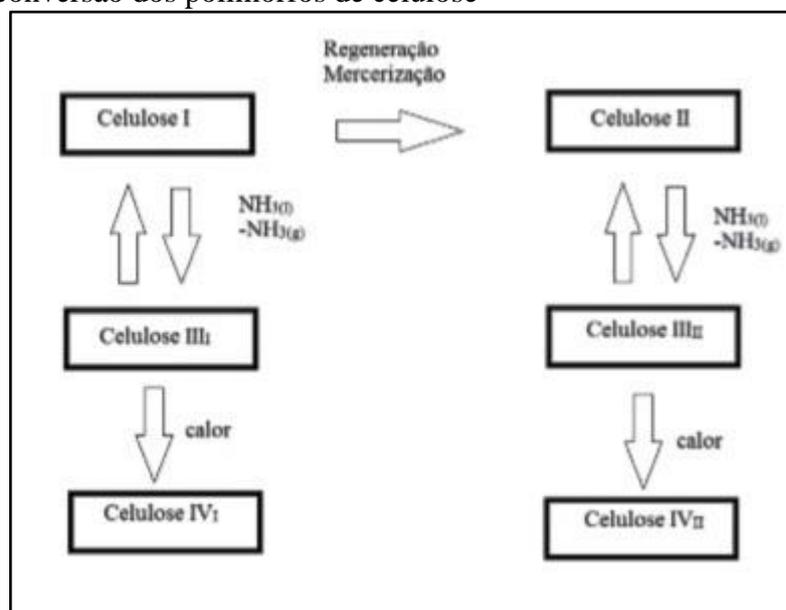
Legenda: (a) - unidade triclínica; (b) - unidade monoclínica.  
Fonte: LIMA e BORSALI, 2004.

A celulose II é raramente encontrada naturalmente, mas pode ser obtida a partir de tratamentos da celulose I, a partir de regeneração e/ou mercerização. A regeneração consiste na dissolução da celulose em um solvente específico, enquanto que a mercerização ocorre com o tratamento da celulose em hidróxido de sódio aquoso (GILBERT, 1994). Este tipo de celulose pode ser utilizado para a formação de filmes transparentes (MOON et al., 2011).

A celulose  $III_I$  pode ser obtida a partir da celulose I e a celulose  $III_{II}$  a partir da celulose II com tratamento da celulose com amônia ou aminas, sendo facilmente convertida em celulose I ou II, respectivamente, a partir de tratamento com água quente (UTO et al., 2013).

A celulose IV<sub>I</sub> e IV<sub>II</sub> pode ser obtida a partir do tratamento térmico das celuloses III<sub>I</sub> e III<sub>II</sub>, respectivamente (MOON et al., 2011). A Figura 8 representa a interconversão entre os diferentes tipos de polimorfos de celulose.

Figura 8 - Interconversão dos polimorfos de celulose



Fonte: adaptado de O'SULLIVAN, 1997.

A estrutura da celulose apresenta domínios amorfos e cristalinos, sendo que estes são dependentes da planta originária da celulose e do polimorfo estudado, onde a estrutura cristalina da celulose I é diferente da estrutura da celulose II (EICHHORN et al., 2001; HABIBI et al., 2007), sendo que as proporções entre as frações cristalinas e amorfas determinam o grau de cristalinidade do material (Tabela 2).

Tabela 2 - Ângulos de difração de raios X de alomorfos de celulose

Alomorfo de celulose	Ângulo de difração 2θ (°)			
	110	110	200	012
<b>Celulose I</b>	14,8	16,3	22,6	-
<b>Celulose II</b>	12,1	19,8	22,0	-
<b>Celulose III<sub>I</sub></b>	11,7	20,7	20,7	-
<b>Celulose III<sub>II</sub></b>	12,1	20,6	20,6	-
<b>Celulose IV<sub>I</sub></b>	15,6	15,6	22,2	-
<b>Celulose IV<sub>II</sub></b>	15,6	15,6	22,5	20,2

Fonte: adaptado de GILBERT, 1994.

Os diferentes alomorfos de celulose apresentam diferentes ângulos de difração, diferentes difratogramas de raios X e, conseqüentemente, diferentes cálculos para avaliar o grau de cristalinidade do material estudado.

As fibras celulósicas podem ser empregadas como reforço de polímeros, já que suas propriedades mecânicas são comparáveis aos reforços já utilizados e ainda são abundantes, não tóxicas, de baixo custo, baixa densidade e não abrasivas. Entre elas, o sisal se destaca por proporcionar ao polímero reforçado, grande resistência ao impacto, à tração axial e à flexão (ROSÁRIO; PACHEKOSKI, 2011).

Para Ishizaki et al. (2006) nos compósitos poliméricos contendo fibras celulósicas, a distribuição da tensão aplicada ao compósito é realizada pela matriz polimérica. Os autores ainda afirmam que a escolha das fibras é limitada devido à temperatura necessária para o processamento, pois fibras lignocelulósicas sofrem degradação em temperaturas elevadas.

Bras et al. (2010) relataram que whiskers de celulose foram isolados da polpa kraft do bagaço de cana-de-açúcar branqueado. Eles foram usados como elementos de reforço na matriz de borracha natural. O efeito da adição de whiskers sobre as propriedades de tração, térmicas, absorção de umidade, permeabilidade ao vapor de água e biodegradação em solo foi analisado. Uma melhoria significativa do módulo de elasticidade e resistência à tração foi observado como resultado da adição de whiskers à matriz de borracha, especialmente em altas concentrações de carga. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não apresentou mudança em relação à matriz de borracha após a adição de whiskers. A presença de whiskers resultou em um aumento na absorção da umidade, com até 5% de carga, enquanto que no carregamento com concentrações mais altas a absorção da umidade tendeu a diminuir.

### **1.3 Polímeros**

Os polímeros compreendem uma classe ampla de materiais de grande importância industrial e que a cada ano vem aumentando de forma crescente a sua fatia de mercado. Esses materiais estão continuamente substituindo outros materiais tradicionalmente utilizados no setor de engenharia e em utensílios de comodidade (PIRES et al., 2015). Polímeros são materiais compostos por macromoléculas constituídas de unidades repetitivas, denominadas mero (GORNI, 2003). Os polímeros podem ser naturais, como por exemplo, a seda, celulose e as fibras de algodão, ou sintéticos, como o polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC) e o polipropileno (PP) (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras de acordo com um critério determinado. As principais classificações são feitas pelos critérios de fusibilidade e de

comportamento mecânico. O primeiro critério classifica o polímero de duas maneiras, em termoplástico e em termorrígido. Os termoplásticos quando aquecidos amolecem ou fundem e recuperam sua forma original quando resfriados, e são solúveis em determinados solventes e condições experimentais. Os termorrígidos são insolúveis e infusíveis.

Com relação ao comportamento mecânico, os polímeros podem ser classificados como elastômeros, plásticos ou fibras. Os elastômeros ou borrachas, são compostos por macromoléculas conectadas por ligações intermoleculares muito fracas, apresentando na temperatura ambiente elasticidade em longa faixa. Os plásticos agrupam os materiais macromoleculares que mesmo sendo sólidos em seu estado final, ao longo do seu processamento tornam-se fluidos e moldáveis, seja por ação do calor, pressão ou ambos. As fibras são constituídas por polímeros orientados, que se caracterizam por uma razão comprimento/diâmetro (L/D) muito elevada, geralmente maior ou igual a 100 e resistência mecânica muito elevada na direção longitudinal (MANO; MENDES, 2000).

Os polímeros tem sido utilizados em uma vasta gama de aplicações. O desenvolvimento de misturas poliméricas, assim como o de compósitos com matrizes poliméricas vem ampliando o campo de aplicações desses materiais, possibilitando o seu uso como materiais de engenharia.

Um dos polímeros que apresenta grande destaque no mercado nacional e mundial é o polipropileno, objeto de estudo do presente trabalho.

### 1.3.1 Polipropileno

A fabricação desse polímero a nível industrial teve início na década de 60, com o emprego dos catalisadores estereoespecíficos, denominado Ziegler-Natta. O polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino e um dos polímeros mais comercializados no mundo. O PP vem despertando grande interesse entre as empresas e pesquisadores, e tem sido objeto de diversos estudos.

O polipropileno é obtido por reações de polimerização, em que monômeros reagem entre si, combinando e produzindo moléculas maiores, caracterizadas pela repetição de uma unidade básica. O monômero do PP é o gás propeno, também conhecido como propileno, que é um hidrocarboneto insaturado de fórmula molecular  $C_3H_6$ , obtido pelo craqueamento do

nafta, um derivado do petróleo (CANEVAROLO, 2002; PETRY, 2011; MANO; MENDES, 2000).

Certas propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno são responsáveis pela posição de destaque que esse material ocupa atualmente no mercado mundial. Dentre essas: boa resistência a temperaturas elevadas, quando comparado a outros polímeros; alta rigidez; boas propriedades mecânicas; possibilidade de ser utilizado como matriz polimérica para materiais compósitos; processabilidade adequada para vários processos de transformação, como a moldagem por injeção e formação de fibras, uma vez que pode ser facilmente estirado e orientado (RABELLO, 2000).

Apesar desse conjunto de propriedades adequadas a diversas aplicações, existem na literatura diversos trabalhos que relatam a incorporação de cargas, orgânicas ou inorgânicas, em escalas nano ou micro, como: carbonato de cálcio (EIRAS; PESSAN, 2009; CHAN et al., 2002; ZUIDERDUIN et al., 2003), talco (AMMAR et al., 2017; SCHÖNE et al., 2012; MAKAROV et al., 2000), hidroxiapatita (PERERA et al., 2009; LIU; WANG, 2007), nióbio (MUYLAERT, 2015; SOUZA et al., 2016), fibras de carbono (REZAEI et al., 2007; FU et al., 2000) e fibras vegetais, como: sisal (JOSEPH et al., 2003; KAEWKUK et al., 2013), juta (DOAN et al., 2006; HONG et al., 2008), linho (ARBELAIZ et al., 2005; STAMBOULIS et al., 2000), kenaf (MIRBAGHERI et al., 2007; ZAMPALONI et al., 2007; ASUMANI et al., 2012), madeira (KARMARKAR et al., 2007; KIM et al., 2009; DÁNYÁDI et al., 2010) e cana-de-açúcar (LUZ et al., 2007; CERQUEIRA et al., 2011; RAMARAJ, 2006), entre outras, visando a obter melhores propriedades de impacto, tenacificação, aumento de rigidez, redução de custos, modificar o comportamento de cristalização, aumentar o poder de biodegradação de materiais à base do polímero, entre outras propriedades.

Freire et al. (1994) processaram em extrusora dupla rosca com até 40% em peso de fibra de vidro, em uma matriz de polipropileno. Mostraram que o valor do módulo de elasticidade que mais se aproximou dos resultados experimentais, para baixas concentrações de fibra, e para um comprimento menor de fibra, foi o correspondente ao modelo de Rayleigh-Maxwell. Miranda et al. (2002) estudaram compósitos de polipropileno com talco e de polipropileno com sílica. Os autores observaram que o talco conferiu maior ação reforçante ao polímero. Dalpiaz (2006) avaliou o efeito da adição de diversas cargas minerais, como calcário, caulim e talco nas propriedades termomecânicas e calorimétricas de compósitos contendo polipropileno. Coutinho et al. (2005) produziram compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio. A carga promoveu um aumento no módulo elástico e na resistência ao

impacto do polímero, além de uma redução na tensão de ruptura e na viscosidade complexa do polímero.

#### **1.4 Compósitos**

Materiais compósitos podem ser definidos como aqueles que apresentam dois ou mais constituintes quimicamente diferentes e que em escala macroscópica apresentam uma interface bem definida. Os materiais obtidos pela associação desses diferentes materiais apresentam quase sempre melhores propriedades do que as apresentadas pelo seus elementos constituintes de forma isolada (MARINUCCI, 2011). Os compósitos poliméricos podem ser preparados de diferentes formas, porém geralmente são constituídos por fibras, elementos de reforço, que são incorporadas em uma matriz polimérica (VENTURA, 2009). A maioria das aplicações de compósitos termoplásticos está voltada basicamente para utilização na indústria automobilística e eletrônica.

Recentemente, compósitos de matrizes poliméricas reforçados com fibras vegetais tem se destacado como objeto de estudo de pesquisadores e empresas. As fibras lignocelulósicas tem sido crescentemente utilizadas como elementos de reforço de matrizes poliméricas devido ao conjunto de propriedades que apresentam, como: baixo custo, baixa densidade, baixo coeficiente de fricção, reciclabilidade, biodegradabilidade, flexibilidade de processamento, possibilidade de alteração de suas propriedades através de tratamentos superficiais, propriedades mecânicas específicas capazes de promover a melhoria do desempenho mecânico de matrizes poliméricas, entre outras. O fato dessas fibras poderem ser obtidas a partir de resíduos agroindustriais ou de vegetação invasiva sem nenhuma aplicação, favorece o desenvolvimento de aplicações tecnológicas e inovações (PEREIRA et al., 2015).

Devido às pequenas dimensões transversais das fibras, as mesmas não são aplicadas diretamente na engenharia, porém são incorporadas em matrizes para formar compósitos fibrosos. A matriz atua na ligação de fibras, com intuito de proteger contra ataques ambientais e danos de manuseio (AGARWAL; BROUTMAN, 1990).

A incorporação de fibras lignocelulósicas em materiais compósitos tem ocorrido com maior frequência devido à necessidade de diminuir o uso de produtos petrolíferos, por estes serem de natureza finita, além de uma preocupação ambiental crescente, conseqüentemente, estimulando o uso de materiais renováveis (SATYANARAYANA et al., 2009).

Os polímeros são os materiais mais utilizados no desenvolvimento de compósitos fibrosos. As principais vantagens dos polímeros são baixo custo, fácil processabilidade, boa resistência química e baixa densidade, porém apresentam baixas temperaturas de operação, baixo módulo de elasticidade e degradam sob a exposição prolongada da luz ultravioleta e alguns solventes (AGARWAL; BROUTMAN, 1990). De acordo com Silva et al. (2009) no desenvolvimento de polímeros e compósitos com fibras lignocelulósicas, as características destas matrizes devem ser aproveitadas em sua totalidade.

Além disso, o grau de adesão interfacial existente entre as moléculas constituintes deve ser observado, pois é a força de atração em partículas de espécies químicas diferentes, que irá promover uma melhora nas propriedades mecânicas do material. Se as partículas obtiverem uma boa adesão com a matriz, a mistura será construtiva e o compósito terá um desempenho melhor, caso contrário a interface será um ponto crítico do material e suas propriedades mecânicas serão inferiores (LIMA, 2007). Devido a grande versatilidade do seu uso e a possível incorporação de cargas, o PP está sendo cada vez mais empregado na forma de compósito para inúmeros fins (CAVALCANTE; CANTO, 2012).

Luz et al. (2007) avaliaram os processos de moldagem por injeção e moldagem por compressão a fim de determinar qual é o melhor método de mistura de fibras (bagaço de cana, celulose do bagaço e bagaço benzilado) com matriz (polipropileno). As amostras (compósitos e placas de polipropileno) foram cortadas e, em seguida, submetidas a análises morfológicas, microestruturais e ensaios mecânicos. O melhor método para a obtenção de compósitos foi o processo de moldagem por injeção sob vácuo, pelo qual os compósitos foram obtidos com distribuição homogênea de fibras e sem bolhas. As propriedades mecânicas mostraram que os compósitos não tiveram boa adesão entre fibra e matriz, por outro lado, a inserção da fibra melhorou o módulo de flexão e a rigidez do material.

Mulinari et al. (2009) avaliaram compósitos de polietileno de alta densidade contendo celulose de bagaço de cana-de-açúcar obtidos por extrusão. O polietileno de alta densidade (HDPE) foi empregado como matriz nos compósitos, os quais foram produzidos pela mistura de polietileno de alta densidade com celulose (10%) e Cell/ZrO<sub>2</sub>\_nH<sub>2</sub>O (10%), com o uso de extrusora e prensa hidráulica. Ensaios de tração mostraram que os compósitos com HDPE Cell/ZrO<sub>2</sub>\_nH<sub>2</sub>O (10%) apresentaram uma melhor resistência à tração do que os compósitos de celulose (10%) / HDPE. Os aglomerados de celulose foram responsáveis pela fraca adesão entre fibra e matriz em compósitos de celulose (10%) / HDPE. A análise por SEM mostrou que a inserção de fibras de celulose na matriz causou um aumento de defeitos, que foram reduzidos quando fibras de celulose modificada foram utilizadas.

Bozlur et al. (2010) investigaram um método para fabricar compósitos biodegradáveis reforçados com fibra de bagaço/bambu e analisaram suas propriedades de flexão. As fibras de bagaço/bambu foram misturadas aleatoriamente com uma resina biodegradável e os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos através de moldagem por compressão. A análise mostrou que as propriedades de flexão dos compósitos foram fortemente afetadas pelo teor de fibra e tempo de moldagem.

Gope et al. (2012) desenvolveram um material compósito reforçado com fibra de vidro e bagaço de cana-de-açúcar. O compósito apresenta composições com 15%, 20%, 25% e 30% em peso de fibra de bagaço e 5% de fibra de vidro misturado com resina. A adição da fibra aumenta o módulo de elasticidade da resina epóxi. A mistura de bagaço com fibra de vidro também melhora o módulo de elasticidade. A adição de fibras de bagaço diminui a resistência à tração. Porém, a adição de fibra de vidro aumenta a resistência à tração em comparação com o compósito à base de bagaço comercialmente disponível. Este mesmo efeito alcançado, ocorre com relação a resistência à flexão dos compósitos analisados.

Luz et al. (2008) desenvolveram compósitos de polipropileno reforçados com fibras de celulose e celulignina obtidas do bagaço de cana-de-açúcar. Além disso, as fibras ainda foram quimicamente modificadas pelo processo de acetilação e seus efeitos na interação fibra/matriz também foram avaliados. A eficiência da modificação química foi verificada pela análise de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e pelos aspectos morfológicos das fibras por SEM. Da mesma forma, a influência do teor de fibras modificadas nos compósitos foi estudada por meio de ensaios mecânicos (tração, cisalhamento e flexão) e térmicos, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Após a modificação química, os resultados de FTIR mostraram o aparecimento de grupos acetila e redução de ligações OH para todas as fibras. Juntamente com a caracterização por SEM, observou-se que a acetilação alterou a morfologia das fibras, resultando assim, em uma diminuição das suas propriedades mecânicas, provavelmente devido ao novo aspecto morfológico obtido. A caracterização térmica dos compósitos à base de celulose e celulignina não tratadas e tratadas apresentou estabilidade intermediária em relação à matriz e fibra. Finalmente, os resultados de DSC revelaram que os compósitos reforçados com fibras não tratadas eram mais cristalinos do que o obtido para o PP puro.

Mulinari et al. (2009) avaliaram compósitos de celulose de bagaço de cana-de-açúcar com polietileno de alta densidade. Os compósitos foram produzidos através de um misturador termocinético. Os resultados mostraram que a modificação de celulose de bagaço de cana-de-açúcar com oxiclreto de zircônio foi realizada com sucesso e que este material de reforço

com polietileno de alta densidade apresentou resistência à tração superior à da celulose de bagaço de cana-de-açúcar não modificada.

As propriedades dos compósitos desenvolvidos com fibras lignocelulósicas dependem do tipo de fibra e do polímero utilizado na mistura, podendo ser necessário um tratamento superficial da fibra ou adição de agentes de acoplamento de modo a melhorar a interação da fibra hidrofílica com matrizes hidrofóbicas (PAIVA; FROLLINI, 2006). Segundo Campos et al. (2011), tratamentos químicos, tais como o tratamento alcalino com NaOH, os quais removem as impurezas superficiais, induzem a uma superfície rugosa das fibras, melhorando a adesão fibra-matriz e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos compósitos. Alguns tratamentos químicos comuns serão descritos a seguir.

#### 1.4.1 Tratamento químico das fibras lignocelulósicas

A modificação química aumenta a adesão interfacial dos compósitos, melhorando algumas das suas propriedades mecânicas. Os mecanismos de adesão podem ser divididos em mecânico, eletrostático, químico, adsorção e interdifusão. A adesão mecânica ocorre a partir do preenchimento da matriz com o material de reforço, a atração eletrostática acontece quando as duas superfícies apresentam cargas elétricas opostas, enquanto que a ligação química ocorre com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga. A adesão por adsorção ou molhamento ocorre quando o material polimérico recobre a superfície da carga e interdifusão consiste na formação de ligações entre as superfícies da matriz e da fibra (COLOM et al., 2003).

A partir da definição de uma fonte de celulose purificada, os dois principais tratamentos utilizados para extração da nanocelulose são a hidrólise ácida e a desfibrilação mecânica. Uma importante diferença entre estes dois processos é o tipo de produto final. No primeiro, obtêm-se a celulose nanocristalina (CNC) com comprimento na faixa de 100 até 600 nm e, no segundo, a celulose nanofibrilada com comprimento superior a 600 nm. As microfibrilas de celulose são compostas por regiões cristalinas e amorfas, estas últimas são preferencialmente atacadas e, com isso, a celulose nanocristalina (CNC) é extraída. No caso da desfibrilação mecânica, a celulose nanofibrilada (CNF) é produzida por meio de um processo de moagem coloidal ou um tratamento mecânico, promovendo o cisalhamento das microfibrilas (ZIMMERMANN et al., 2004; ZIMMERMANN et al., 2010).

Existem regiões nas microfibrilas de celulose onde as cadeias de celulose estão dispostas em uma estrutura altamente ordenada, chamada de região cristalina, e regiões onde a estrutura apresenta-se desordenada, chamada de região amorfa. A remoção dos componentes amorfos presentes nas fibras pode ser realizada mediante tratamento das mesmas com reagentes seletivos e condições de processo de tal forma que não agridam as estruturas da celulose. Os ácidos fortes utilizados durante a hidrólise atacam mais facilmente as regiões amorfas, devido a maior desordem presente nestas estruturas. Condições de hidrólise controladas (temperatura, tempo e concentração de ácido) resultam em suspensões de CNC estáveis, devido à repulsão eletrostática entre as partículas carregadas negativamente na superfície (LIMA; BORSALI, 2004).

Cao et al. (2006) investigaram compósitos biodegradáveis reforçados com o emprego de fibra de bagaço não tratada e com tratamento alcalino. Posteriormente as suas propriedades mecânicas foram analisadas. As propriedades mecânicas dos compósitos fabricados por fibras tratadas com tratamento alcalino eram superiores às fibras não tratadas. Compósitos de fibras tratadas com solução de NaOH 1% apresentaram os melhores resultados dentre os analisados. Houve uma melhoria de 13% na resistência à tração, 14% na resistência à flexão e 30% na resistência ao impacto. Observações através de microscopia eletrônica de varredura (SEM) na superfície de fratura dos compósitos mostraram que a modificação da superfície da fibra ocorreu e melhorou a adesão fibra-matriz.

As fibras lignocelulósicas são hidrofílicas, o que dificulta sua interação com matrizes apolares (D'ALMEIDA et al., 2005). Diversos processos de modificação química das fibras, como: esterificação, transesterificação, eterificação, tratamento com silanos e reações de graftização tem sido utilizadas tanto para reduzir o caráter hidrofílico das fibras, assim como, torná-las mais resistentes a degradação (SAHA et al., 2016). Outros métodos utilizados frequentemente envolvem a utilização de polímeros graftizados com anidrido maleico e o tratamento das fibras com álcalis (mercerização). Alguns desses métodos serão descritos a seguir.

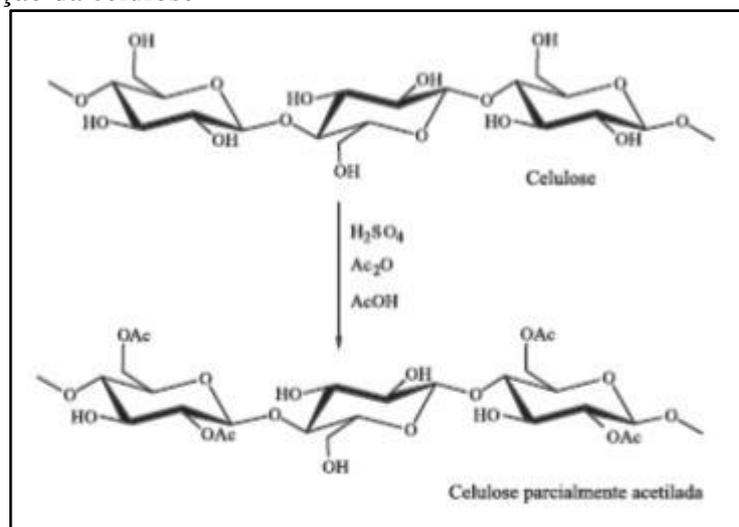
#### 1.4.1.1 Esterificação

Reações de esterificação tem como característica reduzir a polaridade das fibras e aumentar a estabilidade dos compósitos (SAHA et al., 2011). Vários reagentes tem sido

utilizados nessas reações, como: ácido acético/anidrido acético, cloreto de benzoíla, ácidos graxos e ácido succínico. Reações de acetilação e de esterificação com ácido succínico serão descritas a seguir.

D'Almeida et al. (2005) trataram quimicamente fibras de bucha (*Luffa cylindrica*) por acetilação, resultando em redução da polaridade das moléculas de celulose e na remoção da camada superficial das fibras, aumentando a área disponível para a adesão. Lopes et al. (2011) realizaram um tratamento das fibras de curauá através de acetilação que resultou em diminuição da capacidade hidrofílica das fibras e alteração na estrutura cristalina das fibras. Maia e Mulinari (2011) realizaram modificação química das fibras de bagaço de cana de açúcar, através de reação de esterificação das fibras com anidrido acético em tolueno reduzindo o caráter hidrofílico das fibras. Os pesquisadores verificaram que a presença do tolueno protegeu a fibra durante a reação química, mantendo o aspecto fibroso. A Figura 9 ilustra a acetilação da celulose a partir do tratamento com ácido acético e anidrido acético em meio de ácido sulfúrico, resultando na substituição dos grupos hidroxila por acetila.

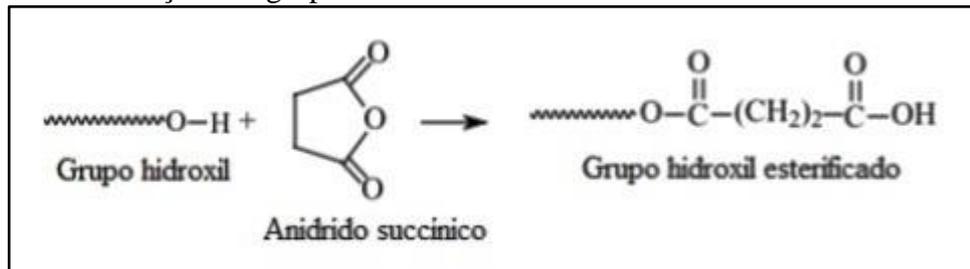
Figura 9 - Acetilação da celulose



Fonte: D'ALMEIDA et al., 2005.

Paiva e Frollini (2006) utilizaram o anidrido succínico como sendo reagente para a esterificação dos grupos hidroxila. A Figura 10 representa a esterificação dos grupos hidroxila da fibra a partir do tratamento com anidrido succínico.

Figura 10 - Esterificação dos grupos hidroxilados

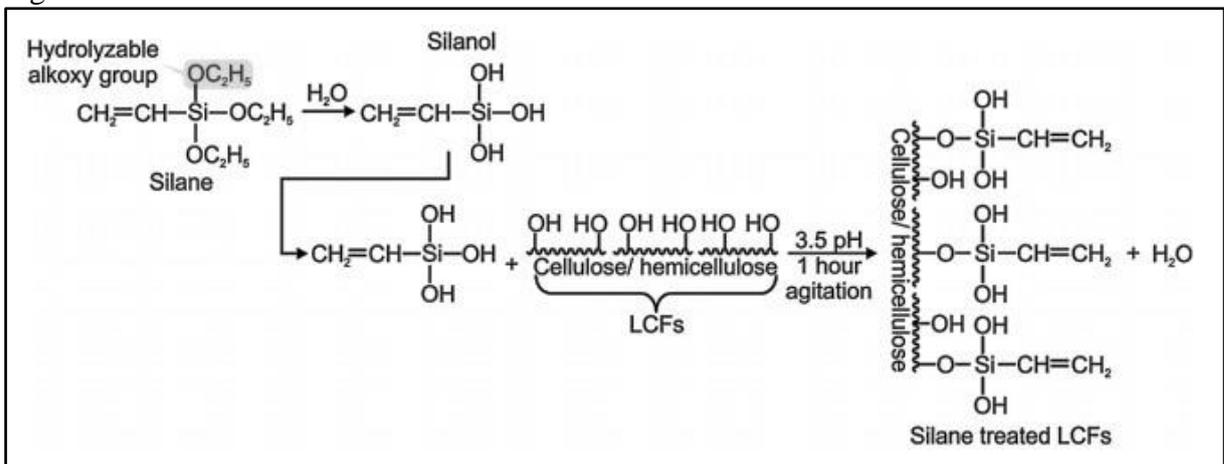


Fonte: adaptado de PAIVA e FROLLINI, 2006.

#### 1.4.1.2 Tratamento com silanos

Silanos podem ser hidrolisados e conectados aos grupos hidroxila das cadeias de celulose ou das hemicelulose através de ligações covalentes, de acordo com a Figura 11. A estrutura em rede formada entre as fibras tratadas com silanos e a matriz não apresentam inchamento, apresentando maior resistência química e aumento da resistência à tração (SAHA et al., 2016).

Figura 11 - Tratamento com silano

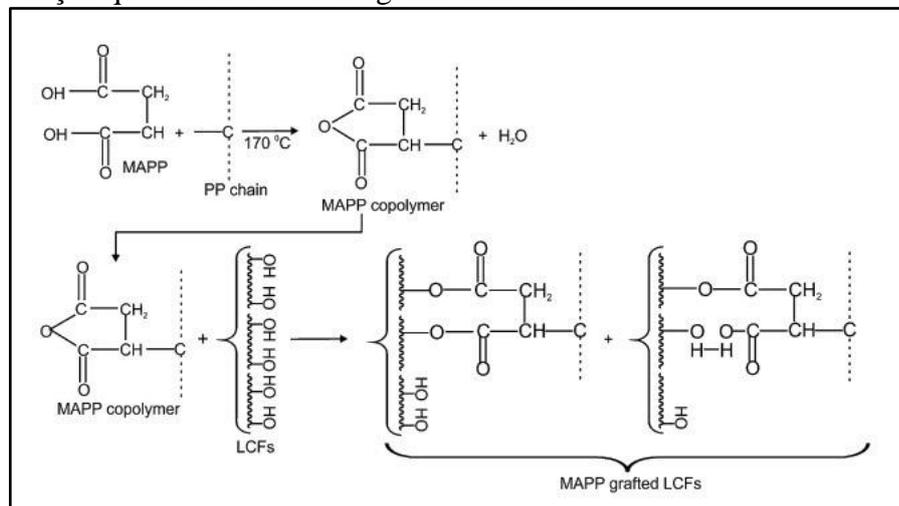


Fonte: adaptado de SAHA et al., 2016.

### 1.4.1.3 Utilização de polímeros graftizados contendo anidrido maleico como agente de acoplamento de fibras lignocelulósicas e matrizes apolares

A utilização de polímeros graftizados com anidrido maleico como agente de acoplamento entre matrizes apolares e fibras lignocelulósicas contribui para reduzir o caráter hidrofílico das fibras e melhorar propriedades mecânicas, como a resistência à tração e a resistência à flexão. A Figura 12 apresenta a reação entre o polipropileno graftizado com anidrido maleico e uma fibra lignocelulósica.

Figura 12 - Reação química entre fibra lignocelulósica e MAPP



Fonte: adaptado de SAHA et al., 2016.

O mecanismo de reação pode ser dividido em duas etapas. Primeiro, ocorre a ativação do polímero graftizado com anidrido maleico por aquecimento (temperatura de 170°C), efetuado antes do tratamento da fibra, e na segunda etapa, ocorre a esterificação da celulose. Após o tratamento, a energia superficial das fibras é aumentada a um nível muito próximo da energia superficial da matriz, promovendo melhor molhabilidade das fibras e maior adesão interfacial.

#### 1.4.1.4 Mercerização

Mercerização é um tratamento químico das fibras que é muito utilizado na indústria têxtil. De acordo com Hashim et al. (2012), a mercerização é um processo no qual a fibra vegetal é submetida a uma interação com uma solução aquosa concentrada de uma base forte, produzindo inchamento significativo da fibra, promovendo mudanças na sua estrutura fina, dimensão, morfologia e propriedades mecânicas. O tipo e a concentração da base utilizada tem influência no grau de inchamento e portanto, no grau de transformação da rede cristalina monoclinica da celulose I, presente na celulose nativa, para a forma polimórfica de celulose II. A remoção dos outros constituintes da fibra, como lignina, graxas e hemiceluloses, através da escolha da solução alcalina adequada, afeta as propriedades de tensão das fibras. A remoção desses componentes, afeta a topografia da fibra, e conduz também a um aumento da rugosidade e da razão L/D da fibra. Em consequência, ocorre um aumento da área de contato fibra/matriz, resultando em propriedades de desempenho superiores dos compósitos obtidos.

#### 1.4.1.5 Deslignificação

O processo de deslignificação/branqueamento constitui de alternativas para que ocorra a remoção das ligações covalentes existentes entre a celulose e a lignina. Tais processos envolvem tratamentos com ácidos, álcalis, solventes com polaridade menor que a água e agentes oxidantes ou surfactantes, além de processos físicos. Dentre os agentes oxidantes, geralmente são utilizados clorito de sódio, ácido peracético e peróxido de hidrogênio, os quais atuam na oxidabilidade dos grupos fenólicos da lignina (REGULY, 1996).

O cloro e seus compostos são amplamente utilizados em escala laboratorial para a remoção de lignina de fibras vegetais. A lignina é oxidada pelo cloro e cloritos, ocorrendo à deslignificação e formação de grupos hidroxila, carbonila e carboxílico, sendo que estes facilitam a solubilização da lignina em um posterior tratamento alcalino, denominado de mercerização (DUFRESNE et al., 2000).

Chattopadhyay (1945) estudou a influência do clorito de sódio na deslignificação da fibra de juta. No estudo, concluiu que o período mínimo de exposição para completa remoção da lignina foi de 4 horas, onde mais de 60% da lignina foi dissolvida na primeira hora. A

temperatura ótima para a deslignificação da fibra foi no intervalo de 60 a 70°C, e a agitação frequente do balão durante a reação entre as fibras e o clorito de sódio resultou em remoção rápida e completa da lignina e hemicelulose. O pH ótimo para a reação foi cerca de 4.

Cerqueira et al. (2011) analisaram o comportamento mecânico de fibras de bagaço de cana-de-açúcar que passaram por um pré-tratamento com uma solução de ácido sulfúrico a 10%, seguido de processo de deslignificação com uma solução de hidróxido de sódio a 1%. Estas fibras foram misturadas com o polipropileno em um misturador termocinético e foram obtidos as composições de 5 a 20% em peso de fibras. Em seguida, as propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração, impacto e flexão de 3 pontos. Os resultados mostraram melhorar a resistência à tração, impacto e flexão dos compósitos em comparação com o polipropileno puro.

Outro tipo de tratamento químico tradicionalmente utilizado é a deslignificação, que visa a remoção de lignina e a redução de cristalinidade da celulose promovendo o acesso dos agentes hidrolíticos à celulose. Os processos de polpação empregados industrialmente para a remoção da celulose são os processos Kraft, soda e sulfito. As ligninas recuperadas nesses processos são denominadas respectivamente, como ligninas Kraft, soda e lignissulfonatos (MARABEZI, 2014).

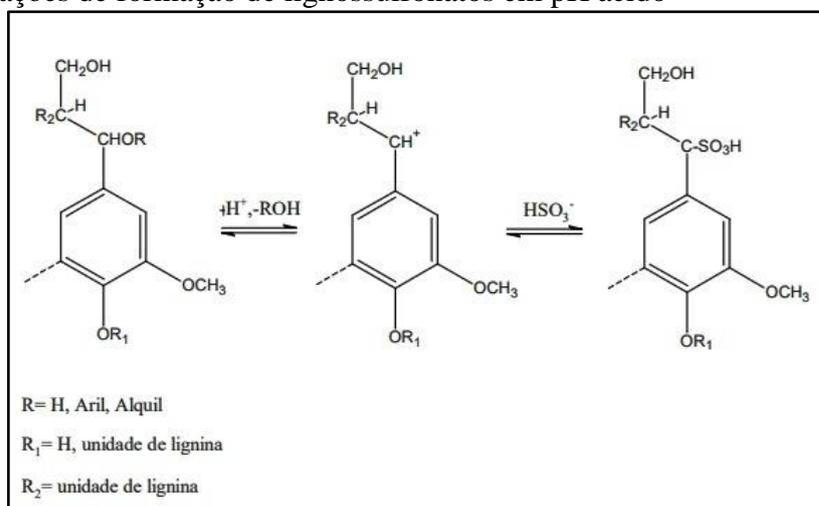
#### 1.4.1.5.1 Processo Kraft

O processo Kraft é o mais usado no Brasil e envolve o tratamento do material lignocelulósico a alta temperatura com uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Esse processo promove a degradação e dissolução de 90-95% da lignina originalmente presente e ao isolamento da polpa celulósica. Apesar do processo Kraft ser o mais utilizado a nível mundial, a recuperação da lignina Kraft e o desenvolvimento de novos materiais não é amplamente praticada, devido ao fato de que esse processo se baseia na recuperação de produtos químicos e de energia que envolve a queima do licor de polpação, etapa requerida para a viabilidade econômica do processo (LIN; DENCE, 1992; JÖNSSON, 2008).

#### 1.4.1.5.2 Processo de polpação sulfito

Esse processo foi desenvolvido por Benjamim Tilghman em 1867 e dominou de forma absoluta, durante cerca de 80 anos, o processo de produção de pastas químicas de celulose de madeiras. Nesse processo, a madeira é tratada em temperaturas entre 140-170°C com uma solução aquosa de sais de sulfito ou bissulfito de diferentes contra íons, como: sódio, magnésio, amônio e cálcio. Durante este processo, ocorre reações de clivagem da ligação carbono-oxigênio, que interconectam as unidades de lignina e sulfonação da cadeia alifática da lignina. Essas reações são apresentadas na Figura 13. Cerca de 4-8% de enxofre é incorporado nas moléculas de lignina, na maioria das vezes na forma de grupos sulfonato, que são responsáveis pela solubilidade da lignina em água e evitam a sua recondensação. Nesse processo citado, os carboidratos, e em especial, as hemiceluloses são dissolvidas de forma considerável, e além disso, podem estar quimicamente combinadas com algumas frações de lignossulfatos (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Figura 13 - Reações de formação de lignossulfonatos em pH ácido



Fonte: adaptado de GANDINI E BELGACEM, 2008.

#### 1.4.1.5.3 Processos de polpação soda

No processo de polpação soda, o material lignocelulósico é tratado como uma solução aquosa de hidróxido de sódio em temperaturas que podem chegar até 160°C. A remoção da

lignina ocorre pela ruptura da ligação éter em unidades fenólicas, seguida pelas eterificação das unidades fenólicas. A geração de grupos fenólicos livres resulta em fragmentos de lignina que são solúveis em meio alcalino. As ligninas soda são obtidas, de forma geral, a partir de plantas diferentes de madeira que apresentam diferenças estruturais em relação à lignina da madeira (MARABEZI, 2014).

#### 1.4.2 Compósitos de matriz polimérica reforçados com bagaço de mandioca

O processamento de raízes de mandioca para a produção de amido gera resíduos. A fração sólida mais abundante é denominada bagaço de mandioca, que é um material muito úmido, fibroso e amiláceo. Há alguns estudos publicados que demonstram que esse resíduo tem potencial para ser utilizado como elemento de reforço em compósitos poliméricos.

Que seja do meu conhecimento não há artigo publicado na literatura, versando sobre a utilização do bagaço de mandioca como elemento de reforço de polipropileno. Entretanto, existem alguns artigos publicados, abordando o desenvolvimento de compósitos constituídos de bagaço de mandioca e outras matrizes poliméricas. Um resumo desses trabalhos será apresentado a seguir.

Farias et al. (2014) desenvolveram um estudo com a finalidade de avaliar a viabilidade de utilização do bagaço de mandioca em compósitos. Com esse objetivo, amostras de bagaço de mandioca provenientes de duas plantas industriais localizadas em estados diferentes do Brasil, respectivamente, Paraná (PR) e São Paulo (SP), foram coletadas. As amostras foram secas, moídas e peneiradas dando origem a uma farinha com granulometria menor que 250  $\mu\text{m}$ . A composição química dessas amostras foi avaliada através da determinação de proteínas, fibras, lipídeos, resíduos minerais e umidade. O teor de amido foi determinado após hidrólise enzimática e quantificação de glicose e o teor de carboidratos foi calculado por diferença. As amostras do bagaço e dos compósitos produzidos com polietileno de baixa densidade (LDPE) foram caracterizadas através da determinação de cor, de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios X e análise de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e determinação do teor de umidade em equilíbrio expressa em base seca e a atividade de água através de isotermas de sorção do bagaço foram também efetuadas para caracterizar o bagaço. As propriedades mecânicas dos

compósitos produzidos foram também determinadas. Os resultados obtidos demonstram que as amostras de bagaço de mandioca apresentavam diferentes teores de amido e alto teor de fibras, que assim como a cor e aparência, foram relacionados às condições de processamento. Essas diferenças foram também confirmadas através de AFM, DSC e colorimetria. Os difratogramas de raios X mostraram que a amostra PR apresentava um perfil tipo A, característico do amido de mandioca. A amostra SP não apresentou um difratograma típico, devido às condições de secagem que promoveram a gelatinização do amido. Os espectros de FTIR das amostras de bagaço foram muito similares ao do amido de mandioca, exceto pela presença de um pico a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , característico de grupo carboxila. O DSC confirmou a gelatinização da amostra SP assim como a presença do amido granular na amostra PR. A incorporação dos bagaços aos compósitos causou o aumento da rigidez, mas promoveu perda de resistência mecânica. Esse resultado foi atribuído ao processamento, efetuado em monorosca, que não possibilitou a obtenção de misturas dispersivas e distributivas. Devido a esse fato, todos os compósitos fraturaram mais facilmente do que o polietileno. Esse resultado foi atribuído à nucleação e propagação de trincas devido à mistura incompleta dos constituintes dos compósitos, durante o processo de injeção.

Travalini (2015) desenvolveu um estudo, cujo objetivo foi a obtenção de nanocelulose com elevado grau de cristalinidade a partir do bagaço de mandioca. De forma a atingir tal objetivo, a fibra foi branqueada com clorito de sódio e posteriormente com sulfito de sódio e submetida à hidrólise com ácido sulfúrico, a uma temperatura de  $45^{\circ}\text{C}$  durante 120 minutos. A celulose microcristalina PA (Synth, Brasil) foi utilizada como referência. O grau de cristalinidade determinado para a nanocelulose extraída do bagaço de mandioca foi de 84,1%. Sendo esse valor muito superior aos encontrados na literatura para este tipo de fonte de celulose, os autores consideraram que a nanocelulose produzida através da metodologia adotada apresenta viabilidade de utilização em processos industriais.

Obasi e Igwe (2014) avaliaram os efeitos do teor de amido e do uso de PP-g-MA como compatibilizante sobre as propriedades dos compósitos de polipropileno carregados com amido de mandioca. Os compósitos foram produzidos em máquina de moldagem por injeção com uma velocidade de rotação de 50 rpm e zonas de temperatura de  $160\text{-}190^{\circ}\text{C}$ . O teor de amido presente nos compósitos variou de 0-50%. Para os compósitos com o uso do agente compatibilizante, o teor de PP-g-MA utilizado foi de 10% baseado no teor de amido. Os resultados mecânicos, mostraram que o caráter hidrofílico pronunciado do amido, impediu a capacidade de desenvolver fortes ligações interfaciais, com a matriz de polipropileno que é apolar. Em maiores teores de carga, as interações amido-amido predominaram sobre as

interações amido-polipropileno, conduzindo a aglomeração das moléculas de amido, dentro da matriz de polipropileno. Este comportamento indica uma transferência de tensão fraca do elemento fibroso, devido a molhabilidade deficiente do amido pela matriz nos compósitos obtidos. A incorporação do amido nos compósitos restringiu a mobilidade da cadeia polimérica da matriz de PP, contribuindo para o aumento da rigidez com o aumento da concentração de amido empregado nos compósitos. Teores de amido maiores adicionados no polipropileno reduziram a resistência à tração devido a pobre adesão interfacial entre o amido e a matriz. O uso do PP-g-MA promoveu o aumento do Módulo de Young, da resistência à tração e o decréscimo do alongamento na ruptura em relação aos compósitos processados sem o agente compatibilizante. Os valores das propriedades mecânicas dos compósitos, entretanto, foram mais baixos do que os obtidos com o polipropileno, indicando que o amido não atuou como elemento de reforço do polipropileno nas condições estudadas.

Pasquini et al. (2010) desenvolveram um processo para a obtenção de *whiskers* de celulose a partir de reações de hidrólise ácida do bagaço de mandioca com ácido sulfúrico. A caracterização dos materiais obtidos mostraram que *whiskers* de celulose com alta razão de aspecto foram obtidos. Compósitos de borracha natural foram preparados utilizando *whiskers* como elemento de reforço. Os resultados obtidos através de análise dinâmico-mecânica (DMA) evidenciaram a obtenção de altos valores do módulo de armazenamento.

Teixeira et al. (2009) obtiveram nanofibrilas de celulose obtidas a partir do bagaço de mandioca. A caracterização das nanopartículas mostraram que as nanofibrilas apresentavam baixa cristalinidade. As nanofibrilas obtidas foram utilizadas como elemento de reforço em uma matriz termoplástica de amido plastificada usando glicerol ou uma mistura de glicerol e sorbitol. O efeito reforçante das nanofibrilas foi avaliado através de testes de análise dinâmico-mecânica (DMA) e através de ensaios mecânicos em tração que mostraram uma dependência com o plastificante utilizado. A estrutura morfológica das nanopartículas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A incorporação das nanofibrilas de celulose do bagaço de mandioca nas matrizes de amido termoplástico resultou em diminuição do seu caráter hidrofílico, especialmente para amostras plastificadas com glicerol.

## 2 OBJETIVO

O amplo cultivo de mandioca no Brasil, que se destaca até no cenário mundial (terceiro maior produtor), é responsável pela geração de grandes quantidades de um resíduo agroindustrial, denominado bagaço de mandioca, que é um subproduto do processo de extração do amido de mandioca. Esse resíduo fibroso e amiláceo é geralmente descartado. Sendo assim, o desenvolvimento de materiais a partir desse resíduo é relevante, tanto do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista industrial. Esse trabalho tem por objetivo, avaliar a viabilidade da utilização desse material como elemento de reforço em compósitos de polipropileno. Dessa forma, a utilização do bagaço de mandioca em compósitos contendo polipropileno, contribuiria para melhorar as propriedades mecânicas e aumentar o potencial de biodegradabilidade dos materiais obtidos, assim como para redução dos custos associados à sua produção. Vislumbrar aplicações para os materiais desenvolvidos é um dos objetivos específicos desse estudo. A adesão interfacial entre o polipropileno e o bagaço de mandioca é um fator crítico, visto que o bagaço de mandioca apresenta um alto caráter hidrofílico, enquanto o polipropileno é hidrofóbico. Com o intuito de melhorar a adesão interfacial entre esses materiais e conseqüentemente melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos, se tornou também objetivo desse trabalho desenvolver compósitos de polipropileno, carregados com farinha do bagaço de mandioca e processados com o agente compatibilizante, polipropileno graftizado com anidrido maleico, visando a obtenção de materiais com propriedades mecânicas superiores.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

O polipropileno (PP H603) com índice de fluidez (230°C/2,16 kg) de 1,5 g/10 min, foi fornecido pela empresa BRASKEM. O Polipropileno H603 é uma resina de polipropileno de baixo índice de fluidez, aditivada e especificada para uso geral, indicada para moldagem por sopro e extrusão. O PP H603 apresenta boa processabilidade, alta viscosidade extensional, ótimo balanço de rigidez/impacto e baixa transferência de sabor e odor. É utilizado para a produção de frascos para água mineral e alimentos em geral, além de chapas planas e corrugadas (BRASKEM, 2017). Algumas das suas propriedades típicas são mostradas através da Tabela 3 apresentada a seguir.

Tabela 3 - Propriedades típicas do PP H603

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1300
Resistência à Tração no escoamento	D 638	MPa	33
Alongamento no escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	98
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	40
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	53
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	95
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	154

Fonte: adaptado de BRASKEM, 2017.

O resíduo fibroso sólido utilizado nesse estudo, bagaço de mandioca (Figura 14), foi fornecido pela PROMAFA (Produtos de mandioca FADEL LTDA), localizada no município de Palmital (SP). Esse material após ser submetido a um processo de remoção de umidade foi enviado pela empresa ao Instituto Politécnico (IPRJ/UERJ), sendo devidamente armazenado no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), ensacado e mantido estabilizado em uma temperatura ambiente controlada de 21°C.

Figura 14 - Bagaço de mandioca



Fonte: O autor, 2018.

A geração deste resíduo ocorre no processo de obtenção da fécula de mandioca. A massa de mandioca é inicialmente triturada, sendo submetida posteriormente a um processo de peneiramento, geralmente 60 mesh, gerando a farinha de mandioca com granulometria fina e retendo o bagaço de mandioca, que através de processo mecânico é coletado e armazenado em local adequado.

Com o intuito de melhorar a adesão interfacial entre os constituintes do compósito, um agente compatibilizante, denominado polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), fornecido pela ADDIVANT (Polybond 3200) foi utilizado em algumas formulações dos compósitos de polipropileno carregado com farinha do bagaço de mandioca (FBM). Dentre as suas finalidades de emprego, destaca-se a capacidade de ser um agente de acoplamento para compósitos de polipropileno com fibras lignocelulósicas levando a uma redução da absorção de água e melhores propriedades de resistência à tração e flexão. Além disso, exerce a função de uma camada de amarração promovendo uma melhor compatibilidade entre materiais contendo multicamadas polares e apolares (ADDIVANT, 2013). As principais propriedades físicas típicas do Polybond 3200 podem ser visualizadas através da Tabela 4.

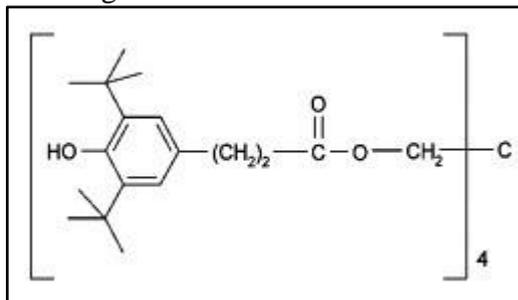
Tabela 4 - Propriedades físicas típicas do Polybond 3200

Propriedade	Valor obtido	Norma utilizada
Índice de fluidez	115 g/10 min	ASTM D-1238
Densidade (23 °C)	0,91 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-792
Densidade aparente	0,6 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-1895B
Ponto de fusão	157 °C	DSC

Fonte: adaptado de ADDIVANT, 2013.

O antioxidante Irganox 1010, fornecido pela BASF, foi utilizado para a estabilização térmica e para evitar a degradação do material. O Irganox 1010 é um antioxidante primário fenólico (Figura 15) utilizado para processamento e estabilização térmica de longo prazo. É um antioxidante fenólico primário estericamente impedido, altamente eficaz e não descolorante, que protege os substratos orgânicos contra a degradação termo-oxidativa.

Figura 15 - Fórmula química do Irganox 1010



Fonte: adaptado de BASF, 2010.

O Irganox 1010 apresenta uma boa compatibilidade, alta resistência à extração, baixa volatilidade, sem odor e sem gosto. O produto pode ser usado em combinação com outros aditivos, estabilizantes de luz ultravioleta e outros estabilizantes funcionais (BASF, 2010). As principais propriedades físicas desse material são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades físicas do Irganox 1010

Propriedade	Valor obtido
Densidade (20 °C)	1,15 g/ml
Densidade aparente (Pó)	530-630 g/l
Ponto de fusão	110-125 °C

Fonte: adaptado de BASF, 2010.

### 3.2 Análise granulométrica

O bagaço de mandioca passou por um processo de moagem através do moinho de bolas (MARCONI, MA701/21), durante um período de 72 horas para a obtenção da farinha do bagaço de mandioca (FBM) (Figura 16). Antes de realizar a moagem, o material foi seco em estufa com circulação de ar (MARCONI, MA035/1080/E) e mantido em temperatura constante de 60°C, durante um período de 12 horas. O analisador de partículas Malvern

Mastersizer 2000, acoplado com uma unidade de dispersão de amostra do tipo Hydro 2000MU, foi utilizado nessa análise. A análise granulométrica da FBM foi efetuada no equipamento, se utilizando ultrassom para a separação de aglomerados e utilizando água destilada como meio dispersante.

Figura 16 - Farinha do bagaço de mandioca



Fonte: O autor, 2018.

### 3.3 Processamento e confecção dos corpos de prova

Antes da preparação dos compósitos, amostras de polipropileno e farinha do bagaço de mandioca foram secas em estufa com circulação de ar (MARCONI, MA035/1080/E) em 60°C durante um período de 30 horas, para a remoção da umidade. Após a secagem, os materiais foram então misturados manualmente em concentrações pré-determinadas, em uma sacola plástica, e alimentados em extrusora monorosca da marca AX Plásticos, modelo AX 3032, com uma razão de comprimento/diâmetro ( $L/D=32$ ). Esse processamento inicial foi requerido, em virtude da configuração da extrusora de rosca dupla (Leistritz ZSE 18 Maxx 40 D) só permitir o processamento de materiais com forma similar, como por exemplo, pellets com pellets e pó com pó. De forma a evitar a degradação das amostras, 1% de Irganox 1010 foi adicionado a todas as amostras. Perfil de temperatura isotérmico de 160°C foi adotado nas 5 zonas de aquecimento da extrusora. A velocidade de rotação foi igual a 70 rpm. As misturas foram processadas com sete diferentes teores (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30%) (m/m) da farinha do bagaço de mandioca. Além disso, também foram processados compósitos de PP/FBM com a

presença do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), com as seguintes composições: PP/5%FBM/2%PP-g-MA, PP/15%FBM/2%PP-g-MA e PP/30%FBM/2%PP-g-MA.

Com o intuito de obter uma maior homogeneização entre os constituintes da mistura, após as etapas mencionadas acima, todo o material foi processado em extrusora dupla rosca co-rotacional, com perfil de temperatura isotérmico de 180°C, nas 10 zonas de aquecimento. A velocidade de rotação na extrusora durante o processamento utilizado foi mantida constante em 300 rpm. A introdução do material pela zona de alimentação (dosador gravimétrico) foi mantida constante em 2 kg/h. Em seguida, o material foi resfriado em tanque de água a temperatura ambiente, peletizado e colocado novamente em estufa com circulação de ar (MARCONI, MA035/1080/E) e mantido em temperatura constante de 60°C, durante 48 horas. Posteriormente, os compósitos obtidos foram armazenados em recipientes devidamente identificados.

Os corpos de prova para a realização dos ensaios de resistência à tração (ASTM D-638), resistência à flexão (ASTM D-790) e resistência ao impacto (ASTM D-256) foram confeccionados através de moldagem por injeção em injetora da marca AX Plásticos, modelo AX 16 III (FAT/UERJ), com o uso de perfil de temperatura de 210/205/200°C, velocidade de preenchimento da injetora de 90%, velocidade de recuo da rosca de 30% e tempo de resfriamento de 30 segundos.

Em resumo, podemos enfatizar que neste presente trabalho foram obtidas 10 amostras de materiais compósitos após o processamento por extrusão. As seguintes amostras foram obtidas: PP virgem, PP/5%FBM, PP/10%FBM, PP/15%FBM, PP/20%FBM, PP/25%FBM, PP/30%FBM, PP/5%FBM/2%PP-g-MA, PP/15%FBM/2%PP-g-MA e PP/30%FBM/2%PP-g-MA (Tabela 6).

Tabela 6 - Composição das amostras

AMOSTRAS	PP (%)	FBM (%)	PP-g-MA (%)
1	100	-	-
2	95	5	-
3	90	10	-
4	85	15	-
5	80	20	-
6	75	25	-
7	70	30	-
8	93	5	2
9	83	15	2
10	68	30	2

Fonte: O autor, 2018.

### 3.4 Determinação das propriedades mecânicas em tração

Ensaio de resistência à tração das diferentes amostras dos compósitos obtidos foram realizadas em Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AG-X Plus, equipada com garras para tração com distância de 25 mm, célula de carga de 5 KN e extensômetro SES-1000 da Shimadzu. A velocidade adotada de afastamento das garras foi de 45 mm/min. Os ensaios foram realizados de acordo com o estabelecido para a norma ASTM D638 (ASTM, 2014). Os corpos de prova produzidos (tipo V) foram individualmente submetidos ao ensaio de tração e os resultados obtidos foram expressos através do programa computacional denominado TRAPEZIUMX que acompanha o equipamento.

### 3.5 Determinação das propriedades mecânicas através do ensaio de impacto Izod

Os ensaios de resistência ao impacto das diferentes amostras dos compósitos obtidos foram realizados em máquina do tipo pêndulo da marca INSTRON, modelo CEAST 9050. A máquina dispõe de uma interface com um visor sensível ao toque usada pelo operador do

equipamento para inserir e selecionar os parâmetros do teste e visualizar os resultados obtidos. Foram analisados 10 corpos de prova para cada amostra. Os corpos de prova foram obtidos por injeção, entalhados em V, através do entalhador motorizado de corpos de prova da marca INSTRON e acondicionados em ambiente com temperatura controlada de 21°C durante 48 horas antes da realização dos ensaios. Posteriormente os corpos de prova foram submetidos ao teste de impacto do tipo Izod, utilizando um martelo de 0,5 Joule. Os ensaios foram realizados de acordo com o estabelecido na norma ASTM D256 (ASTM, 2018).

### **3.6 Determinação das propriedades mecânicas em flexão**

O ensaio de flexão com sistema de carregamento de 3 pontos foi realizado para todas as amostras de compósitos obtidos, através da Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AG-X Plus, equipada com célula de carga de 100 kN. Foram analisados 10 corpos de prova para cada amostra. A velocidade de deslocamento da travessa foi mantida em 10,08 mm/min. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D790 (ASTM, 2017).

### **3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

O comportamento térmico dos compósitos foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento TA, modelo DSC Q1000 V9.9 Build 303 (IMA/UFRJ). As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio. As amostras foram aquecidas até 230°C a 10°C/min, mantidas nessa temperatura por 5 min e resfriadas até a temperatura ambiente com uma taxa de resfriamento de 10°C/min. Em seguida, foram novamente aquecidas até a temperatura de 230°C na taxa de aquecimento adotada de 10°C/min. Por meio das curvas foram determinadas as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ). O grau de cristalinidade das amostras ( $X_c$ ) foi calculado utilizando a razão da entalpia de fusão do polipropileno presente nos compósitos pela entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino ( $\Delta H^\circ = 209 \text{ J/g}$ ) (ROCHA et al., 2001). As propriedades térmicas foram determinadas na etapa de resfriamento ou por meio do segundo

aquecimento, após a etapa de eliminação do histórico térmico do material no primeiro aquecimento.

### **3.8 Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica dos compósitos e o teor de carga efetivamente incorporado ao polipropileno foram avaliados através da análise termogravimétrica (TGA) efetuado em um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q500 V6.7 Build 203 (IMA/UFRJ). As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio, em faixa de temperatura de 25 até 600°C e sob a taxa de aquecimento de 10°C/min.

### **3.9 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

Para a análise da morfologia dos compósitos, os corpos de prova confeccionados para o ensaio de tração foram fraturados manualmente por meio de imersão em nitrogênio líquido durante 5 minutos. Posteriormente, as superfícies de fratura desses corpos de prova foram recobertas por um filme condutor de carbono através do metalizador DENTON VACUUM DESK V, acoplado com CARBON ACCESSORY (UERJ/MARACANÃ), com o objetivo de realizar uma análise detalhada da morfologia dos compósitos através da obtenção de imagens tridimensionais (3D). Em seguida, as superfícies de fratura foram observadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (SEM), modelo HITACHI TM 3000 (UERJ/IPRJ), utilizando incidência de feixe de elétrons de 15 kV. Os compósitos foram analisados usando ampliações de 500 vezes (500x).

### **3.10 Determinação do índice de fluidez (MFI)**

A determinação do índice de fluidez foi efetuada utilizando o plastômetro de extrusão da marca INSTRON, modelo CEAST MF 10 (UERJ/IPRJ). Para este ensaio foi utilizado a

temperatura constante de 230°C, carga de 2,16 kg e tempo de corte de 60 segundos de acordo com a norma ASTM D1238 (ASTM, 2013).

### 3.11 Difração de raios X (DRX)

A farinha do bagaço de mandioca foi analisada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) em 40 kV e 20 mA (BENINCA et al., 2008). A análise foi realizada em 20°C na faixa angular de 5 a 60° ( $2\theta$ ) com uma taxa de varredura de 3°/min. O cálculo do índice de cristalinidade (CI) foi realizado conforme a Equação 1 (SEGAL et al., 1959).

$$CI = \left( 1 - \frac{I_{(am)}}{I_{(200)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- CI é o índice de cristalinidade (%);
- $I_{(am)}$  é a intensidade de difração que representa somente o material amorfo;
- $I_{(200)}$  é a intensidade máxima do principal pico de difração que representa o material cristalino e amorfo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Resultados da análise granulométrica da FBM

A granulometria interfere diretamente na qualidade do produto final. Na indústria alimentícia, a análise granulométrica é efetuada para caracterizar o tamanho dos grânulos de um produto após moagem, especificado pelo Diâmetro Geométrico Médio (DGM) (BOBBIO; BOBBIO 1992; ZANOTTO; BELLAVER, 1996; STASIO et al., 2007).

A granulometria é uma das principais características da farinha, variando em função do processo e armazenamento. Na região Nordeste, a farinha é mais fina, enquanto que nos estados do Norte do país predominam as farinhas com maior granulometria (mais grossa). Por este motivo, a granulometria é um atributo fundamental na padronização da farinha de mandioca (ÁLVARES et al., 2013).

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos poliméricos carregados com carga particulada são fortemente influenciadas pelo tamanho da partícula, adesão interfacial entre a partícula e a matriz polimérica e pela fração volumétrica de carga utilizada (FU et al., 2008; JOSHI et al., 2006).

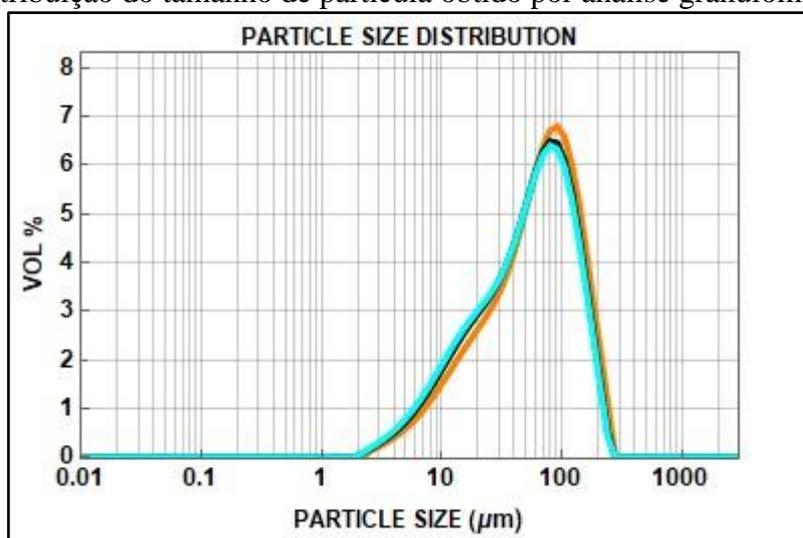
O bagaço de mandioca (BM) após passar pela etapa de moagem para obter a farinha do bagaço de mandioca (FBM) foi colocado na estufa com circulação de ar (MARCONI, MA035/1080/E) durante 30 horas por 60°C para a remoção da umidade e foi encaminhado posteriormente para o Laboratório de Fluidos e Fenômenos de Transporte (LF2T), no Instituto Politécnico do Rio de Janeiro (IPRJ/UERJ) para realizar a devida análise de granulometria do material requerido.

Três tipos distintos de análise granulométrica foram efetuadas neste presente trabalho, respectivamente, sem o uso de ultrassom, após submissão da amostra a 1 minuto de ultrassom e ainda com aplicação de ultrassom simultânea a determinação do tamanho de partícula pelo equipamento. As análises, em todos os casos, foram efetuadas em triplicata. O equipamento Malvern Mastersizer 2000 utilizado para a análise granulométrica possui acoplado o software Mastersizer 2000 versão 5.60, responsável por manipular os dados e plotar os gráficos de cada amostra. De forma a refinar o tratamento dos dados, os resultados obtidos através do software foram extrapolados em formato do bloco de notas (.txt) e importados através do software Wolfram Mathematica 10, de modo a possibilitar uma análise estatística dos dados.

Através dessa análise se obteve os valores médios (média aritmética) dos diâmetros das partículas, variância e desvio padrão de cada triplicata (análise). A análise dos resultados demonstrou que os valores obtidos das três análises são semelhantes e não apresentam uma medida de dispersão em torno da média significativa.

Análises das características dos materiais que constituem os compósitos produzidos são extremamente importantes para a compreensão dos resultados obtidos dos compósitos. Dentro desse contexto, os resultados obtidos através da análise granulométrica da farinha do bagaço de mandioca (FBM) são apresentados detalhadamente na Figura 17. Estes gráficos apresentam a distribuição do tamanho de partícula da FBM para as três análises empregadas. A Figura 17 mostra que as partículas de FBM apresentam uma distribuição larga de tamanhos de partículas, que se estende desde 2 até 270  $\mu\text{m}$ . A FBM apresenta apenas um pico definido, ao longo da distribuição granulométrica, em 80  $\mu\text{m}$ . Dez por cento (10%) das partículas possuem diâmetro menor que 10,54  $\mu\text{m}$ , 50% apresentam diâmetro inferior a 51,92  $\mu\text{m}$  e 90% das partículas possuem diâmetro inferior a 131,52  $\mu\text{m}$ .

Figura 17 - Distribuição do tamanho de partícula obtido por análise granulométrica



Fonte: O autor, 2018.

Os resultados obtidos mostram que a carga utilizada nesse estudo se encontra na escala micrométrica e que a distribuição larga de tamanho de partículas pode gerar forças de interação distintas entre as partículas da carga de reforço e a matriz polimérica, uma vez que as partículas menores tendem a interagir melhor com a matriz polimérica. Além disso, partículas pequenas menores do que cerca de 20  $\mu\text{m}$  podem ter uma força superficial superior ao próprio peso e promover a formação de aglomerados (PIRES et al., 2015).

Souza et al. (2008) sugerem que nas farinhas peneiradas, portanto, aquelas com menores granulometrias, a fração mais fina que normalmente passa através das peneiras utilizadas possui menor teor de fibras e, conseqüentemente, maior proporção de carboidratos, afirmando desse modo que existe uma correlação entre a granulometria e o teor de fibras.

Versino et al. (2015) avaliaram o uso da casca de mandioca e do bagaço de mandioca como cargas naturais em amidos termoplásticos. Neste estudo, os subprodutos da mandioca apresentaram uma distribuição do tamanho de partícula heterogênea. A casca apresentou uma maior contribuição de partículas maiores (principalmente 300  $\mu\text{m}$ ), em contrapartida ao bagaço de mandioca, que apresentou predominantemente partículas menores que 53  $\mu\text{m}$ , afetando as propriedades de barreira, mecânicas e morfológicas dos compósitos de modo distintos.

#### **4.2 Determinação das condições de processamento**

Uma etapa de enorme importância para o desenvolvimento deste trabalho é a etapa da escolha das condições adequadas do processamento do polipropileno. Neste estudo, o material foi processado por uma extrusora monorosca e, em seguida, reprocessado por extrusora dupla rosca co-rotacional. Sendo assim, a determinação das condições de processamento visa alcançar as melhores condições possíveis para que os processos de degradação durante o processamento sejam eliminados ou mitigados.

Para realizar a determinação das condições adequadas de processamento foram analisadas diversas determinações do índice de fluidez (MFI) do polipropileno obtidas em trabalho anterior (BON et al., 2018), no qual os dados fornecidos pelo fabricante, relativos ao polipropileno virgem, foram comparados com o dos materiais processados em diversas rotações distintas, empregadas nas extrusoras. Os resultados obtidos de MFI foram então inseridos no software Wolfram Mathematica 10 para uma análise estatística dos dados.

Para cada amostra de índice de fluidez (MFI), foram realizados cortes de massa pelo operador do equipamento com intervalos de 60 segundos, se obtendo um total de 10 pedaços para cada amostra. Para cada condição de processamento foram realizados triplicatas, e então, através dos valores obtidos das médias aritméticas dessas triplicatas, foram plotados os gráficos para cada condição.

Os resultados das determinações de MFI obtidos em cada condição de processamento são mostrados através da Tabela 7, que apresenta os valores obtidos da média aritmética desse parâmetro (MFI) para cada condição específica de processamento, o desvio padrão e o tipo de extrusora utilizada no processamento. A possível influência da utilização do Irganox 1010 no processamento também foi avaliada. Nessa análise foi adotado um perfil de temperatura na extrusora monorosca de 165/175/190/210/230°C e para a extrusora dupla rosca foi empregado um perfil de temperatura de 180/190/200/200/200/200/200/200/200/200°C no processamento dos materiais (MUYLAERT, 2015). Rotações do parafuso de 50 rpm, 70 rpm e 90 rpm foram utilizadas na monorosca e de 300 rpm, 400 rpm e 500 rpm foram utilizados na dupla rosca. Como o Irganox 1010 foi utilizado apenas no processamento em extrusora dupla rosca, os dados da Tabela 7 só apresentam as condições de processamento com Irganox em rotações utilizadas na dupla rosca.

Como no presente trabalho foi adotado tanto na monorosca, como na dupla rosca, perfis de temperatura mais baixos do que os utilizados no trabalho citado, os resultados de MFI obtidos anteriormente foram utilizados como base de escolha das rotações de parafuso da monorosca e da dupla rosca adotadas nesse estudo.

Tabela 7 - Determinação do índice de fluidez (MFI) para as condições de processamento

Condição analisada	MFI (g/10 min)	Desvio padrão
<b>Dados do fabricante</b>	1,50	0,15
<b>PP sem processamento</b>	1,42	0,03
<b>PP 50 rpm</b>	1,86	0,06
<b>PP 70 rpm</b>	1,71	0,06
<b>PP 90 rpm</b>	1,68	0,07
<b>PP 300 rpm</b>	1,57	0,05
<b>PP 400 rpm</b>	1,98	0,06
<b>PP 500 rpm</b>	2,36	0,09
<b>PP 300 rpm com Irganox</b>	1,29	0,03
<b>PP 400 rpm com Irganox</b>	1,30	0,03
<b>PP 500 rpm com Irganox</b>	1,35	0,03
<b>PP 50 rpm e 300 rpm</b>	2,35	0,10
<b>PP 50 rpm e 400 rpm</b>	2,47	0,06
<b>PP 50 rpm e 500 rpm</b>	3,58	0,07
<b>PP 70 rpm e 300 rpm</b>	1,95	0,06
<b>PP 70 rpm e 400 rpm</b>	2,20	0,09
<b>PP 70 rpm e 500 rpm</b>	2,89	0,08
<b>PP 90 rpm e 300 rpm</b>	1,84	0,06
<b>PP 90 rpm e 400 rpm</b>	2,24	0,08
<b>PP 90 rpm e 500 rpm</b>	2,75	0,10
<b>PP 50 rpm e 300 rpm com Irganox</b>	1,64	0,05
<b>PP 50 rpm e 400 rpm com Irganox</b>	1,69	0,04
<b>PP 50 rpm e 500 rpm com Irganox</b>	1,71	0,04
<b>PP 70 rpm e 300 rpm com Irganox</b>	1,58	0,03
<b>PP 70 rpm e 400 rpm com Irganox</b>	1,58	0,04
<b>PP 70 rpm e 500 rpm com Irganox</b>	1,60	0,05
<b>PP 90 rpm e 300 rpm com Irganox</b>	1,54	0,03
<b>PP 90 rpm e 400 rpm com Irganox</b>	1,53	0,04
<b>PP 90 rpm e 500 rpm com Irganox</b>	1,62	0,04

Fonte: O autor, 2018.

Através da análise desses resultados, pode ser observado que o índice de fluidez (MFI) do polipropileno, obtido em várias condições de processamento, está de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante. Sendo assim, poderia haver mais de uma escolha de condição de processamento para o desenvolvimento do trabalho experimental do presente estudo. Como nesse trabalho, o processamento dos materiais seria efetuado em uma primeira etapa em extrusora monorosca, e subsequentemente em dupla rosca, sendo nesse caso, o polímero aditivado com Irganox, optou-se por utilizar a velocidade de rotação de 70 rpm na monorosca e de 300 rpm na dupla rosca, pois nessa condição experimental o MFI obtido não foi muito alterado em relação ao valor fornecido pelo fabricante, indicando que não houve degradação severa do polímero.

Durante o processamento da amostra contendo polipropileno carregado com farinha do bagaço de mandioca em extrusora monorosca, foi observado que o material se tornou bastante quebradiço, apresentando sempre diversos pontos de descontinuidade, tornando a etapa de processamento na monorosca, uma etapa crítica para a obtenção dos compósitos. Com o aumento escalonado do teor de carga, incorporado na matriz polimérica, essa situação se tornava pior. A aparência dos materiais obtidos sugeria que nas condições adotadas, as partículas da FBM não eram capazes de se distribuir de maneira uniforme na matriz polimérica, gerando em certas situações, um material com acabamento superficial ruim e com fraturas, e em outras certas ocasiões, um material com uma aparência uniforme. O material, reprocessado em extrusora dupla rosca dava origem, entretanto, a um material com uma aparência de maior homogeneidade e com poucas descontinuidades ao longo de todo o processamento.

Por outro lado, com o incremento de teores de carga maiores, o problema voltava a persistir. Para resolver esta situação, uma busca na literatura foi efetuada visando obter condições de processamento mais adequadas para esse tipo de material. Vale ressaltar que o polímero e a carga não podiam ser inicialmente alimentados na extrusora dupla rosca, em virtude do polímero estar na forma de pellets e a carga na forma de pó.

Felix e Gatenholm (1991) realizaram um estudo para avaliar a adesão interfacial dos compósitos de fibras de celulose modificadas e polipropileno. As fibras de celulose receberam um tratamento superficial com PP-g-MA e, foram processadas com o polipropileno através da extrusora de rosca dupla, adotando um perfil de temperatura isotérmico de 180°C. Nessas condições experimentais, foi possível obter melhores propriedades mecânicas e de adesão interfacial entre os componentes dos compósitos.

Farias et al. (2014) avaliaram a influência do bagaço de mandioca como carga de reforço em compósitos de matriz polimérica contendo polietileno de baixa densidade (LDPE). Os compósitos foram produzidos em uma extrusora monorosca se utilizando um perfil de temperatura isotérmico de 160°C.

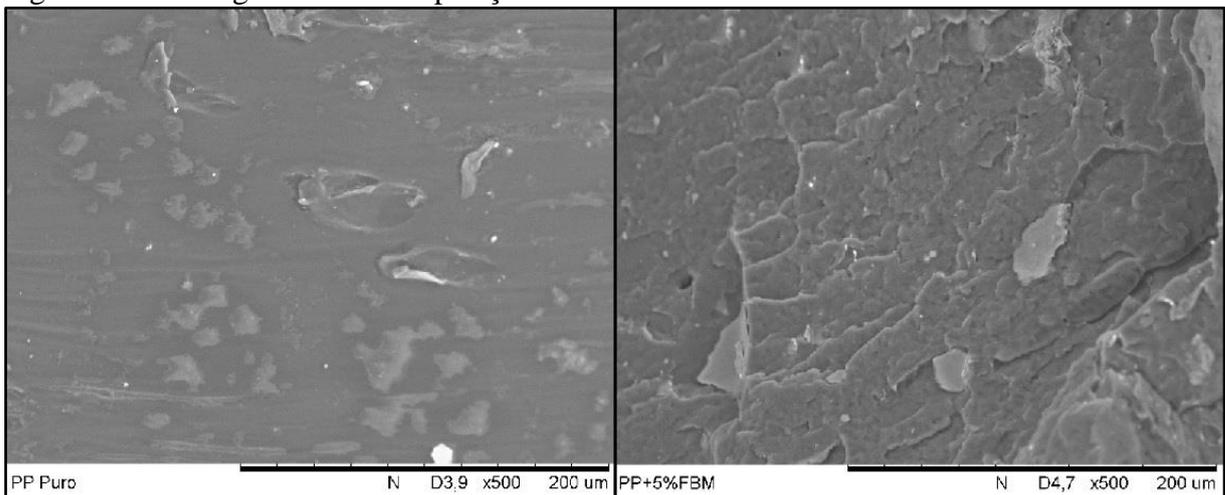
Com as informações obtidas, se adotou no presente trabalho, perfil de temperatura isotérmico de 160°C e 70 rpm na extrusora monorosca, se obtendo materiais com bom acabamento superficial e de aparência homogênea. Em seguida, os materiais obtidos foram reprocessados em extrusora dupla rosca, se adotando um perfil de temperatura isotérmico de 180°C e 300 rpm.

### 4.3 Análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A técnica empregada de microscopia eletrônica de varredura (SEM) tem por objetivo avaliar a morfologia dos compósitos. As imagens das diferentes composições processadas são utilizadas nesse estudo para relacioná-las com as propriedades obtidas dos compósitos, principalmente referente ao seu comportamento mecânico. As imagens foram realizadas com ampliações de 500x.

De modo geral, as imagens dos compósitos de PP/FBM apresentam grânulos de amido dispersos na matriz de polipropileno, e na maioria dos casos, a distribuição observada não era homogênea. Isso era esperado, visto que os grânulos de amido são hidrofílicos (FARIAS et al., 2014). As micrografias referentes ao polipropileno puro e ao compósito contendo 5% de FBM são apresentadas na Figura 18. Nesta imagem, é possível observar que para o PP puro a mistura é bastante homogênea e apresenta algumas partículas brancas, que podem ser atribuídas ao uso do Irganox 1010 na amostra. A composição com 5% de FBM, apresenta uma morfologia heterogênea, com grânulos de amido dispersos na matriz e com formação de aglomerados. A superfície parece apresentar alguma rugosidade.

Figura 18 - Micrografias das composições de PP Puro e PP/5%FBM

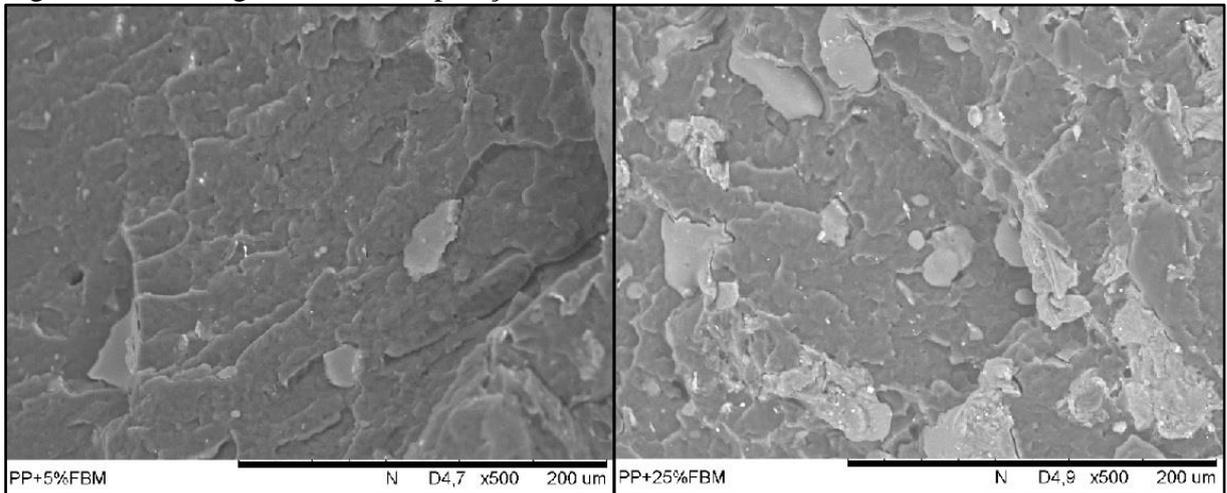


Fonte: O autor, 2019.

Micrografias foram realizadas para todas as composições dos compósitos processados e foi possível notar que com o aumento da concentração de FBM, os grânulos de amido começam a coalescer, aumentando o seu tamanho. Esse resultado se torna evidente nas micrografias dos compósitos de PP/5%FBM e PP/25%FBM apresentados na Figura 19, que

mostram também a presença de microvazios. Os grânulos de amido, como estão dispersos aleatoriamente dentro da matriz polimérica e em tamanhos distintos, promovem uma mistura heterogênea, e influenciam negativamente nas propriedades mecânicas dos compósitos.

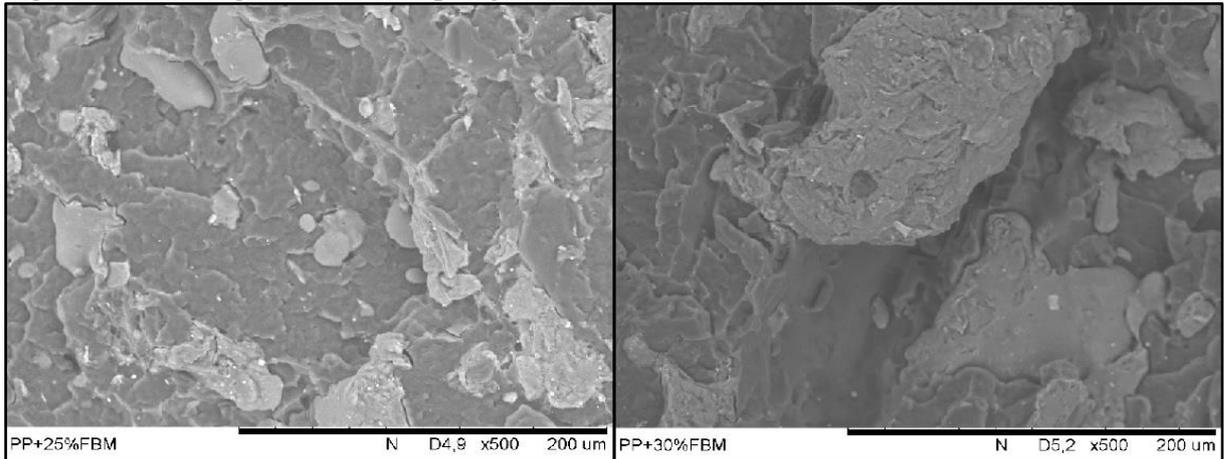
Figura 19 - Micrografias das composições de PP/5%FBM e PP/25%FBM



Fonte: O autor, 2019.

Com a concentração de 30% de FBM, foi possível observar que os grânulos de amido obtiveram tamanhos enormes (maiores que 100  $\mu\text{m}$ ), em relação as dimensões apresentadas em concentrações menores de FBM. Isso explica a tendência de queda das propriedades mecânicas nessa concentração, que foi verificado na análise do módulo de elasticidade e da resistência à flexão dos compósitos. A Figura 20 mostra uma imagem comparativa da composição contendo 25% de FBM com a de 30% de FBM. Nesta imagem, fica evidente que o compósito atingiu o nível máximo de capacidade de incorporação de FBM suportado na matriz polimérica de PP, e em concentrações superiores, os tamanhos dos grânulos de amido seriam ainda maiores (coalescendo), afetando de modo drástico o comportamento mecânico.

Figura 20 - Micrografias das composições de PP/25%FBM e PP/30%FBM

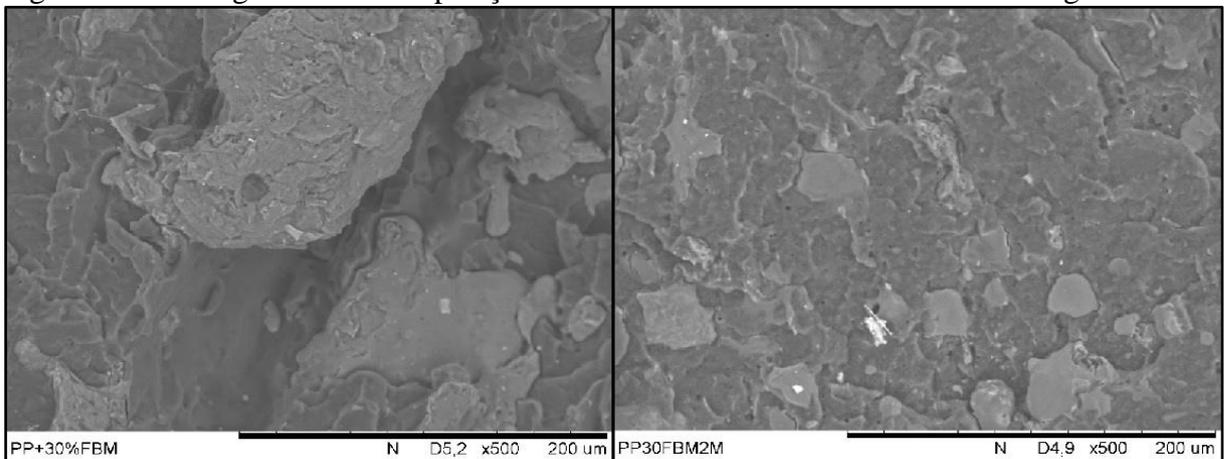


Fonte: O autor, 2019.

O agente compatibilizante foi empregado para melhorar a adesão interfacial entre os constituintes dos compósitos e promover uma melhor dispersão e homogeneidade da mistura nos compósitos. Através da Figura 21, é possível observar que este aditivo teve desempenho satisfatório, visto que promoveu a redução do tamanho de grânulos de amido, que se tornaram mais dispersas na matriz, e ainda melhorou a adesão interfacial. Em decorrência disso, o comportamento mecânico dessas composições contendo PP-g-MA apresentou melhorias com relação as composições sem o emprego do agente compatibilizante.

A Figura 21 apresenta a composição com PP/30%FBM com o agente compatibilizante e sem o agente. Fica evidente através da análise dessa imagem, que a utilização do PP-g-MA promoveu uma diminuição substancial dos tamanhos dos grânulos de amido, corroborando com a melhoria dos resultados mecânicos aferidos.

Figura 21 - Micrografias das composições de PP/30%FBM e PP/30%FBM/2%PP-g-MA



Fonte: O autor, 2019.

Como descrito na literatura, o módulo elástico é uma função apenas da superfície de contato entre a carga e o polímero, enquanto a tensão de escoamento é uma função tanto da superfície de contato como da interface polímero-partícula (EIRAS; PESSAN, 2009).

Conforme a concentração de partículas é aumentada torna-se mais difícil conseguir uma boa dispersão, o que leva a formação de aglomerados com superfície de contato menor, o que reduz o efeito das partículas nas propriedades mecânicas da matriz (EIRAS; PESSAN, 2009). Tratamento das fibras com PP-g-MA fornece melhores ligações covalentes através da interface, permitindo cristalização segmentar e então acoplamento coeso entre a matriz e a fibra (FELIX; GATENHOLM, 1991). A natureza da superfície rugosa dos compósitos pode estar associada com o seu teor de amido, quanto maior os teores de amido, mais rugosa é a superfície dos compósitos (OBASI; IGWE, 2014).

A natureza polar do amido restringe a capacidade dele de desenvolver fortes ligações com o polipropileno apolar. Em concentrações elevadas de carga, a interação carga-carga predomina sobre a interação carga-matriz conduzindo a aglomeração da carga de amido dentro da matriz polimérica. Este comportamento indica uma fraca transferência de tensão que se deve a inadequada molhabilidade da carga de amido pela matriz polimérica (OBASI; IGWE, 2014).

#### **4.4 Propriedades mecânicas em tração**

A análise das propriedades mecânicas dos materiais compósitos é extremamente importante do ponto de vista tecnológico e científico. Propriedades como: resistência à tração, tensão de escoamento, módulo de elasticidade, resistência ao impacto, resistência à flexão, entre outras, estão diretamente relacionadas a seleção adequada do material e na exploração máxima do seu potencial de uso.

As propriedades mecânicas do polipropileno e das misturas contendo PP/FBM foram investigadas através de ensaios mecânicos em tração. Através da avaliação do comportamento da curva tensão *versus* deformação do polipropileno e das suas misturas com FBM, verificou-se que o teor de FBM presente na mistura exerce influência nas propriedades obtidas. Por meio da observação da Tabela 8 e das Figuras 22, 23 e 24, é possível verificar que, de modo geral e considerando os erros associados à determinação das propriedades, a incorporação de teores elevados de FBM no PP causa um aumento do seu módulo elástico. A incorporação de

FBM em qualquer teor ao polímero causa uma redução da resistência à tração e os teores de 20 e 30% de FBM causaram uma redução da tensão de escoamento.

Tabela 8 - Dados do ensaio de tração

Composição da amostra (%)			Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)
PP	FBM	PP-g-MA			
100	0	0	823 ± 29	29,0 ± 0,9	35,7 ± 0,3
95	5	0	842 ± 43	28,5 ± 0,5	33,6 ± 0,2
90	10	0	926 ± 62	27,7 ± 0,8	30,6 ± 0,8
85	15	0	919 ± 78	27,6 ± 0,3	30,2 ± 1,0
80	20	0	829 ± 30	26,5 ± 0,4	28,9 ± 0,8
75	25	0	1035 ± 69	27,3 ± 1,1	28,1 ± 1,1
70	30	0	927 ± 43	26,2 ± 0,9	27,4 ± 0,9
93	5	2	915 ± 130	30,7 ± 0,9	35,8 ± 0,5
83	15	2	985 ± 30	32,1 ± 0,4	34,3 ± 0,5
68	30	2	998 ± 45	30,1 ± 1,7	30,7 ± 1,9

Fonte: O autor, 2018.

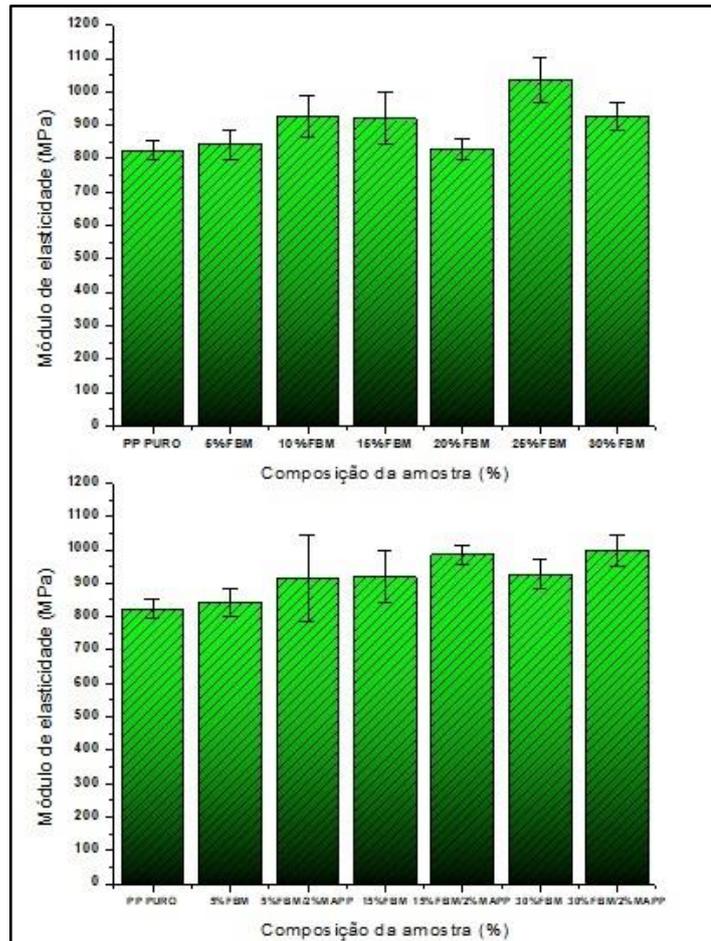
De modo geral, a incorporação de cargas rígidas aos polímeros promove um efeito enrijecedor que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas. Sendo assim, um aumento do módulo elástico com o aumento do teor de carga seria esperado.

Uma análise mais detalhada do comportamento do Módulo de Young com o teor de FBM, mostra que o módulo de elasticidade dos compósitos tende a aumentar com o aumento do teor de FBM. Os dados mostram que a incorporação de 25% de FBM ao PP, causa um aumento de 26% do valor do módulo de elasticidade (Figura 22). Por outro lado, a adição de 30% de FBM promove uma tendência de diminuição do módulo de elasticidade com relação ao valor obtido quando 25% de FBM foi adicionado ao polímero. Essa situação pode ser explicada pela formação de grandes aglomerados em concentrações mais elevadas de carga, que diminuem a superfície de contato do polímero com a carga. A formação de aglomerados ficou bastante evidente nas micrografias obtidas dos compósitos, por meio da microscopia eletrônica de varredura (SEM), que foram discutidas anteriormente.

O agente compatibilizante (PP-g-MA) utilizado com o intuito de melhorar a adesão interfacial entre os constituintes do compósito, promoveu como esperado uma melhoria das

propriedades mecânicas dos compósitos. Através da Tabela 8 e das Figuras 22, 23 e 24, pode ser observado que a inserção do agente compatibilizante afeta beneficentemente as propriedades mecânicas dos compósitos. Portanto, o PP-g-MA se torna um forte aliado em composições envolvendo matriz hidrofóbica e elemento de reforço hidrofílico.

Figura 22 - Módulo de elasticidade



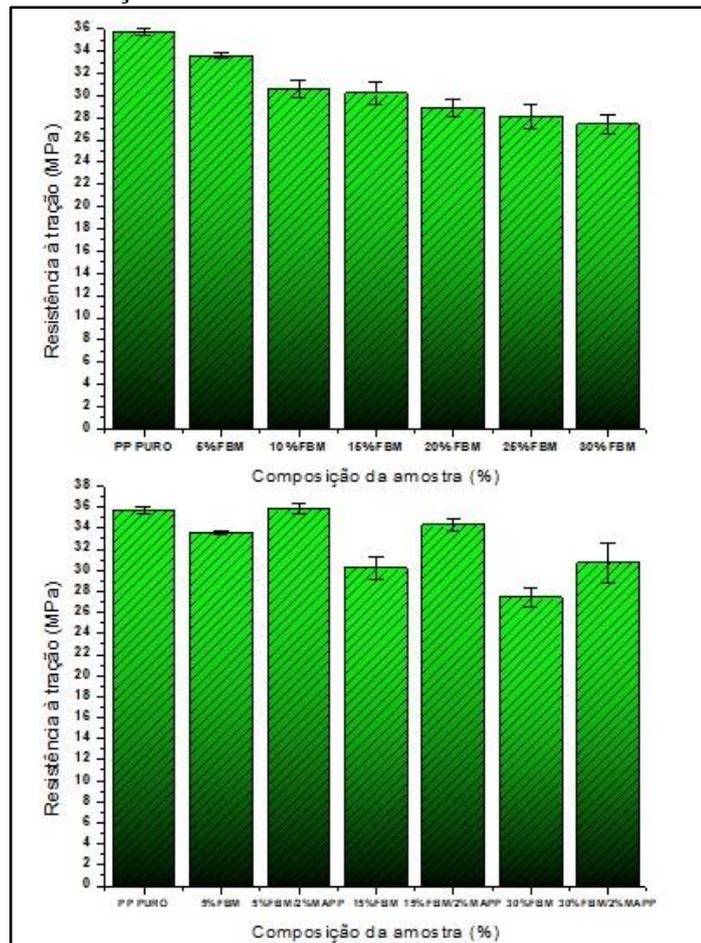
Fonte: O autor, 2019.

Analisando os resultados da Figura 22, é possível observar que os valores do módulo elástico de todas as composições contendo o agente compatibilizante (PP-g-MA), mostram de forma geral, uma tendência de aumento do módulo de elasticidade com o aumento do teor de carga incorporada ao polímero em comparação com as composições sem o compatibilizante. Essa resposta era esperada, visto que o PP-g-MA promoveu uma melhor dispersão da carga, aumentando a área de superfície de contato com o polímero. Micrografias obtidas através de SEM corroboram esses resultados.

A resistência à tração é o valor máximo da tensão suportado pelo material. Através da análise da Tabela 8 e da Figura 23, é possível verificar que o polipropileno puro apresenta o

maior valor de resistência à tração. Pode ser observado, que ocorre uma diminuição do valor dessa propriedade para pequenas concentrações de FBM (até 10%), posteriormente, apresenta uma tendência de redução para teores maiores. O compósito de PP/FBM contendo 70/30% apresentou uma resistência à tração de 27,4 MPa, que corresponde a cerca de 23% mais baixa do que a resistência à tração do polipropileno puro. Por outro lado, a composição com PP/5%FBM apresentou uma resistência à tração de 33,6 MPa que representa uma resistência à tração 6% menor do que o polipropileno puro. Este aspecto da tendência de diminuição da tensão máxima à medida que aumenta o teor de FBM, pode estar relacionado com o processo de nucleação e propagação da trinca, ocasionado devido a mistura incompleta (distribuição e dispersividade) dos constituintes dos compósitos de PP/FBM (FARIAS et al., 2014).

Figura 23 - Resistência à tração



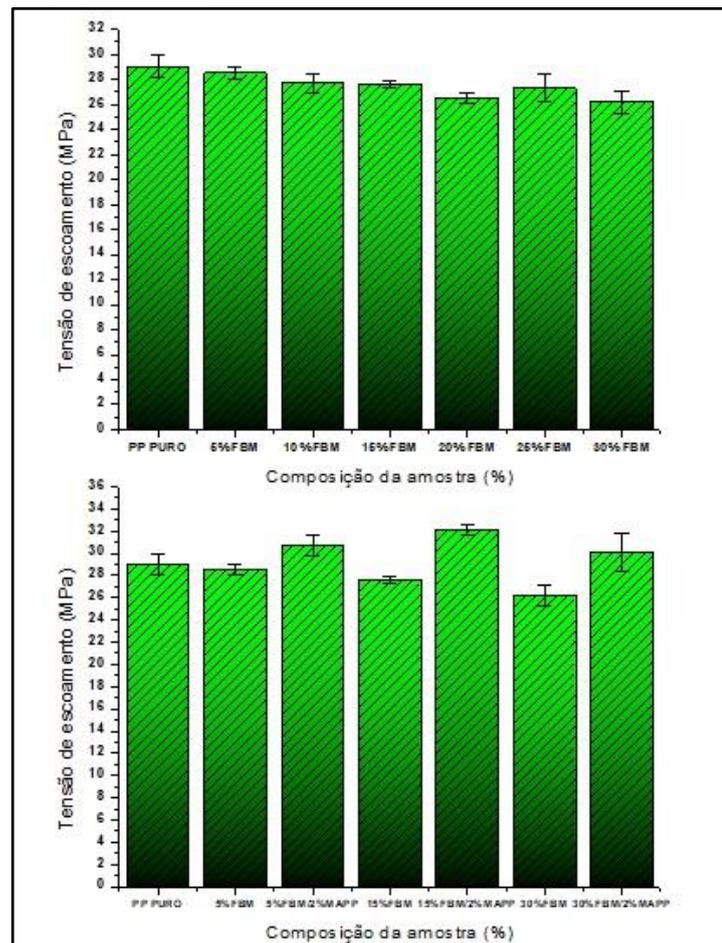
Fonte: O autor, 2019.

Os resultados obtidos comparando composições contendo o agente compatibilizante e sem a sua utilização (Figura 23), mostram que a adição do agente compatibilizante promove o aumento da resistência à tração. A composição de PP/15%FBM/2%PP-g-MA apresentou uma

melhoria de 14% do valor da sua resistência à tração em comparação com PP/15%FBM. Por outro lado, comparando com o polipropileno puro houve uma diminuição de 4% do valor dessa propriedade. Esse resultado de aumento da resistência à tração era esperado, uma vez que o agente compatibilizante promove uma melhor interação da carga com a matriz, além de uma melhor dispersão da carga. Os valores obtidos, mostram que somente a composição com PP/5%FBM/2%PP-g-MA apresentou resistência à tração similar ao do polipropileno puro. Todas as outras composições apresentaram um decréscimo do valor dessa propriedade em relação ao polipropileno puro.

Uma análise similar pode ser aplicada para a tensão de escoamento, que praticamente não foi alterada de forma significativa com o aumento do teor de FBM (Figura 24). A medida que o teor de carga foi aumentando, se observou uma tendência à redução da tensão de escoamento, e quando carregado com 30% de FBM, tensão de escoamento de 26,2 MPa, apresentou uma redução de cerca de 10% na tensão de escoamento mostrada do polipropileno.

Figura 24 - Tensão de escoamento



Fonte: O autor, 2019.

Os resultados apresentados na Tabela 8 e Figura 24, mostram que as composições contendo o agente compatibilizante (PP-g-MA), apresentaram os melhores resultados de tensão de escoamento em todas as composições analisadas. Isto indica que a adesão interfacial entre a carga e a matriz exerce um papel fundamental na determinação da tensão de escoamento do material. As micrografias obtidas através de SEM, discutidas anteriormente, mostraram que o PP-g-MA contribui também para redução do tamanho de partículas da carga. A composição com PP/15%FBM/2%PP-g-MA apresentou um aumento de 17% da tensão de escoamento com relação a composição empregada sem o uso do agente compatibilizante e de 11% em analogia com o polipropileno puro.

Farias et al. (2014) avaliaram o comportamento mecânico de compósitos de polietileno de baixa densidade (LDPE) com o bagaço de mandioca. O maior valor para a resistência à tração foi obtido para o polietileno puro. Nos compósitos, houve uma diminuição do valor de resistência à tração com o aumento do teor de bagaço de mandioca. Esse resultado é atribuído ao mecanismo de propagação e nucleação da trinca devido à mistura incompleta. A adição de bagaço de mandioca ao polietileno, promoveu uma maior rigidez aos compósitos quando comparado com o LDPE puro. Esse resultado foi demonstrado por maiores valores de módulo de elasticidade com o aumento do teor de bagaço de mandioca.

Obasi e Igwe (2014) avaliaram os efeitos do teor de amido e do uso do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) como compatibilizante nas propriedades de tração dos compósitos de polipropileno carregado com amido de mandioca. Os resultados mostraram que houve uma diminuição da resistência à tração dos compósitos com o aumento do teor de amido, atribuído a uma fraca adesão interfacial e baixa compatibilidade entre amido e polipropileno. A resistência à tração dos compósitos com o agente compatibilizante, aumentou de modo significativo com relação aos compósitos sem PP-g-MA, entretanto ainda menor do que o obtido para o polipropileno puro. Os resultados mostraram que houve um aumento do módulo de elasticidade com o incremento de maiores teores de bagaço de mandioca na matriz polimérica. Esse efeito foi relacionado ao fato de que a incorporação de amido nos compósitos restringiu a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz de polipropileno, contribuindo para a rigidez dos compósitos.

#### 4.5 Propriedades mecânicas de impacto Izod

O comportamento mecânico dos compósitos obtidos, também foi avaliado através da resistência ao impacto Izod. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D256. O ambiente do ensaio foi mantido com temperatura controlada e constante em 21°C. A resistência ao impacto para as diferentes composições é apresentada na Tabela 9.

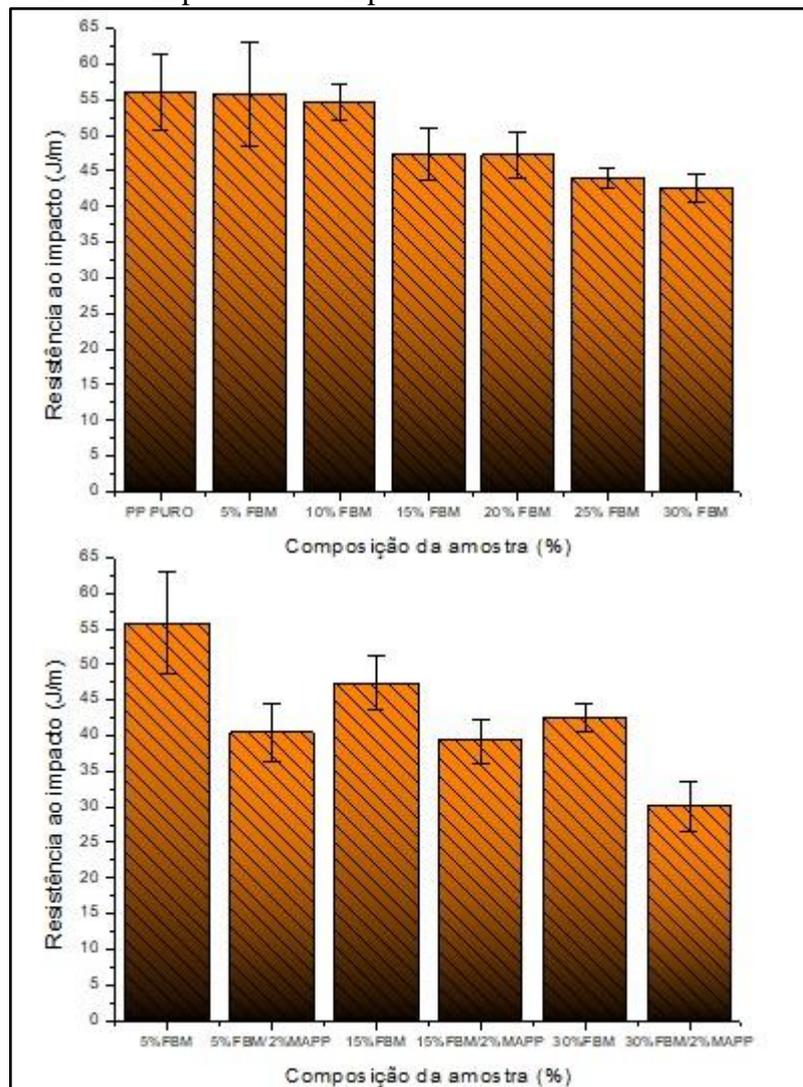
Tabela 9 - Dados do ensaio de impacto Izod

Composição da amostra (%)			Resistência ao impacto (J/m)
PP	FBM	PP-g-MA	
100	0	0	56,0 ± 5,3
95	5	0	55,8 ± 7,2
90	10	0	54,6 ± 2,5
85	15	0	47,4 ± 3,7
80	20	0	47,2 ± 3,2
75	25	0	44,0 ± 1,4
70	30	0	42,6 ± 1,9
93	5	2	40,4 ± 4,1
83	15	2	39,2 ± 3,0
68	30	2	30,1 ± 3,5

Fonte: O autor, 2018.

Os resultados apresentados na Figura 25 mostram que os valores obtidos de resistência ao impacto Izod dos compósitos sofreram uma redução acima de um carregamento de 20% de FBM com relação ao polipropileno puro. Pode ser observado que a adição de 20% de FBM ao PP, considerando o erro associado, não promoveu mudança significativa na resistência ao impacto do PP. O compósito preparado com o maior teor de carga (30%) apresentou uma resistência ao impacto de 42,6 J/m, que representa uma diminuição de 24% em relação ao PP sem agente de reforço. Essa diminuição na resistência ao impacto do compósito de PP/FBM pode ser atribuída a alta concentração de defeitos da fibra (BALAJI et al., 2014).

Figura 25 - Resistência ao impacto dos compósitos



Fonte: O autor, 2019.

Com relação aos resultados encontrados para as concentrações contendo o agente compatibilizante (PP-g-MA), é possível notar que o decréscimo dos valores se intensificam de forma mais pronunciada. Essa situação era esperada, visto que o emprego do compatibilizante tornou o compósito mais rígido (aumento do seu módulo elástico), fragilizando o compósito quando submetido ao impacto. A composição de PP/30%FBM/2%PP-g-MA apresentou uma diminuição de aproximadamente 30% da resistência ao impacto com relação a composição empregada sem a utilização do agente compatibilizante. Analisando com relação ao PP puro, ocorreu uma queda de 46% na resistência ao impacto quando comparado ao PP. Por outro lado, a composição de PP/5%FBM/2%PP-g-MA apresentou a melhor resposta com o agente compatibilizante quando submetido ao impacto, com uma resistência ao impacto de 40,4 J/m, que representa uma diminuição de 28% em relação ao polipropileno puro.

Segundo OTHMAN et al. (2006), é esperado que ao se aumentar o módulo elástico de um polímero exista um decréscimo na resistência ao impacto do material, devido ao aumento da rigidez do polímero.

#### 4.6 Propriedades mecânicas em flexão

O comportamento mecânico dos compósitos ainda foi avaliado através da resistência à flexão. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D790 e o ambiente do ensaio foi mantido com temperatura controlada e constante em 21°C. O módulo de flexão e a resistência à flexão para as diferentes composições são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados do ensaio de flexão

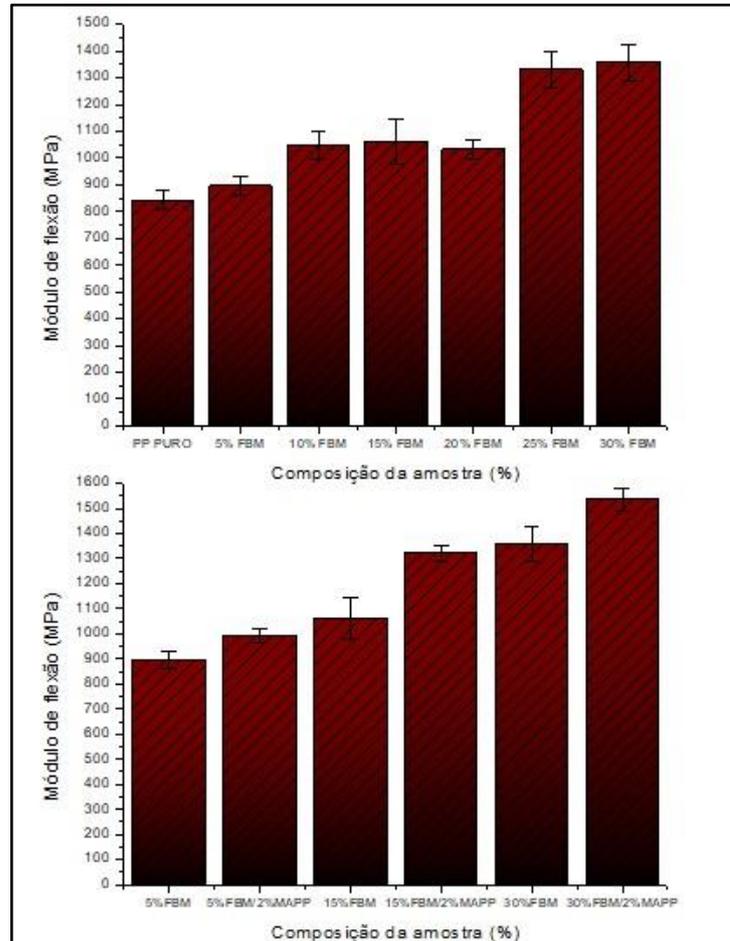
Composição da amostra (%)			Módulo de flexão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
PP	FBM	PP-g-MA		
100	0	0	842 ± 36	43,9 ± 1,3
95	5	0	895 ± 38	45,6 ± 0,7
90	10	0	1047 ± 51	48,1 ± 1,4
85	15	0	1063 ± 84	47,2 ± 1,1
80	20	0	1034 ± 35	47,2 ± 0,6
75	25	0	1330 ± 67	50,0 ± 0,9
70	30	0	1357 ± 67	48,0 ± 1,8
93	5	2	990 ± 28	47,4 ± 0,5
83	15	2	1322 ± 32	53,2 ± 0,8
68	30	2	1536 ± 44	51,2 ± 0,9

Fonte: O autor, 2018.

Os resultados apresentados na Figura 26 mostram que os valores do módulo de flexão dos compósitos sofreram, de modo geral, um aumento substancial em elevados teores de FBM. A composição contendo PP/30%FBM apresenta um módulo de flexão de 1357 MPa, que representa um aumento de 61% em relação ao módulo de flexão obtido do polipropileno puro. Esse aumento pronunciado do módulo de flexão dos compósitos pode ser atribuído ao elemento de reforço (FBM) aplicado na matriz polimérica, que por ser tratar de uma fibra,

tende a elevar a rigidez do compósito e exerce uma forte influência nos resultados obtidos. Em flexão, também pela ação da compressão que provoca redução de vazios, o que promove um maior aumento do módulo de flexão do que em tração.

Figura 26 - Módulo de flexão



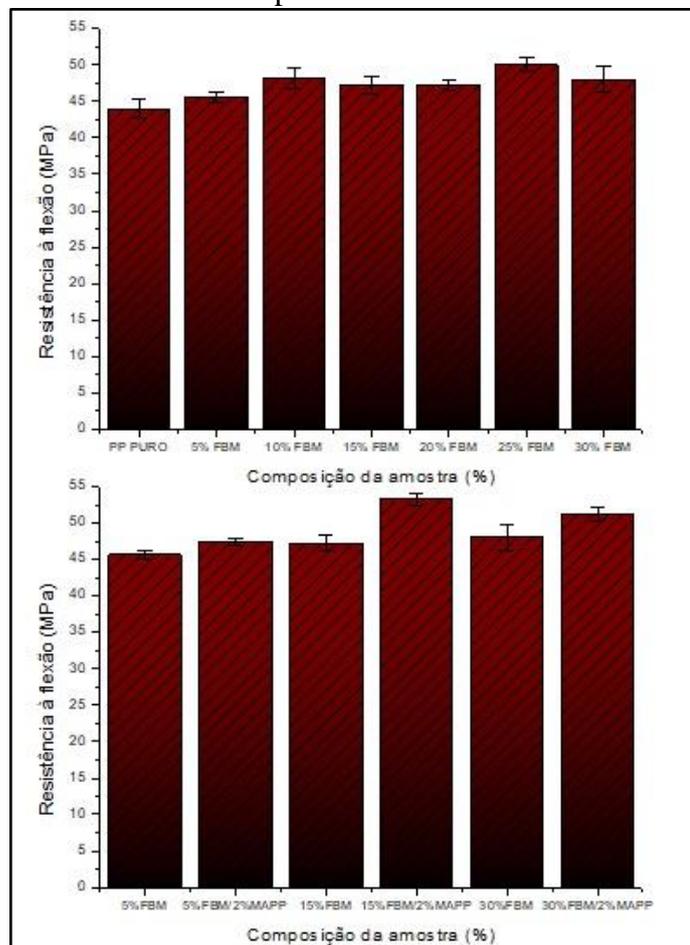
Fonte: O autor, 2019.

Relacionando os valores obtidos do módulo de flexão dos compósitos com a utilização do agente compatibilizante (PP-g-MA) e sem o seu emprego, podemos verificar que o seu uso provoca um aumento do módulo de flexão como esperado. Como pode ser observado através da Figura 26, na composição com PP/15%FBM/2%PP-g-MA, o aumento do módulo de flexão é de aproximadamente 25% em relação à mesma composição sem a utilização do agente compatibilizante. Em relação ao polipropileno puro esse aumento corresponde a cerca de 57% do módulo de flexão. O maior aumento em relação ao polipropileno puro foi observado para a composição de PP/30%FBM/2%PP-g-MA, com aumento de 83% do módulo de flexão. A adição da carga orgânica que apresenta maior módulo contribui para a redução da mobilidade polimérica. Por outro lado, a carga em flexão promove a redução de microvazios, aliado ao

aumento da molhabilidade da carga pela matriz promovida pela redução do tamanho de aglomerados, situação demonstrada nas micrografias discutidas anteriormente.

A resistência à flexão dos compósitos também foi avaliada em todas as composições. Foi observado que houve uma tendência de aumento da resistência à flexão, considerando o erro associado, com o acréscimo do teor de FBM até 25% de FBM (Figura 27). A composição com 30% de FBM apresentou um tendência de diminuição da resistência à flexão relacionado com a composição com 25% de FBM. A composição contendo PP/25%FBM promoveu um aumento de 14% da resistência à flexão analisando em relação ao polipropileno puro.

Figura 27 - Resistência à flexão dos compósitos



Fonte: O autor, 2019.

As composições contendo o agente compatibilizante apresentaram resultados melhores da resistência à flexão com relação às composições sem a utilização do agente (PP-g-MA). O PP-g-MA promove uma melhor adesão interfacial, e com isso, melhora as propriedades mecânicas dos compósitos. A composição contendo PP/15%FBM/2%PP-g-MA obteve uma melhoria de 13% da resistência à flexão em relação à composição sem o uso do agente

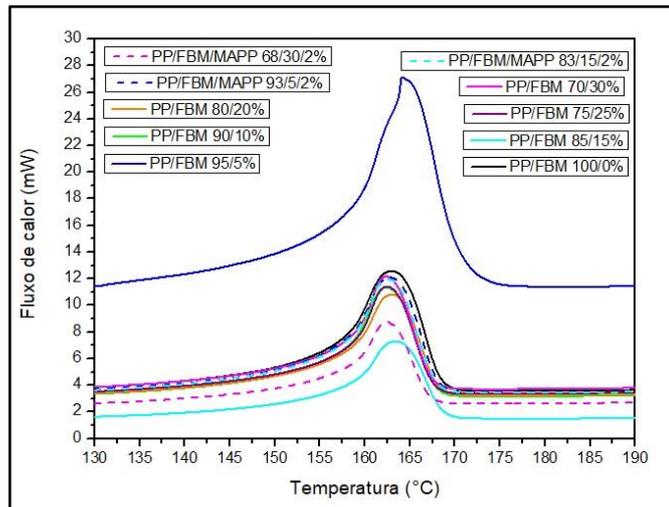
compatibilizante. Por outro lado, se comparado com o polipropileno puro esse aumento corresponde a cerca de 21% da resistência à flexão.

Tantatherdtam et al. (2009) estudaram um compósito de fibra de raiz de mandioca com polipropileno (PP) e succinato de polibutileno (PBS). Observaram que com o aumento do teor de fibras, módulo de elasticidade e módulo de flexão aumentaram, indicando maior rigidez nos compósitos carregados com fibras. Enquanto a resistência à tração e também a resistência à flexão diminuíram. A adição de agente compatibilizante (PP-g-MA) em compósitos com 50% de fibras, melhorou a resistência à flexão a níveis mais altos em relação ao polipropileno puro, dando origem a um material mais resistente porém menos flexível.

#### **4.7 Resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

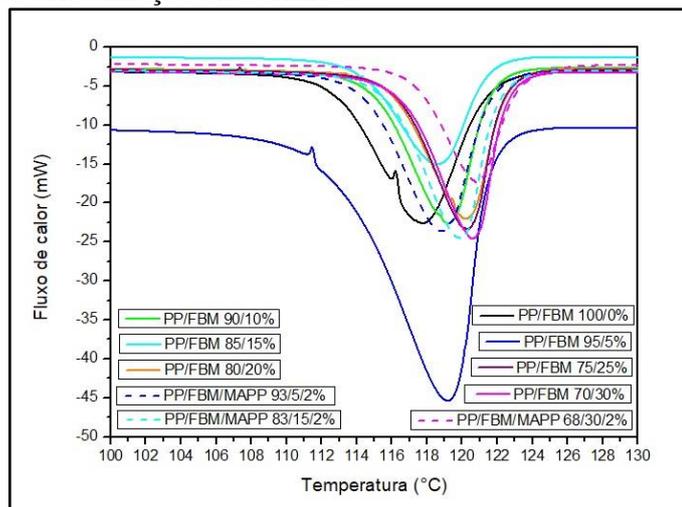
Com o objetivo de avaliar a influência obtida pela incorporação da farinha do bagaço de mandioca (FBM) e do agente compatibilizante (PP-g-MA) nas propriedades térmicas do polipropileno, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos diferentes compósitos foi realizada. A Figura 28 apresenta os picos de fusão das curvas de DSC endotérmicas para o polipropileno e suas misturas com FBM. Por meio das curvas mostradas na Figura 28 e da Tabela 11, é possível mostrar que a adição de FBM ao PP não muda consideravelmente o valor da sua temperatura de fusão ( $T_m$ ). Entretanto, todas as composições analisadas tiveram uma diminuição da largura e da amplitude do pico endotérmico com relação ao polipropileno puro, exceto para a concentração de PP/5%FBM. A Figura 29 apresenta as curvas de DSC exotérmicas obtidas para o polipropileno e os compósitos contendo PP/FBM/PP-g-MA.

Figura 28 - Curvas de fusão endotérmicas



Fonte: O autor, 2018.

Figura 29 - Curvas de cristalização exotérmicas



Fonte: O autor, 2018.

A observação das curvas exotérmicas da Figura 29 e Tabela 11, nos permite verificar que o pico de cristalização dos compósitos foi ligeiramente deslocado para temperaturas mais altas para todas as composições analisadas, em relação ao pico encontrado de cristalização para o polipropileno puro, o que pode indicar um efeito nucleante da carga. Como a análise de DSC não pode ser efetuada mais de uma vez para cada amostra, devido a análise ser realizada em uma outra instituição (IMA/UFRJ), um estudo mais aprofundado do comportamento de cristalização e fusão do polipropileno carregado com a FBM deve ser efetuada. A Figura 29 também evidencia que a largura e amplitude do pico exotérmico para a composição de PP/5%FBM é bem maior do que para o polipropileno puro. Situação similar foi encontrada para as curvas endotérmicas de fusão.

A Tabela 11 mostra os valores obtidos para a temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e o grau de cristalinidade do polipropileno e dos compósitos. Através da observação da Tabela 11, é possível mostrar que a cristalinidade das misturas contendo PP/FBM apresenta um aumento significativo para a composição contendo 5% de FBM, seguido por um queda intensa da cristalinidade para concentração de 10%, e em sequência, uma tendência de aumento para teores maiores de FBM. O compósito de PP/FBM 95/5% (m/m) apresentou um grau de cristalinidade 64% superior quando comparado com a cristalinidade do polipropileno puro.

Tabela 11 - Dados do ensaio de DSC

Composição da amostra (%)			$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Grau de cristalinidade (%)
PP	FBM	PP-g-MA				
100	0	0	118	156	83	40
95	5	0	119	159	130	66
90	10	0	119	157	63	34
85	15	0	119	157	62	35
80	20	0	120	157	70	42
75	25	0	120	157	62	40
70	30	0	121	157	61	42
93	5	2	119	156	85	44
83	15	2	120	157	73	42
68	30	2	121	157	57	40

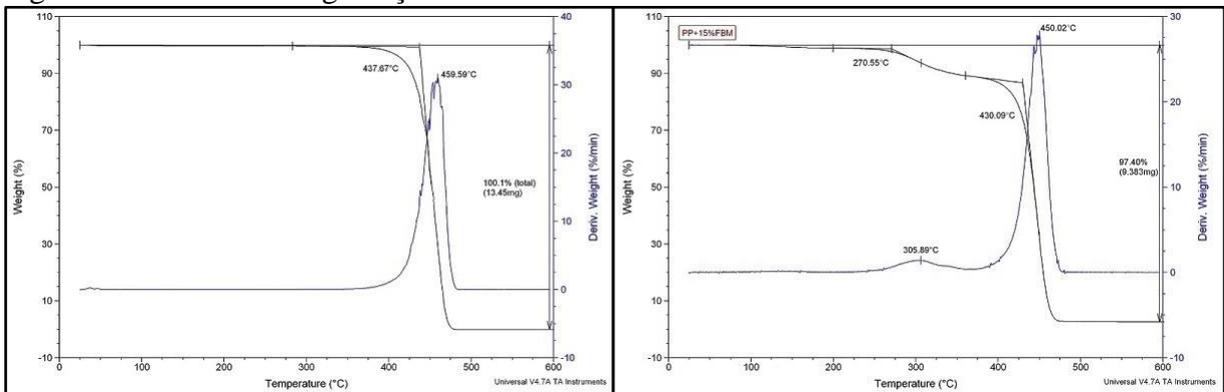
Fonte: O autor, 2018.

Os resultados obtidos mostram que a adição de um baixo teor de carga (PP/5%FBM) promoveu um aumento substancial no grau de cristalinidade do polipropileno, indicando a possibilidade dessa carga atuar como um agente nucleante, atuando em baixas concentrações, gerando pequenos pontos de descontinuidade na massa polimérica e promovendo a formação de pontos de cristais. A análise de DSC requer uma maior investigação.

#### 4.8 Resultados da análise termogravimétrica (TGA)

O objetivo do uso da técnica de análise termogravimétrica (TGA) se fundamentou em determinar a temperatura de degradação dos compósitos e avaliar o efeito da incorporação da FBM e do agente compatibilizante sobre a estabilidade térmica dos diferentes compósitos obtidos. As curvas obtidas através da análise térmica do polipropileno puro e do compósito de PP/15%FBM são mostradas na Figura 30.

Figura 30 - Curvas de degradação do PP PURO e PP/15%FBM



Fonte: O autor, 2018.

A Tabela 12 apresenta os valores da temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e da temperatura de taxa máxima de degradação ( $T_{deg}$ ) para a degradação do PP nas misturas de PP/FBM/PP-g-MA. As curvas de degradação apresentadas na Figura 30 mostram a existência de 2 picos de degradação bem distintos, um devido a degradação da FBM e outro devido a degradação do polipropileno, evidentemente na curva do PP sem adição de FBM existe apenas um pico que se refere a degradação ocorrida do polipropileno. A caracterização dos compósitos por análise termogravimétrica mostrou uma queda acentuada da estabilidade térmica do polipropileno para pequenos teores de FBM (até 15%). Com a incorporação de teores mais elevados de FBM, acima de 15%, ocorreu um aumento da estabilidade térmica. A incorporação do agente compatibilizante provocou um expressivo aumento da estabilidade térmica em relação as composições com 5% e 15% de FBM sem o agente compatibilizante, e em 30% de FBM esse aumento foi mais brando se comparado à composição sem o PP-g-MA.

Tabela 12 - Dados do ensaio de termogravimetria

Composição da amostra (%)			$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{deg}}$ (°C)
PP	FBM	PP-g-MA		
100	0	0	437,67	459,59
95	5	0	387,70	431,11
90	10	0	401,72	433,64
85	15	0	430,09	450,02
80	20	0	440,62	460,85
75	25	0	442,06	461,24
70	30	0	442,63	460,78
93	5	2	442,06	461,35
83	15	2	440,05	459,99
68	30	2	442,84	462,54

Fonte: O autor, 2018.

Arieta (2014) desenvolveu um estudo sobre a caracterização de produtos comerciais à base de amido de milho. A degradação térmica de compósitos de polipropileno com amido de milho, possibilitou a observação de 3 picos de perda de massa durante a análise. A degradação térmica tem início em 300°C, chegando ao seu máximo de degradação em 320°C. Este pico é atribuído a amilose, que é a estrutura mais linear do amido. O segundo pico de máxima degradação ocorre em 370°C, ainda referente a degradação do amido de milho, porém da estrutura da amilopectina. O último pico ocorre entre 400 e 480°C que se deve a degradação do polipropileno.

Yang et al. (2007) investigaram as características de pirólise da hemicelulose, lignina e celulose. Observaram que dentre os constituintes lignocelulósicos citados, a lignina apresenta a temperatura mais alta de decomposição, a perda de massa acontece em uma ampla faixa de temperatura (160 a 900°C) e gera resíduos sólidos.

Egute et al. (2009) estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno com fibras de curauá. A análise da degradação termogravimétrica desses compósitos mostrou que a estabilidade térmica desses compósitos é aumentada para todos os compósitos de polipropileno/fibra de curauá, sugerindo que os grupos fenóis impedidos presentes na lignina podem atuar como sequestrantes de radicais livres, atuando de forma a retardar a degradação do polímero.

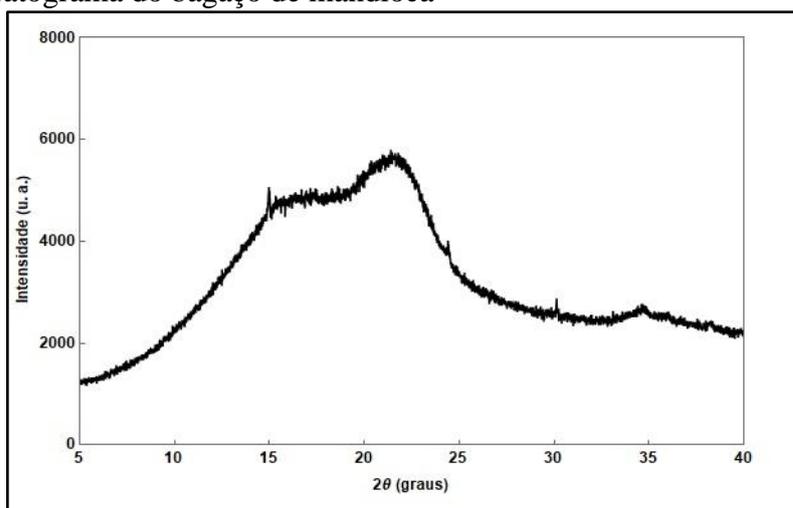
Portanto, a estabilidade térmica obtida nos resultados em altas concentrações de FBM pode estar atribuída a degradação da lignina. Uma análise mais aprofundada desse tema deve ser abordada de forma a elucidar melhor os resultados obtidos.

#### 4.9 Resultados de Difração de Raios X (DRX)

O amido é armazenado nas plantas como grânulos semicristalinos dispostos em camadas concêntricas (LARSSON, 1991). Os amidos em geral, apresentam natureza cristalina atribuída pelas organizações das moléculas de amilopectina no interior do grânulo. A difratometria de raios X permite a identificação da cristalinidade em amostras de amido. Grânulos de amido estão presentes em quantidades elevadas em bagaço de mandioca e apresentam relativa cristalinidade (entre 15 a 45%), relacionado a presença da amilopectina (MOORTHY, 2002; FARIAS et al., 2014).

Os dados obtidos através da análise de difração de raios X, foram extrapolados em formato do bloco de notas (.txt) e, em seguida, importados no software Wolfram Mathematica 10 para plotar o respectivo gráfico do bagaço de mandioca utilizado neste estudo. A Figura 31 mostra o difratograma obtido para o bagaço de mandioca utilizado neste trabalho.

Figura 31 - Difratograma do bagaço de mandioca



Fonte: O autor, 2019.

O comportamento obtido do difratograma do bagaço de mandioca neste estudo é incomum para o descrito na literatura. Leite (2016) determinou o índice de cristalinidade de

subprodutos da mandioca (amido, bagaço e casca de mandioca *in natura*). Observou que os picos mais intensos do amido ocorrem em ( $2\theta \sim 15,36^\circ$ ) que se refere ao padrão de difração do tipo de cristalinidade A e em ( $2\theta \sim 5,82^\circ$ ;  $17,42^\circ$ ;  $18,1^\circ$  e  $23,2^\circ$ ) que são referentes ao tipo de cristalinidade B, portanto a presença destes dois tipos de cristalinidade são típicos da estrutura cristalina de amido tipo C, característicos de raízes e legumes (TEIXEIRA, 2007; FARRO, 2008). Para o bagaço de mandioca os picos encontrados foram semelhantes aos do amido, exceto o pico de  $2\theta \sim 5,82^\circ$  que não se apresenta no seu difratograma. Este resultado foi semelhante ao obtido por Teixeira et al. (2012). Segundo Moraes (2013), picos entre  $2\theta = 5$  e  $20$  são característicos de produtos amorfos. Moraes (2013) relata que picos presentes em ângulos próximos de  $2\theta = 15^\circ$ ;  $22,5^\circ$  e  $34,5^\circ$  são característicos de materiais lignocelulósicos como a celulose.

Neste estudo, os picos encontrados através do difratograma do bagaço de mandioca foram ( $2\theta \sim 21,55^\circ$ ;  $15,65^\circ$ ). Farias et al. (2014), estudaram compósitos contendo bagaço de mandioca e LDPE. Foram utilizadas duas amostras de bagaço de mandioca distintas, uma proveniente de São Paulo (SP) e outra de Paraná (PR). A análise de difração de raios X mostrou que a amostra proveniente de PR, apresentava um padrão de difratograma similar ao amido de mandioca como tipo A. Por outro lado, a amostra de SP apresentou um comportamento diferente da amostra de PR e similar ao obtido neste estudo. Este comportamento foi relacionado às severas condições de secagem industrial. O difratograma da amostra de SP mostrou perda de cristalinidade e conseqüente ruptura estrutural dos grânulos de amido, indicando que o tratamento térmico promoveu a gelatinização do amido. A gelatinização do amido está relacionada à perda de birrefringência, ou perda da organização estrutural, e para o amido de mandioca, esse fenômeno ocorreu em uma faixa de temperatura entre  $60$  e  $70^\circ\text{C}$  (SANGSEETHONG et al., 2009). O aquecimento do amido presente no bagaço de mandioca na presença de alto teor de água provoca a ruptura das ligações de hidrogênio, o que enfraquece a estrutura granular. Situação similar pode ser atribuída ao comportamento obtido do difratograma de raios X desse trabalho, uma vez que o material foi entregue em estado seco e o procedimento de secagem não foi informado pelo fabricante. O índice de cristalinidade (CI) para a farinha do bagaço de mandioca, foi calculado conforme a Equação 1 (SEGAL et al., 1959). O índice de cristalinidade obtido foi de  $15,8\%$ . Este valor está de acordo com o descrito na literatura ( $15$  a  $45\%$ ) para este tipo de material (MOORTHY, 2002; FARIAS et al., 2014).

## CONCLUSÃO

No presente estudo, as propriedades dos compósitos de polipropileno (PP) com farinha do bagaço de mandioca (FBM) foram avaliadas. A influência do agente compatibilizante (PP-g-MA) sobre as propriedades dos compósitos também foi analisada. Em geral, os compósitos contendo PP/FBM apresentaram propriedades de módulo de elasticidade e resistência à flexão superiores ao polipropileno puro. Em contrapartida, as propriedades de resistência ao impacto e resistência à tração apresentaram propriedades inferiores, se tornando nos fatores limitantes de aplicação desse material com relação ao comportamento mecânico. Avaliando sobre estas propriedades, é possível indicar as duas melhores composições obtidas para este trabalho. Enquanto a composição de PP/25%FBM apresentou um aumento de 58% do módulo de elasticidade em flexão com relação ao polipropileno puro e uma diminuição da resistência ao impacto de 21%. Por outro lado, a composição de PP/10%FBM apresentou um aumento de 24% do módulo de elasticidade em flexão e um comportamento similar, considerando o erro associado, da resistência ao impacto com relação ao polipropileno puro. Dependendo das propriedades requeridas de aplicação, essas composições se tornaram as mais vantajosas desse estudo. Com relação a incorporação do agente compatibilizante, foi verificado que de modo geral, os compósitos de PP/FBM/PP-g-MA apresentaram propriedades mecânicas superiores, assim como esperado, em relação aos compósitos sem o agente compatibilizante. Contudo, a resistência ao impacto desses compósitos com PP-g-MA apresentou os menores valores dessa propriedade em relação a todos os compósitos analisados. Dentre todas as composições com agente compatibilizante, o PP/15%FBM/2%PP-g-MA apresentou a melhor combinação de resultados dos ensaios mecânicos. Analisando de forma isolada as propriedades mecânicas, o PP/30%FBM/2%PP-g-MA apresentou um aumento do módulo de flexão de 83% em relação ao polipropileno puro. A estabilidade térmica dos compósitos de PP/FBM apresentou um aumento em teores elevados e para os compósitos de PP/FBM/PP-g-MA esse aumento foi observado em qualquer teor em relação a composição sem o agente compatibilizante.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho de dissertação foi dedicado ao estudo da avaliação das propriedades dos compósitos de polipropileno carregados com farinha do bagaço de mandioca. Para dar continuidade à linha de pesquisa deste trabalho, pode-se sugerir:

- Realizar uma análise da composição centesimal da farinha do bagaço de mandioca com o intuito de avaliar o teor de carboidrato, lipídeos, amido, proteínas, umidade e fibras;
- Obter o isolamento da celulose através de tratamento químico;
- Extrair celulose nanocristalina através de hidrólise ácida;
- Realizar análises visando avaliar o caráter de biodegradabilidade dos compósitos;
- Obter a farinha do bagaço de mandioca de diferentes regiões do Brasil para poder avaliar a influência do solo, condições climáticas e técnicas agrícolas sobre as propriedades dos compósitos;
- Avaliar com os mesmos ensaios experimentais utilizados para outros subprodutos da mandioca, como por exemplo, amido ou casca de mandioca.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. C.; LIBERMAN, S. A. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPEs. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, p. 71-78, 2006.
- ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. C.; LIBERMAN, S. A. SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds. Journal of Applied Polymer Science, v. 95, p. 254-263, 2005.
- ADDIVANT. Polybond 3200. Polymer Modifier. ADDIVANT, 2013. Disponível em: [https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product\\_data\\_sheets/material\\_science/addivant/polybond\\_3200\\_pds.pdf](https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product_data_sheets/material_science/addivant/polybond_3200_pds.pdf). Acesso em: 12 dez 2018.
- AGARWAL, B.; BROUTMAN, L. Analysis and performance of fiber composites. New York: Wiley, 1990.
- AGUIAR, E. B.; BICUDO, S. J.; CURCELLI, F.; FIGUEIREDO, P. G.; CRUZ, S. C. S. Épocas de poda e produtividade da mandioca. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 46, n. 11, p. 1463-1470, 2011.
- AKIL, H. M.; OMAR, M. F.; MAZUKI, A. A. M.; SAFIEE, S.; ISHAK, Z. A. M.; ABU, B. A. Kenaf fiber reinforced composites: A review. Mater Design, v. 32, p. 4107-4121, 2011.
- ALLEM, A. C. The primary gene pool of cassava (*Manihot esculenta* Crantz subspecies *esculenta*, Euphorbiaceae). Euphytica, p. 127-132, 2001.
- ÁLVARES, V. S.; COSTA, D. A.; FELISBERTO, F. A. V.; SILVA, S. F.; MADRUGA, A. L. S. Atributos físicos e químicos da farinha de mandioca artesanal em Rio Branco, Acre. Caatinga, v. 26, p. 50-58, 2013.
- AMMAR, O.; BOUAZIZ, Y.; HADDAR, N.; MNIF, N. Talc as Reinforcing Filler in Polypropylene Compounds: Effect on Morphology and Mechanical Properties. Polymer Sciences, v. 3, n. 1:8, 2017.
- ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; CANTERO, G.; PONTE, L. R.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. Mechanical properties of flax fiber/polypropylene composites. Influence of fiber/matrix modification and glass fiber hybridization. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 36, p. 1637-1644, 2005.
- ARO, S. O.; ALETOR, V. A.; TEWE, O. O.; AGBEDE, J. O. Nutritional potentials of cassava tuber wastes: a case study of a cassava starch processing factory in south-western Nigeria. Livest. Res. Rural Dev., v. 22, p. 57-62, 2010.
- ASTM. ASTM D1238-13, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. Disponível em: [www.astm.org](http://www.astm.org). Acesso em: 12 dez 2018.

ASTM. ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014. Disponível em: [www.astm.org](http://www.astm.org). Acesso em: 12 dez 2018.

ASTM. ASTM D256-10(2018), Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. Disponível em: [www.astm.org](http://www.astm.org). Acesso em: 12 dez 2018.

ASTM. ASTM D790-17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017. Disponível em: [www.astm.org](http://www.astm.org). Acesso em: 12 dez 2018.

ASUMANI, O. M. L.; REID, R. G.; PASKARAMOORTHY, R. The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fiber non-woven kenaf reinforced polypropylene composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 43, p. 1431-1440, 2012.

AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibers. Mater. Des., v. 47, p. 424-442, 2013.

BALAJI, A.; KARTHIKEYAN, B.; RAJ, C. S. Bagasse Fiber - The Future Biocomposite Material: A Review. International Journal of ChemTech Research, v. 7, p. 223-233, 2014.

BASCH, C. Y.; JAGUS, R. J.; FLORES, S. K. Physical and antimicrobial properties of tapioca starch-HPMC edible films incorporated with nisin and/or potassium sorbate. Food and Bioprocess Technology, v.6, n.9, p. 2419-2428, 2013.

BASF. Irganox 1010. Technical Information. Plastic Additives. BASF, 2010. Disponível em: <http://www.shanghaiguanan.com/pic/2014916113724268.pdf>. Acesso em: 12 dez 2018.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. Starch: Chemistry and Technology. 3 ed. Academic Press, 2009. 900 p.

BENINCA, C.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal Behaviour of Corn Starch Granules Modified by Acid Treatment at 30 and 50 °C. Eclética Química, p. 13-18, 2008.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1992. 151 p.

BON, A. B. Caracterização e Avaliação das Propriedades Mecânicas e Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Farinha do Bagaço de Mandioca. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, v. 23, p. 7552-7563, 2018.

BOZLUR, R. M.; SIBATA, S.; DIBA, S. F.; UONO, M. Effect of holding time and the amount of fiber content on the flexural properties of bagasse/bamboo fiber reinforced biodegradable composite. Proc. of International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh (ICEAB10), Japan, 2010.

BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. Industrial Crops and Products, v. 32, p. 627-633, 2010.

BRASKEM. Polipropileno H603. Folha de Dados. BRASKEM, 2017. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/cms/Principal/ModuloProduto/DownloadFolhaDados?idFolha=O5uzDTk22jk=&idIdioma=YrItVniimrc=&idTipo=YrItVniimrc=&idProduto=qEiRonFCGn8=&pasta=T46EDfq+gkM=>. Acesso em: 12 dez 2018.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. Industrial Crops and Products, v. 28, n. 3, p. 237-259, 2008.

CAMPOS, A.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Efeito do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Biocompósito de Amido Termoplástico/Policaprolactona/Sisal. Polímeros, v. 21, p. 217-222, 2011.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros. São Paulo: Editora Artliber, v. 3, 2010.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos polímeros. São Paulo: Editora Artliber, 2002.

CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fiber before and after alkali treatments. Composites: Part A, v. 37, p. 423-429, 2006.

CAVALCANTE, A. P.; CANTO, L. B. Uso de resíduo industrial a base de resina fenólica como carga para o polipropileno. Revista Polímeros, v. 22, n. 3, p. 245-252, 2012.

CEREDA, M. P. Caracterização dos Resíduos da Industrialização da Mandioca. In: \_\_\_\_\_. Industrialização da Mandioca no Brasil. São Paulo: Paulicéia, 1994. cap. 1, p. 11-50.

CEREDA, M. P. Caracterização dos Subprodutos da Industrialização da Mandioca. In: \_\_\_\_\_. Manejo, uso e tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, v. 4, 2001. p. 13-37.

CERQUEIRA, E. F.; BAPTISTA, C. A. R. P.; MULINARI, D. R. Mechanical Behavior of Polypropylene Reinforced Sugarcane Bagasse Fibers Composites. Procedia Engineering, v. 10, p. 2046-2051, 2011.

CERQUEIRA, E. F.; BAPTISTA, C. A. R. P.; MULINARI, D. R. Mechanical behavior of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites. Procedia Engineering, v. 10, p. 2046-2051, 2011.

CHAN, C. M.; WU, J.; LI, J. X.; CHEUNG, Y. K. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Polymer, v. 43, p. 2981-2992, 2002.

CHATTOPADHYAY, H. A New Method for the Estimation of Cellulose. Dacca University, 1945. 102 p.

COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; CAÑAVETE, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. Composites Science and Technology, v. 63, n. 2, p. 161-169, 2003.

CORRADINI, E.; AGNELLI, J. A. M.; MORAIS, L. C.; MATTOSO, L. H. C. Estudo das propriedades de compósitos biodegradáveis de amido/glúten de milho/glicerol reforçados com fibras de sisal. Polímeros, v. 18, p. 353-358, 2008.

COUTINHO, F. M. B. et al. Análise do Comportamento Mecânico e Reológico de Misturas à Base de Polipropileno e Carbonato de Cálcio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 8., 2005. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 423-424. CBPol, 2005.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. Acetylation of loofah fiber (*Luffa cylindrica*). Polímeros, v. 15, p. 59-62, 2005.

DALPIAZ, G. Estudo do Efeito de Cargas Mineraias em Compósitos Poliméricos Particulados em Matriz de Polipropileno. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

DÁNYÁDI, L.; MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 41, p. 199-206, 2010.

DEBIAGI, F.; MARIM, B. M.; MALL, S. Properties of Cassava Bagasse and Polyvinyl Alcohol Biodegradable Foams. Journal of Polymers and the Environment, v. 23, p. 269-276, 2015.

DEMIR, H.; BALKOSE, D.; ULKU, S. Influence of surface modification of fillers and polymer on flammability and tensile behavior of polypropylene composites. Polymer Degradation and Stability, v. 91, p. 1079-1085, 2006.

DITTENBER, D. B.; GANGARAO, H. V. S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. Composites: Part A, v. 43, p. 1419-1429, 2012.

DOAN, T. T. L.; GAO, S. L.; MADER, E. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. Composites Science and Technology, v. 66, p. 952-963, 2006.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000.

DWIVEDI, U. K.; CHAND, N. Influence of MA-g-PP on abrasive wear behavior of chopped sisal fiber reinforced polypropylene composites. Journal of Materials Processing Technology, v. 209, p. 5371-5375, 2009.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Preparation and characterization of cassava bagasse reinforced thermoplastic cassava starch. Fibers and Polymers, v. 18, p. 162-171, 2017.

EICHHORN, S.; BAILLIE, C.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAIKAMBO, L.; ANSELL, M.; DUFRESNE, A.; ENTWISTLE, K.; HERRERA-FRANCO, P.; ESCAMILLA, G.; GROOM, L. Review: current international research into cellulosic fibers and composites. Journal of Materials Science, v. 36, n. 9, p. 2107-2131, 2001.

EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. Materials Research, v. 12, n. 4, p. 517-522, 2009.

ELLEUCH, M.; BEDIGIAN, D.; ROISEUX, O.; BESBES, S.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Dietary fiber and fiber-rich by-products of food processing: Characterization, technological functionality and commercial applications: A review. Food Chemistry, v. 124, n. 2, p. 411-421, 2011.

EMBRAPA. Mandioca. 2016. Disponível em: [http://www.cnpmf.embrapa.br/Base\\_de\\_Dados/index\\_pdf/dados/mundo/mandioca/w1\\_mandioca.pdf](http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/mundo/mandioca/w1_mandioca.pdf). Acesso em: 10 dez 2018.

FANEGAS, N.; GÓMES, M. A.; JIMÉNEZ, I.; MARCO, C.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. M.; ELLIS, G. Optimizing the balance between impact strength and stiffness in polypropylene/elastomer blends by incorporation of a nucleating agent. Polymer Engineering and Science, p. 80-87, 2008.

FAO. World Crop Production Statistics. Food Nutr. 2010.

FARIAS, F. O.; JASKO, A. C.; COLMAN, T. A. D.; PINHEIRO, L. A.; SCHNITZLER, E.; BARANA, A. C.; DEMIATE, I. M. Characterisation of Cassava Bagasse and Composites Prepared by Blending with Low-Density Polyethylene. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 57, n. 6, p. 821-830, 2014.

FELIX, J. M.; GATENHOLM, P. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, v. 42, p. 609-620, 1991.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Carboidratos. In. \_\_\_\_\_. Química de Alimentos. Porto Alegre: Artmed, 2010.

FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E. C.; CYRINO, J. C. R. Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 4, n. 3, jul/set. 1994.

FU et al. Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites. Composites Part B: Engineering, v. 39, p. 933-961, 2008.

FU, S. Y.; LAUKE, B.; MADER, E.; YUE, C. Y.; HU, X. Tensile Properties of short-glass-fiber and short-carbon-fiber reinforced polypropylene composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 31, p. 1117-1125, 2000.

FUKUDA, C.; OTSUBO, A. A. Cultivo da mandioca na região Centro-Sul do Brasil. EMBRAPA Mandioca e Fruticultura. Sistemas de Produção, v. 7, 2003.

FUKUDA, W. M. G.; SILVA, S. O. Melhoramento de mandioca no Brasil. In: \_\_\_\_\_. Agricultura: Tuberosas Amiláceas Latino Americano, v. 2, p. 57-242, 2002.

GILBERT, R. D. Cellulosic polymers, blends and composites. New York: Hanser, 1994. 244 p.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. Bioresource Technology, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

GOPE, P. C.; TEWARI, M.; SINGH, V. K.; CHAUDHARY, A. K. Evaluation of Mechanical Properties of Bagasse-Glass Fiber Reinforced Composite. J Mater Environ Sci, v. 3, p. 171-184, 2012.

GORNI, A. A. Introdução aos plásticos. Revista Plástico Industrial, 2003.

GROXKO, M. Mandiocultura - Análise da Conjuntura Agropecuária - SEAB, Departamento de Economia Rural, 2012.

GUERRA, N. B.; DAVID, P. R. D. B. S.; MELO, D. D. D.; VASCONCELOS, A. B. B.; GUERRA, M. R. M. Modificações do método gravimétrico não enzimático para determinar fibra alimentar solúvel e insolúvel em frutos. Revista de Nutrição, v. 17, n. 1, p. 45, 2004.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. Journal of Colloid and Interface Science, v. 316, n. 2, p. 388-397, 2007.

HASHIM, M. Y.; ROSLAN, M. N.; AMIN, A. M.; ZAIDI, A. M. A.; ARIFFIN, S. Mercerization Treatment Parameter Effect on Natural Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite: A Brief Review. World Academy of Science, Engineering and Technology, v. 6, p. 1382-1388, 2012.

HONG, C. K.; HWANG, I.; KIM, N.; PARK, D. H.; HWANG, B. S.; NAH, C. Mechanical properties of silanized jute/polypropylene composites. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 14, p. 71-76, 2008.

HUANG, Z.; WANG, N.; ZHANG, Y.; HU, H.; LUO, Y. Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly(vinyl chloride) composites. Composites: Part A, v. 43, p. 114-120, 2012.

IBGE. Estatística de Produção Agrícola. 2017. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/14/10193?ano=2017>. Acesso em: 10 dez 2018.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G.; LEITE, M. C. A.; LEBLANC, J. L. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: Influência do teor de fibra e das condições de mistura. Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, v. 16, n. 3, 2006.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. Polymer Composites, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.

JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C. K. S.; PRASAD, V. S.; GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The thermal and crystallization studies of short sisal fiber reinforced polypropylene composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 34, p. 253-266, 2003.

JOSHI et al. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nanoparticles. Composites Science and Technology, v. 66, n. 13, p. 1941-1952, 2006.

KACZMARCZYK, M. M.; MILLER, M. J.; FREUND, G. G. The health benefits of dietary fiber: Beyond the usual suspects of type 2 diabetes mellitus, cardiovascular disease and colon cancer. Metabolism, v. 61, n. 8, p. 1058-1066, 2012.

KAEWKUK, S.; SUTAPUN, W.; JARUKUMJORN, K. Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites. Composites Part B: Engineering, v. 45, p. 544-549, 2013.

KARMARKAR, A.; CHAUHAN, S. S.; MODAK, J. M.; CHANDA, M. Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 38, p. 227-233, 2007.

KARNANI, R.; KRISHNAN, M.; NARAYAN, R. Biofiber reinforced polypropylene composites. Polymer Engineering and Science, v. 37, p. 476-483, 1997.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. Carbohydrate Polymers, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.

KIM, B. S.; CHUN, B. H.; LEE, W.; HWANG, B. S. Effect of Plasma Treatment on the Wood Flour for Wood Flour/PP Composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials, v. 22, p. 21-28, 2009.

KIM, H. S.; KIM, S.; KIM, H. J.; YANG, H. S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. Thermochimica Acta, v. 451, p. 181-188, 2006.

KIM, H. S.; LEE, B. H.; CHOI, S. W.; KIM, S.; KIM, H. J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 38, p. 1473-1482, 2007.

KIM, K. W.; LEE, B. H.; KIM, H. J.; SRIROTH, K.; DORGAN, J. R. Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites. J Therm Anal Calorim, v. 108, p. 1131-1139, 2012.

KOBLITZ, M. G. B. *Bioquímica de Alimentos: Teoria e Aplicações Práticas*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 242 p.

LEITE, A. L. M. P. Obtenção e Caracterização de Nanofibra de Celulose a partir de Subprodutos da Mandioca. 2016. Dissertação. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação da biodegradação de compósitos de poli( $\epsilon$ -caprolactona)/fibra de coco verde. Polímeros, p. 339-344, 2010.

LEONEL, M. Caracterização da Fibra e Uso do Farelo de Mandioca como Base para Produtos Dietéticos. In: CEREDA, M. P. Manejo, uso e tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, v. 4, 2001. cap. 17, p. 221-228.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de etanol. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 20, n. 2, p. 220, 2000.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; ROAU, X. Aproveitamento do resíduo da produção de etanol a partir de farelo de mandioca, como fonte de fibras dietéticas. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 19, n. 2, p. 241, 1999.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B.; CEREDA, M. P.; CAMARA, F. L. Extração e caracterização de amido de jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*). Cienc. Tec. Alime., v. 23, p. 362-365, 2003.

LÉVÊQUE, E.; JANECEK, S.; HAYE, B.; BELARBI, A. Thermophilic archaeal amylolytic enzymes. Enzyme and Microbial Technology, v. 26, n. 1, p. 3-14, 2000.

LIMA, A. B. T. Aplicações de cargas minerais em polímeros. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties and applications. Macromolecular Rapid Communications, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.

LIU, Y.; WANG, M. Fabrication and Characteristics of Hydroxyapatite Reinforced Polypropylene as a Bone Analogue Biomaterial. Journal of Applied Polymer Science, v. 106, p. 2780-2790, 2007.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das Propriedades das Fibras de Curauá por Acetilação. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 15, n. 3, p. 312-316, 2011.

LU, Y.; DING, Y.; WU, Q. Simultaneous saccharification of cassava starch and fermentation of algae for biodiesel production. J Appl Phycol, v. 23, p. 21-115, 2011.

LUZ, S. M.; DEL TIO, J.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR., A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites:

Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. Composites: Part A, v. 39, p. 1362-1369, 2008.

LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR., A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. Composites: Part A, v. 38, p. 1455-1461, 2007.

LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR., A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 38, p. 1455-1461, 2007.

LUZ, S. M. D.; 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 (Rio de Janeiro), v. 11, p. 101-110, 2006.

MAIA, T. F.; MULINARI, D. R. Influência do tolueno na modificação química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar. Cadernos UniFOA, v. 16, p. 29-35, 2011.

MAIEVES, H. A.; OLIVEIRA, D. C.; BERNARDO, C.; MULLER, C. M. O.; AMANTE, E. R. Microscopy and texture of raw and cooked cassava (*Manihot esculenta* Crantz) roots. J Texture Stud, v. 43, p. 164-173, 2012.

MAIEVES, H. A.; OLIVEIRA, D. C. D.; FRESCURA, J. R.; AMANTE, E. R. Selection of cultivars for minimization of waste and of water consumption in cassava starch production. Industrial Crops and Products, v. 33, n. 1, p. 224-228, 2011.

MAKAROV, V. G.; POMESHCHIKOV, V. I.; SINEL'NIKOVA, R. M.; NIKITINA, N. N.; GIPIKOVA, E. V.; DYUL'DINA, M. V.; SEREGIN, D. N. Properties of talc-filled polypropylene. International Polymer Science and Technology, v. 28, n. 8, p. 77-80, 2001.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: Ciências Agrárias, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. São Paulo: Editora Blücher, 2000.

MARABEZI, K. Deslignificação de Bagaço de Cana-de-açúcar: Reações, Isolamento e Utilização de Ligninas. 2014. Tese. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

MARINUCCI, G. Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia. 1. ed. Artliber Editora, 2011. 333 p.

MIAO, M.; JIANG, B.; ZHANG, T.; JIN, Z.; MU, W. Impact of mild acid hydrolysis on structure and digestion properties of waxy maize starch. Food Chemistry, v. 126, n. 2, p. 506-513, 2011.

MIRANDA, L. F. et al. Estudo Comparativo de Polipropileno Modificado pela Presença de Talco e Sílica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2002, Natal. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 4725-4731, Natal: CBECIMAT, 2002.

MIRBAGHERI, J.; TAJVIDI, M.; HERMANSON, J. C.; GHASEMI, I. Tensile properties of wood flour/kenaf fiber polypropylene hybrid composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 105, p. 3054-3059, 2007.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; VERMA, S. K.; TRIPATHY, S. S. Effect of MAPP as Coupling Agent on the Performance of Sisal-PP Composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 23, p. 2047-2063, 2004.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chemical Society Reviews, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MOUBARIK, A.; GRIMI, N.; BOUSSETTA, N. Structural and thermal characterization of Moroccan sugar cane bagasse cellulose fibers and their applications as a reinforcing agent in low density polyethylene. Composites: Part B, v. 52, p. 233-238, 2013.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; DA CRUZ, T. G.; SARON, C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. Composites Science and Technology, v. 69, p. 214-219, 2009.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. Carbohydrate Polymers, v. 75, p. 317-321, 2009.

MUYLAERT, C. S. Estudo de Propriedades de Compósitos de Polipropileno e Óxido de Nióbio. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica). Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

NAIR, M. P. D.; PADMAJA, G.; SAJEEV, M. S.; SHERIFF, J. T. Bioconversion of Cellulose-Starch Waste from Cassava Starch Industries for Ethanol Production: Pretreatment Techniques and Improved Enzyme Systems. Industrial Biotechnology, v. 8, n. 5, p. 300-308, 2012.

OBASI, H. C.; IGWE, I. O. Effects of Native Cassava Starch and Compatibilizer on Biodegradable and Tensile Properties of Polypropylene. American Journal of Engineering Research, v. 3, p. 96-104, 2014.

OBASI, H. C.; IGWE, I. O.; MADUFOR, I. C. Effect of Soil Burial on Tensile Properties of Polypropylene/Plasticized Cassava Starch Blends. Advances in Materials Science and Engineering, v. 2013, Article ID 326538, 5 pages, 2013.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. Cellulose, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.

PAIVA, J. M. F. D.; FROLLINI, E. Unmodified and Modified Surface Sisal Fibers as Reinforcement of Phenolic and Lignophenolic Matrices Composites: Thermal Analyses of Fibers and Composites. Macromolecular Materials and Engineering, v. 291, n. 4, p. 405-417, 2006.

PANG, A. L.; ISMAIL, H.; BAKAR, A. A. Effects of kenaf loading on processability and properties of linear low-density polyethylene/poly(vinyl alcohol)/kenaf composites. BioResources, v. 10, p. 7302-7314, 2015.

PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. Industrial Crops and Products, v. 32, p. 486-490, 2010.

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, p. 9-22, 2015.

PERERA, R.; ALBANO, C.; CASELLA, R.; CATAÑO, L.; KARAM, A.; GONZALEZ, G. Composites of polypropylene and hydroxyapatite: Effects of copolymers of propylene and acrylic acid on the mechanical properties. International Conferences on Composite Materials, 2009.

PETRY, A. Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico. 2011. Trabalho de conclusão de curso Graduação em engenharia química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. Química Nova, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

RABELLO, M. Aditivção de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2000.

RAMARAJ, B. Mechanical and thermal properties of polypropylene/sugarcane bagasse composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 103, p. 3827-3832, 2006.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. Química Nova, v. 26, p. 863-871, 2003.

REGULY, J. C. Biotechnologia dos Processos Fermentativos. Pelotas: UFPel, 1996. 327 p.

REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A.; MAHDI, E. S. Effect of Fiber Loading and Fiber Length on Mechanical and Thermal Properties of Short Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composite. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, v. 11, p. 181-188, 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de Alimentos. São Paulo: Blucher, 2007.

- ROCHA, M. C. G. et. al. Influência do Processamento e da Alumina Sintetizada em Laboratórios nas Propriedades do Polipropileno. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 3, p. 155-163, 2016.
- ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W. M. Resíduo de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. Revista Polímeros, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.
- ROSENTHAL, D. M.; SLATTERY, R. A.; MILLER, R. E.; GRENNAN, A. K.; CAVAGNARO, T. R.; FAUQUET, C. M. Cassava about-FACE: Greater than expected yield stimulation of cassava (*Manihot esculenta*) by future CO<sub>2</sub> levels. Global Change Biology, v. 18, p. 2661-2675, 2012.
- SAHA, P.; CHOWDHURY, S.; ROY, D.; ADHIKARI, B.; KIM, J. K.; THOMAS, S. A brief review on the chemical modifications of lignocellulosic fibers for durable engineering composites. Polymer Bulletin, v. 73, p. 587-620, 2016.
- SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers: An overview. Progress in Polymer Science, v. 34, n. 9, p. 982-1021, 2009.
- SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.
- SCHÖNE, J.; KOTTER, I.; GRELLMANN, W. Properties of Polypropylene Talc Compounds with Different Talc Particle Size and Loading. Journal of Plastics Technology, v. 8, p. 230-251, 2012.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR., A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. Textile Research Journal, p. 786-794, 1959.
- SILVA, A. F.; DE SANTANA, L. M.; FRANÇA, C. R. R. S.; MAGALHÃES, C. A. S.; DE ARAÚJO, C. R.; DE AZEVEDO, S. G. Produção de diferentes variedades de mandioca em sistema agroecológico. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 13, n. 1, p. 33-38, 2009.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. Química Nova, v. 32, p. 661-671, 2009.
- SOUZA, J. M. L.; NEGREIROS, J. R. S.; ÁLVARES, V. S.; LEITE, F. M. N.; DE SOUZA, M. L.; REIS, F. S.; FELISBERTO, F. A. V. Variabilidade físico-química da farinha de mandioca. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008.
- SOUZA, L. D.; SOUZA, L. S.; GOMES, J. C. Exigências edáficas da cultura da mandioca. In: SOUZA, L. S.; FARIAS, A. R. N.; MATTOS, P. L. P.; FUKUDA, W. M. G. Aspectos socioeconômicos e agrônômicos da mandioca. Cruz das Almas – BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, p. 170-214, 2006.

- SOUZA, S. D.; PEREIRA, I. M.; RODRIGUES, A. P. H.; OLIVEIRA, L. C. A.; BOAVENTURA, T. P.; SOUZA, A. R.; ORÉFICE, R. L.; PATRICIO, P. S. O. Nanostructured oxyhydroxide niobium (NbO<sub>2</sub>OH) as UV radiation protector for polypropylene. Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 5040-5048, 2016.
- SPINACE, M. A.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibers. Carbohydrate Polymers, v. 77, n. 1, p. 47-53, 2009.
- SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 7-65, 2005.
- STAMBOULIS, A.; BAILLIE, C. A.; GARKHAIL, S. K.; MELICK, V. H. G. H.; PEIJS, T. Environmental Durability of Flax Fibers and their Composites based on Polypropylene Matrix. Applied Composite Materials, v. 7, p. 273-294, 2000.
- STASIO, M. D.; VACCA, P.; PICIOCCHI, N.; MECCARIELLO, C.; VOLPE, M. G. Particle size distribution and starch damage in some soft wheat cultivars. International Journal of Food Science and Technology, 2007.
- SUFRAMA. Amido de Mandioca. Projeto Potencialidades Regionais: Estudo de Viabilidade Econômica, Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. SUFRAMA, 2003. Disponível em: [http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj\\_pot\\_regionais/amido.pdf](http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj_pot_regionais/amido.pdf). Acesso em: 10 dez 2018.
- TANTATHERDTAM, R.; TRAN, T.; CHOTINEERANAT, S.; LEE, S. N. Preparation and characterization of cassava Fiber-based polypropylene (PP) and polybutylene succinate (PBS) composites, Kasetsart Journal, v. 43, p. 245-251, 2009.
- TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; GLENN, G. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). Industrial Crops and Products, v. 37, p. 61-68, 2012.
- TEIXEIRA, E. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. Carbohydrate Polymers, v. 78, p. 422-431, 2009.
- TIPPAYAWONG, N.; RERKKRIANGKRAI, P.; AGGARANGSI, P.; PATTIYA, A. Biochar Production from Cassava Rhizome in a Semi-continuous Carbonization System. Energy Procedia, v. 141, p. 109-113, 2017.
- UTO, T.; HOSOYA, T.; HAYASHI, S.; YUI, T. Partial crystalline transformation of solvated cellulose III<sub>I</sub> crystals, reproduced by theoretical calculations. Cellulose, v. 20, n. 2, p. 605-612, 2013.
- UTSUMI, Y.; TANAKA, M.; MOROSAWA, T.; KUROTANI, A.; YOSHIDA, T.; MOCHIDA, K. Transcriptome Analysis Using a High-Density Oligomicroarray under Drought Stress in Various Genotypes of Cassava: An Important Tropical Crop. DNA Res., v. 19, p. 335-345, 2012.

VALLEJOS, M. E.; CURVELO, A. A. S.; TEIXEIRA, E. M.; MENDES, F. M.; CARVALHO, A. J. F.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol-water fractionation of bagasse. Industrial Crops and Products, v. 33, n. 3, p. 739-746, 2011.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. Ciência & Tecnologia dos Materiais, v. 21, p. 10-19, 2009.

VERSINO, F.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development. Industrial Crops and Products, v. 65, p. 79-89, 2015.

VIEIRA, E. A. Recursos genéticos e melhoramento da mandioca. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Cerrados - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Planaltina - DF, 2011.

WOICIECHOWSKI, A. L.; NITSCHKE, S.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an economic study. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 45, p. 393-400, 2002.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, Fuel, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

ZAMPALONI, M.; POURBOGHRAT, F.; YANKOVICH, S. A.; RODGERS, B. N.; MOORE, J.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A discussion on manufacturing problems and solutions. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 38, p. 1569-1580, 2007.

ZANOTTO, D. L.; BELLAVER, C. Método de determinação da granulometria de ingredientes para uso em rações de suínos e aves. Santa Catarina: Embrapa, 1996.

ZHANG, Y.; GAN, T.; LI, Q.; SU, J.; LIN, Y.; WEI, Y.; HUANG, Z.; YANG, M. Mechanical and interfacial properties of poly(vinyl chloride) based composites reinforced by cassava stillage residue with different surface treatments. Applied Surface Science, v. 314, p. 603-609, 2014.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. Carbohydrate Polymers, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. Advanced Engineering Materials, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.

ZINI, E.; BAIARDO, M.; ARMELAO, L.; SCANDOLA, M. Biodegradable Polyesters Reinforced with Surface-Modified Vegetable Fibers. Macromolecular Bioscience, v. 4, n. 3, p. 286-295, 2004.

ZUIDERDUIN, W. C. J.; WESTZAAN, C.; HUÉTINK, J.; GAYMANS, R. J. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. Polymer, v. 44, p. 261-275, 2003.