



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

ADRIANO LINCOLN ALBUQUERQUE MATTOS

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA BIOMASSA
REGIONAL COM POTENCIAL PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS**

Orientador: Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito

NATAL – RN

2017

ADRIANO LINCOLN ALBUQUERQUE MATTOS

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA BIOMASSA
REGIONAL COM POTENCIAL PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito

NATAL – RN

2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas – SISBI
Catalogação da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Mattos, Adriano Lincoln Albuquerque.

Valorização de resíduos lignocelulósicos da biomassa regional com potencial para obtenção de compósitos poliméricos / Adriano Lincoln Albuquerque Mattos. - 2017.

126 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito.

1. Polipropileno - Tese. 2. Compósitos poliméricos - Tese. 3. Fibras naturais - Tese. I. Ito, Edson Noriyuki. II. Título.

RN/UFRN/BCZM

CDU 678.742.3

Dedico este trabalho à minha esposa Fernanda e aos meus filhos Tiago e Marina que tanto se esforçaram para tornar possível essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a minha esposa Fernanda e aos meus filhos Tiago e Marina por estarem sempre ao meu lado me dando força, inspiração, perseverança e determinação nesta caminhada.

Aos meus queridos pais, que provam a cada dia que são meu alicerce, em que eu deposito toda minha confiança, em que eu encontro conforto, paz e equilíbrio.

Ao meu orientador, Dr. Edson N. Ito, por todo o apoio e incentivo durante os experimentos, pelos conselhos, ensinamentos e amizade. Pela confiança no período do doutorado que me impulsionou a me dedicar a cada dia com mais entusiasmo as minhas atividades.

À Embrapa, por oportunizar minha participação no programa de pós-graduação.

Aos pesquisadores da Embrapa Agroindústria Tropical, Dra Morsyleide de Freitas Rosa, Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho e ao MSc. João Paulo Saraiva. Pela convivência sempre harmoniosa e por tudo que me ensinaram no decorrer destes anos. Por todo o espírito de responsabilidade que desenvolvi por os terem como exemplo de excelentes profissionais competentes, sábios e admiráveis e que lideram uma equipe de pesquisas com tanta dedicação e amor pelo que fazem tornando-os vencedores em tudo.

A toda equipe do Laboratório de Polímeros (Labpol) da UFRN: Erik, Kaio, Juciklécia, Laurenice, Yana, Querem, Thatiana, Jéssica, Raiza e a todos os demais, pela troca de conhecimentos, apoio e amizade.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, todos os seus professores, ao coordenador do PPGCEM professor Wilson Acchar por ter sido sempre muito prestativo em solucionar os problemas que surgiram.

Aos meus colegas da Embrapa Agroindústria Tropical: Ana Cassales, Lílian Alexandre e Natália por toda a paciência, responsabilidade e dedicação ao realizar as análises.

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente na conclusão deste trabalho.

Meu sincero, obrigado.

“O acaso favorece a mente bem preparada”
(Louis Pasteur)

RESUMO

As fibras lignocelulósicas têm se tornado alternativas econômicas e ecológicas para uso como reforços ou cargas em compósitos com polímeros virgens ou reciclados. O presente trabalho foi subdividido em três artigos que abordaram diferentes aspectos do desenvolvimento de compósitos. O primeiro envolveu a modificação de partículas lignocelulósicas, utilizando o líquido da casca da castanha de caju (LCC) como fonte de cardanol, tendo por objetivo o incremento da degradabilidade de compósitos de polipropileno (PP) com diferentes tipos de partículas lignocelulósicas. Ensaio de termoxidação e análises do comportamento mecânico, da composição química e das propriedades físicas das amostras, permitiram a verificação de que os compósitos produzidos com partículas modificadas com o LCC se degradaram na metade do tempo dos compósitos convencionais. O segundo artigo objetivou a otimização da metodologia de modificação química da superfície de partículas lignocelulósicas com LCC, que também pode ser utilizada como etapa intermediária na funcionalização das partículas lignocelulósicas, pois introduz em sua superfície sítios de maior reatividade. A eficiência das metodologias de modificação química foi avaliada com o uso de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e ângulo de contato. Também foi avaliado o comportamento das partículas modificadas em compósitos com polipropileno. As propriedades dos compósitos obtidos foram avaliadas por ensaio de tração e análise térmica dinâmico mecânica (DMTA). O terceiro artigo abordou a produção de compósitos de PP com farinha de madeira de cajueiro e farinha de folha de carnaúba. As propriedades físicas, mecânicas e morfológicas foram avaliadas por TG, calorimetria exploratória diferencial (DSC), DMTA, e MEV. Compósitos obtidos com fibras *in natura*, mercerizadas e compatibilizadas com anidrido maleico foram comparados, tendo sido observados os melhores desempenhos nos compósitos com o uso do anidrido maleico e farinha da folha de carnaúba.

Palavras chave: Polipropileno, Compósitos, Fibras Naturais, Cajueiro, Carnaúba.

ABSTRACT

Lignocellulosic fibers have become an economical and ecological alternative for use as reinforcements and fillers in composites made of virgin or recycled polymers. The present work was subdivided in three papers that focus different aspects of the development of composites. The first one had involved the modification of lignocellulosic particles, using the cashew nut shell liquid (CNSL) as the source of cardanol. The objective was increasing in the degradability of polypropylene (PP) composites made of different types of lignocellulosic particles. Thermo-oxidation tests and analyzes of the mechanical behavior, chemical composition and physical properties of the samples allowed the verification that composites produced with CNSL-modified particles degraded in half the time of the conventional ones. The second article aimed at optimizing the methodology of chemical modification of lignocellulosic particles surface with CNSL that can also be used as an intermediary step in further functionalization of lignocellulosic particles, as it introduces upon its surface higher reactivity sites. The efficiency of the chemical modification methodologies was evaluated with the use of scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA) and contact angle. The behavior of composites made of the modified particles in polypropylene matrix was also evaluated by mechanical tests and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The third paper dealt with the production of PP composites made of cashew wood flour and carnauba leaf flour. The physical, mechanical and morphological properties were evaluated by TGA, differential scanning calorimetry, mechanical tensile and flexural tests, and SEM. Composites made of bulk fibers, mercerized and coupled with maleic anhydride were compared and the best performances were observed in the composites using maleic anhydride as coupling agent and carnauba fibers.

Keywords: Polypropylene, Composites, Natural Fibers, Cashew tree, Carnauba.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	11
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1. Compósitos poliméricos	17
3.2. Modificação química de fibras lignocelulósicas	27
3.3. Degradação em compósitos	35
4. REFERÊNCIAS.....	37
CAPÍTULO II.....	40
VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA CULTURA DO CAJUEIRO E DA EXTRAÇÃO DA CERA DE CARNAÚBA NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	40
RESUMO	40
1. INTRODUÇÃO	41
2. MATERIAIS E MÉTODOS	42
2.1. Materiais	42
2.2. Composição química dos resíduos lignocelulósicos	43
2.3. Termogravimetria	43
2.4. Calorimetria exploratória diferencial	43
2.5. Preparação das amostras	43
2.6. Difração de raios X	45
2.7. Microscopia eletrônica de varredura	45
2.8. Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos	46
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4. CONCLUSÃO	55
5. AGRADECIMENTOS	55
6. REFERÊNCIAS	55
CAPÍTULO III.....	58
ACELERAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTICA COM O USO DE LCC.....	58

RESUMO	58
1. INTRODUÇÃO.....	59
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
2.1. Materiais.....	62
2.2. Tratamento das fibras.....	63
2.3. Processamento dos compósitos	64
2.4. Envelhecimento acelerado dos compósitos obtidos.....	65
2.5. Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos obtidos.....	65
2.6. Microestrutura dos compósitos obtidos por microscopia eletrônica de varredura	65
2.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier....	65
2.8. Calorimetria exploratória diferencial.....	66
2.9. Termogravimetria.....	66
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4. CONCLUSÃO.....	76
5. AGRADECIMENTOS	76
6. REFERÊNCIAS	76
CAPÍTULO IV	80
CASHEW TREE WOOD FLOUR ACTIVATED WITH CASHEW NUT SHELL LIQUID FOR THE PRODUCTION OF FUNCTIONALIZED COMPOSITES.....	80
ABSTRACT	80
1. INTRODUCTION	81
2. MATERIALS AND METHODS	84
2.1. Materials	84
2.2. Cashew wood flour treatment	84
2.3. Chemical characterization	85
2.4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	85
2.5. Scanning electron microscopy (SEM)	85
2.6. Thermogravimetric analysis	85
2.7. Contact angle	86
2.8. Composite production	86
2.9. Mechanical tests	87
2.10. Dynamic mechanical thermal analysis	87

3. RESULTS AND DISCUSSION	87
3.1. Fourier transform infrared spectroscopy	88
3.2. Thermogravimetry	90
3.3. Contact angle	91
3.4. Mechanical tests	92
3.5. Dynamic mechanical thermal analysis	93
4. CONCLUSIONS	95
5. ACKNOWLEDGEMENTS	95
6. REFERENCES	95
CONCLUSÃO GERAL	101
APÊNDICE	102

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A questão ambiental associada à geração de resíduos agropecuários e à proteção do meio ambiente produzem interesse no sentido de desenvolver soluções que integrem os avanços tecnológicos do agronegócio à eliminação, ou mitigação de impactos ambientais, gerando ainda alternativas de geração de novos negócios que possam vir a contribuir com o desenvolvimento social e econômico, potencializando a redução das desigualdades regionais.

De forma particular, a biomassa lignocelulósica, disponível sob a forma de resíduos agrícolas e agroindustriais, destaca-se como alternativa interessante para elaboração de novos materiais.

As fibras lignocelulósicas nos últimos tempos estão se tornando alternativas econômicas e ecológicas para uso como reforços e cargas em compósitos com polímeros virgens ou reciclados. Dentre as vantagens da aplicação de materiais lignocelulósicos como reforço em compósitos poliméricos podem se citadas a baixa abrasividade aos moldes e equipamentos, o baixo custo, a boa aparência do material e boas propriedades mecânicas (Yamaji e Bonduelle, 2004). O setor de fibras lignocelulósicas está em expansão incentivada pela injeção de recursos de algumas das grandes empresas nacionais devido à busca pela sustentabilidade, principalmente, no setor de *Wood Plastic Composites* (WPC) e que esse crescimento pode ser catalisado por uma melhor divulgação dos benefícios da utilização das fibras lignocelulósicas, por ações governamentais de incentivo ao setor (Silva *et al.*, 2009). Estes autores lembram que o ano de 2009 foi declarado pela Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO-ONU - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) como o ano internacional das fibras naturais objetivando promover o aproveitamento de fibras naturais e estimular a implementação de políticas governamentais de incentivo ao setor e desenvolvimento e uso sustentável, para valorização dessas matérias-primas. O emprego de resíduos agroindustriais na forma de fibras vegetais em substituição à madeira tem crescido ao longo do tempo devido ao aumento da demanda e diminuição da oferta de madeiras

nativas comerciais e de madeira de reflorestamento (Caraschi, Leão e Chamma, 2009).

Os compósitos poliméricos vêm recebendo uma considerável atenção da indústria nos últimos anos apresentando-se como um dos setores mais dinâmicos da indústria de plástico de hoje com uma média taxa de crescimento anual aproximadamente de 30% entre os anos de 2010 e 2012, passando de 1,52 a 2,43 milhões de toneladas, sendo os principais produtores os Estados Unidos com 1,10 milhão de toneladas em 2012 e a China com 0,90. Os principais produtos fabricados a partir compósitos de material lignocelulósico são pisos e peças internas de automóveis, participando com 67 e 24% do total produzido em 2012, respectivamente (Dammer *et al.*, 2013). WCPs representam uma tendência tecnológica na substituição parcial da madeira tradicional em várias aplicações, posto que estas, de forma geral, apresentam uma durabilidade, uma resistência à umidade e uma resistência a fungos e cupins consideradas boas, além de contribuir adicionalmente com o meio ambiente evitando o emprego de madeira nativas e de reflorestamento. Para sua obtenção é principalmente utilizado pó de madeira (50 a 60%), misturado a polietileno, polipropileno e PVC (Klyosov, 2007). Outras fontes de materiais lignocelulósicos podem ser utilizadas, a depender da viabilidade tecnológica, de sua disponibilidade em termos de volume, logística e custo de obtenção.

A cajucultura é uma das principais atividades agrícolas da Região Nordeste do Brasil ocupando 691 mil ha (IBGE, 2013). 85% da área cultivada com cajueiros está ocupada por cajueiro comum, em pomares com idade avançada, com um percentual elevado de falhas e baixa produtividade. Uma das principais tecnologias utilizadas para a recuperação desses pomares é a substituição de copas, que consiste no corte integral da copa da planta e a posterior enxertia dos brotos que surgirão no tronco remanescente com garfos de clones de genética superior. A adoção dessa tecnologia, aliada às podas do manejo corrente dos pomares, resulta uma considerável oferta de lenha. A produção de lenha foi estimada em 1,2 milhões de estéreis na substituição de copas de cerca de 15.000 ha entre 2012 e 2015. Os destinos principais desse material são as padarias, olarias, cerâmicas e, muitas vezes, a queima a céu aberto no próprio pomar (Montenegro, Lima e Parente, 2010).

O Brasil é o único país do mundo que produz e exporta cera de carnaúba, tendo produzido no ano de 2013, 18.251 toneladas de pó da cera de carnaúba (IBGE, 2013). Para cada quilo de pó de cera produzido, são gerados 19,0 kg de restos da folha da

carnaúba, conhecidos popularmente como “bagana”(Carvalho e Gomes, 2005). Assim podemos contabilizar a produção brasileira desse resíduo como tendo sido de 346.769 t em 2013.

Para a escolha do polímero a ser utilizado como matriz de um compósito, devem ser considerados aspectos como o uso pretendido do compósito, a temperatura de processamento do polímero (no caso de termoplásticos) e o custo do polímero. O polipropileno é o segundo termoplástico mais consumido, em 2012 sua demanda global foi de mais de 55 milhões de toneladas (Dammer *et al.*, 2013). Com relação a suas propriedades o polipropileno é superior ao polietileno em propriedades como densidade, resistência e desgaste. Propriedades que o tornam também uma boa alternativa para a produção de WPCs (Klyosov, 2007).

Os principais fatores que governam as propriedades de compósitos são: o conteúdo e dispersão das fibras, distribuição no comprimento das fibras, orientação das fibras e adesão fibra-matriz (Joseph *et al.*, 2002). Entretanto, o simples ato de misturar e processar não conduz a materiais com boas propriedades mecânicas, sendo necessárias modificações químicas ou de superfície das fibras, adição de agentes de compatibilização e mesmo o desenvolvimento de técnicas que melhorem a dispersão das fibras nas matrizes.

O presente trabalho foi subdividido em três artigos que abordam diferentes aspectos do desenvolvimento de compósitos. O primeiro artigo abordou a obtenção de compósitos de PP com farinha de madeira de cajueiro e farinha de folha de carnaúba, tendo por objetivo a avaliação do desempenho mecânico desses compósitos e sua caracterização morfológica. Tendo sido obtidos compósitos com propriedades mecânicas superiores ao PP puro, quando utilizado o PP funcionalizado com anidrido maléico como agente compatibilizante. O segundo envolveu a modificação de partículas lignocelulósicas, utilizando o líquido da casca da castanha de caju (LCC) como fonte de cardanol, visando o incremento da degradabilidade de compósitos de polipropileno (PP) com diferentes tipos de partículas lignocelulósicas, possibilitando a redução do impacto do descarte pós-consumo de produtos a base de PP sem prejuízo significativo em suas propriedades mecânicas. O terceiro artigo teve por objetivo a otimização da metodologia de modificação química da superfície de partículas lignocelulósicas com LCC que, além de possibilitar a redução do tempo de degradação dos compósitos produzidos com PP, pode ser utilizada como etapa intermediária na funcionalização das partículas lignocelulósicas, pois introduz em sua

superfície sítios de maior reatividade presentes na porção alifática das moléculas de cardanol e cardol (principais componentes do LCC), como descrito por Lomonaco *et al.* (Lomonaco, Mele e Mazzetto, 2017).

Os três trabalhos utilizaram diferentes resíduos e coprodutos agroindustriais, com finalidades distintas e complementares, mostrando a versatilidade da biomassa e seu amplo potencial de aplicação nos mais variados ramos da atividade econômica e industrial, especialmente sob a forma de compósitos poliméricos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Agregar valor a resíduos agroindustriais fibrosos de base lignocelulósica (resíduos fibrosos do beneficiamento da carnaúba) e resíduos madeireiros agrícolas (resíduo do processo de poda do cajueiro) com a obtenção de compósitos poliméricos tipo madeira plástica.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar se a modificação química de partículas lignocelulósicas com LCC pode ser utilizada como estratégia para o incremento da degradabilidade de compósitos de PP.
- Desenvolver metodologia alternativa para a introdução de sítios ativos na superfície de partículas lignocelulósicas com o uso de LCC técnico.
- Desenvolver materiais compósitos tendo como matriz polipropileno e como carga a madeira resultante da poda do cajueiro (RPC) ou a folha de carnaúba (FC).

3. REVISÃO DE LITERATURA

Compósito é um material constituído de dois ou mais componentes ligados entre si formando uma unidade integral com propriedades superiores a dos materiais que a compõem. Ao assumirmos esta definição torna-se claro que a natureza nos fornece uma grande variedade de materiais compósitos como, por exemplo, a madeira que pode ser considerada uma matriz de lignina reforçada com fibras de celulose, ou o osso humano com fibras de colágeno em uma matriz de apatita (Campbell, 2010). A amplitude dessa definição permite que muitos dos materiais conhecidos sejam enquadrados nela. Dessa forma Chawla propõe que seja utilizada uma definição complementar, que foque os aspectos operacionais do material, assim passa a considerar como materiais compósitos aqueles que:

- São manufacturados;
- São constituídos de duas ou mais fases física e/ou quimicamente distintas, dispostas adequadamente e separadas por uma interface;
- Possui características não apresentadas por nenhum de seus constituintes isolados (Chawla, 2013).

O desenvolvimento dos materiais compósitos, por sua dinamicidade inverte a lógica de que o desenvolvimento tecnológico é condicionado ao desenvolvimento de novos materiais, passando a ser possível o desenvolvimento de materiais específicos para cada nova necessidade criada a partir do desenvolvimento tecnológico (Chawla, 2013). Desse ponto de vista os compósitos são capazes de prover não só melhores propriedades mecânicas aliadas a menores densidades e baixos custos de produção, mas também outras propriedades desejáveis que sejam necessárias à realização de projetos otimizados, sejam elas mecânicas, elétricas, óticas, térmicas, químicas ou estéticas.

Basicamente materiais compósitos possuem uma matriz e cargas ou reforços. As propriedades desses constituintes, bem como sua interação dada pela interface entre eles, determinam suas propriedades.

A matriz pode ser constituída por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Em compósitos reforçados com fibras a matriz tem três funções básicas. Unir as fibras e transferir os esforços aplicados sobre o corpo para as fibras. Proteger as fibras de danos superficiais, mecânicos, químicos ou biológicos. Promover a separação das fibras umas das outras, melhorando a distribuição do reforço ao longo do corpo, bem

como prevenindo a propagação de fraturas frágeis entre as fibras, dado que as matrizes são em geral mais dúcteis que as fibras (Callister, 2000).

As cargas ou reforços podem ser de natureza particulada ou fibrosa. Fibras são mais utilizadas como reforços em compósitos, pois a maioria dos materiais é mais resistente e rígida na forma de fibras (Chawla, 2013). Materiais particulados são principalmente utilizados como carga, substituindo parte da matriz por um material de menor custo. No entanto seu uso também resulta na alteração das propriedades do material, o que leva em alguns casos ao seu uso com finalidade de reforço.

Nas situações em que se exige baixo ou médio desempenho estrutural, o reforço se dá geralmente sob a forma de fibras curtas ou partículas. Nos casos que necessitam de um alto desempenho estrutural, o reforço se apresenta na forma de fibras contínuas, cuja resistência e rigidez são determinadas na direção das mesmas. As fibras podem ser orientadas paralelamente (unidirecional), formando ângulos retos entre si (bidirecional) ou distribuídas em várias direções (multidirecional) (DANIEL e ISHAI, 1994).

A interface, embora pequena em tamanho, auxilia no controle dos mecanismos de falha, tenacidade, fratura e no comportamento tensão/deformação do material (DANIEL e ISHAI, 1994).

3.1 Compósitos poliméricos

Compósitos poliméricos são combinações de fibras e/ou partículas com uma matriz de material polimérico. As fibras mais comuns são de vidro e carbono, mas também são utilizadas fibras naturais, poliméricas, metálicas ou cerâmicas. As cargas ou material particulado são comumente de origem mineral como o talco, e a alumina. Os polímeros utilizados como matriz são em geral termoplásticos ou termofixos (Owen, Middleton e Jones, 2000).

3.1.1. A matriz polimérica

A estabilidade térmica das fibras lignocelulósicas é o principal limitante na determinação da matriz polimérica, pois como madeiras *in natura* começam a degradar em torno de 250°C (Rowell, 2005), o polímero escolhido deve ter temperatura de processamento adequada a essa limitação. Assim o universo dos polímeros com características adequadas ao uso na formulação de compósitos com

fibras lignocelulósicas é relativamente reduzido. Os mais utilizados são, nesta ordem o polietileno, PVC (policloreto de vinila) e o polipropileno.

O polipropileno

Em 1950 o polipropileno era conhecido apenas como um óleo de baixa massa molar sem propriedades atrativas. Os trabalhos de Ziegler e Natta. Em 1953 Ziegler desenvolveu um processo de síntese de polietileno não ramificado de alta massa molar, baseado no uso de sais de metais de transição em combinação com o catalisador de alquilalumínio. Natta utilizando o princípio desenvolvido por Ziegler utilizou um sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ para sintetizar pela primeira vez em 1954 o polipropileno. A análise do material produzido revelou que o mesmo possuía uma região amorfa e uma região rígida, com alta temperatura de fusão e alto alongamento. Essa porção ao ser caracterizada revelou-se altamente cristalina, sendo identificada também a estrutura do cristal, características que foram correlacionadas à estereorregularidade do polipropileno sintetizado (Moore, 1996).

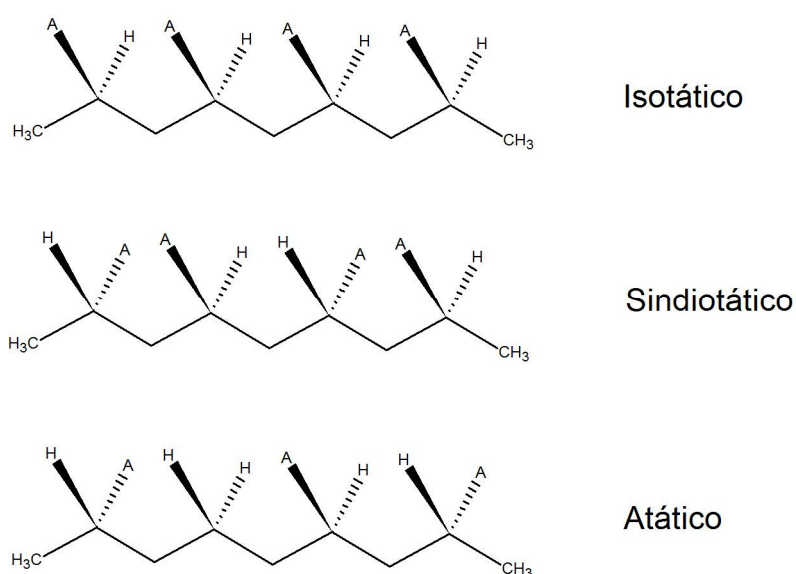


Figura 1. Taticidade dos polímeros.

A taticidade do PP é determinante na sua cristalinidade. Tanto o PP isotático como o sindiotático proporcionam alta cristalinidade. Já o atático resulta num polímero amorfo. A estrutura semicristalina do PP é composta por uma estrutura esferulítica, da ordem de 1 a 50 *microns*, que consistem de lamelas na forma de feixes que crescem radialmente a partir de um núcleo central. As lamelas inicialmente são paralelas umas

com as outras, mas no crescimento divergem, torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas. Quando observados em microscópios óticos de luz polarizada apresentam-se na forma característica da cruz de malta. A estrutura cristalina do polipropileno isotático é formada por célula unitária monoclínica, podendo também cristalizar em outras formas, como a hexagonal (Moore, 1996). O espaço entre as lamelas cristalinas é preenchido pelo PP amorfo.

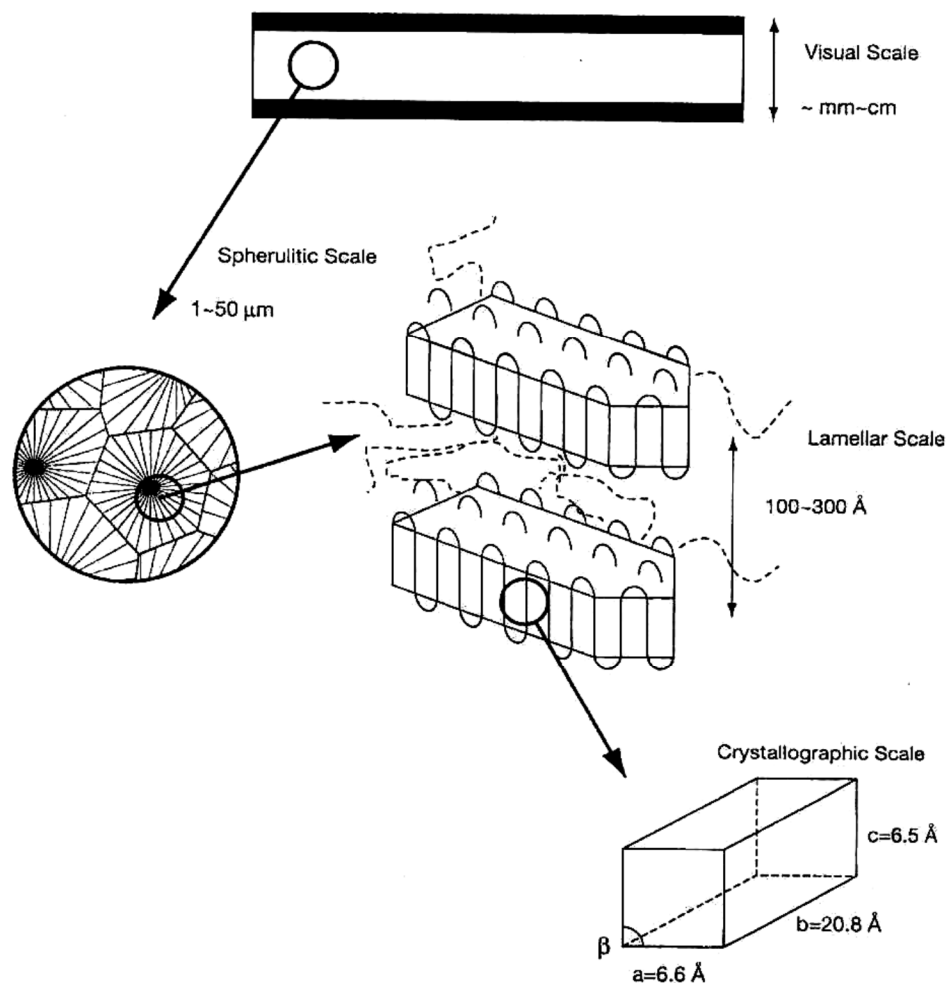


Figura 2. Estrutura cristalina típica do polipropileno (Moore, 1996).

A época do início de sua produção existiam dois tipos de PP o primeiro com altas rigidez e dureza era isotático, com seus carbonos assimétricos assumindo configurações idênticas. O segundo não apresentava qualquer regularidade na configuração de seus carbonos assimétricos sendo classificado como atático (Figura 1). Atualmente os polipropilenos comerciais são 90 a 95% isotáticos (Nicholson, 2006).

O PP isotático é um termoplástico semicristalino, apresenta boa processabilidade, alta resistência química, alta temperatura de fusão e baixa densidade, mas tem comportamento frágil sob tensão. Para suprir essa limitação foram desenvolvidos os PP copolímeros, que podem ser classificados em randômicos ou heterofásicos.

O PP copolímero randômico é um co ou terpolímero com etileno, 1-hexeno, ou 1 buteno, como co-monômeros, que são introduzidos durante a síntese do copolímero. A presença dos co-monômeros reduz as temperaturas de transição vítrea e de fusão. Também há uma redução relativa da rigidez, da fragilidade e da cristalinidade do polímero. O controle das alterações das propriedades é feito por meio do controle do tipo do co-monômero, sua distribuição, concentração, massa molar e distribuição de massa molar (García *et al.*, 2011).

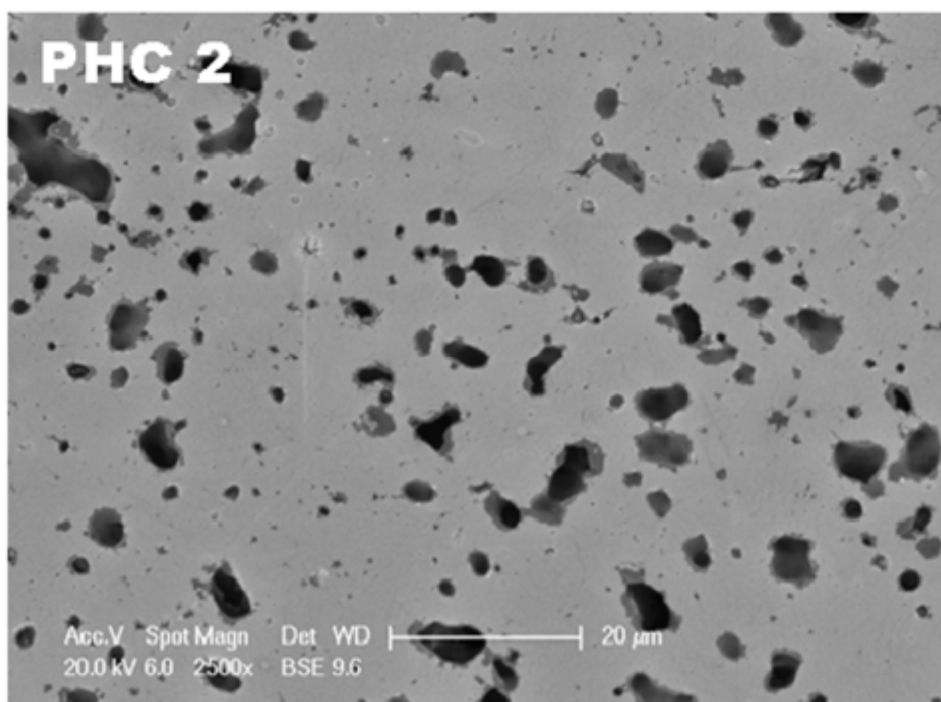


Figura 3. Polipropileno heterofásico (García *et al.*, 2011).

O PP heterofásico (também conhecido como copolímero em bloco), é mais uma blenda polimérica que um copolímero. Dado que sua síntese se dá em duas etapas distintas. Primeiro é sintetizado o PP homopolímero ou um copolímero com pequeno grau de substituição. Em seguida uma mistura de etileno e propileno é copolimerizada no mesmo sistema catalítico, resultando num sistema heterofásico com uma matriz semicristalina e uma fase dispersa elastomérica (Figura 3). Também pode ser produzido o PP heterofásico com a mistura física do PP homopolímero com elastômeros como o EPDM (etileno-propileno-monômero diênico), copolímero em

bloco de estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS), copolímero polipropileno-bloco-poli(etileno-propileno) (PP-co-EP), elastômero etileno-propileno (EPR), etc.. A fase dispersa de elastômero tenacifica o PP, sendo determinante para isso a fração volumétrica entre a matriz e a fase dispersa, o tamanho das partículas e sua dispersão uniforme ao longo da matriz (García *et al.*, 2011).

3.1.2. Cargas e reforços

O segundo elemento constituinte dos compósitos são as cargas ou reforços, que podem ser definidos como materiais sólidos, não solúveis na matriz polimérica, que adicionados aos polímeros em quantidades suficientes diminuem os custos e/ou alteram suas propriedades de forma desejável. Podem ser classificadas quanto a sua forma geométrica, particulada ou fibrosa; quanto a sua capacidade de reforço, ativa (reforçativa) ou inerte (enchimento); quanto a sua natureza química, orgânica ou inorgânica; ou quanto a sua origem, natural ou sintética (RABELLO, 2000).

Morfologicamente as principais características de uma carga ou reforço são: O tamanho da partícula, que quanto menor reduz a possibilidade de existência de imperfeições no material; A razão de aspecto (comprimento/diâmetro ou L/D), que é diretamente proporcional a capacidade de transferência de carga da matriz para a fibra; A flexibilidade, que permite uma maior processabilidade do material (Chawla, 2013).

A maioria dos materiais utilizados como reforço está na forma de fibras, pois nessa forma apresentam maior resistência e dureza (Chawla, 2013).

Além das características morfológicas a composição química das cargas e fibras também tem relevante importância para o desempenho das mesmas em um compósito, tanto por determinar as propriedades mecânicas, resistência à degradação química e térmica, mas também por determinar a qualidade da interface com a matriz (Henrique *et al.*, 2015).

Chawla coloca que o reino vegetal é a maior fonte de fibras (Chawla, 2013). As principais vantagens das fibras vegetais são (Marinelli *et al.*, 2008):

- São materiais renováveis e sua disponibilidade pode ser considerada ilimitada;
- A enorme biodiversidade de plantas lenhosas e fibrosas representa um grande potencial para a descoberta de fibras naturais com propriedades desejáveis;

- São menos abrasivas que as fibras artificiais usualmente utilizadas como reforço, como, gerando um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento;
- São materiais biodegradáveis, característica crucial para componentes que após esgotar a sua vida útil devem ser descartados;
- Possuem baixa densidade e alta deformabilidade quando comparadas com materiais similares neste campo de aplicação; e
- Apresentam baixo custo, em relação aos reforços atualmente empregados.

A fibra lignocelulósica

As fibras lignocelulósicas são obtidas principalmente de madeira, mas também podem ser obtidas de vegetais fibrosos como o sisal, linho, algodão, cânhamo e de coprodutos do cultivo de milho, banana, coco, arroz, abacaxi, etc. (Henrique *et al.*, 2015).

A fibra vegetal lignocelulósica tem sua estrutura e propriedades definidas pelas células que a constituem e pela composição química das paredes celulares, que variam com a espécie considerada, a estrutura vegetal de origem e com as condições do ambiente onde se desenvolveu a planta. As fibras possuem regiões cristalinas e amorfas interconectadas por lignina e hemicelulose. A parede celular é formada por diversas camadas, parede primária, parede secundária, que se divide em externa, média e interna (Figura 4) (Henrique *et al.*, 2015). As paredes das diferentes células são unidas entre si pelas lamelas médias.

As camadas são compostas por microfibrilas orientadas segundo ângulos específicos para cada camada.

A parede celular primária é depositada durante o crescimento celular, consistindo num arranjo desordenado de fibrilas de celulose dispostas numa matriz de pectina, hemicelulose, lignina e proteína. A parede secundária é formada por microfibrilas de celulose cristalina organizadas em espiral, sendo a camada média a principal responsável pelas propriedades mecânicas da fibra lignocelulósica. Nessa camada as microfibrilas de celulose se encontram arranjadas em meio a uma região amorfa de hemicelulose e lignina. A lamela média é composta predominantemente por pectina, atuando com elemento de ligação entre as fibras (Henrique *et al.*, 2015).

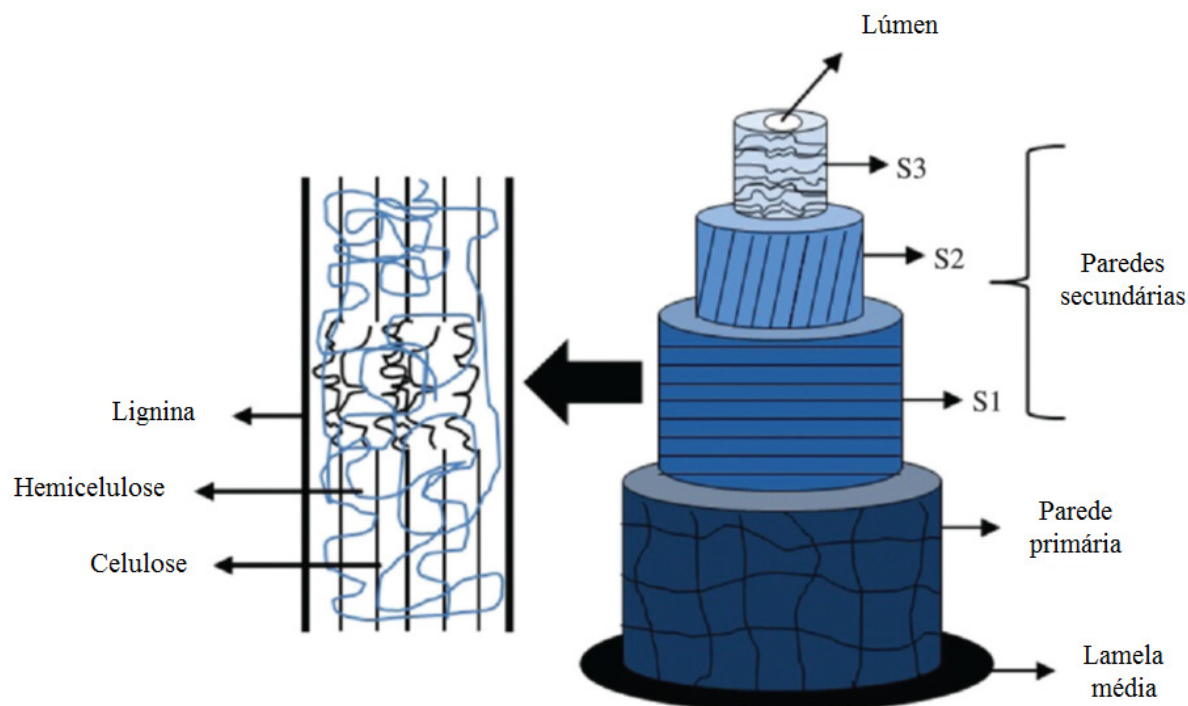


Figura 4. Estrutura da fibra lignocelulósica (Henrique *et al.*, 2015).

Celulose e hemicelulose juntas respondem por 65 a 70% da massa seca da madeira, sendo que a celulose sozinha responde por 40 a 45%. Esses polímeros são compostos por açúcares simples, D-glucose, D-mannose, D-galactose, D-xylose, L-arabinose e ácido D-glucurônico, principalmente. A celulose é composta por unidades de D-glucopirranose conectadas por ligações glucosídicas $\beta(1-4)$. A ligação de duas moléculas de D-glucopirranose forma a celobiose, que é o monômero da celulose (Figura 4). A macromolécula de celulose tem um grau de polimerização médio de 9.000 a 10.000, podendo chegar a 15.000 (Rowell, 2005).

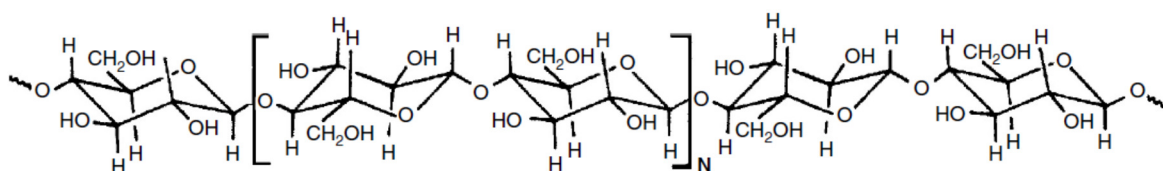
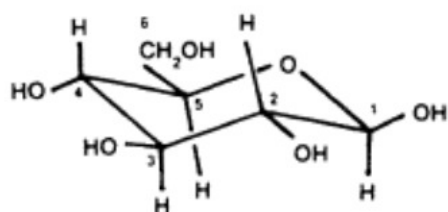


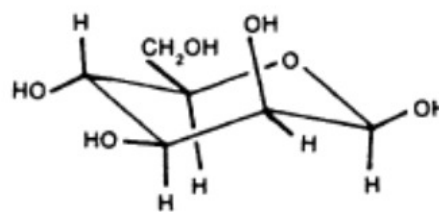
Figura 5. Estrutura parcial da macromolécula de celulose (Rowell, 2005)

As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogênio entre si, dada a alta concentração de hidroxilas. Com o aumento da densidade de empacotamento são formadas regiões cristalinas. A celulose de madeira é altamente cristalina com até

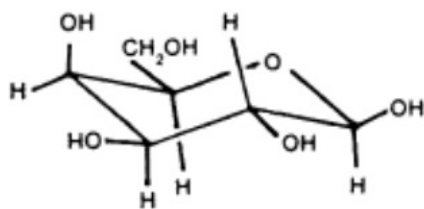
65% de cristalinidade, sendo a porção restante amorfa. A célula unitária da celulose encontrada na natureza é formada por oito monômeros de celobiose formando uma estrutura monoclinica (John e Anandjiwala, 2008), sendo conhecida como celulose I. Outras estruturas cristalinas podem ser encontradas em celuloses tratadas quimicamente. A celulose II é obtida a partir do tratamento alcalino da celulose I, ou pelo tratamento com bissulfito de carbono. Esses tratamentos alteram os parâmetros de rede da estrutura cristalina da celulose, resultando numa estrutura termodinamicamente mais estável que a celulose I (Hashim *et al.*, 2012).



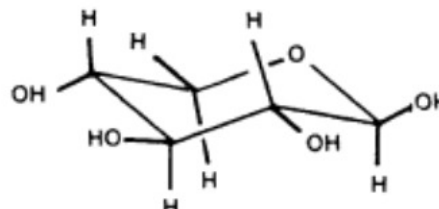
β -D-Glucose
 β -D-Glucopiranosose
 β -D-Glup



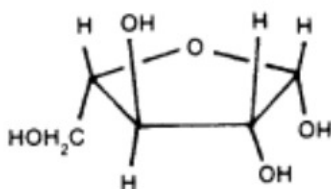
β -D-Manose
 β -D-Manopiranosose
 β -D-Manp



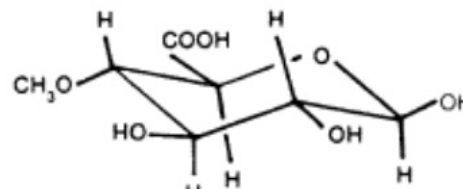
β -D-Galactose
 β -D-Galactopiranosose
 β -D-Galap



β -D-Xilose
 β -D-Xilopiranosose
 β -D-Xilp



α -L-Arabinose
 α -L-Arabinofuranose
 α -L-Araf



4-O-Ácido metilglucurônico
 4-O-Ácido metilglucopiranosilurônico
 4-O-Me- α -D-GlupA

Figura 6. Açúcares constituintes das hemiceluloses (Rowell, 2005).

A celulose pode ainda ser classificada como acessível e inacessível, o que se refere a disponibilidade de interação entre a celulose e a água, microrganismos e outros fatores. A superfície da celulose cristalina é acessível, bem como a maior parte da celulose amorfa. O recobrimento de parte da celulose amorfa por hemicelulose e lignina pode torná-la inacessível. O conceito de acessibilidade é importante na análise de aspectos como: absorção de umidade, modificações químicas, extrações e interações com microrganismos (Rowell, 2005).

A hemicelulose é formada por cinco a seis açúcares dentre os apresentados na figura 6, cada um dos quais possuindo três isômeros. Assim hemicelulose na realidade é uma denominação de um grupo de heteropolissacarídeos que se relaciona intimamente com a celulose, se posicionando como um invólucro para as moléculas de celulose, auxiliando na formação da parede celular (Klyosov, 2007).

Em casos de estresse a planta pode acumular hemicelulose em altas quantidades similares as da lignina (Rowell, 2005).

A lignina é o segundo principal constituinte das fibras lignocelulósicas, sendo um polímero amorfo, de alta complexidade, cujos monômeros são fenilpropanos. Sua função principal é a de ligar as fibras de polissacarídeos.

As ligninas também são um grupo de polímeros que podem ser classificadas segundo seus elementos constituintes principais. As ligninas das coníferas são formadas pela polimerização do álcool coniferil e são classificadas como ligninas guaiacil. Ligninas de madeiras de lei são classificadas como ligninas siringil-guaiacil, pois são copolímeros derivados do álcool coniferil e do álcool sinapílico (Figura 7).

As maiores concentrações de lignina são encontradas nas lamelas médias, mas também estão presentes na parede secundária que, por ter dimensões maiores que a da lamela média, concentra cerca de 70% da lignina total (Rowell, 2005).

A lignina é considerada a principal responsável pela resistência e durabilidade da madeira.

No entanto, a presença de lignina e hemicelulose nas fibras lignocelulósicas utilizadas na produção de compósitos poliméricos está associada a alguns problemas. As temperaturas de degradação da lignina e da hemicelulose são inferiores a da celulose. Assim tratamentos como a mercerização e o branqueamento das fibras, ao removerem parcial ou totalmente a lignina e a hemicelulose, aumentam a temperatura de início de degradação das fibras lignocelulósicas. Outra estratégia é a redução do tempo de residência das fibras na extrusora pelo aumento da velocidade da rosca, ou

pela alimentação em setores mais próximos da matriz, via alimentador lateral (Klyosov, 2007).

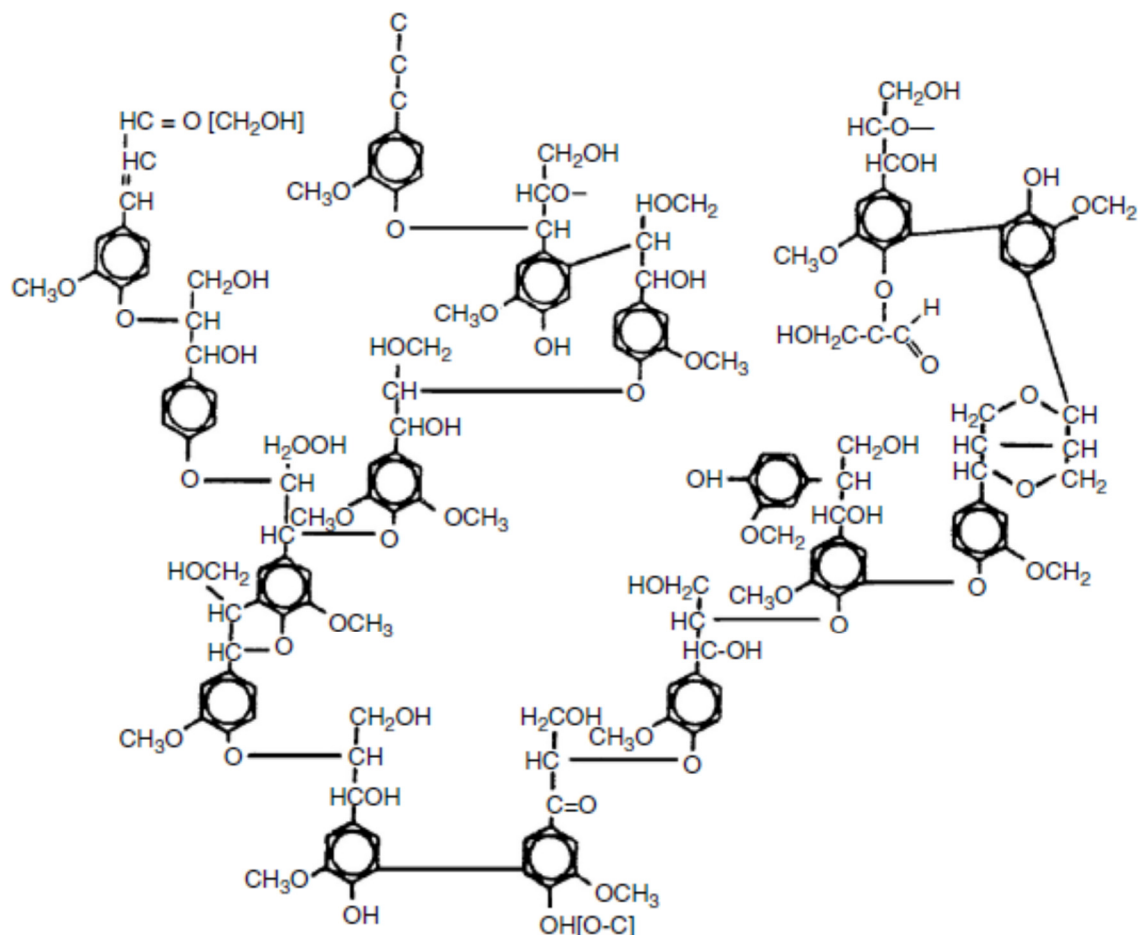


Figura 7. Estrutura molecular da lignina (Rowell, 2005).

3.1.3. Interface matriz/fibra

O terceiro aspecto de relevante importância na determinação das propriedades de um compósito é a interação interfacial entre as fibras lignocelulósicas e a matriz. Essas interações podem ser de natureza física e química, sendo dependente da morfologia, da composição química da fibra, polaridade e presença de grupos reativos na matriz. A hidrofobicidade da fibra e da matriz também é um importante fator de determinação do grau de interação da fibra e da matriz (Sreekala *et al.*, 2000).

As fibras naturais são passíveis de modificação principalmente por possuírem muitas hidroxilas provenientes da celulose e da lignina. As hidroxilas da fibra lignocelulósica estão principalmente envolvidas em pontes de hidrogênio entre as moléculas de celulose reduzindo assim sua interação com a matriz. Modificações químicas podem

ativar essas hidroxilas ou mesmo introduzir novos grupos reativos, com interação mais efetiva com a matriz, melhorando assim aspectos como a molhabilidade, adesão, tensão superficial, porosidade, etc. (Sreekala *et al.*, 2000).

Alterações físicas podem envolver a remoção de ceras, modificação da rugosidade da superfície das fibras, modificação da aparência física das fibras e da densidade. Essas alterações podem levar a alterações na força de adesão entre a fibra e a matriz (Sreekala *et al.*, 2000).

Sistemas com maior grau de compatibilização podem ser obtidos pela formação de ligações químicas entre as fibras e a matriz. Para a tanto são realizadas modificações químicas na superfície das fibras e nas matrizes. Entre as diversas estratégias avaliadas em vários trabalhos científicos, podem ser citadas: tratamento com peróxidos, tratamentos alcalinos, com permanganato, benzoilação, silanos e anidrido maléico (Sreekala *et al.*, 2000). Sendo este último bastante comum na indústria (Klyosov, 2007). Outros tipos de tratamento como o corona e a aplicação de plasma também se mostraram eficientes para alguns sistemas (Sreekala *et al.*, 2000).

MELO *et al* desenvolveu materiais compósitos de fibras da folha da carnaúba em matriz de polihidroxibutirato (PHB). As fibras foram quimicamente modificadas por tratamento alcalino, peróxido, permanganato de potássio e acetilação. Tendo sido comparadas as eficiências dos referidos tratamentos em promover melhoria da adesão interfacial em compósitos com 10% de fibra de carnaúba. Os resultados do tratamento com peróxido foram superiores aos dos demais tratamentos (Melo *et al.*, 2012).

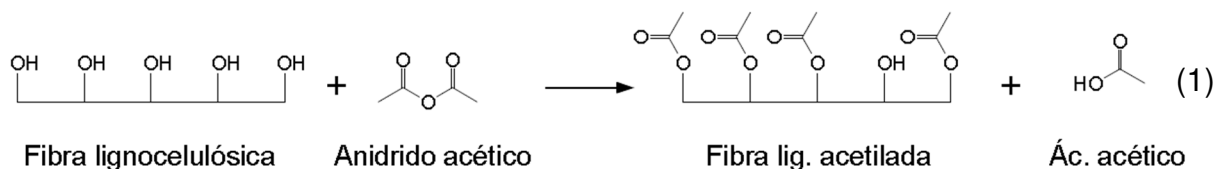
3.2. Modificação química de fibras lignocelulósicas.

As propriedades físico-químicas das fibras lignocelulósicas são determinadas por sua composição química e pelas reações químicas decorrentes de sua interação com agentes bióticos e abióticos do ambiente. Dessa forma é possível alterar essas propriedades pela modificação química das fibras lignocelulósicas, o que é feito principalmente pela reação de diferentes grupos químicos com as hidroxilas presentes na superfície das fibras lignocelulósicas (Rowell, 2005).

Anidrido acético

A acetilação é uma importante estratégia de modificação química, que consiste na esterificação de hidroxilas disponíveis na superfície das fibras lignocelulósicas com o

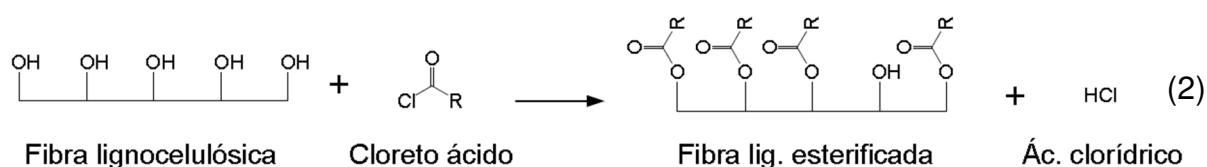
uso de anidrido acético. Ao final da reação se obtém fibra acetilada e ácido acético como coproduto (Rowell, 2005; Saha *et al.*, 2016).



Vários trabalhos reportam ganhos de estabilidade dimensional, menor absorção de umidade, aumento da densidade, redução da permeabilidade a gases e melhoria das propriedades mecânicas. Os efeitos da acetilação são variáveis com a metodologia utilizada no tratamento. Temperatura, tempo de reação, tipo e quantidade de catalisadores e umidade são aspectos importantes a serem considerados (Rowell, 2005)

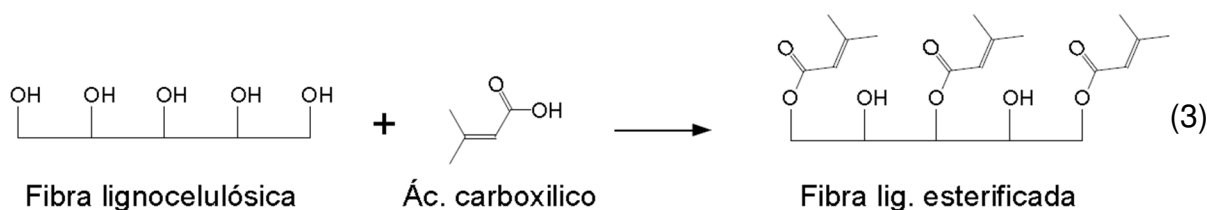
Cloretos ácidos

Também são utilizados na esterificação das fibras lignocelulósicas, obtendo-se ácido clorídrico como coproduto, sendo esse um grande limitante para o uso dessa metodologia por causar degradação da fibra lignocelulósica. O uso de uma solução 20% de acetato de chumbo reduz a quantidade de ácido clorídrico liberado na reação (Rowell, 2005).



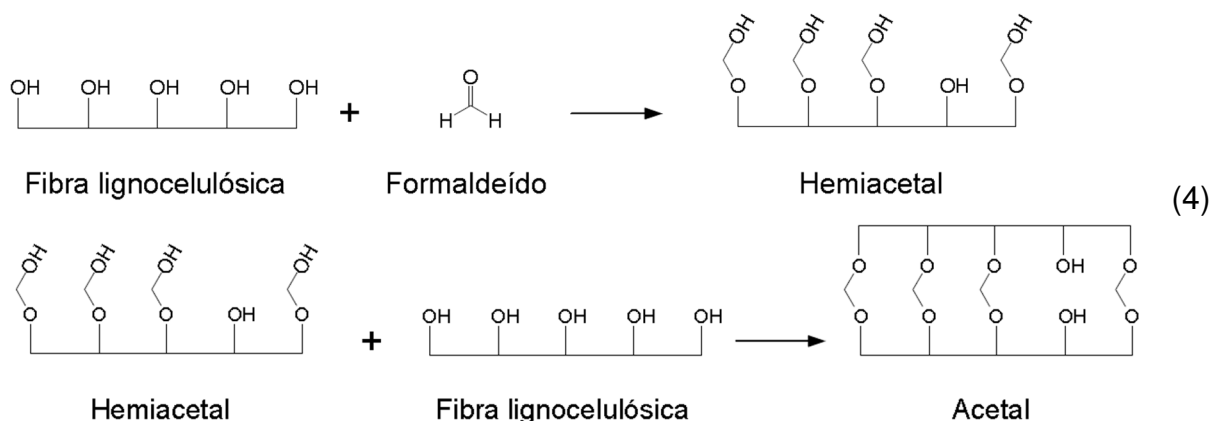
Ácidos carboxílicos

Catalisada por anidrido trifluoracético a esterificação de fibras lignocelulósicas com ácidos carboxílicos é utilizada de forma a melhorar a estabilidade dimensional da madeira e para reduzir sua hidrofiliabilidade (Rowell, 2005).



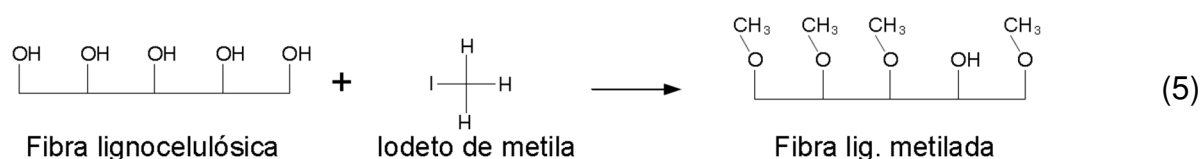
Formaldeído

A modificação das fibras lignocelulósicas com formaldeído promove ligações cruzadas, ocorrendo em duas etapas que envolvem dois grupos de hidroxilas. As hidroxilas envolvidas podem pertencer a duas macromoléculas de celulose, mas também a qualquer outro constituinte da fibra lignocelulósica: Açúcares, lignina, hemicelulose, etc.. Também pode persistir ao final da reação alguma porção de hemiacetal, mas sua instabilidade não permite que durem por longo tempo após o final da reação (Rowell, 2005). Fibras modificadas com formaldeído apresentaram melhoria de sua estabilidade dimensional e aumento de sua resistência à biodegradação (Saha *et al.*, 2016)



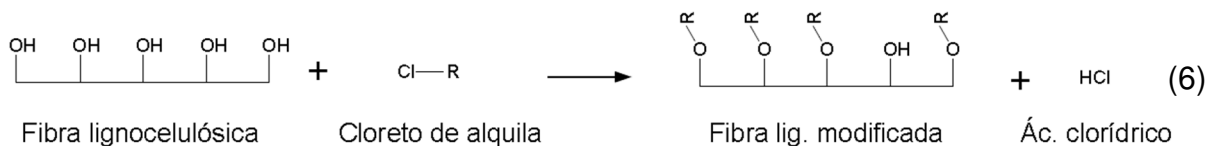
Metilação

A metilação da fibra lignocelulósica pode ser obtida com o uso de dois sistemas de reação. O primeiro envolve a modificação da fibra lignocelulósica com dimetil sulfato e hidróxido de sódio. O segundo sistema utiliza iodeto de metila e óxido de prata. As propriedades mecânicas de madeiras modificadas nesse processo caem de forma relevante devido às severas condições utilizadas no processo (Rowell, 2005)



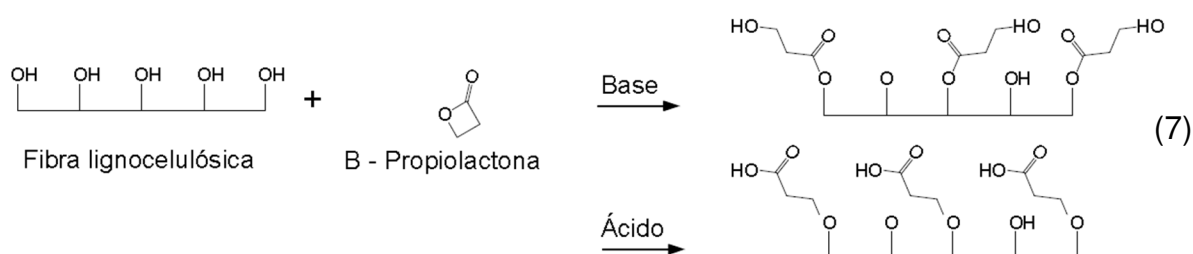
Cloretos de alquila

Assim como na modificação com cloretos ácidos é produzido ácido clorídrico como subproduto, o que compromete as propriedades mecânicas das fibras obtidas (Rowell, 2005).



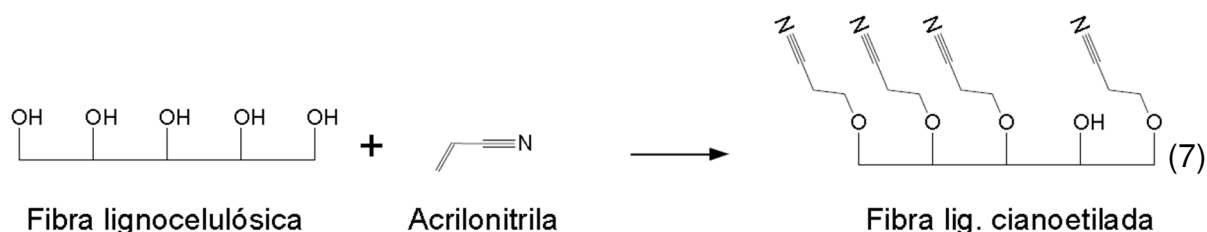
β-Propiolactona

As reações de modificação realizadas com β-Propiolactona apresentam diferentes produtos se realizadas em meio ácido ou básico. Em meio ácido é formada uma ligação éter com a hidroxila da fibra lignocelulósica. Em meio básico é formada uma ligação éster (Rowell, 2005).



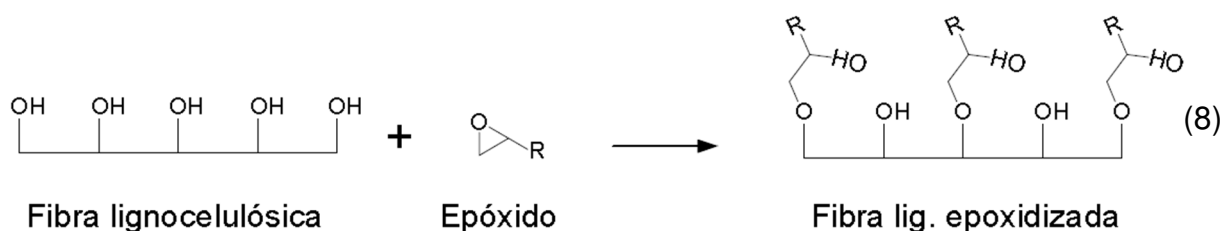
Acrilonitrila

A reação da acrilonitrila com a fibra lignocelulósica na presença de um catalisador alcalino é conhecida como cianoetilação. Essa modificação é eficiente na melhoria da resistência de madeira ao ataque por fungos (Rowell, 2005).



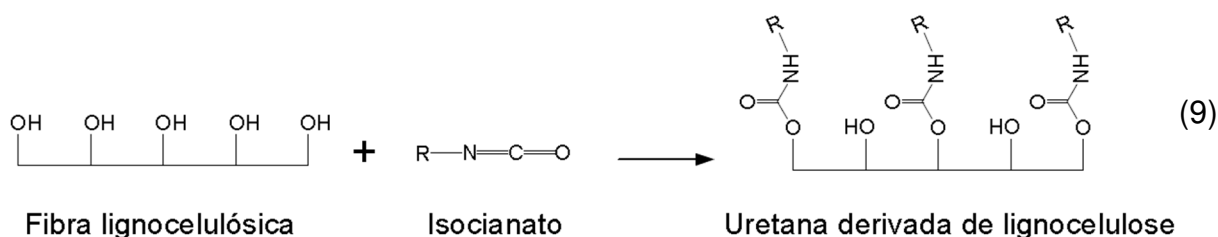
Epóxidos

A reação entre epóxidos e fibras lignocelulósicas é catalisada em meio alcalino. Inicialmente as hidroxilas das fibras reagem com os grupos epóxi, como resultado dessa reação há a formação de novas hidroxilas que serão novamente atacadas pelos grupos epóxi, o que leva a um pequeno grau de polimerização na superfície das fibras (Rowell, 2005).



Isocianatos

A reação dos grupos isocianato com as hidroxilas das fibras lignocelulósicas forma grupos uretana.



Delebecq *et al* coloca que a reatividade dos grupos NCO depende fortemente do estado de associação dos reagentes. A concentração dos complexos álcool-isocianato e álcool-solvente não depende somente da concentração dos reagentes, mas também das características dos solventes utilizados, tais como: polaridade, habilidade de formar pontes de hidrogênio e constante dielétrica (Delebecq *et al.*, 2013).

O grupo isocianato é uma estrutura linear com duas duplas ligações C=N e C=O. Como nos casos de outros hetero cumulenos, a reatividade do grupo isocianato é baseada nas altas eletronegatividades dos átomos de nitrogênio e oxigênio, que deslocam a densidade de elétrons para o entorno dos átomos de nitrogênio e oxigênio. De uma maneira geral, se negligenciarmos os fatores estéricos, qualquer radical eletropositivo ligado a um grupo NCO, eleva a carga positiva do carbono e aumenta a sua reatividade. Sendo assim o isocianato reage facilmente com reagentes nucleofílicos ativos XH. O centro nucleofílico X ataca o carbono eletrofílico do isocianato.

As reações mais importantes envolvendo isocianato são adições de álcool, amina ou tiol: o grupo isocianato reage com o grupo hidroxila para a produção de uretana (Figura 8a), com o tiol para produzir tiouretana (Figura 8b) e com a amina para produzir ligações de uréia (Figura 8c).

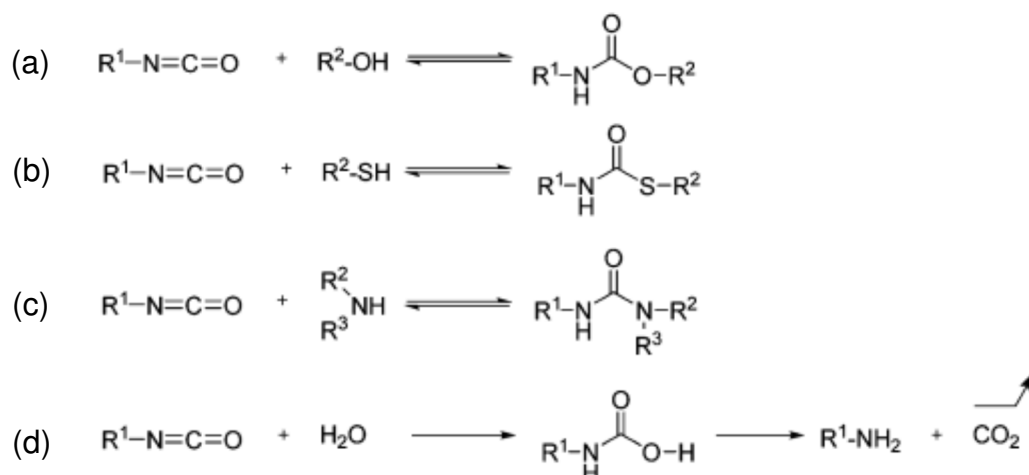


Figura 8. Principais reações usadas na química dos poliuretanos (Delebecq *et al.*, 2013).

Kuruville et al (1996) produziram compósitos com LDPE e fibras de sisal submetidas a diferentes tratamentos, dentre eles a modificação da fibra com uretano derivado do cardanol. Os resultados mostraram um incremento da resistência máxima à tração, do módulo e do alongamento, o que foi atribuído pelos autores ao recobrimento da fibra com as longas cadeias de cardanol que conferiram um caráter hidrofóbico às fibras melhorando sua adesão e dispersão na matriz de LDPE (Joseph, Sabu e Pavithran, 1996).

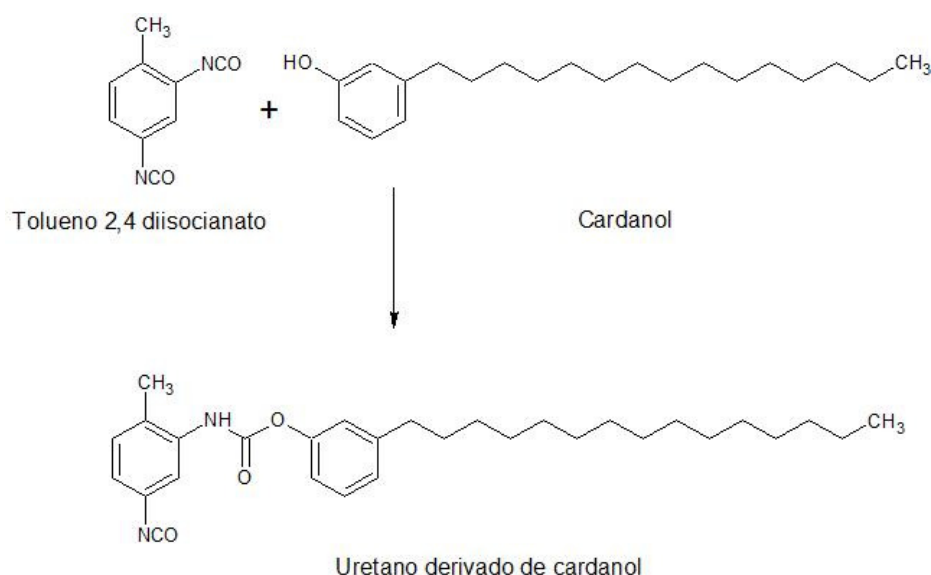


Figura 9. Reação de uretanação do cardanol

Kuruville et al (1996) realizou a uretanação do cardanol utilizando tolueno 2,4 diisocianato, numa relação molar de 1:1 com o cardanol. Nesse trabalho foram

utilizados 50ml de CCl₄ para diluir 30g de cardanol. A esta solução foi adicionado 1,0ml de dibutiltin dilaurato como catalisador da reação. Essa solução foi adicionada por gotejamento a 17,4g de TDI, durante um tempo de 40 a 45min, sob agitação constante, que foi mantida por mais uma hora depois do término da adição da solução ao TDI (Joseph, Sabu e Pavithran, 1996). No modelo de reação proposto pelos autores, um dos grupos isocianato do TDI reage com a hidroxila do cardanol, mediante a presença do catalisador, resultando num grupo uretano.

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) é um coproduto do processamento das amêndoas da castanha de caju, sendo extraído da casca da castanha de caju. O LCC representa de 30 a 35% do peso da casca, que responde por cerca de 67% do peso da castanha *in natura*. Rico em compostos fenólicos o LCC encontra aplicações em diversas áreas (Gedam e Sampathkumaran, 1986).

O LCC natural, obtido por extração a frio, possui de 71,70 a 82,00% de ácido anacárdico, 1,20 a 9,20% de cardanol, 13,80 a 20,10% de cardol e 1,65 a 3,90% de 2-metilcardol. Sendo a variação originada pela diversidade genética natural dos materiais analisados, das diferentes condições edafoclimáticas dos locais onde foram produzidos e dos diferentes métodos analíticos utilizados pelos diversos autores que trabalharam na caracterização do LCC desde 1847 quando Stadelier publicou a primeira caracterização do LCC natural. Quando extraído por processos à quente, como nas grandes indústrias brasileiras de processamento de castanha de caju, o ácido anacárdico passa por uma descarboxilação. Sendo assim a composição do LCC técnico, como é conhecido o LCC extraído à quente, passa a ter em sua composição: Cardanol 94,60 a 63,13%, cardol 18,86 a 3,80%, 2-metilcardol 5,15 a 1,20% e ácido anacárdico até 1,75% (Gedam e Sampathkumaran, 1986).

O que é denominado como ácido anacárdico é uma mistura de quatro ácidos hidroxicarboxílicos (i) 1-hidroxi-2-carboxi-3-pentadecilbenzeno, (ii) 1-hidroxi-2-carboxi-3-(8'-pentadecenil)benzeno, (iii) 1-hidroxi-2-carboxi-3-(8',11'-pentadecadienil)benzeno e (iv) 1-hidroxi-2-carboxi-3-(8',11',14'-pentadecatrienil)benzeno. com as estruturas apresentadas na Figura 10 (Gedam e Sampathkumaran, 1986).

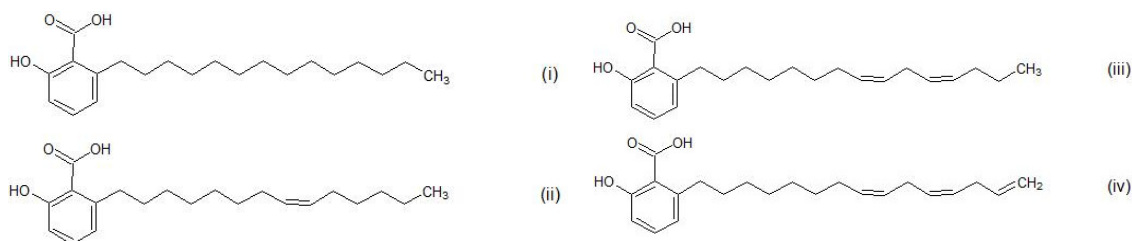


Figura 10. Estrutura química do ácido anacárdico.

O cardanol é um monofenol que aparece em pequenas proporções no LCC in natura, mas que no LCC técnico é o principal componente, pois deriva da descarboxilação do ácido anacárdico no processamento industrial da castanha de caju. Gedam et al (1972) confirma trabalhos anteriores onde o cardol é descrito como uma mistura de diferentes oleofinas com uma média de 1,5 insaturações: 3-pentadecilanisol, (ii) 3-(8'-pentadecenil)-anisol, (iii) 1-metoxi-3-(8',11'-pentadecadienil)benzeno e (iv) 1-metoxi-3-(8',11',14'-pentadecatrienil)benzeno (Figura 11).

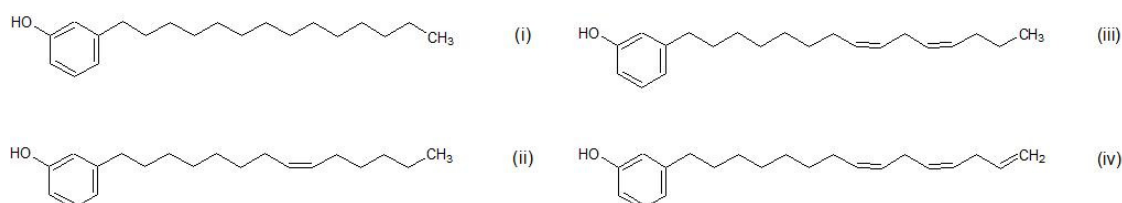


Figura 11. Estrutura química do cardanol.

O cardol foi descrito por Symes e Dawson (1953) e depois por Cornelius (1966) como sendo uma mistura de quatro compostos fenólicos sendo os principais: (iii) 5-(S',II'-pentadecadienil) resorcinol e (iv) 5-(8',11',14'-pentadecatrienil) (Figura 12)

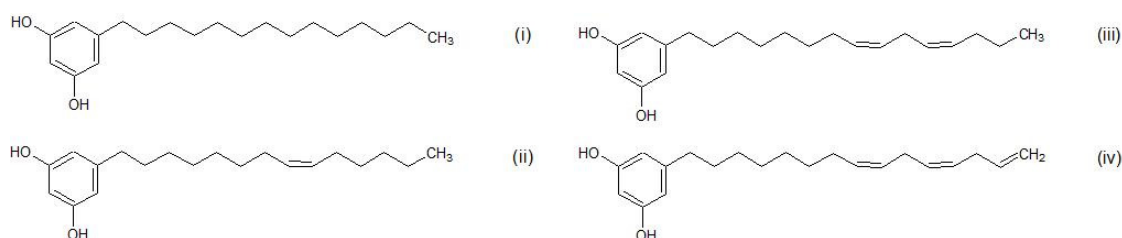


Figura 12. Estrutura química do cardol.

Assim como os demais componentes do LCC o 2-metilcardol é uma mistura de quatro fenóis, como descrito por Tyman (1967): (i) 2-metil-5-pentadecilresorcinol, (ii) 2-metil-

5-(8'-pentadecenil)resorcinol, (iii) 2-metil-5-(8',11'-pentadecadienil)resorcinol e (iv) 2-metil-5-(8',11',14'-pentadecatrienil)resorcinol (Figura 13)

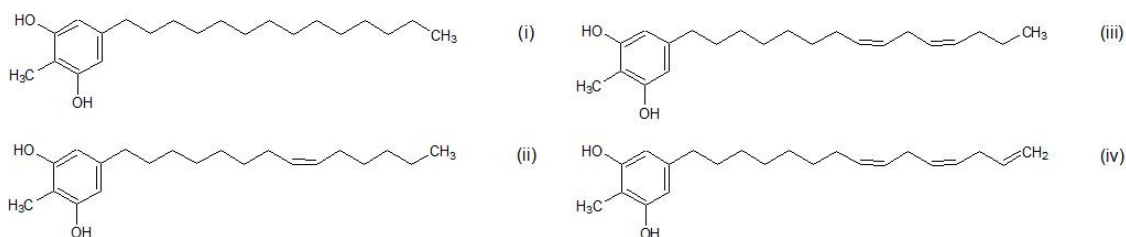


Figura 13. Estrutura química do metilcardol.

3.3. Degradação em compósitos

Os polímeros assim como outros compostos orgânicos estão sujeitos a termo e fotodegradação, o que limita sua vida útil. No caso dos compósitos estes processos degradativos são magnificados pela presença de poros, de umidade e comumente de metais encontrados em corantes, lubrificantes, biocidas e cargas (Klyosov, 2007).

O processo de foto e termodegradação é se dá de forma sinérgica. A fotodegradação promove o aquecimento na superfície do material, o que acelera a termodegradação, ao mesmo tempo são criados radicais livres que atuam tanto na superfície como penetram a alguma profundidade provocando danos em profundidade no material. A degradação se dá então de forma cíclica, aumentando gradativamente o grau de degradação do material. No caso dos WPC sem a aditivos foto e termo estabilizantes os processos degradativos podem ser tão intenso que a vida útil do material pode se reduzir a poucos meses (Klyosov, 2007).

A estrutura do PP apresentada na figura 2, possui carbono primários, secundários e terciários. Os hidrogênios ligados a esses carbonos possuem respectivamente as seguintes sensibilidades relativas à extração por radicais livres de peróxidos, 1:6:17 (Klyosov, 2007).

A formação de radicais livres no material se dá por uma série de reações em cadeia. Primeiro por uma cisão de cadeia termo ou foto induzida é produzido um radical livre.

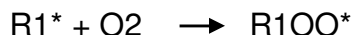


e/ou

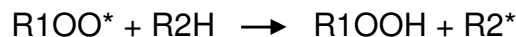


Sendo que a quebra da ligação C-C requer sete vezes mais energia que a quebra de uma ligação C-H.

O radical livre R^* reage com o oxigênio atmosférico formando um radical livre peróxido.



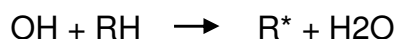
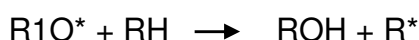
O radical peróxido ataca uma molécula de polímero adjacente, retirando um hidrogênio e formando outro radical livre.



O radical livre $R2^*$ irá novamente reagir com o oxigênio dando continuidade ao ciclo já descrito. O peróxido formado $R1OOH$ é instável irá se dissociar em dois novos radicais livres.



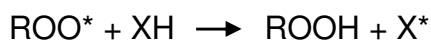
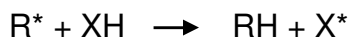
Os dois novos radicais irão atacar as moléculas formando novos radicais.



O ciclo de reações de termo e fotodegradação levam a um rápido decréscimo da massa molar da matriz polimérica, reduzindo conseqüentemente sua resistência e tornando-a frágil e quebradiça (Klyosov, 2007). Assim torna-se necessário o uso de aditivos para retardar o processo de degradação. Os aditivos atuam desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo sua propagação (Paoli, De, 2009).

Estabilizantes que atuam diretamente na desativação de radicais livres são ditos “estabilizantes primários”, aqueles que atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos são chamados de “estabilizantes secundários” (Paoli, De, 2009).

Considerando um macrorradical polimérico R^* . A atuação de um estabilizante primário XH pode ser descrita como se segue:



O radical livre X^* formado é pouco reativo, com um forte impedimento estérico ou com um baixo coeficiente de difusão. Os estabilizantes primários mais comuns são derivados do fenol (Paoli, De, 2009).

Chen et al avaliaram a perda de propriedades de PP e PP funcionalizado com Cardanol em uma câmara de envelhecimento acelerado, verificando que enquanto o PP apresentou uma relevante perda de suas propriedade mecânicas após 72h, o PP funcionalizado com Cardanol não apresentaram alterações significativas (Chen *et al.*, 2014). Os autores, no entanto, não propuseram um modelo para o mecanismo de estabilização que estaria atuando no sistema.

4. REFERÊNCIAS

- CALLISTER, W. D. **Ciencia e engenharia de materiais: Uma introdução**. [s.l: s.n.]. CAMPBELL, F. C. **Structural Composite Materials**. ASM International. First Prin ed. Ohio: ASM International, 2010.
- CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L.; CHAMMA, P. V. C. Avaliação de painéis produzidos a partir de resíduos sólidos para aplicação na arquitetura. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 47–53, 2009.
- CARVALHO, F. P. A. DE; GOMES, J. M. A. **Eco-eficiência na produção de pó cerífero de carnaúba** VI Encontro Nacional da ECOECO. **Anais...** Brasília: 2005 Disponível em: <www.ecoeco.org.br>
- CHAWLA, K. K. **Composite materials**. Third ed. New York: Springer, 2013.
- CHEN, Q.; DENG, Y.; MAO, X.; YIN, F.; LIN, J. Preparation and Reaction Kinetics of Polypropylene- graft -Cardanol by Reactive Extrusion and Its Compatibilization on Polypropylene / Polystyrene. v. 39911, p. 1–6, 2014.
- DAMMER, L.; CARUS, M.; RASCHKA, A.; SCHOLZ, L. **Market Developments of and Opportunities for biobased products and chemicals**. Hürth - Germany: nova-Institute for Ecology and Innovation, 2013.
- DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering Mechanics of Composite Materials**. [s.l: s.n.].
- DELEBECQ, E.; PASCAULT, J.; BOUTEVIN, B.; LYON, U. DE. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 80–118, 2013.
- GARCÍA, R. A.; COTO, B.; EXPÓSITO, M. T.; SUAREZ, I.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, A.; CAVEDA, S. Molecular characterization of polypropylene heterophasic copolymers by fractionation techniques. **Macromolecular Research**, v. 19, n. 8, p. 778–788, 2011.
- GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAN, P. S. CASHEW NUT SHELL LIQUID: EXTRACTION, CHEMISTRY AND APPLICATIONS. **Progress in Organic Coatings**, v. 14, p. 115–157, 1986.
- HASHIM, M. Y.; ROSLAN, M. N.; AMIN, A. M.; MUJAHID, A.; ZAIDI, A. Mercerization Treatment Parameter Effect on Natural Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite : A Brief Review. v. 6, n. 8, p. 1378–1384, 2012.
- HENRIQUE, P.; PEREIRA, F.; ROSA, M. D. F.; ODILA, M.; CIOFFI, H.; CRISTINA, K.; CARVALHO, C. DE; MILANESE, A. C.; JACOBUS, H.; VOORWALD, C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites : a review. v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015.

- IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**, 2013. Disponível em: <www.ibge.gov.br>
- 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, K.; SABU, T.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, n. 23, p. 5139–5149, 1996.
- JOSEPH, S.; SREEKALA, M. S.; OOMMEN, Z.; KOSHY, P.; THOMAS, S. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres. v. 62, p. 1857–1868, 2002.
- KLYOSOV, A. A. **Wood-Plastic Composites**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.
- LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew Nutshell Liquid (CNSL): From an Agro-industrial Waste to a Sustainable Alternative to Petrochemical Resources. *In*: ANILKUMAR, P. (Ed.). . **Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 19–38.
- MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 92–99, 2008.
- MELO, J. D. D.; CARVALHO, L. F. M.; MEDEIROS, A. M.; SOUTO, C. R. O.; PASKOCIMAS, C. A. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2827–2835, 2012.
- MONTENEGRO, A. A. T.; LIMA, C. R.; PARENTE, J. I. G. **Caracterização química da madeira do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)** CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. **Anais...**São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010
- MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook**. New York: Hanser, 1996.
- NICHOLSON, J. W. **The chemistry of polymers**. [s.l.: s.n.].
- OWEN, M. J.; MIDDELTON, V.; JONES, I. A. **Integrated Design and Manufacture Using Fibre-Reinforced Polymeric Composites**. Cambridge: CRC Press, 2000.
- PAOLI, M.-A. DE. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2009.

- ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. [s.l: s.n.].
- 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, n. 2, p. 587–620, 2016.
- 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, n. 3, p. 661–671, 2009.
- SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; JOSEPH, S.; JACOB, M. Oil Palm Fibre Reinforced Phenol Formaldehyde Composites: Influence of Fibre Surface Modifications on the Mechanical Performance. p. 295–329, 2000.
- YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. **Revista Floresta**, v. 34, n. 1, p. 59–66, 2004.
- .

CAPÍTULO II

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA CULTURA DO CAJUEIRO E DA EXTRAÇÃO DA CERA DE CARNAÚBA NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

RESUMO

O presente trabalho tem como foco o uso dos resíduos da poda de cajueiro e da extração de cera das folhas da carnaúba, para a produção de compósitos em uma matriz de polipropileno (PP). As propriedades físicas, mecânicas e morfológicas foram avaliadas por, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, ensaios mecânicos sob tração e flexão, e microscopia eletrônica de varredura. Compósitos obtidos com fibras *in natura*; mercerizadas; e compatibilizadas com anidrido maleico, foram comparados, tendo sido observados os melhores desempenhos nos compósitos com o uso do anidrido maléico e fibras de carnaúba.

Palavras-chave: Compósitos poliméricos, polipropileno, cajueiro, carnaúba, fibras vegetais.

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos vêm recebendo uma considerável atenção da indústria nos últimos anos apresentando-se como um dos setores mais dinâmicos da indústria de plásticos com uma taxa média de crescimento anual de aproximadamente 30% entre os anos de 2010 e 2012, passando de 1,52 a 2,43 milhões de toneladas, sendo os principais produtores os Estados Unidos com 1,10 e a China com 0,90 milhão de toneladas em 2012. Compósitos de material lignocelulósico são principalmente aplicados na produção de pisos e peças internas de automóveis, participando com 67 e 24%, respectivamente, do total do mercado em 2012, respectivamente. Nesse tipo de compósito são principalmente produzidos a partir de pó de madeira e fibras vegetais cultivadas, misturados principalmente com polietileno, polipropileno e PVC (Dammer *et al.*, 2013). No entanto outras fontes de material lignocelulósico são constantemente investigadas principalmente com o intuito de encontrar aplicações agreguem valor para resíduos agroindustriais volumosos (Aimi *et al.*, 2014; Naghmouchi *et al.*, 2015).

O cultivo do cajueiro é uma das principais atividades agrícolas da Região Nordeste do Brasil ocupando 691mil ha (IBGE, 2013). As práticas de manejo da cultura resultam uma considerável oferta de lenha, estimada em 1,2 milhões de estéreis na substituição de copas de cerca de 15.000 ha entre 2012 e 2015. Os destinos principais desse material são padarias, olarias, cerâmicas e, muitas vezes, a queima a céu aberto no próprio pomar (Montenegro, Lima e Parente, 2010).

Outro importante resíduo da agroindústria nordestina é a bagana, como é comumente denominada o resíduo das folhas de carnaúba após a extração da cera. O Brasil é o único país do mundo que produz e exporta cera de carnaúba, tendo produzido no ano de 2013, 18.251 toneladas de pó da cera de carnaúba (IBGE, 2013). Considerando que para cada quilo de pó de cera produzido são gerados 19,0 kg de restos da folha da carnaúba (Carvalho e Gomes, 2005), a produção brasileira desse resíduo pode ser estimada em 346.769 t em 2013.

Por outro lado o polipropileno é o segundo termoplástico mais consumido mundialmente, em 2012 sua demanda global foi de mais de 55 milhões de toneladas (Dammer *et al.*, 2013) sendo, por conseguinte grande parte do resíduo de matéria plástica produzido por nossa sociedade. O polipropileno é superior ao polietileno em propriedades como densidade, resistência e desgaste. Propriedades que o tornam também uma boa alternativa para a produção de WPCs (Klyosov, 2007).

Os principais fatores que governam as propriedades de compósitos são: conteúdo, dispersão, morfologia, orientação e adesão partícula-matriz (Joseph *et al.*, 2002), sendo necessárias modificações químicas ou de superfície das partículas, adição de agentes de compatibilização e o desenvolvimento de técnicas que melhorem a dispersão das partículas na matriz. As fibras lignocelulósicas tem caráter hidrofílico enquanto os polímeros mais utilizados na produção de compósitos têm caráter hidrofóbico, o que compromete a qualidade da adesão interfacial entre as fases, sendo necessárias modificações de superfície e/ou o uso de compatibilizantes para a obtenção de melhores propriedades nos compósitos resultantes (Li, Tabil e Panigrahi, 2007).

A mercerização ou tratamento alcalino é um dos tratamentos químicos mais utilizados para modificar as partículas lignocelulósicas, conferindo melhores propriedades mecânicas e de interface nos compósitos resultantes a um baixo custo (Deesoruth, Ramasawmy e Chummun, 2014; Kim e Netravali, 2010). Os agentes de acoplamento podem ser utilizados na modificação química da superfície das partículas lignocelulósicas, alterando suas propriedades químicas (Li, Tabil e Panigrahi, 2007). Outra estratégia é a utilização de polímeros funcionalizados com agentes de acoplamento, como grupos isocianatos, glicidila, ou anidridos. Em poliolefinas os polímeros funcionalizados com anidrido maleico são os mais utilizados para a compatibilização de compósitos (Naghmouchi, Mutjé e Boufi, 2015).

O presente trabalho considerou a alta disponibilidade de resíduos lignocelulósicos gerados pelas cadeias produtivas do caju e da carnaúba, buscando assim desenvolver tecnologias para um melhor aproveitamento dos resíduos agrícolas, na forma de compósitos tendo como matriz polipropileno e como carga a madeira resultante da poda do cajueiro (RPC) ou a folha de carnaúba (FC), reduzindo o volume subutilizado e agregando valor a esses materiais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O polímero utilizado foi polipropileno (PP) CP 191 XP da Braskem, copolímero heterofásico de propileno e etileno, com índice de fluidez de 82 g/10min (230 °C / 2,16 kg), conforme a norma ASTM D1238. O agente de acoplamento utilizado foi o polipropileno enxertado com anidrido maleico, Polybond® 3200 da Chemtura (PP-

MA), com índice de fluidez de 115 g/10 min (190 °C / 2,16 kg), conforme a norma ASTM D1238.

Os resíduos da poda de cajueiro são provenientes de plantas cultivados em Pacajus, BR. Os resíduos das folhas de carnaúba secas foram obtidos após a extração da cera, tendo sido fornecidos pela empresa CERAPELES Ltda., Fortaleza, BR.

Para a mercerização foi utilizado hidróxido de sódio (97 %) fornecido pela Vetec Química Fina Ltda.

2.2. Composição química dos resíduos lignocelulósicos

As fibras foram caracterizadas quimicamente segundo as normas TAPPI para determinação do teor de extrativos, alfacelulose e holocelulose. A determinação da hemicelulose foi feita pela diferença entre os teores de holocelulose e alfacelulose (Morais, Rosa e Marconcini, 2010; Tappi, 2007; Wise, Maxine e D'Addieco, 1946).

2.3. Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TG) foi conduzida em equipamento Perking Elmer STA 6000, em atmosfera de nitrogênio ($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C, com razão de aquecimento de $10,00 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, e cadinho de porcelana. A massa das amostras analisadas foi de 10 mg. Foram analisados os polímeros utilizados, as fibras *in natura* e mercerizadas.

2.4. Calorimetria exploratória diferencial

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do polipropileno utilizado, bem como dos diferentes compósitos obtidos foi realizada em equipamento TA Instruments DSC Q20, em atmosfera de nitrogênio (50,0 ml/min), variando a temperatura de 20 a 200 °C a uma razão de aquecimento de 10°C/min .

2.5. Preparação das amostras

Os galhos provenientes da poda dos cajueiros foram secos ao sol por 15 dias, em seguida foram removidas as folhas e ramos imaturos. O material restante foi cortado em pedaços de aproximadamente 5 cm de comprimento e até 1,5 cm de diâmetro para então ser moído sequencialmente em moinhos de facas: Pulverisete 25, com peneira malha 4,0 mm; Pulverisete 19, malha 0,5 mm; e Pulverisete 16, malha 0,2 mm, sendo obtida a farinha de madeira de cajueiro (RPC). Os resíduos das folhas de

carnaúba foram cortados e moídos em moinhos de facas assim como os galhos de cajueiro, sendo obtida a farinha de folha de carnaúba (FC).

As farinhas RPC e FC após a moagem foram tratadas com solução de NaOH 5 % (m/v), na proporção de 15:1 (solução : farinha) durante 2 h a temperatura ambiente, sob agitação mecânica contínua. O licor produzido foi removido e as farinhas lavadas com água destilada por meio de filtração até atingir o pH da água utilizada para lavagem (pH 6,5). Em seguida as farinhas foram secas em estufa com circulação de ar a 60 °C durante 48 horas, e novamente moídas em moinho analítico (Pulverisete 16, malha 0,2 mm) para desintegração dos aglomerados de partículas formados após o processo de secagem, sendo obtidas as farinhas mercerizadas de madeira de cajueiro (RPCM) e de folha de carnaúba (FCM).

Tabela 1 – Formulações de compósitos de polipropileno produzidos.

Formulação	Materiais (PCR*)					
	PP	PP-MA	RPC	FC	RPCM	FCM
01	100					
02	100		5,9			
03	100		11,8			
04	100		17,6			
05	100				5,9	
06	100				11,8	
07	100				17,6	
08	100			5,9		
09	100			11,8		
10	100			17,6		
11	100					5,9
12	100					11,8
13	100					17,6
14	100	3,2				
15	100	3,3				
16	100	3,5				
17	100	3,2			5,9	
18	100	3,3			11,8	
19	100	3,5			17,6	
20	100	3,2				5,9
21	100	3,3				11,8
22	100	3,5				17,6

* PCR – Partes por cem de resina.

As diferentes formulações de compósitos (Tabela 1) foram processadas em extrusora dupla rosca corrotacional, interpenetrante, com diâmetro de 24 mm e L/D de 40,

HAAKE Rheomex OS PTW 24. O perfil de temperatura utilizado foi de 180 °C da alimentação até a matriz. A velocidade de rotação das roscas foi de 70 RPM. A alimentação dos polímeros e das farinhas foi feita utilizando um alimentador Brabender. Após a extrusão o material extrudado foi granulado, seco em estufa e posteriormente moldado por injeção.

Os corpos de prova para ensaios de tração foram moldados em uma injetora ARBURG 270S com temperatura de injeção de 170/180/190/195/200 °C, da alimentação ao bico de injeção e temperatura do molde de 25 °C.

2.6. Difração de raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em equipamento Maxima-X XRD-7000 X-Ray Diffractometer Shimadzu, com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A faixa de análise foi de 5° a 50°, com velocidade de 0,05° min⁻¹ e passo de 0,08°.

O índice de cristalinidade das partículas lignocelulósicas foi calculado pela equação Buschle-Diller e Zeronian (Buschle-Diller e Zeronian, 1992).

$$I_c = 1 - (I_1/I_2) \quad (1)$$

Onde I_1 é o mínimo correspondente a porção amorfa que se encontra entre $2\theta = 18^\circ$ e 19° e I_2 é o pico cristalino da celulose tipo I que se encontra entre $2\theta = 22^\circ$ e 23° , I_c é o índice de cristalinidade.

2.7. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos resíduos fibrosos e madeireiros foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio eletrônico da marca HITACHI modelo TM 3000 operando em aceleração de voltagem de 5 kV com filamento de tungstênio. As amostras foram previamente criofraturadas e a morfologia de suas superfícies de fratura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) em microscópio eletrônico da marca HITACHI modelo S4700 operando em aceleração de voltagem de 2 kV. As amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro/paládio em equipamento Denton Desk II por 45 s e corrente de 20-30 mA.

2.8. Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos

O comportamento mecânico foi avaliado por ensaios de tração e flexão (ASTM D638 e D790-03). As análises foram feitas em máquina universal de ensaios mecânicos EMIC, com células de carga de 5 KN (tração) e 500 N (flexão), sendo utilizados corpos de prova tipo I. Os resultados dos ensaios foram expressos em relação à média de cinco corpos de provas analisados, com seus respectivos desvios padrões, para cada composição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições de processamento foram determinadas pelas propriedades das matérias primas, polímero, cargas e aditivos, principalmente pelas temperaturas de fusão e degradação. As temperaturas utilizadas para o processamento dos compósitos devem ficar acima da temperatura de fusão da matriz polimérica, mas abaixo da temperatura de degradação das fibras lignocelulósicas e dos aditivos utilizados (Klyosov, 2007). A análise da termogravimetria das matérias primas foi utilizada na determinação das temperaturas de início de degradação. As temperaturas de fusão da matriz polimérica PP e do compatibilizante PP-MA foram determinadas por DSC, sendo respectivamente 163 °C e 157 °C.

Os resultados obtidos na termogravimetria (Tabela 2) indicam maiores temperaturas de início de degradação para o PP e PP-MA. A degradação das partículas lignocelulósicas tem início a temperaturas consideravelmente mais baixas. As fibras mercerizadas apresentaram valores maiores de temperatura de início de degradação quando comparadas às fibras *in natura* (Tabela 2). Isso confere uma maior flexibilidade no aumento da temperatura de processamento. Para o RPC a T_{onset} aumentou para 280,13 °C e no caso da FC aumentou para 300,67 °C.

Tabela 2. Temperaturas de início de degradação das matérias primas utilizadas.

Amostra	T_{onset} (°C)
PP	421,04
PP-MA	432,61
RPC	272,84
FC	268,48
RPCM	280,13
FCM	302,90

A variação dos resultados da termogravimetria entre RPC, FC e RPCM, FCM é atribuída por outros autores ao tratamento de mercerização (Saurabh, 2016). A ação

dos íons Na^+ (durante a mercerização) pode levar à alteração da estrutura cristalina da celulose I, que ocorre na natureza, para celulose II, citada na literatura como sendo termodinamicamente mais estável que a celulose I (Hashim *et al.*, 2012; John e Anandjiwala, 2008). O incremento da temperatura de início de degradação verificado poderia indicar a mudança da estrutura cristalina da celulose, no entanto a observação dos difratogramas (Figura 1) nos permitiu verificar que o tratamento de mercerização contribuiu para o aumento da cristalinidade das partículas RPCM e FCM, mas não para a alteração na estrutura cristalina da celulose I para celulose II, que seria caracterizada pela presença de um pico característico entre $2\theta = 18$ e 22 conforme descrito por Buschle-Diller (Buschle-Diller e Zeronian, 1992).

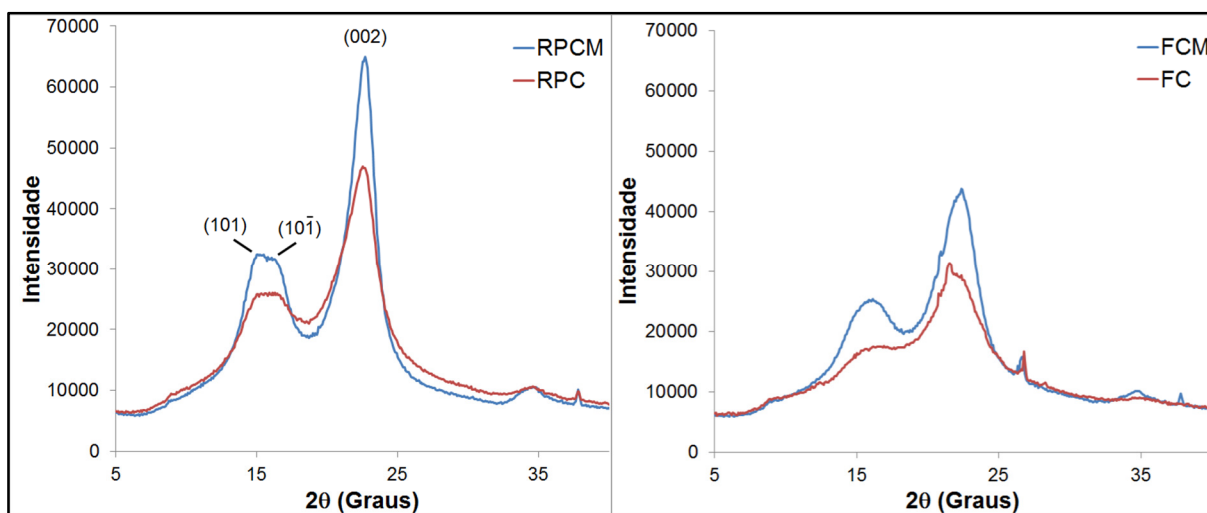


Figura 1. Difratograma de raios X das partículas lignocelulósicas RPC, RPCM, FC e FCM.

O índice de cristalinidade de RPC aumentou após a mercerização de 0,55 para 0,71 em RPCM, já o índice de FC que inicialmente foi de 0,46, aumentou para 0,54 em FCM. O tratamento de mercerização é utilizado para a remoção parte dos componentes não celulósicos (hemicelulose, lignina, pectina, ceras e óleos naturais) (Klyosov, 2007; Olakanmi e Strydom, 2016; Ramamoorthy, Skrifvars e Persson, 2015; Socrates, 2004; Terzopoulou *et al.*, 2015). A remoção de hemicelulose das regiões interfibrilares, bem como a redução do ângulo da espiral das macromoléculas de celulose, permite um melhor arranjo das macromoléculas e o consequente aumento da cristalinidade (Liu e Hu, 2008).

A remoção dos compostos não celulósicos também altera a topografia das partículas lignocelulósicas e amplia a exposição de hidroxilas em sua superfície (Hashim *et al.*,

2012; Hosseinaei *et al.*, 2012; Li, Tabil e Panigrahi, 2007; Sghaier, Ben *et al.*, 2012). A queda na concentração de extrativos e o incremento no conteúdo de holocelulose evidenciam a efetividade do tratamento de mercerização (Tabela 3). A remoção de parte dos componentes não celulósicos das partículas promoveu um aumento na concentração relativa de alfacelulose. Uma vez que a holocelulose é o somatório da alfacelulose e da hemicelulose, conseqüentemente sua concentração aumenta. Percebe-se também que a efetividade do tratamento em remover os extrativos e hemicelulose é diferenciada entre os materiais RPC e FC, o que pode ser atribuído a diferenças nas composições químicas específicas de cada material (Hashim *et al.*, 2012).

Tabela 3 – Composição química das partículas lignocelulósicas (m%) antes (RPC e FC) e após a mercerização (RPCM e FCM). Base seca.

Componentes	Material Lignocelulósico			
	RPC	RPCM	FC	FCM
Extrativos (%)	11,2	4,8	8,4	6,2
Alfacelulose (%)	32,4	46,1	48,8	72,8
Hemicelulose (%)	23,7	33,4	13,4	5,5
Holocelulose (%)	56,1	79,5	62,2	78,3

Esses resultados são corroborados pelas imagens de MEV obtidas antes e após a mercerização (Figuras 2 e 3, itens C e D), que revelam alterações na superfície das partículas, com a maior exposição das fibras de celulose. A melhor exposição da superfície da fibra poderá afetar as propriedades dos compósitos resultantes de duas formas, ampliando a superfície reativa da fibra onde estão os grupos hidroxila que interagirão com o anidrido maleico do compatibilizante melhorando a interface entre a matriz e as partículas lignocelulósicas (Morrell *et al.*, 2006). Por outro lado, o aumento da rugosidade das fibras permite uma melhor interação física com a matriz (Hashim *et al.*, 2012). Em ambos os casos são esperados efeitos positivos para a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos resultantes.

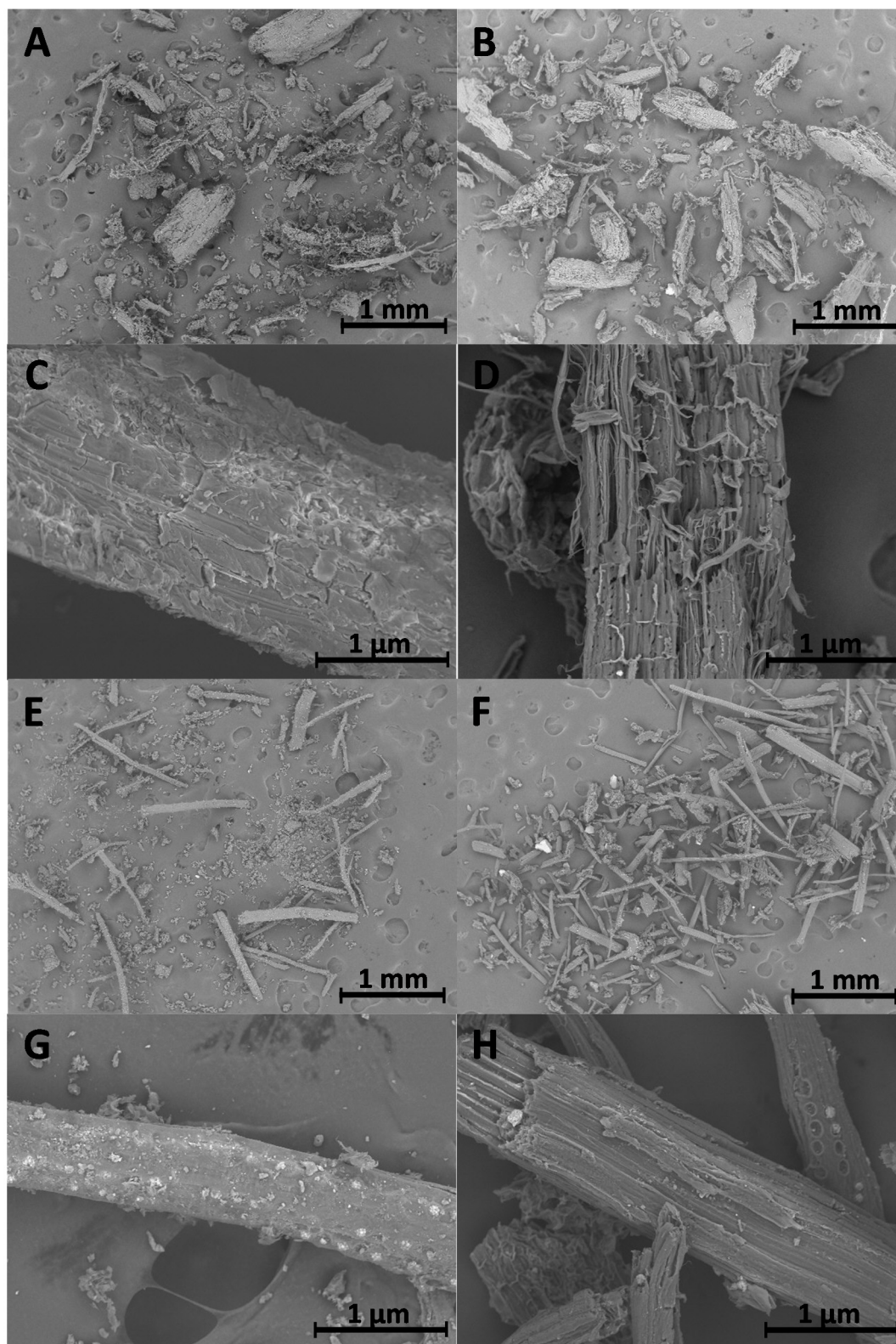


Figura 2. Fotomicrografia das fibras de: (A e C) RPC, (B e D) RPCM, FC (E e G) e FCM (F e H).

Devido à lixiviação das partículas pequenas durante a lavagem das farinhas, a granulometria das amostras é alterada após a mercerização, restando partículas de maior tamanho (Figura 2). O comprimento médio passa de 0,06 mm para 0,24 mm

nos resíduos da poda de cajueiro e de 0,13 mm para 0,45 mm nos resíduos da folha de carnaúba. Da mesma forma também se percebe um aumento na razão de aspecto média das partículas de 2,33 para 4,30 nos resíduos da poda de cajueiro, e de 4,57 para 12,40 nos resíduos da folha de carnaúba. O aumento da granulometria média resulta em alteração da densidade do material e poderá afetar as propriedades dos compósitos resultantes. O aumento da razão de aspecto irá resultar numa maior área de interface entre a partícula e matriz do compósito, dessa forma melhorando a transferência de carga para as partículas (Milewski, 1992).

Nos aspectos morfológicos reside uma das principais diferenças entre a farinha obtida da poda do cajueiro e aquela obtida das folhas de carnaúba. O comprimento cerca de duas vezes maior e a razão de aspecto aproximadamente três vezes maior, indicando a possibilidade da construção de uma interface mais eficiente entre a partícula de carnaúba e a matriz.

As alterações promovidas nas fibras com o tratamento de mercerização, bem como o uso de PP-MA como agente de compatibilização entre a matriz PP e as cargas lignocelulósicas, não revelaram uma tendência significativa de impacto sobre cristalinidade da matriz de PP segundo os resultados obtidos com a análise de DSC do PP e dos compósitos obtidos. Também não foram observadas tendências significativas analisando-se os diferentes tipos e volumes de cargas utilizados (Figura 3).

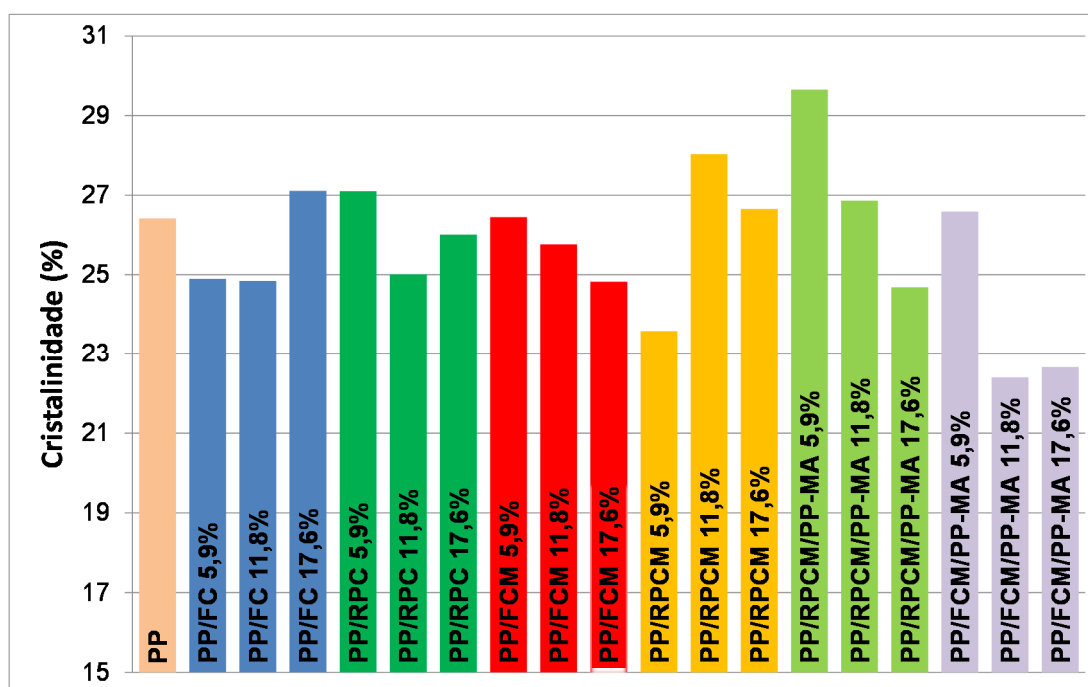


Figura 3. Cristalinidade do PP e dos compósitos avaliada em análise de DSC.

Os resultados de resistência máxima à tração mostraram que, à exceção das formulações com RPC e da PP/FC 11,8%, as demais não apresentaram resistência inferior à do PP puro (Figura 4). Os compósitos compatibilizados com PP-MA apresentaram resistência significativamente superior, confirmando a sua eficiência já verificada anteriormente em sistemas envolvendo PP e outras fibras lignocelulósicas (Qiu *et al.*, 2005). O tratamento de mercerização não promoveu diferenças significativas na resistência máxima à tração para as formulações não compatibilizadas. As formulações compatibilizadas com maiores proporções de carga apresentaram diferenças relevantes de resistência máxima à tração para os diferentes tipos de resíduo lignocelulósico. Isso se deve à maior razão de aspecto das partículas de FCM em relação às partículas de RPCM, pois a melhoria da qualidade da interface é magnificada pelo aumento da área superficial.

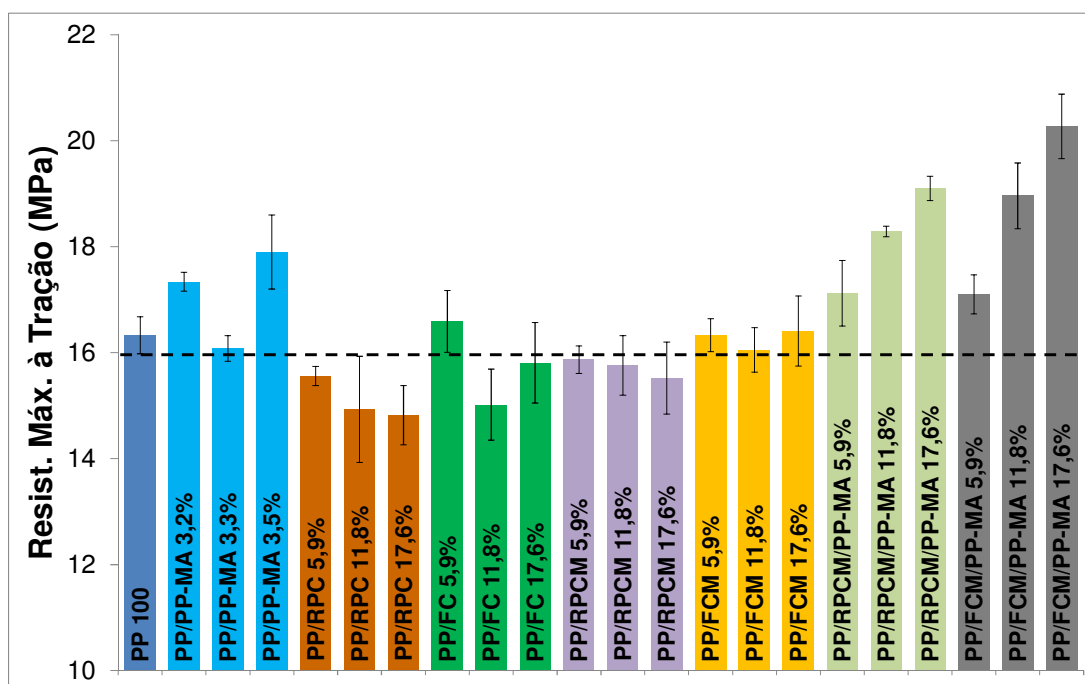


Figura 4. Resistência máxima à tração uniaxial do PP e dos compósitos obtidos.

A melhoria das condições da superfície das partículas, com a retirada de finos, de parte dos extrativos e o aumento da razão de aspecto, também leva a uma melhoria na resistência das formulações com farinhas mercerizadas em relação às *in natura*, embora não tenham sido significativamente diferentes para todos os níveis de carga.

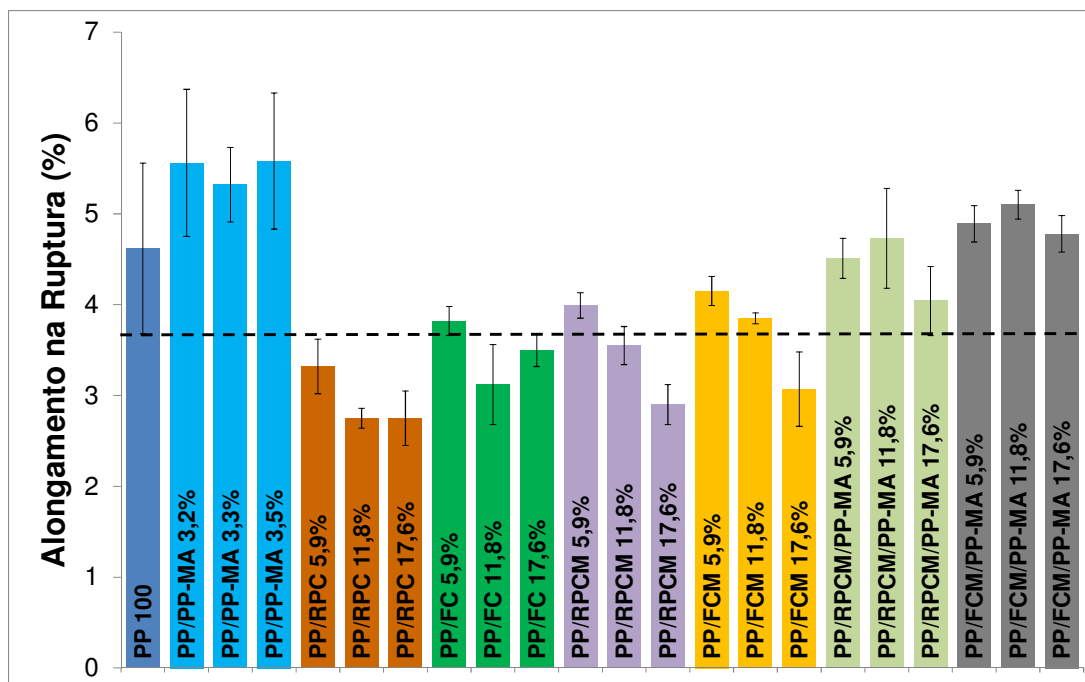


Figura 5. Alongamento na ruptura observado em ensaio de tração uniaxial no PP e compósitos obtidos.

O alongamento na ruptura é um importante critério na verificação da qualidade da interface matriz fibra. As formulações compatibilizadas com PP-MA demonstram sua eficiência apresentando alongamento comparável ao do PP puro em todas as concentrações de fibra (Figura 5). O mecanismo de compatibilização com o PP-MA se dá com ligações covalentes que se formam entre as hidroxilas da superfície das fibras lignocelulósicas e o grupo anidrido do PP-MA. As macromoléculas do PP-MA por sua vez, por sua miscibilidade e alta massa molar, se emaranham com as macromoléculas de PP que formam a matriz do compósito (Olsen, 1991), compondo um sistema de compatibilização de boa eficiência.

O módulo de elasticidade aumentou de forma diretamente proporcional ao aumento da fração volumétrica de cargas nos compósitos (Figura 6). No entanto, apesar da fração mássica das fibras ser a mesma dentre os compósitos não compatibilizados e um pouco inferior para os compósitos compatibilizados, é possível perceber uma diferença significativa do módulo nos sentidos $PP/FC < PP/FCM < PP/FCM/PP-MA$ e $PP/RPC < PP/RPCM < PP/RPCM/PP-MA$. A qualidade da interface matriz/partícula é um fator importante na explicação desse comportamento. Rong *et al* atribuiu esse aumento do módulo de elasticidade à formação de ligações covalentes entre a superfície da fibra e a matriz (Rong *et al.*, 2001). Quando não há compatibilização entre as partículas lignocelulósica e a matriz, são observadas lacunas na interface

(Figuras 7A e 8A). Esses espaços vazios fazem parte do volume total do material, mas não contribuem com o módulo, dessa forma quanto maior o volume de espaços vazios, menor o módulo. As partículas FC, FCM, RPC e RPCM, não foram compatibilizadas quimicamente com a matriz, no entanto o módulo de PP/FCM e PP/RCPM são significativamente superiores àqueles produzidos com fibras *in natura*. Tal comportamento pode ser explicado pela baixa qualidade da interface, com a presença de lacunas, combinada à morfologia das partículas. As partículas não tratadas possuem dimensões inferiores e conseqüentemente maior superfície específica que as partículas mercerizadas. Dessa forma a área total de interface é maior nos compósitos PP/FC e PP/RPC, o que leva a um maior volume de lacunas e assim a menores módulos de elasticidade.

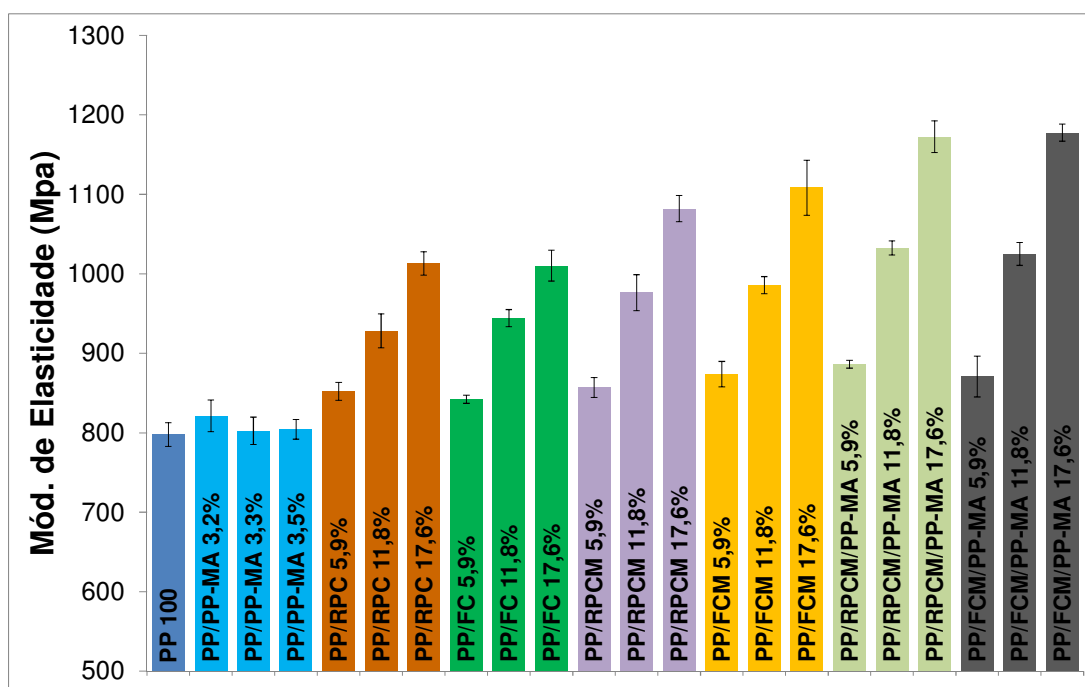


Figura 6. Módulo de elasticidade observado em ensaio de flexão nos compósitos obtidos.

A Figura 7 mostrou que no compósito PP/FC 85/15 há lacunas na interface da fibra com a matriz, que se dão pelo caráter antagônico da hidrofiliabilidade da fibra lignocelulósica de folha de carnaúba, cuja superfície contém hidroxilas e conseqüentemente um caráter polar, e da hidrofobicidade da matriz de PP, cujas macromoléculas compostas por carbono e hidrogênio têm caráter apolar. Dessa forma a molhabilidade das fibras é baixa, bem como a força de adesão entre essas duas fases, o que possibilita o fácil arrancamento das fibras da matriz no momento da fratura, como pode ser verificado na Figura 7A. Por outro lado, a fratura do compósito

PP/FCM/PP-MA 100/17,6/3,5 (Figura 7B), nos mostra uma interface sem lacunas e a fibra também fraturada no mesmo plano da matriz. O referido ocorre pois as fibras foram mercerizadas e foi adicionado o PP-MA como agente de compatibilização, que consiste em polipropileno funcionalizado com anidrido maleico. O anidrido maleico se liga covalentemente às hidroxilas da superfície da fibra lignocelulósica e a macromolécula de polipropileno do PP-MA é miscível na matriz, que também é de PP, se emaranhando nessa e consolidando um bom sistema de compatibilização. Assim, a carga aplicada à matriz no momento da fratura é adequadamente transferida para a fibra, que passa a atuar como reforço (Malakani *et al.*, 2015), como verificado nos ensaios de tração e flexão.

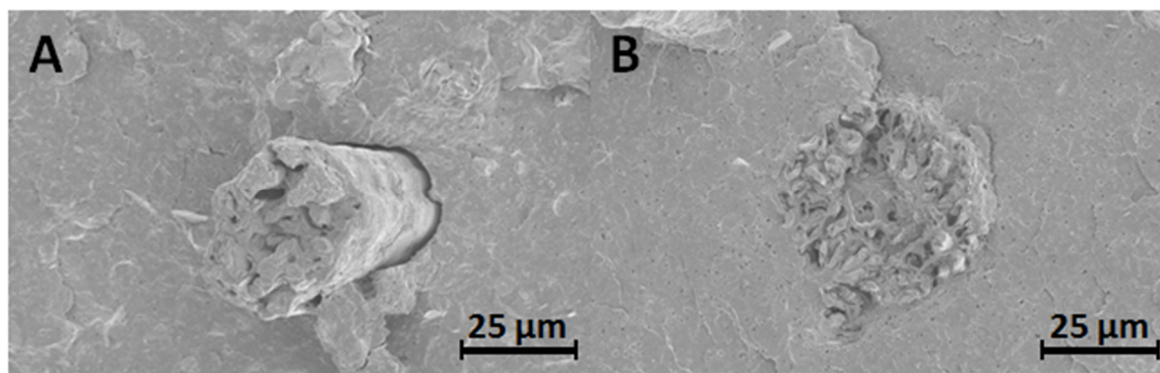


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos PP/FC (A) e PP/FCM/PP-MA (B).

Os compósitos PP/RPC 100/17,6 (Figura 8A) e PP/RPCM/PP-MA 100/17,6/3,5 (Figura 8B), apresentam morfologia similar a dos compósitos PP/FC 100/17,6 e PP/FCM/PP-MA 100/17,6/3,5 respectivamente, no que tange a qualidade da interface.

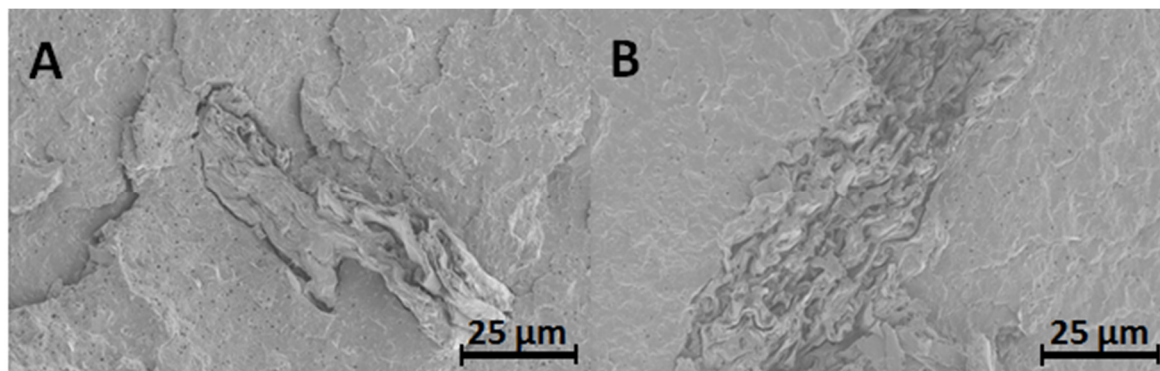


Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos PP/RPC (A) e PP/RPCM/PP-MA (B).

4. CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho permitem concluir que há viabilidade na produção de compósitos com os resíduos da poda do cajueiro e da folha de carnaúba, com o uso de PP-MA como compatibilizante. Também ficou evidenciada a eficiência dos parâmetros utilizados na mercerização das fibras em melhorar as condições necessárias à compatibilização. Apresenta-se assim mais uma alternativa de agregação de valor para resíduos importantes do agronegócio do nordeste brasileiro.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa, Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao Western Regional Research Center pela disponibilização das instalações e recursos necessários à realização desse trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- AIMI, N. N.; ANUAR, H.; MANSHOR, M. R.; NAZRI, W. B. W.; SAPUAN, S. M. Optimizing the parameters in durian skin fiber reinforced polypropylene composites by response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 291–295, 2014.
- BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, n. 6, p. 967–979, 1992.
- CARVALHO, F. P. A. DE; GOMES, J. M. A. **Eco-eficiência na produção de pó cerífero de carnaúba** VI Encontro Nacional da ECOECO. **Anais...** Brasília: 2005 Disponível em: <www.ecoeco.org.br>
- DAMMER, L.; CARUS, M.; RASCHKA, A.; SCHOLZ, L. **Market Developments of and Opportunities for biobased products and chemicals**. Hürth - Germany: nova-Institute for Ecology and Innovation, 2013.
- DEESORUTH, A.; RAMASAWMY, H.; CHUMMUN, J. Investigation into the use of alkali treated screwpine (*Pandanus Utilis*) fibres as reinforcement in epoxy matrix. **International Journal of Plastics Technology**, 2014.
- HASHIM, M. Y.; ROSLAN, M. N.; AMIN, A. M.; MUJAHID, A.; ZAIDI, A. Mercerization Treatment Parameter Effect on Natural Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite : A Brief Review. v. 6, n. 8, p. 1378–1384, 2012.
- HOSSEINAEI, O.; WANG, S.; ENAYATI, A. A.; RIALS, T. G. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites. **Composites Part**

A: Applied Science and Manufacturing, v. 43, n. 4, p. 686–694, 2012.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**, 2013. Disponível em: <www.ibge.gov.br>

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, S.; SREEKALA, M. S.; OOMMEN, Z.; KOSHY, P.; THOMAS, S. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres. v. 62, p. 1857–1868, 2002.

KIM, J. T.; NETRAVALI, A. N. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 9, p. 1245–1252, 2010.

KLYOSOV, A. A. **Wood-Plastic Composites**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25–33, 2007.

LIU, Y.; HU, H. X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH. **Fibers and Polymers**, v. 9, n. 6, p. 735–739, 2008.

MALAKANI, M.; BAZYAR, B.; TALAIEPOUR, M.; HEMMASI, A. H.; GHASEMI, I. Effect of Acetylation of Wood Flour and MAPP Content during Compounding on Physical Properties, Decay Resistance, Contact Angle, and Morphology of Polypropylene/Wood Flour Composites Mehdi. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 2113–2129, 2015.

MONTENEGRO, A. A. T.; LIMA, C. R.; PARENTE, J. I. G. **Caracterização química da madeira do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)** CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. **Anais...**São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. [s.l.: s.n.].

MORRELL, J. J.; STARK, N. M.; PENDLETON, D. E.; MCDONALD, A. G. Durability of Wood-Plastic Composites. 2006.

NAGHMOUCHI, I.; ESPINACH, F. X.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties. **Materials and Design**, v. 65, p. 454–461, 2015.

- NAGHMOUCHI, I.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 183–191, 2015.
- OLAKANMI, E. O.; STRYDOM, M. J. Critical materials and processing challenges affecting the interface and functional performance of wood polymer composites (WPCs). **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, p. 290–302, 2016.
- OLSEN, D. J. **Effectiveness of maleated polypropylenes as coupling agents for wood flour/polypropylene composites** Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings. **Anais...** Publ by Soc of Plastics Engineers, 1991
- QIU, W.; ZHANG, F.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Isocyanate as a compatibilizing agent on the properties of highly crystalline cellulose/polypropylene composites. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 14, p. 3607–3614, 2005.
- RAMAMOORTHY, S. K.; SKRIFVARS, M.; PERSSON, A. A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. **Polymer Reviews**, v. 55, n. 1, p. 107–162, 2015.
- RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; LIU, Y.; YANG, G. C.; ZENG, H. M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1437–1447, 2001.
- SAURABH, C. K. Effect of Hydrolysis Treatment on Cellulose. **BioResources**, v. 11, p. 6742–6755, 2016.
- SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. [s.l: s.n.]. TAPPI. Solvent extractives of wood and pulp (Proposed revision of T 204 cm-97). **Tappi**, p. 7–10, 2007.
- TERZOPOULOU, Z. N.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; PAPADOPOULOU, E.; WISE, L. E.; MAXINE, M.; D'ADDIECO, A. A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. **Technical association of pulp and paper industry**, v. 29, p. 210–218, 1946.

CAPÍTULO III

ACELERAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MADEIRA DE CAJUEIRO E POLIPROPILENO COM O USO DE LCC

RESUMO

O polipropileno (PP) leva décadas para ser completamente degradado no meio ambiente, o que aliado ao fato de ser o segundo polímero mais consumido no mundo leva a um importante problema ambiental pelo acúmulo de resíduos sólidos no meio ambiente. A modificação química da superfície de partículas lignocelulósicas com o líquido da casca da castanha de caju (LCC) introduz pontes de uretana e insaturações que podem atuar como precursores dos processos oxidativos abióticos do PP. Visa-se assim reduzir o tempo de degradação dos compósitos resultantes. Os compósitos foram produzidos com resíduos da poda do cajueiro e da extração de cera das folhas de carnaúba, dois importantes resíduos da agroindústria nordestina. A mistura de polímeros e material lignocelulósico foi feita em extrusora dupla rosca e a moldagem dos corpos de prova por injeção. A avaliação da degradabilidade dos materiais foi feita em ensaio de termo-oxidação, durante o qual foram feitas análises do comportamento mecânico, da composição química e das propriedades físicas das amostras. Os resultados permitiram verificar que os compósitos produzidos com partículas modificadas com o líquido da casca da castanha de caju se degradaram na metade do tempo dos compósitos produzidos com fibras não modificadas.

Palavras Chave: Polipropileno, Compósitos, Degradação, Fibras Naturais, Cajueiro, Carnaúba, Líquido da casca da castanha de caju.

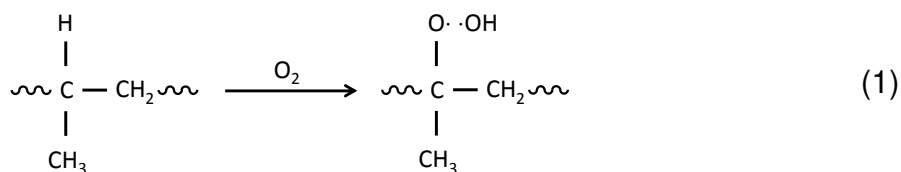
1. INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é o segundo termoplástico mais consumido no mundo. Em 2012 sua demanda global foi de mais de 55 milhões de toneladas (Dammer *et al.*, 2013). No entanto, quando dispostos de forma inadequada, os produtos de PP podem levar décadas para se degradar no ambiente, devido a sua hidrofobicidade, alta massa molar e densidade (Arutchelvi *et al.*, 2008; Tavares, Rocha e Rosa, 2017). Esse problema se torna mais grave quando se considera o baixo nível de reciclagem desses materiais. As diretrizes da União Europeia demandam que seus países integrantes reciclem 22,5% de seus resíduos de embalagens. No entanto alguns países possuem metas de reciclagem mais ousadas como a Holanda, que estipulou atingir a reciclagem de 52% das embalagens plásticas até 2022 (Bing *et al.*, 2015). Mesmo assim o volume de resíduos plásticos dispostos no ambiente ainda é muito grande.

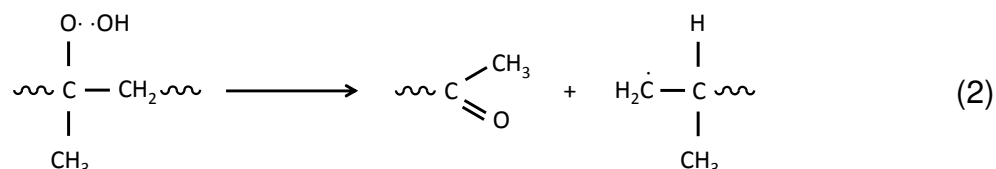
O desenvolvimento de estratégias para a mitigação dos problemas com o descarte de resíduos de matéria plástica tem chamado a atenção da comunidade científica. Uma das linhas de pesquisa abordadas é o desenvolvimento de pró-oxidantes ou pró-degradantes, que aceleram o avanço dos processos oxidativos abióticos, promovendo a quebra das macromoléculas do polímero em fragmentos de menor massa molar, pertencentes principalmente a grupos funcionais carboxílicos, ácidos hidrocarboxílicos, ésteres, álcoois e aldeídos. Dessa forma o material se torna mais hidrofílico possibilitando num segundo momento sua degradação por agentes bióticos (Ammala *et al.*, 2011; Tavares, Rocha e Rosa, 2017).

Três processos principais são responsáveis pela oxidação abiótica dos polímeros: a fotodegradação, a termodegradação e a degradação por estresse mecânico. As duas primeiras se baseiam na tendência natural do polímero em ser oxidado pelo oxigênio atmosférico na presença de luz ou calor. O estresse mecânico, como o cisalhamento que ocorre em moinhos e extrusoras, afeta a morfologia do polímero levando à degradação ou mesmo acelerando processos termo e foto-oxidativos (Ammala *et al.*, 2011).

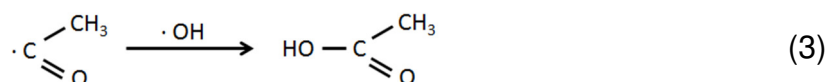
O processo se inicia com a oxidação de carbonos terciários da macromolécula de PP (Delprat, Duteurtre e Gardette, 1995; Karami e Jahanmardi, 2017; Rouillon *et al.*, 2016):



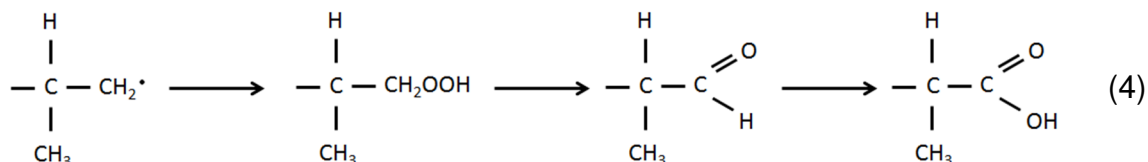
O hidroperóxido formado se dissocia e a reação se propaga, resultando em estruturas carbonílicas e radicais α -metilados:



Com o avanço do processo os compostos carbonílicos são oxidados a ácidos carboxílicos, ésteres e lactonas, num processo de oxidação gradativa que culmina na obtenção de ácido acético:



Por outro lado a cada clivagem das macromoléculas como visto anteriormente são formados os radicais α -metilados, que por sua vez podem ser oxidados a um hidroperóxido primário, a um aldeído e finalmente a um ácido carboxílico:



Outro produto possível da oxidação do PP é a acetona, que juntamente com o ácido acético compõe um importante grupo de subprodutos voláteis (Delprat, Duteurtre e Gardette, 1995; Rouillon *et al.*, 2016).

O principal grupo de pró-degradantes utilizados atualmente são os sais de metais de transição, mais particularmente sais de ferro, cobalto e manganês, que atuam como catalisadores da decomposição dos hidroperóxidos em radicais livres (Ammala *et al.*, 2011; Chelliah *et al.*, 2017; Maalihan e Pajarito, 2015). Outros aditivos contendo metais também são citados pela literatura, tais como o ferroceno (Ammala *et al.*, 2011) e o dióxido de titânio (Ammala *et al.*, 2011; González *et al.*, 2016; Miyazaki, Shibata e Nakatani, 2011). Apesar da maioria dos trabalhos no desenvolvimento de pró-degradantes estar focado em produtos contendo metais, existe também uma série de aditivos de base orgânica que são descritos na literatura com essa finalidade. Esses

apresentam como característica possuírem grupos químicos comuns aos subprodutos da degradação das poliolefinas, tais como cetonas, ácidos carboxílicos, hidroperóxidos, ésteres e álcoois. Também são reportados os usos de aminas e peróxidos (Ammala *et al.*, 2011; Chapurina *et al.*, 2016; Tavares, Rocha e Rosa, 2017). O cardanol, entre outras aplicações, foi utilizado anteriormente para incrementar a estabilidade do polipropileno à fotodegradação. Para tanto o cardanol foi enxertado ao PP com o uso de peróxido de dicumila (DCP) (Chen *et al.*, 2014). O cardol, o 2-metilcardol e o cardanol são uma mistura de diferentes oleofinas com uma média de 1,5 insaturações. Sendo este último um monofenol derivado da descarboxilação do ácido anacárdico que ocorre durante o processamento industrial da castanha de caju (Figura 1) (Gedam e Sampathkumaran, 1986).

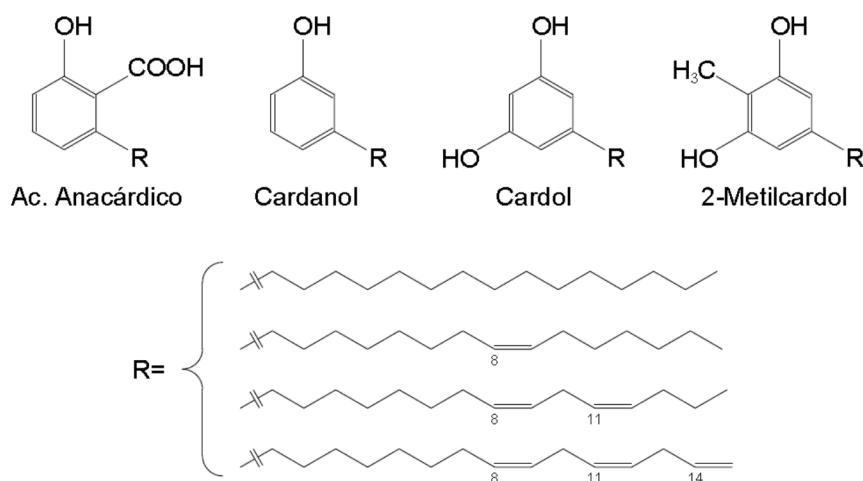
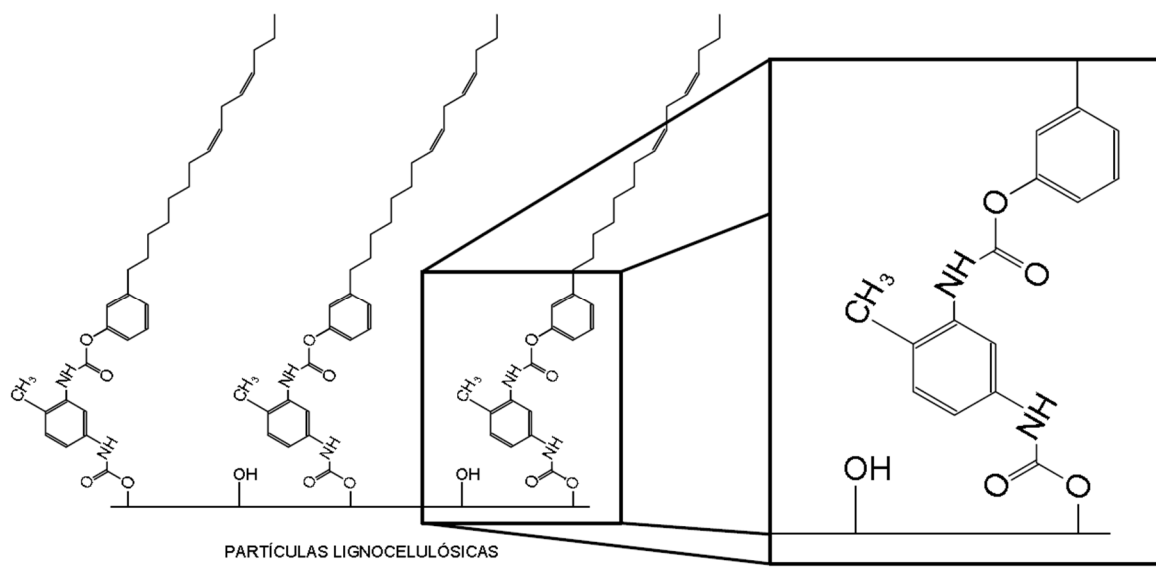


Figura 1. Diferentes estruturas químicas dos principais componentes do líquido da casca da castanha de caju.

Outros autores utilizaram o cardanol para modificar a superfície de fibras lignocelulósicas visando melhorar sua compatibilidade com uma matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE) para a produção de compósitos. Com o uso de 2,4 diisocianato de tolueno (TDI) que reage com a hidroxila do cardanol e as hidroxilas da celulose, são formadas pontes de uretana que ligam a celulose ao cardanol, promovendo um recobrimento das fibras lignocelulósicas (Joseph, Sabu e Pavithran, 1996) (Figura 2).

O cardanol pode ser encontrado no mercado em formulações com variados graus de pureza, mas sua fonte original, e consequentemente de menor preço, é o líquido da casca da castanha de caju em grau técnico (LCC), que é um coproduto do processamento da amêndoa da castanha de caju (Lomonaco, Mele e Mazzetto, 2017).

Figura 2. Modelo teórico de ligação do cardanol com as partículas de celulose por meio de pontes de uretana.



Além do LCC, o cultivo do cajueiro também resulta em resíduos lignocelulósicos provenientes das podas anuais previstas no manejo da cultura. O destino desses resíduos normalmente é a queima em fornos de olarias, padarias, restaurantes, etc. (Montenegro, Lima e Parente, 2010). A sua utilização na produção de compósitos representa uma oportunidade de agregação de valor para esse produto e consequentemente incremento de renda para o segmento agrícola.

O objetivo do presente trabalho é avaliar se a modificação de partículas lignocelulósicas, utilizando o LCC técnico como fonte de cardanol, ao produzir as pontes de uretana pode ser utilizada como estratégia para o incremento da degradabilidade de compósitos de PP com diferentes tipos de partículas lignocelulósicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Foi utilizado como matriz o polipropileno (PP), CP 191 XP da Braskem, copolímero heterofásico de propileno e etileno, com índice de fluidez de 82 g·10 min⁻¹ (230 °C/2,16 kg), conforme a norma ASTM D1238.

O polipropileno funcionalizado com anidrido maléico (PP-MA) (Polybond 3200), com índice de fluidez de $115 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ ($190 \text{ }^{\circ}\text{C}/2,16 \text{ kg}$), foi utilizado como agente de compatibilização interfacial de referência.

A farinha de madeira de cajueiro foi obtida de ramos de cajueiros cultivados em Pacajus, BR. A farinha de folhas de carnaúba foi obtida de resíduos da extração da cera de carnaúba provenientes da empresa CERAPELES Ltda., produtora de cera de carnaúba, sediada em Fortaleza – CE.

Os resíduos lignocelulósicos foram modificados com LCC técnico obtido junto à empresa CIONE, Fortaleza, BR. Alíquotas da mesma amostra de LCC foram caracterizadas em trabalho anterior por cromatografia flash (Silva *et al.*, 2015), sendo encontrados teores de 65,6 % de cardanol e 20,8 % de cardol. Também foram utilizados 2, 4 tolueno diisocianato (TDI) (98 %) (SIGMA), dimetil sulfóxido (DMSO) (99,5 %) (SIGMA), dibutilestanho dilaurato (DBTDL) (95 %) (Aldrich), hidróxido de sódio (97 %) (Vetec) e Acetona (Vetec).

2.2. Tratamento das fibras

Os galhos provenientes da poda dos cajueiros (RPC) foram secos ao sol por 15 dias, em seguida foram removidas folhas e ramos não lignificados. O material restante foi cortado em pedaços de aproximadamente 5 cm de comprimento e até 1,5 cm de diâmetro para então ser moído sequencialmente em um moinho de facas Pulverisete 25, com peneira de malha 4,0 mm, em moinho Pulverisete 19, malha 0,5 mm e em moinho Pulverisete 16, malha 0,2 mm.

O resíduo das folhas de carnaúba (FC) foi cortado com tesoura, moído em um moinho de facas Pulverisete 25, com peneira de malha 4,0 mm, em moinho Pulverisete 19, malha 0,5 mm e em moinho Pulverisete 16, malha 0,2 mm.

As farinhas foram tratadas com solução de NaOH 5 % (m/v), na proporção de 15:1 (solução:fibras) durante 2 h a temperatura ambiente, sob agitação mecânica contínua. Sendo então lavadas com água destilada até pH 7,0. Em seguida as farinhas foram secas em estufa a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas, moídas em moinho Pulverisete 16 com peneira 0,2 mm para desintegração dos aglomerados de partículas formados após o processo de secagem. Obtendo-se farinhas mercerizadas dos resíduos de cajueiro (RPCM) e folha de carnaúba (FCM).

As farinhas tratadas com NaOH secas em estufa a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 16 h foram embebidas em uma solução de LCC/DMSO na proporção de 5 mL de LCC, 41,6 mL de DMSO,

0,25 mL de DBTDL para cada 5 g de farinha em atmosfera de nitrogênio. A este recipiente foram adicionados por gotejamento lento 3,2 mL de TDI. Esse sistema foi mantido aquecido a 100 °C, sob agitação constante por uma hora. Após o tratamento as farinhas foram lavadas em acetona na proporção de 10 g de farinha para 550 mL de acetona, para retirar o excesso de solventes e reagentes. As farinhas modificadas de cajueiro (RPCL) e de folha de carnaúba (FCL) foram então secas em estufa a 105 °C por 16h e armazenadas.

2.3. Processamento dos compósitos

As diferentes formulações de PP e de seus compósitos (Tabela 1) foram misturadas em extrusora dupla rosca corrotacional, interpenetrante, HAAKE Rheomex OS PTW 24, com diâmetro de 24 mm e L/D de 40. Para a alimentação do polipropileno e das fibras foi utilizado um alimentador Brabender. O perfil de temperatura a utilizado foi de 180 °C da alimentação até a matriz. A velocidade das roscas foi de 70 RPM. Para o caso das formulações com resíduo lignocelulósico compatibilizadas com PP-MA, este último foi alimentado junto ao PP e as farinhas. O material extrudado foi granulado, seco em estufa e posteriormente moldado por injeção.

Tabela 1 – Formulações de compósitos de polipropileno produzidos.

Formulação	Materiais (PCR)							
	PP	PP-MA	RPC	FC	RPCM	FCM	RPCL	FCL
01	100							
02	100		17,6					
03	100				17,6			
04	100						17,6	
05	100			17,6				
06	100					17,6		
07	100							17,6
08	100	3,5						
09	100	3,5			17,6			
10	100	3,5				17,6		

Os corpos de prova do tipo I (ASTM D638) foram moldados em uma injetora ARBURG 270S com temperatura de injeção de 170/180/190/195/200 °C, da alimentação ao bico de injeção e temperatura do molde de 25 °C.

2.4. Envelhecimento acelerado dos compósitos obtidos

Os corpos de prova ASTM Tipo I dos diferentes compósitos foram submetidos à temperatura de 140 °C em estufa de ar circulante, por períodos de 72, 144, 192 e 240 horas. Após o tratamento térmico os corpos de prova foram acondicionados por 48h a 50 % de umidade e temperatura de 25 °C, sendo então submetidos a ensaio de flexão.

2.5. Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos obtidos

O comportamento mecânico foi avaliado em ensaios de flexão (ASTM D790-03). As análises foram feitas em máquina universal de ensaios mecânicos Instron 4500, com célula de carga de 100 N. A velocidade de deslocamento do travessão de 1,28 mm·min⁻¹ e o limite de deformação de 6,4 mm obedecendo ao estabelecido na norma citada.

2.6. Microestrutura dos compósitos obtidos por microscopia eletrônica de varredura

Amostras dos compósitos, antes e após a termo-oxidação nos tempos de 72, 144, 192 e 240 horas, foram imersas em nitrogênio líquido e fraturadas. As superfícies de fratura e a superfície dos corpos de prova foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), em equipamento HITACHI modelo S4700 operando em aceleração de voltagem de 2 kV. As amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro/paládio em equipamento Denton Desk II por 45 s e corrente de 20-30 mA.

2.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras nos tempos 0, 3, 6, 8 e 10 dias do tratamento de termo-oxidação foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Nicolet iS4, com 32 leituras por amostra na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram moídas em moinho criogênico e misturadas com KBr (Specac P/N 3610), na proporção de 5:95 (m:m), sendo posteriormente conformadas em pastilhas para a realização das análises em modo de transmissão.

A intensidade da degradação das amostras foi avaliada pelo cálculo do índice de carbonilas (IC) nos diferentes tempos do tratamento de termo oxidação segundo a seguinte equação:

$$IC = A_{1720}/A_{900} \quad (5)$$

Onde A_{1720} é a absorbância na banda do espectro característico do grupo carbonil (1720 cm^{-1}) e A_{900} é a absorbância na banda do espectro característico do grupo metila (Karami e Jahanmardi, 2017).

2.8. Calorimetria exploratória diferencial

A análise de calorimetria exploratória diferencial do polipropileno, bem como dos diferentes compósitos nos tempos 72, 144, 192 e 240 horas do tratamento de termo-oxidação foram feitas em equipamento PrekinElmer DSC 8000, com atmosfera de nitrogênio ($50,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) e aquecimento de 30 a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.9 Termogravimetria

A termogravimetria de amostras das matérias primas, do PP e de seus compósitos foi realizada em equipamento Perkin Elmer STA 6000, em atmosfera de nitrogênio ($40,0 \text{ mL/min}$) e aquecimento de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ numa razão de aquecimento de $10,0 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A observação dos corpos de prova ao longo dos dias do tratamento nos revela primeiro um escurecimento dos compósitos (Figura 3), atribuído anteriormente ao escurecimento das partículas lignocelulósicas em decorrência da maior suscetibilidade à degradação da hemicelulose (Meng *et al.*, 2016). Com o avanço do tratamento térmico observa-se que o processo de termo oxidação ocorre de forma mais acelerada nas bordas e na superfície dos mesmos, com o surgimento pontos que evoluem para áreas com coloração mais clara. Tal coloração é devida a dois fatores, o primeiro é o surgimento de microfissuras, o segundo é o amarelecimento da matriz de PP, que se deve a formação de cromóforos como os grupos carbonila (Wang

et al., 2013). Os processos oxidativos se aceleram nessas áreas, pois as microfissuras possibilitam maior exposição do material ao oxigênio. As imagens nos permitem ainda verificar que os processos de degradação se sucedem de forma mais acelerada nos compósitos produzidos com RPCL e FCL, cargas quimicamente modificadas com LCC, que já com 72 h de tratamento térmico apresentam descoloração nas bordas dos corpos de prova e mesmo na superfície dos corpos de prova. Em seguida a amostra de PP/PP-MA, também apresentou sinais do processo de degradação com o amarelecimento e erosão das bordas, que começam a 144 h de tratamento e já aparecem bem consolidadas com 192 h. Outros trabalhos já apontaram que o anidrido maléico atua também como um promotor da oxidação da matriz de PP (Fitaroni *et al.*, 2016; Tang e Lewin, 2007).

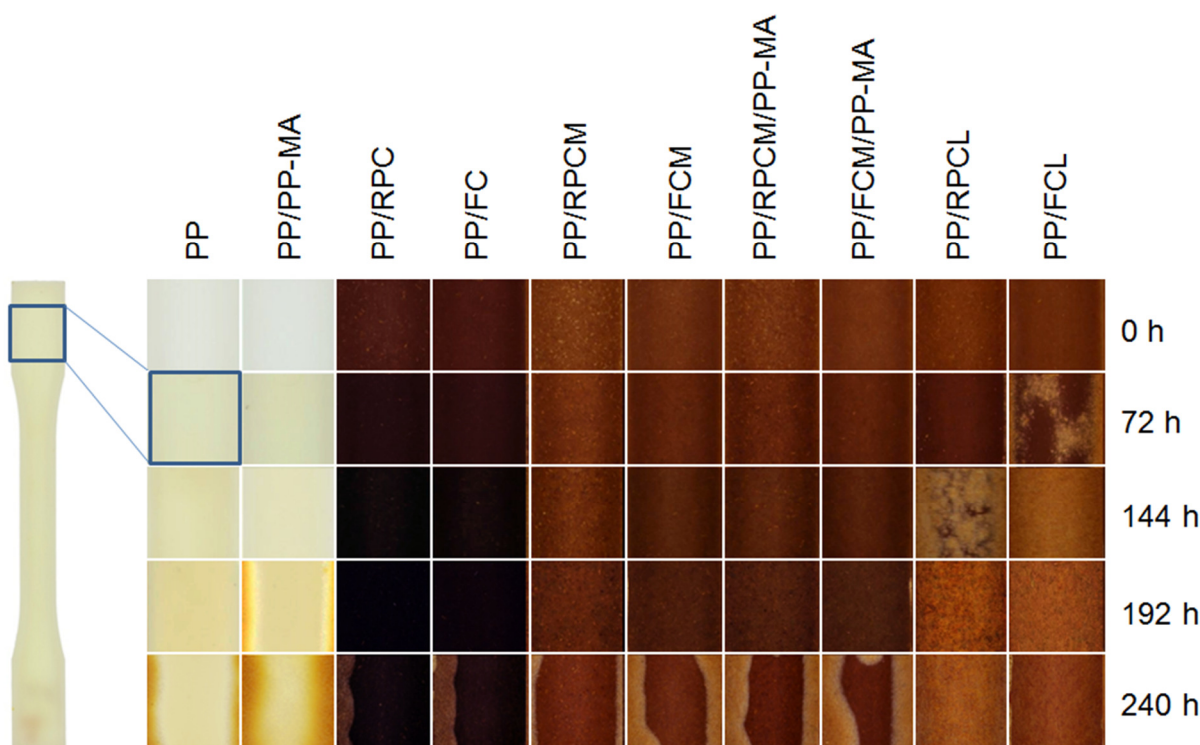


Figura 3. Fotos dos corpos de prova de PP e seus compósitos nos diferentes tempos do teste de termo-oxidação.

A observação dos espectros de FTIR dos compósitos PP/RPCL e PP/FCL produzidos com partículas lignocelulósicas modificadas com LCC, em comparação com aqueles produzidos com partículas mercerizadas, PP/RPCM e PP/FCM, nos revela a presença das bandas 1720 e 1540 cm^{-1} (Figura 4). Tais bandas estão relacionados com a presença de grupos aril-uretanos, decorrentes da modificação da superfície das partículas lignocelulósicas com LCC. Onde segundo proposto por Kuruvila há a

formação de pontes de uretana entre o diisocianato, a celulose e cardanol (Joseph, Sabu e Pavithran, 1996) (Figura 2). No caso do presente trabalho as pontes podem também ser formadas com o cardol, também presente no LCC técnico. A análise dos resultados obtidos nos ensaios de flexão, realizados ao longo do tratamento térmico, corroboram com as alterações visuais dos corpos de prova.

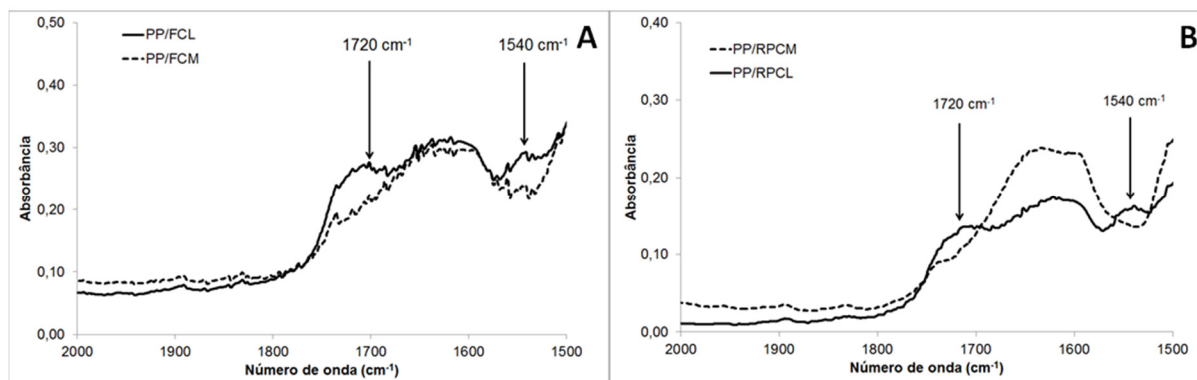


Figura 4. Espectro de FTIR de PP/FCM, PP/FCL (A), PP/RPCM e PP/RPCL (B).

Os módulos de elasticidade das amostras PP/RPCL e PP/FCL caem abruptamente a partir do das 72 h de tratamento, enquanto os demais compósitos e o PP puro só apresentam a queda a partir de 192 h (Figura 5).

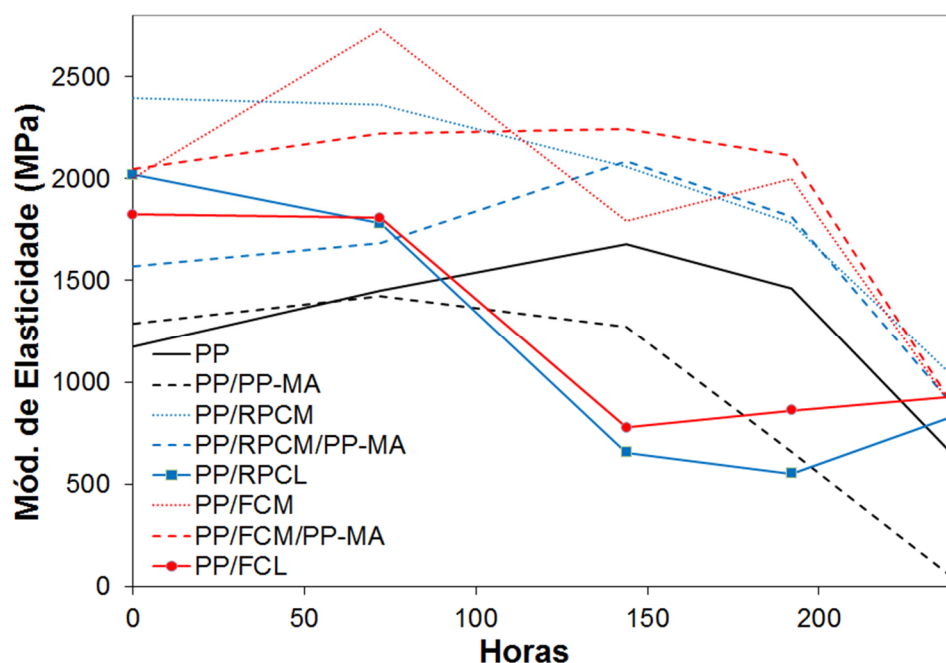


Figura 5. Comportamentos de módulo de elasticidade de PP e seus compósitos nos diferentes tempos do teste de termo-oxidação.

É importante ressaltar que nas primeiras 72 h todas as amostras não tratadas com LCC apresentaram um aumento do módulo de elasticidade, que pode ser atribuído a

dois fatores o aumento da cristalinidade da matriz e a formação de ligações cruzadas (Fayolle, Audouin e Verdu, 2002). O comportamento da resistência máxima a flexão é similar, com a ressalva de que para as amostras modificadas com LCC apresentam queda da propriedade desde as 72 h de tratamento em relação ao tempo zero do tratamento (Figura 6).

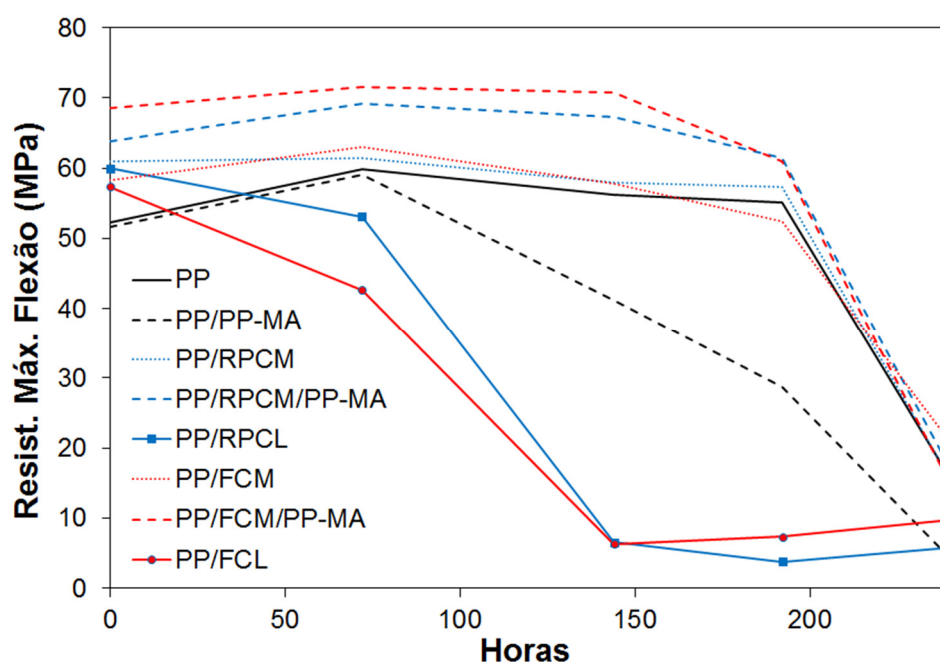


Figura 6. Comportamentos de resistência máxima à flexão de PP e seus compósitos nos diferentes tempos do teste de termo-oxidação.

O declínio das propriedades mecânicas tem origem principalmente no processo de degradação oxidativa da matriz polimérica. A redução da massa molar do PP aumenta a mobilidade das moléculas, como reportado por outros autores (Ammala *et al.*, 2011; Rouillon *et al.*, 2016), afetando assim o módulo de elasticidade dos materiais. Por outro lado o surgimento de microfissuras e poros na superfície (Figura 7B e 8B) e no interior dos corpos de prova (Figura 7D e 8D), observados precocemente nos compósitos PP/RPCL e PP/FCL, contribuem definitivamente com a redução da resistência a flexão dos mesmos. Os demais materiais, mais tardiamente, também apresentaram microfissuras com o avanço do processo de degradação.

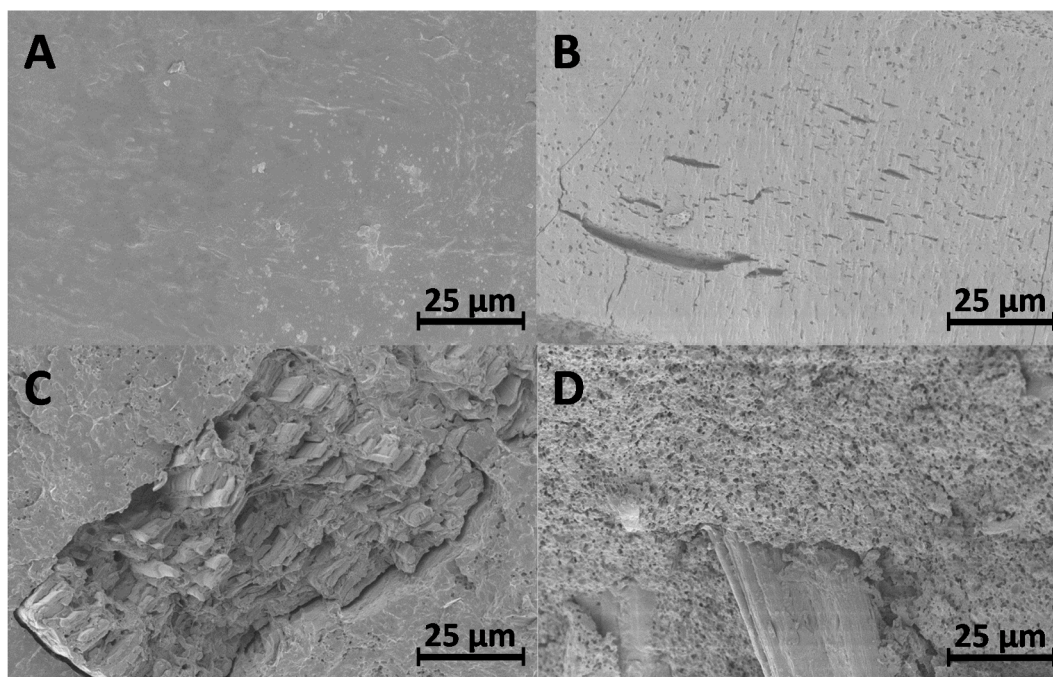


Figura 7. Fotomicrografia de PP/RPCL antes (A e C) e após tratamento de termo oxidação de 144h (B e D).

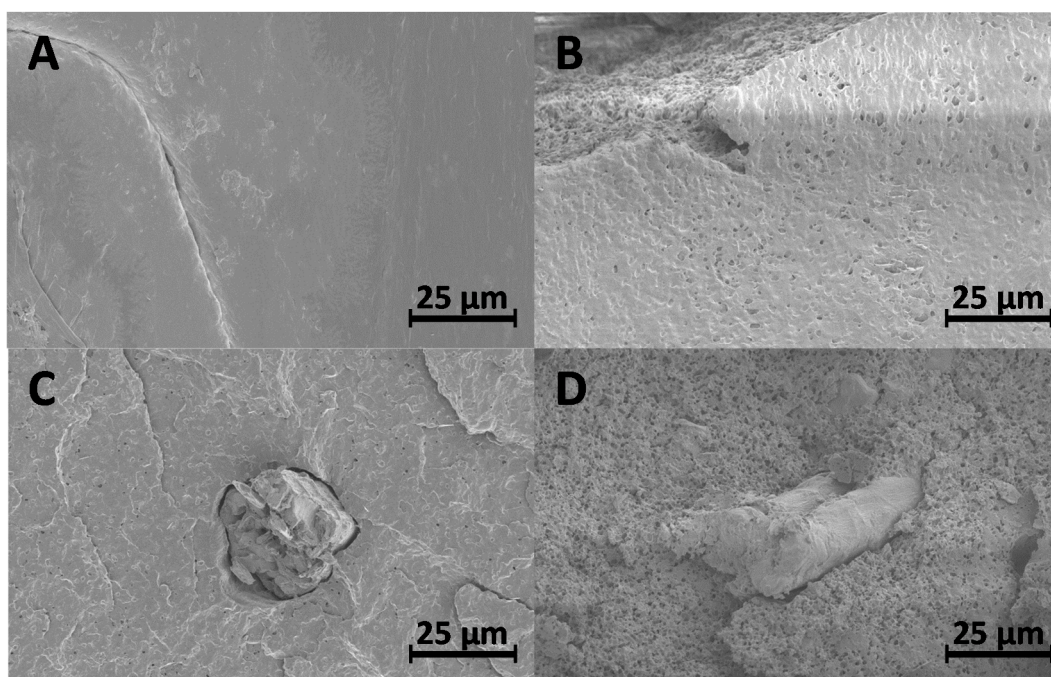


Figura 8. Fotomicrografia de PP/FCL antes (A e C) e após tratamento de termo oxidação de 144h (B e D).

A formação de compostos voláteis como ácido acético e acetona, decorrentes da oxidação do PP (Rouillon *et al.*, 2016), bem como de dióxido de carbono (Delprat, Duteurtre e Gardette, 1995), resultam na perda de massa na matriz das amostras e na consequente formação dos poros (Tang e Lewin, 2007).

O tratamento térmico dos materiais afeta sua cristalinidade. O aumento da mobilidade das macromoléculas possibilita o crescimento da fração lamelar que compõe a fase cristalina da matriz polimérica, como comumente verificado em tratamentos de recozimento de polímeros semicristalinos (Fayolle *et al.*, 2008). No entanto, em processos de degradação há a ocorrência de um segundo processo, a cristalização química, onde macromoléculas de menor massa, originadas na degradação da fase amorfa das macromoléculas do polímero semicristalino, migram para a fração lamelar, passando a integrar a fase cristalina do polímero (Fayolle *et al.*, 2008).

Conforme esperado com 72 h de aquecimento a 140 °C todos os materiais apresentaram um aumento em sua cristalinidade como pode ser verificado na análise de DSC (Figura 9 e no apêndice Figuras A20 a A29). O aumento da cristalinidade altera a densidade do polímero, mas como o processo de degradação não tem um desenvolvimento uniforme, como visto anteriormente na Figura 3, são criadas tensões internas que culminam no surgimento de microfraturas na matriz polimérica (Lévêque, Schieffer e Mavel, 2005).

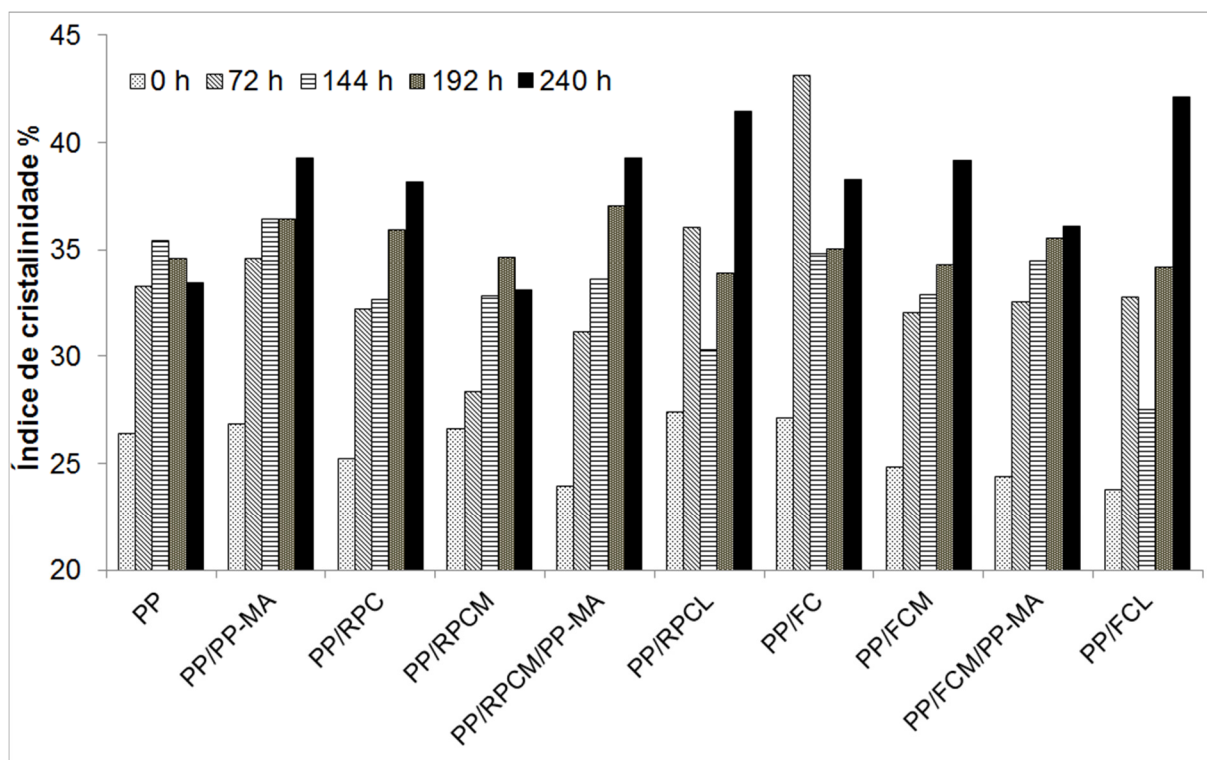


Figura 9. Índice de cristalinidade do PP e seus compósitos antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240 h.

Nos ensaios mecânicos o módulo de elasticidade e resistência à flexão do PP e dos compósitos produzidos com fibras não modificadas aumentaram após 72 h de tratamento térmico, à exceção de PP/RPCL e PP/FCL, que por apresentarem um

estágio relevante de degradação já se encontravam com propriedades mecânicas em declínio. Outros autores associam a redução da massa molar e o consequente aumento da cristalinidade com a fragilização de polímeros semicristalinos em processo de degradação (Fayolle *et al.*, 2008). Tal aspecto é consistente com o aumento constante da cristalinidade dos materiais verificado ao longo do tratamento a despeito do declínio das propriedades mecânicas observado quando o processo de degradação se aprofunda.

A temperatura de fusão também apresenta redução com o avanço do processo de degradação, aspecto verificado nos materiais que contém PP-MA como agente compatibilizante, mas principalmente nos compósitos onde as partículas lignocelulósicas foram modificadas com LCC técnico, PP/RPCL e PP/FCL (Figura 9). O avanço do processo de degradação reduz gradativamente a massa molar média do PP resultando num deslocamento do pico de fusão para valores mais baixos (Rouillon *et al.*, 2016).

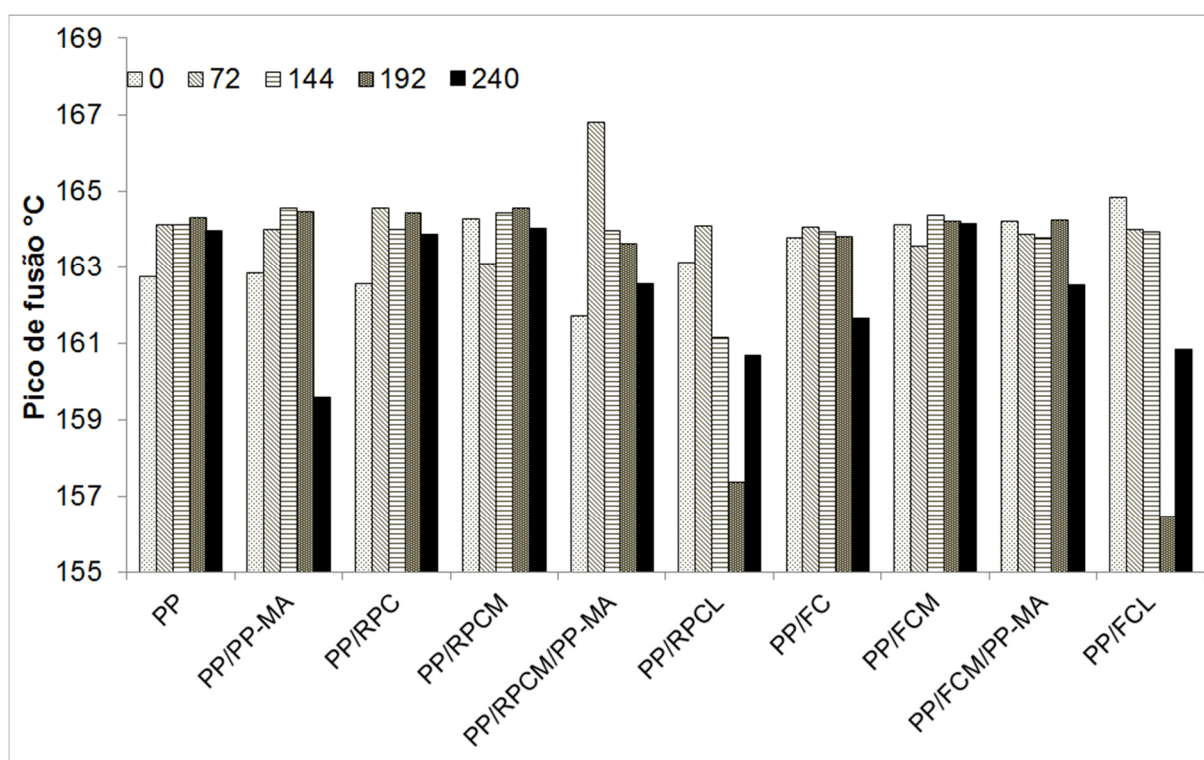


Figura 10. Temperatura de pico de fusão do PP e seus compósitos antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240 h.

A análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético revelou que os compósitos têm comportamento de degradação diferenciado daqueles observados para o PP e o PP/PP-MA (Figura 10). Enquanto os processos de degradação do PP e PP/PP-MA se dão em uma única etapa, os compósitos apresentam claramente a diferença de

comportamento durante a degradação. Primeiro se observa a perda de massa relativa à evaporação da umidade residual presente na fase lignocelulósica dos compósitos, o que se observa de 75 a 175 °C (Figura 11A).

A análise de TGA realizada nas matérias primas mostrou temperaturas de degradação de 421 °C para o PP, 432 °C para o PP-MA, 280 °C para o RPCM e 302 °C para o FCM, dessa forma os compósitos com cerca de 15 % de material lignocelulósico irão apresentar perda de massa a temperaturas mais baixas como pode ser observado na Figura 11A. Por outro lado os compósitos PP/RPCL e PP/FCL não apresentaram um perfil termogravimétrico significativamente distinto dos demais compósitos.

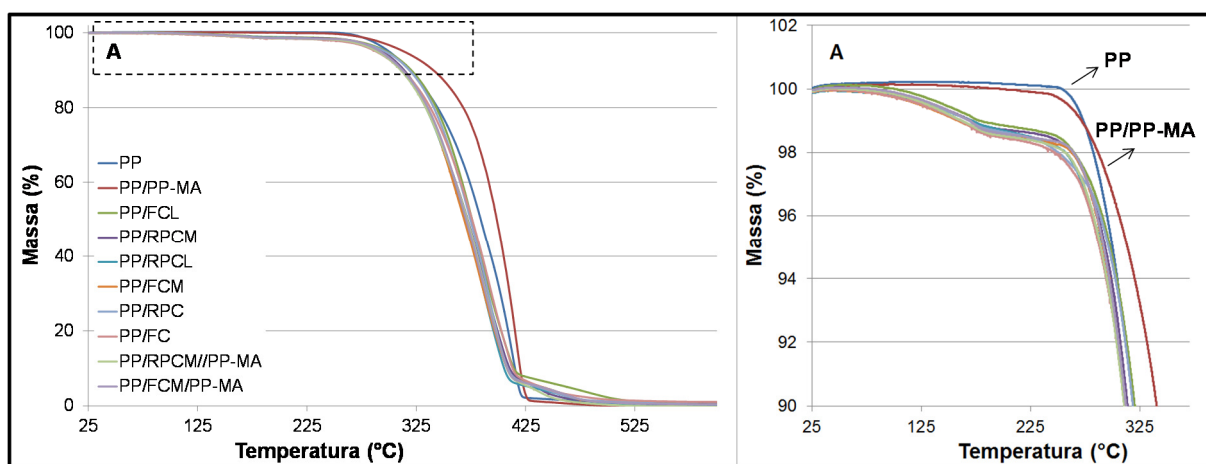


Figura 11. Temperatura de início de degradação do PP e seus compósitos.

O resultado não confirma aqueles obtidos nas análises feitas durante o envelhecimento em condições isotérmicas, mas dois fatores influenciam essa divergência: primeiro o tempo de análise, pois a análise de TGA é feita em cerca de uma hora, enquanto o envelhecimento em estufa é conduzido em até 240 h, tal diferença pode influir na capacidade das espécies químicas em migrar dentro do material; o segundo aspecto é o fato dos ensaios de termo-oxidação terem sido conduzidos a temperatura constante, enquanto a termogravimetria é realizada com temperatura crescente a uma taxa constante, o que pode levar à degradação mais rápida de compostos intermediários produzidos durante o processo de oxidação, reduzindo assim sua capacidade de acelerar a degradação da matriz além da superfície das partículas lignocelulósicas modificadas.

O índice de carbonilas é amplamente utilizado para caracterizar a taxa de degradação em PP e outros polímeros (Badji *et al.*, 2017; Chelliah *et al.*, 2017; Karami e Jahanmardi, 2017; Maalihan e Pajarito, 2015; Stark e Matuana, 2005; Tang *et al.*,

2017; Turku e Kärki, 2016; Wang *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2015). No presente trabalho a banda referente à carbonila 1720 cm^{-1} foi normalizado pela banda do grupo metila 900 cm^{-1} . A análise dos espectros de FTIR obtidos ao longo do processo de termo oxidação revela que a concentração de carbonilas, que são um dos principais subprodutos da oxidação do PP, aumenta rapidamente a partir de 72 h para os compósitos com partículas lignocelulósicas modificadas PP/RPCL e PP/FCL (Figura 12).

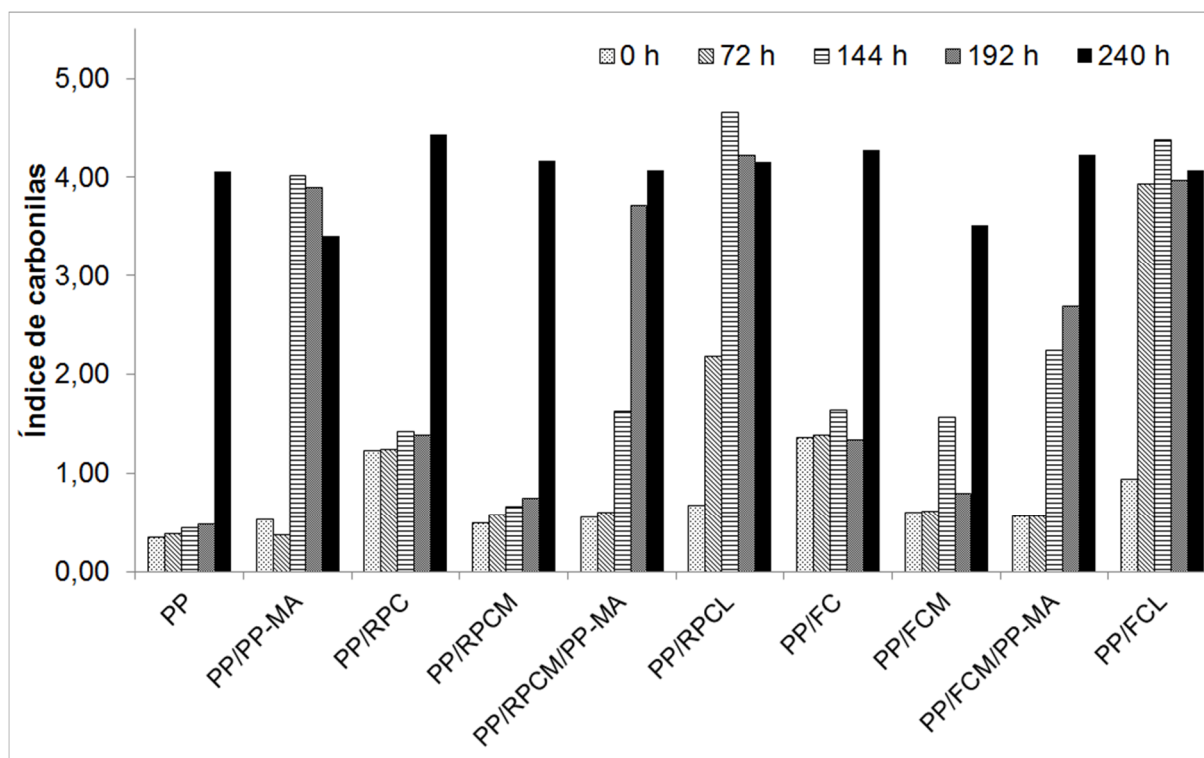


Figura 12. Índice de carbonilas do PP puro e dos compósitos antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240 h.

A partir de 144 h os materiais contendo anidrido maléico, PP/PP-MA, PP/RPCM/PP-MA e PP/FCM/PP-MA também apresentaram aumento da concentração de carbonilas indicando que a presença do anidrido maléico também induz à aceleração da degradação da matriz de PP como citado anteriormente (Fitaroni *et al.*, 2016; Tang e Lewin, 2007). Os demais materiais apresentaram um crescimento lento na concentração até 192 h, em seguida um aumento brusco com 240 h de tratamento térmico.

Após um pico do IC foi observado um decréscimo da concentração de carbonilas. Esse decréscimo foi anteriormente atribuído à migração e posterior volatilização do ácido acético resultante do processo de degradação do PP (Rouillon *et al.*, 2016).

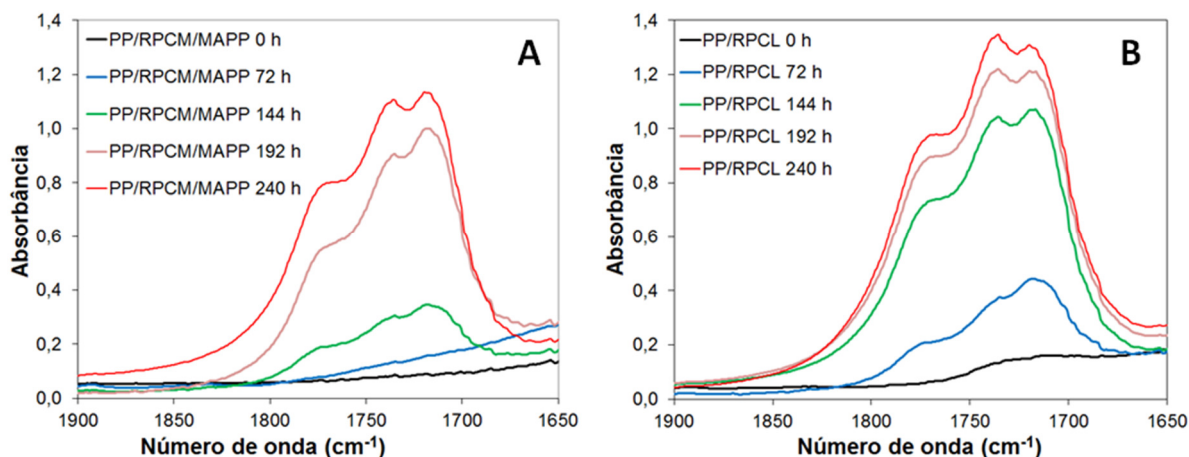


Figura 13. Espectro de FTIR de PP/RPCM/PP-MA (A) e PP/RPCL (B) antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

O mesmo processo de volatilização não ocorre com subprodutos da degradação que possuem maiores massas molares, como os ésteres macromoleculares que podem ser identificados por seu grupamento na banda 1735 cm^{-1} . Dessa forma com o avanço do processo de degradação a banda de ésteres suplanta a banda de carbonilas (Figura 13). A velocidade com que essa inversão ocorre é proporcional ao progresso da degradação da matriz polimérica como pode ser observado pela comparação dos espectros do PP/RPCM/PP-MA, que sofreu degradação mais lenta, com o do PP/RPCL, onde o progresso se deu de forma acelerada. No PP/RPCM/PP-MA (Figura 13A) não se observa a inversão, apenas a aproximação da intensidade das bandas. Já para o PP/RPCL (Figura 13B), a banda de ésteres suplanta em intensidade a banda de carbonilas com 192 h de tratamento térmico.

Os resultados de FTIR, em uma análise conjunta com os demais, concordam com os mecanismos de termo-oxidação propostos anteriormente (Delprat, Duteurtre e Gardette, 1995; Karami e Jahanmardi, 2017; Rouillon *et al.*, 2016). As carbonilas adicionadas aos compósitos graças à modificação com LLC podem dessa forma ser os precursores das reações de oxidação. Adicionalmente as moléculas de cardanol e cardol possuem uma média de 1,5 insaturações (Lomonaco, Mele e Mazzetto, 2017), que também são sítios mais susceptíveis à oxidação que as ligações saturadas carbono-carbono e carbono hidrogênio do PP, podendo contribuir com a aceleração do processo degradativo.

4. CONCLUSÃO

A análise do espectro de infravermelho dos compósitos produzidos com RPCL e FCL nos permite verificar a efetividade da metodologia utilizada para promover a ligação do cardanol e do cardol do LCC à superfície das partículas de RPCM e FCM por meio de pontes de uretana.

A modificação das partículas lignocelulósicas com LCC introduziu grupos mais suscetíveis à oxidação nas pontes de uretana e nas insaturações do cardanol e do cardol. Esses grupos mais prontamente oxidáveis foram eficientes em acelerar o início do processo oxidativo, reduzindo o tempo de iniciação em mais de cinquenta por cento, sendo assim uma opção quimicamente viável para a redução dos impactos ambientais verificados atualmente com o descarte de materiais poliméricos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa, Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao Western Regional Research Center pela disponibilização das instalações e recursos necessários à realização desse trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K. H. **Progress in Polymer Science An overview of degradable and biodegradable polyolefins**. [s.l: s.n.]. v. 36
- ARUTCHELVI, J.; SUDHAKAR, M.; ARKATKAR, A.; DOBLE, M.; BHADURI, S.; UPPARA, P. V. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 1, p. 9–22, 2008.
- BADJI, C.; SOCCALINGAME, L.; GARAY, H.; BERGERET, A.; BÉNÉZET, J.-C. Influence of weathering on visual and surface aspect of wood plastic composites: Correlation approach with mechanical properties and microstructure. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 162–172, 2017.
- BING, X.; BLOEMHOF-RUWAARD, J.; CHAABANE, A.; VORST, J. VAN DER. Global reverse supply chain redesign for household plastic waste under the emission trading scheme. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, n. July, p. 28–39, 2015.
- CHAPURINA, A. V.; NEDOREZOVA, P. M.; KRASHENINNIKOV, V. G.; KLYAMKINA, A. N.; MONAKHOVA, T. V.; MARGOLIN, A. L. Copolymerization of propylene and

methyl vinyl ketone with metallocene catalysts: Synthesis, properties, and thermal and photooxidation of modified polypropylene. **Polymer Science Series B**, v. 58, n. 5, p. 510–518, 2016.

CHELLIAH, A.; SUBRAMANIAM, M.; GUPTA, R.; GUPTA, A. Evaluation on the Thermo-Oxidative Degradation of PET using Prodegradant Additives. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 10, n. February, 2017.

CHEN, Q.; DENG, Y.; MAO, X.; YIN, F.; LIN, J. Preparation and Reaction Kinetics of Polypropylene- graft -Cardanol by Reactive Extrusion and Its Compatibilization on Polypropylene / Polystyrene. v. 39911, p. 1–6, 2014.

DAMMER, L.; CARUS, M.; RASCHKA, A.; SCHOLZ, L. **Market Developments of and Opportunities for biobased products and chemicals**. Hürth - Germany: nova-Institute for Ecology and Innovation, 2013.

DELPRAT, P.; DUTEURTRE, X.; GARDETTE, J. L. Photooxidation of unstabilized and HALS-stabilized polyphasic ethylene-propylene polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 50, n. 1, p. 1–12, 1995.

FAYOLLE, B.; AUDOUIN, L.; VERDU, J. Initial steps and embrittlement in the thermal oxidation of stabilised polypropylene films. v. 75, p. 123–129, 2002.

FAYOLLE, B.; RICHAUD, E.; COLIN, X.; VERDU, J. Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 22, p. 6999–7012, 2008.

FITARONI, L. B.; LIMA, J. A. DE; CRUZ, S. A.; WALDMAN, W. R. Effect of compatibilizer and Irganox MD 1024 on the thermo-oxidative stability of PP/PP-g-MA/OMMT nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 53, p. 165–173, 2016.

GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAN, P. S. CASHEW NUT SHELL LIQUID: EXTRACTION, CHEMISTRY AND APPLICATIONS. **Progress in Organic Coatings**, v. 14, p. 115–157, 1986.

GONZÁLEZ, A.; PÉREZ, E.; ALMENDAREZ, A.; VILLEGAS, A.; VALLEJO-MONTESINOS, J. Calcium pimelate supported on TiO₂ nanoparticles as isotactic polypropylene prodegradant. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 1, p. 39–51, 2016.

JOSEPH, K.; SABU, T.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, n. 23, p. 5139–5149, 1996.

KARAMI, N.; JAHANMARDI, R. Evaluation of effects of thymolphthalein on thermo-oxidative stability of polypropylene. v. 4, n. 1, 2017.

- KIM, J. T.; NETRAVALI, A. N. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 9, p. 1245–1252, 2010.
- LÉVÊQUE, D.; SCHIEFFER, A.; MAVEL, A. Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer – matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 395–401, 2005.
- LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew Nutshell Liquid (CNSL): From an Agro-industrial Waste to a Sustainable Alternative to Petrochemical Resources. *In*: ANILKUMAR, P. (Ed.). . **Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 19–38.
- MAALIHAN, R. D.; PAJARITO, B. B. Effect of colorant , thickness , and pro-oxidant loading on degradation of LDPE films during thermal aging. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, 2015.
- MENG, F.; YU, Y.; ZHANG, Y.; YU, W.; GAO, J. Surface chemical composition analysis of heat-treated bamboo. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 383–390, 2016.
- MIYAZAKI, K.; SHIBATA, K.; NAKATANI, H. Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂. Part III: Effect of existence of calcium phosphate on biodegradation behavior. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p. 1039–1046, 2011.
- MONTENEGRO, A. A. T.; LIMA, C. R.; PARENTE, J. I. G. **Caracterização química da madeira do cajueiro (Anacardium occidentale L.)** CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. **Anais...**São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2010
- ROUILLON, C.; BUSSIERE, P. O.; DESNOUX, E.; COLLIN, S.; VIAL, C.; THERIAS, S.; GARDETTE, J. L. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p. 200–208, 2016.
- SILVA, L. M. A.; RIBEIRO, P. R. V.; RODRIGUES, T. H.; BRITO, E. S. DE; CANUTO, K. M.; ZOCCOLO, G. J. **Uso da cromatografia flash para a separação de principais componentes do líquido da castanha de caju técnico, em escala preparativa**. Fortaleza, CE: [s.n.].
- STARK, N. M.; MATUANA, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE / wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy *. v. 86, n. 2004, p. 1–9, 2005.
- TANG, H.; LIU, P.; LU, M.; DING, Y.; WANG, F.; GAO, C.; ZHANG, S.; YANG, M.

Thermal-oxidative effect of a co-condensed nanosilica-based antioxidant in polypropylene. **Polymer**, v. 112, p. 369–376, 2017.

TANG, Y.; LEWIN, M. Maleated polypropylene OMMT nanocomposite: Annealing, structural changes, exfoliated and migration. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 1, p. 53–60, 2007.

TAVARES, L. B.; ROCHA, R. G.; ROSA, D. S. An organic bioactive pro-oxidant behavior in thermal degradation kinetics of polypropylene films. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, n. 4, p. 273–280, 2017.

TURKU, I.; KÄRKI, T. Accelerated weathering of fire-retarded wood-polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 81, p. 305–312, 2016.

WANG, X.; WANG, B.; SONG, L.; WEN, P.; TANG, G.; HU, Y. Antioxidant behavior of a novel sulfur-bearing hindered phenolic antioxidant with a high molecular weight in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1945–1951, 2013.

YANG, T. H.; YANG, T. H.; CHAO, W. C.; LEU, S. Y. Characterization of the property changes of extruded wood-plastic composites during year round subtropical weathering. **Construction and Building Materials**, v. 88, p. 159–168, 2015.

YU, T.; HU, C.; CHEN, X.; LI, Y. Effect of diisocyanates as compatibilizer on the properties of ramie/poly(lactic acid) (PLA) composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 76, p. 20–27, 2015.

CAPÍTULO IV

CASHEW TREE WOOD FLOUR ACTIVATED WITH CASHEW NUT SHELL LIQUID FOR THE PRODUCTION OF FUNCTIONALIZED COMPOSITES

ABSTRACT

This work is aimed at the one-step chemical modification of the surface of cashew wood flour particles using the technical grade cashew nut shell liquid (CNSL). The goal is to develop an alternative way to introduce chemically active sites on the surface of the particles, which allows the addition of new functionalities to such particles. The influence of time and temperature and catalyst on the substitution of lignocellulosic hydroxyls with cardanol/cardol urethane derivatives was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and contact angle measurements. The mechanical behavior of the modified particles in polypropylene composites was also evaluated by mechanical testing and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The FTIR, thermogravimetry, and contact angle results indicated changes on the particle surface, and the mechanical and thermomechanical behavior of the mercerized and modified particles in the composites was found to be similar. These results point that the CNSL approach is a viable way to chemically modify cashew wood flour particle surfaces, while maintaining their properties.

Keywords: Natural fibers, surface modification, cashew, CNSL.

1. INTRODUCTION

The lignocellulosic biomass, available in agricultural and agro-industrial wastes, stands out as an interesting alternative for the development of new composite materials. Apart from the ecological advantages, there are several technical aspects that support the choice of a vegetable fiber as the load bearing component or reinforcement in composite structures. These fibers are mainly constituted of natural lignocellulosic polymers, which are responsible for their mechanical properties as the reinforcement in composites (Motaung e Anandjiwala, 2015). However, in addition to the production of composites with structural function, several methodologies have been developed to incorporate other chemical and physical functionalities in the composites, allowing for the controlled release of drugs, removal of toxic ions, antibacterial activity, electromagnetic properties, flammability, and degradability (Beyaz *et al.*, 2017; Gan *et al.*, 2016; Gao *et al.*, 2016; Kocaman *et al.*, 2017; Mastromatteo *et al.*, 2011; Razak *et al.*, 2016; Saha *et al.*, 2016; Saliu *et al.*, 2015; Thakur *et al.*, 2016).

Numerous approaches, such as the sol-gel process, vacuum impregnation, dip coating, and hydrothermal method have been developed to synthesize hybrid wood/inorganic composites (Gan *et al.*, 2016). On the other hand, cellulosic functionalization is also widely used for modifying the physicochemical properties of the fibers, and consequently, of the derived composites (Beyaz *et al.*, 2017).

Cashew nut shell liquid (CNSL), which is rich in phenolic compounds, is a byproduct of cashew nut almond processing. CNSL accounts for 30–35% of the cashew nut shell bark weight, which in turn accounts for ~70% of the weight of the cashew nut *in natura* (Gedam e Sampathkumaran, 1986; Sanjeeva *et al.*, 2014).

Natural CNSL is extracted using organic solvents; it is composed of 78 wt.% anacardic acid, 10–15 wt.% cardol, and lower contents of cardanol and 2-methylcardol. The technical grade CNSL is extracted by a hot oil process during cashew kernel recovery, and is constituted of 70 wt.% cardanol, up to 20 wt.% cardol, and lower contents of 2-methylcardol and anacardic acid (Lomonaco, Mele e Mazzetto, 2017; Sanjeeva *et al.*, 2014).

Cardanol, a mixture of different olefins with an average unsaturation of 1.5 (Figure 1), is a monophenol derived from the decarboxylation of anacardic acid in the industrial processing of cashew nuts (Gedam e Sampathkumaran, 1986). Cardanol also has up to three unsaturated sites on its lateral chain, which extend the possibilities of its use in the chemical modification and functionalization of materials (Lomonaco, Mele e

the catalyst. This process includes two steps obtaining the urethane derived from cardanol and the surface modification of the sisal fibers.

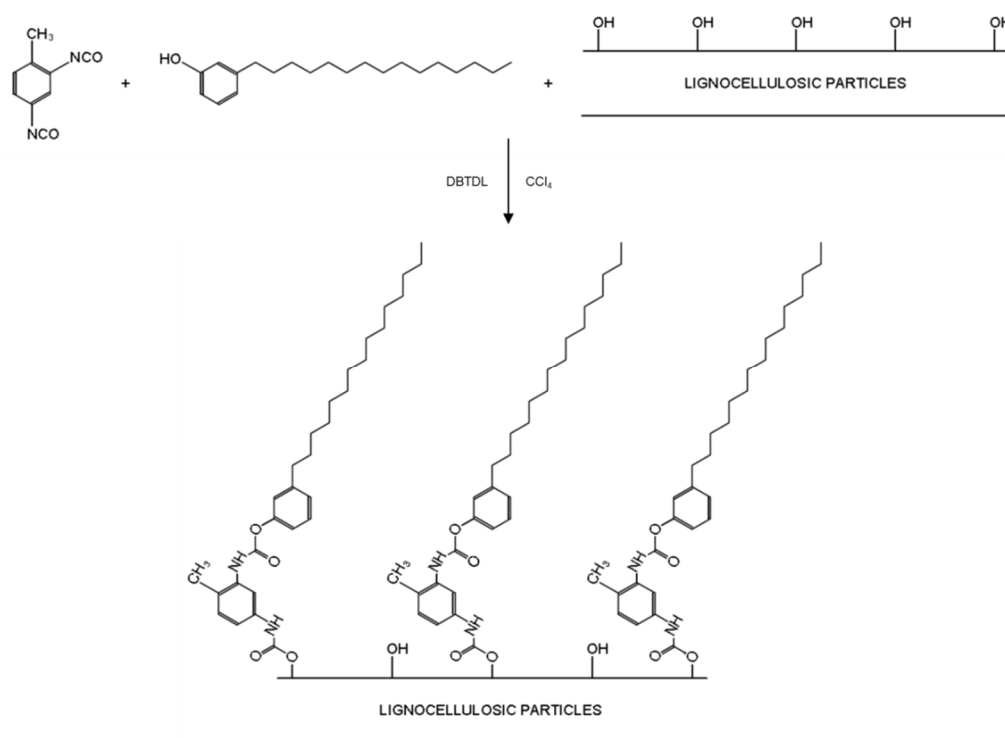


Figure 2. Process proposed elsewhere for cellulose modification with cardanol(Joseph, Sabu e Pavithran, 1996).

The reactivity of the NCO groups depends strongly on the association sites of the reactants. Some aprotic solvents, such as dimethylsulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF), have a higher solvating power than alcohol; their usage increases the concentration of the ionic pair and promotes the catalytic effect on the reaction (Delebecq *et al.*, 2013). Hence, they can be considered as alternatives to CCl_4 , which is known as a hepatotoxic agent. In addition to damaging liver tissues, CCl_4 is recognized for its negative effect on the ozone layer, which has resulted in restrictions on its use as described in the Brazilian legislation (law decree No. 2783, dated September 17, 1998) (Brasil, 1998).

In the present work, the surface of cashew wood flour particles was modified with technical grade CNSL in a single step process using DMSO as the solvent. This approach extends the possibilities of adding new functionalities to the resulting composites, with the consequent value addition, reduced environmental impact, and lower production costs.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The cashew wood flour was obtained from cashew trees grown in Pacajus, Brazil, and modified using the technical grade CNSL obtained from CIONE, Fortaleza, Brazil. Aliquots of the same CNSL sample were characterized by flash chromatography (Silva *et al.*, 2015), and were found to be composed of 65.6 wt.% cardanol and 20.8 wt.% cardol. 2,4-Toluene diisocyanate (98%, SIGMA), dimethyl sulfoxide (99.5%, SIGMA), dibutyltin dilaurate (95%, Aldrich), sodium hydroxide (Vetec), and acetone (Vetec) were also used in this work.

2.2. Cashew wood flour treatment

Initially, the cashew branches were sun-dried for 15 days. Leaves and non-lignified (immature) portions of the branches were removed and the remainder cut with pruning shears into pieces measuring 5.0 cm × 1.5 cm. They were then milled in sequential stages, in a Pulverisete 25 mill (FRITSCH) using a 4.0 mm sieve, a Pulverisete 19 mill (FRITSCH) using a 0.5-mm sieve, and a Pulverisete 16 mill (FRITSCH) using a 0.2-mm sieve.

The resulting cashew wood flour particles (CW) were subjected to mercerization. For this purpose, they were soaked in 5% (w/v) NaOH solution (1.5 L solution/100 g fibers) under constant stirring for 2 h at room temperature. They were then rinsed in distilled water (15 L) until the filtrate pH was around 6.5 as the water used. The mercerized fibers (MCW) were subsequently dried in an oven at 80 °C for 48 h and milled again in a Pulverisete 16 mill with a 0.2-mm sieve.

Two tests were conducted aiming at adjusting the fiber modification parameters (reaction time, temperature and concentration of catalyst). In the first test, the MCW fibers were dried in a vacuum oven at 105 °C for 16 h. The dried MCW fibers (5 g) were soaked in 120 mL of a CNSL/DMSO solution (1:5 v:v) in a nitrogen atmosphere, under constant stirring. After complete mixing of the fibers, 13 mL of TDI was added dropwise to the system. The reaction was allowed to progress for predetermined time periods (2 h and 4 h) at varying temperatures (60 °C, 80 °C, and 100 °C).

In the second test, the effect of DBTDL (0.5% of the solution) as the catalyst (Delebecq *et al.*, 2013; Niyogi, Sarkar e Adhikari, 2002) was evaluated at a reaction temperature

of 100 °C and a reaction time of one hour. All other reaction conditions were similar to those in the first test.

After testing, in order to remove any residual reactants or side-products from the surface of the modified fibers, the products were extracted with acetone for 8 h using a Soxhlet system. After this procedure, modified fibers were dried in an oven at 105 °C for 16 h, originating the CNSL modified cashew wood (CCW).

2.3. Chemical characterization

Cashew wood flour particles were subjected to an alkaline mercerization treatment to chemically modify their surfaces by the removal of impurities and exposure of the hydroxyls. The changes in the chemical composition between the CW and MCW fibers were analyzed to verify the effectiveness of the treatment. The fibers were characterized according to the TAPPI standards for extractive content and alfacellulose (Tappi, 2007). Holocellulose contents were determined according to a previously described methodology (Wise, Maxine e D'Addieco, 1946). Hemicellulose was determined by the difference between holocellulose and alfacellulose (Morais, Rosa e Marconcini, 2010).

2.4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

In order to analyze the changes in the composition, samples from the lignocellulosic materials, CW and MCW, and from the different fiber treatment procedures were incorporated into KBr (Specac P/N 3610) pellets in a 5:95 (w:w) ratio. Thirty two scans were taken for each specimen in the range of 4000–400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} using an FTIR spectrometer (VARIAN Cary 600) in transmission mode.

2.5. Scanning electron microscopy (SEM)

The morphology of the lignocellulosic materials, CW and MCW, was analyzed using a HITACHI TM 3000 scanning electron microscope. Accelerating voltages of 5 and 15 kV were used with a tungsten filament as the electron source.

2.6. Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric analysis of the fibers, before and after chemical treatment, was conducted on a Perkin Elmer STA 6000 instrument. 10 mg of the samples were heated

in the range of 25–600 °C at a heating rate of 10 °C·min⁻¹ in a nitrogen atmosphere (40.0 mL·min⁻¹), and the corresponding transitions were recorded.

2.7. Contact angle

The contact angle between a drop of distilled water and the surface of the fiber samples was measured to evaluate the static and dynamic hydrophilic/hydrophobic character of the fibers under analysis. The measurements were performed using a Digidrop (GBX Instrumentation Scientifique) digital goniometer coupled to a Nikon PixeLink camera. The fiber samples (75 ± 5 mg) were placed in a cylindrical mold (6.4 mm height and 7.0 mm diameter) and then compressed for two minutes to a height of 2.8 mm. A drop of distilled water (14.5 ± 0.5 µL) was deposited on the surface of the sample and the contact angles of the drop with the fiber surface at 0, 30, 60, 90, and 120 s were then measured. Each treatment was repeated 10 times; the highest and lowest results were discarded to accurately calculate the mean value and standard deviation.

2.8. Composite production

ASTM type V test specimens (ASTM D638) were fabricated with pure PP, PP/MCW (85/15, w/w), and PP/CCW (85/15, w/w). Preliminary tests with composites produced with 5, 10 and 15% of load showed that the level of 15% allows a better visualization of differences within the treatments. The CNSL modified cashew wood (CCW) particles were produced using DBTDL at 100 °C for 1 h. The PP and composite structures were processed on a single screw extruder (Labtech Engineering, diameter 20 mm, L/D 30). The screw used has high shear (maddock) and high mix (pineapple) elements. The samples were funnel fed in 25 g batches; a temperature of 180 °C was maintained in all the zones and the matrix and the screw rotation speed was set at 50 rpm.

After drying for 24 h at 50 °C in a circulating air oven, the PP and composite samples were molded in a Haake Minijet II injector at an injection temperature of 190 °C and a mold temperature of 50 °C.

2.9. Mechanical tests

Tensile tests on the type V specimens (ASTM D638) were performed on a standard computerized testing machine (EMIC) with a load cell of 500 N. The cross head speed used during the test was 1 mm·min⁻¹.

The test results for each composition were expressed as the average from five specimens analyzed, with their respective standard deviations.

2.10. Dynamic mechanical thermal analysis

Dynamic mechanical thermal analysis was performed on a DMA 1 Star System (Mettler Toledo) using test specimens with dimensions of 30 mm × 10 mm × 1 mm. The analysis was carried out in the temperature range of 30–150 °C at a heating rate of 3 °C·min⁻¹ and a frequency of 1 Hz. A bending mode with a single cantilever with a 10 mm span was used, and the strain amplitude was maintained at 10 µm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The decrease in the concentration of the extractives and the increase in the holocellulose content are evidence of the effectiveness of the cashew wood flour mercerization process (Table 1).

Table 1. Cashew wood flour chemical composition (w %) before (CW) and after mercerization (MCW). Dry base.

Compounds	Fibers	
	CW	MCW
Extractives (%)	11.2	4.80
Alfa cellulose (%)	32.4	46.1
Hemicellulose (%)	23.7	33.4
Holocellulose (%)	56.1	79.5

This treatment can remove much of the non-cellulosic components of the particles (hemicellulose, lignin, pectin, natural waxes, and oils) (Klyosov, 2007; Olakanmi e Strydom, 2016; Ramamoorthy, Skrifvars e Persson, 2015; Socrates, 2004; Terzopoulou *et al.*, 2015), changes their topography and also exposes the hydroxyl groups on the surface (Hashim *et al.*, 2012; Hosseinaei *et al.*, 2012; Li, Tabil e Panigrahi, 2007; Sghaier, Ben *et al.*, 2012). The removal of the non-cellulosic components increases the relative concentration of alfacellulose, because

holocellulose is composed of alfacellulose and hemicellulose.

These results are corroborated by the SEM photomicrographs (Figure 3) obtained before and after the mercerization process, which revealed the changes in the surface of the fibers. It is observed that the granulometry of the samples changed after mercerization due to the leaching of small particles during rinsing, leaving larger size particles behind. On comparing the photomicrographs 3A (CW) and 3B (MCW), a difference can be found in the fiber length—0.06 mm in CW and 0.24 mm in MCW. Further, the average aspect ratio (L/D) of the CW was found to be 2.33 mm, whereas it was 4.30 mm in MCW. The increase in the fiber size and aspect ratio probably affected the properties of the composites by increasing the interfacial area between the matrix and the fibers, thus improving the load transfer to the fibers and increasing the strength of the composites (Milewski, 1992; Naghmouchi *et al.*, 2015).

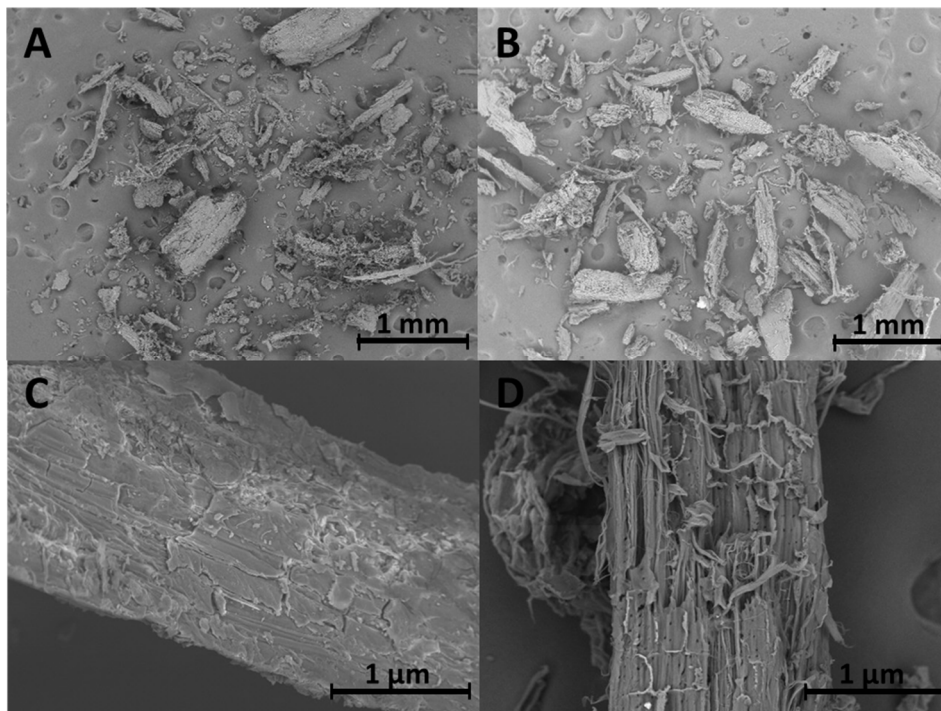


Figure 3. SEM of cashew wood flour before (CW) (A and C) and after mercerization (MCW) (B and D).

The Figures 3C (CW) and 3D (MCW) show that the impurities on the surfaces of the particles have been eliminated, leading to a better interaction of the particles with the matrix (Olakanmi e Strydom, 2016; Sghaier, Ben *et al.*, 2012).

3.1. Fourier transform infrared spectroscopy

Other authors (SOCRATES, 2004; LIU, XIE, AND QIU, 2016; YU ET AL., 2015; REULIER,

PERRIN, AND AVÉROUS, 2016) have related the presence of urethane bridges with two peaks in the infrared spectra. The peak at 1700 cm^{-1} is ascribed to the carbonyl group of urethane linkage, and the peak at 1540 cm^{-1} peak is related to the aryl-urethane groups. As expected, these peaks are not present in the FTIR spectra of the MCW samples, which were not subjected to modification with CNSL (Figure 4). On the other hand, the FTIR spectra of CCW includes these peaks, thus displaying the efficiency of the CNSL treatment (one hour at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ with DBTDL as the catalyst) in the formation of urethane bonds on the surfaces of the particles. The intensity of hydroxyl substitution by cardanol/cardol urethane derivatives was evaluated through the intensity ratio between the peaks at 1700 cm^{-1} and 1060 cm^{-1} , the latter corresponding to cellulose (Socrates, 2004). This method of identifying the intensity of modification on the surface of lignocellulosic fibers was previously used by several authors (Jebrane *et al.*, 2011; Ornaghi Júnior, Zattera e Amico, 2014; Waghamare *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2013).

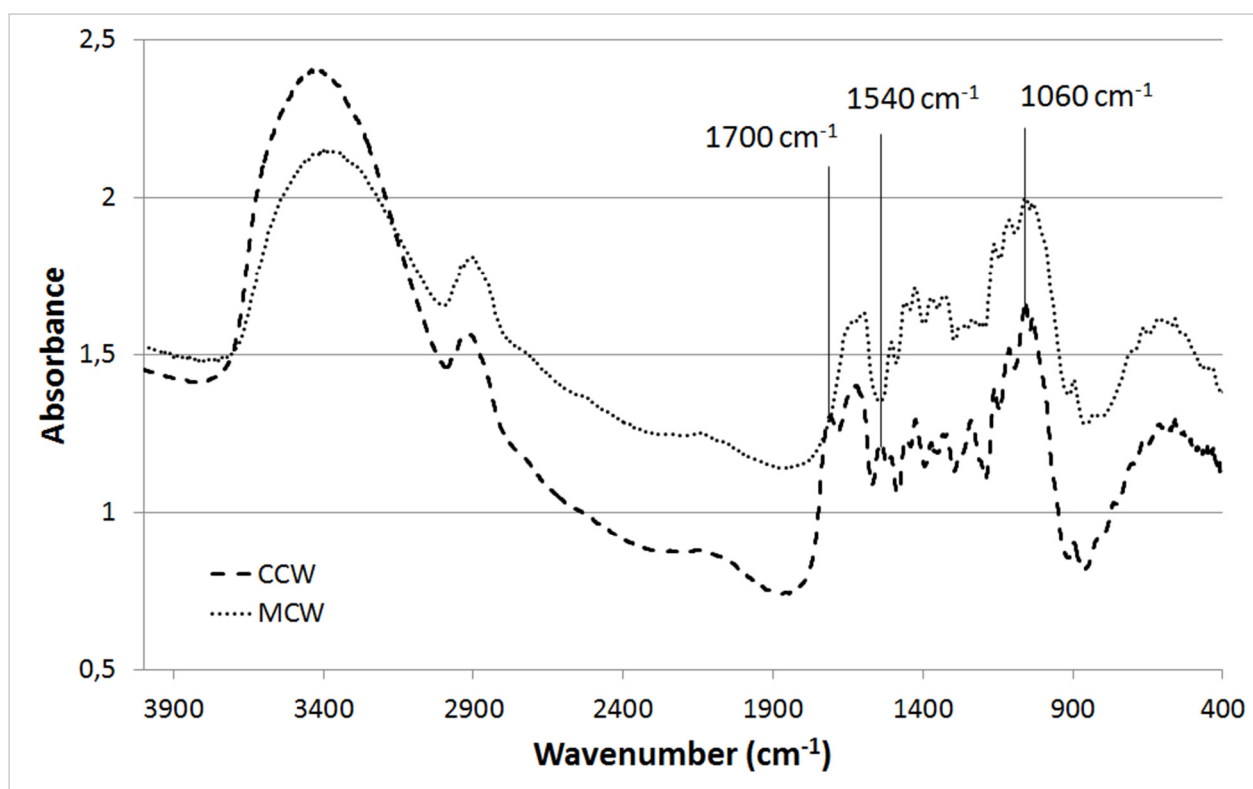


Figure 4. FTIR spectra of mercerized (MCW) and modified cashew wood flour.

From Table 2, it is possible to understand the influence of time and temperature on the intensity of hydroxyl substitution by urethanes. The FTIR spectra of the fibers treated at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, for the same reaction time, show little difference in the I_{1700}/I_{1060}

ratios, when compared to the FTIR spectra of the fibers treated at 100 °C, where the ratio increased by up to 54%.

Table 2. Peaks intensity ratio observed in the FTIR analyzes for each treatment of the modified fibers.

Test	Treatment	I ₁₇₀₀	I ₁₀₆₀	Ratio I ₁₇₀₀ /I ₁₀₆₀
1	MCW_CNSL 2 h 60 °C	0.52	0.86	0.61
1	MCW_CNSL 4 h 60 °C	0.56	0.85	0.66
1	MCW_CNSL 2 h 80 °C	0.63	1.00	0.62
1	MCW_CNSL 4 h 80 °C	0.90	1.29	0.70
1	MCW_CNSL 2 h 100 °C	0.88	0.94	0.94
1	MCW_CNSL 4 h 100 °C	0.62	0.72	0.86
2	MCW_CNSL 1 h 100 °C	0.77	1.09	0.71
2	MCW_CNSL 1 h 100 °C DBTDL	1.30	1.67	0.78

The influence of time in hydroxyl substitution was not observed in the first test, which motivated the reduction of the reaction time in the second test to one hour. The short reaction time implies a significant reduction in electricity costs. The effect of DBTDL as the catalyst in the cardanol/cardol and cellulose modification reactions was also evaluated in the second trial. Using the catalyst increased the I₁₇₀₀/I₁₀₆₀ ratio. The sample modified without using DBTDL has a ratio of 0.71, while the fiber sample produced using the catalyst has a ratio of 0.78; it can be observed that there is a 10% increase in the relative intensity of expression of the urethane groups. Although a reduction in the reaction time to 1 h resulted in a decrease in the intensity of hydroxyl substitution by cardanol/cardol urethane derivatives (lower I₁₇₀₀/I₁₀₆₀ values) when compared to the first test results at the same temperature (100 °C), these values are still higher than those obtained with higher reaction times at lower temperatures, which means that these parameters can lead to a cost reduction.

3.2. Thermogravimetry

Mercerizing CW increased its thermal degradation onset temperature. The T_{onset} of unmodified CW was 272.84 °C, whereas after the mercerization process, the T_{onset} increased to 280.13 °C. Two aspects may explain the increase in resistance to thermal degradation: the reduction in the concentration of the extractives and the smaller specific surface area of the fibers remaining after mercerization. The extractives include pectin, waxes, and natural oils, which are compounds with degradation

temperature lower than that of cellulose (Saurabh, 2016). In addition, the increase in the average particle size decreased the specific surface area of the particles, and thus the specific energy required to degrade the particles is greater.

It can be seen in Figure 5 that all the modified fibers have T_{onset} values lower than the fibers subjected to mercerization alone. Treating MCW with CNSL and TDI promotes a partial substitution of hydroxyl groups exposed on the fiber surface with the urethanes derived from cardanol/cardol. However, the urethane bonds have a lower thermal stability than the hydrocarbon bonds of the lignocellulosic fibers (Javni *et al.*, 2000), which leads to lower thermal degradation onset temperatures.

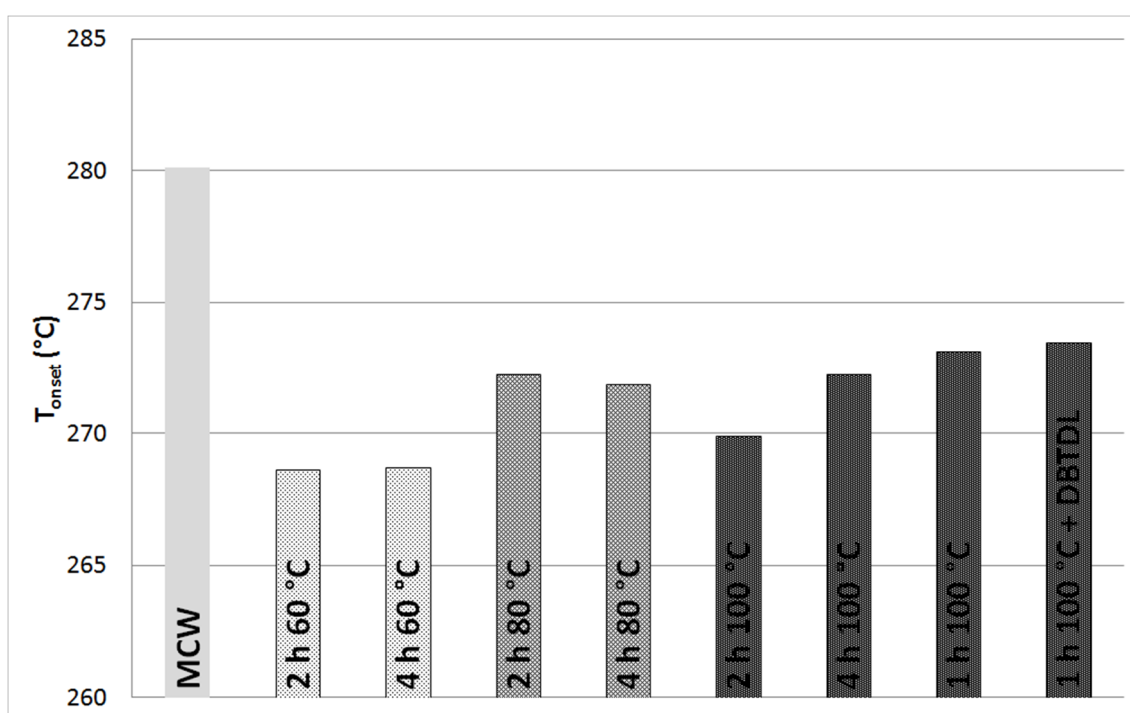


Figure 5. Degradation temperatures determined by thermogravimetry of MCW and MCW modified with CNSL in different times and temperatures.

A combined analysis of the test results show that a temperature of 100 °C is the most suitable condition for the fiber treatment. The reaction time is also relevant; however, aiming at reducing the production costs, a time period of 1 h was adopted for the subsequent steps and DBTDL was used as the catalyst in order to compensate for the time reduction.

3.3. Contact angle

The MCW sample showed, immediately after the stabilization of the drop, a mean contact angle of approximately $81.3 \pm 3.6^\circ$, and the drop took less than 2 s to be

completely absorbed on the sample surface. The alkaline mercerization process results in a large number of hydroxyls exposed on the fiber surface, which leads to greater hydrophilicity. The sample modified with technical grade CNSL (CCW) (reaction temperature 100 °C, reaction time of 1 h, DBTDL catalyst) showed a higher average contact angle. The measured contact angle, after drop stabilization, was $108.3 \pm 2.0^\circ$ (Figure 6). There was a mean angle reduction to $105.5 \pm 3.3^\circ$ after 120 s, and the time required for the complete absorption of the drop was 100 min. Contact angles smaller than 90° usually indicate that the surface is highly wettable by the used fluid. On the other hand, if the contact angle is greater than 90° , it probably has a lower wettability by the used liquid (Zhenyu *et al.*, 2016).

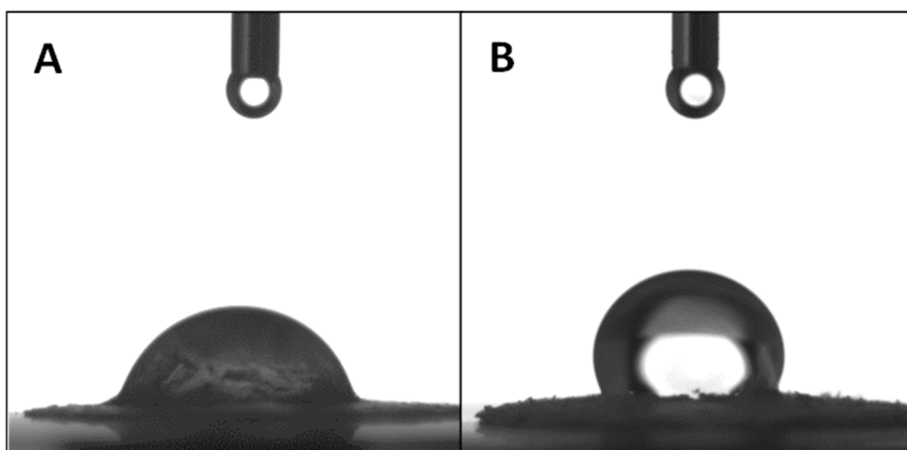


Figure 6. Mercerized (A) and CNSL modified cashew wood flour (B) water drops contact angles.

The reduction in the hydrophilicity of CCW can be explained by the substitution of the surface hydroxyls of the cashew nut flour particles by cardanol/cardol urethane derivatives.

3.4. Mechanical tests

Polypropylene matrix composites were fabricated to evaluate the influence of the surface modification of the MCW particles with technical grade CNSL on the mechanical properties of the composites. An 85/15 (w/w) formulation was adopted to develop PP/MCW and PP/CCW composite structures. The data in Table 3 shows that the addition of MCW or CCW at the assessed level does not significantly affect the maximum tensile strength, when compared to that of pure PP, which indicates that there is no significant stress transfer from the matrix to the lignocellulosic particles. The

elasticity modulus, on the other hand, is distinctly increased when the volume fraction of the lignocellulosic particles, which have a higher modulus than the PP matrix, is increased (Rabello e Paoli, De, 2013). The composites also exhibited a smaller elongation at the point of maximum resistance, possibly due to the presence of the rigid particles in the matrix acting as stress concentrator points that lead to the collapse of the composite.

Table 3. Polypropylene, PP/MCW and PP/CCW composites mechanical properties.

	Maximum tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Elasticity modulus (MPa)
PP	16.44 ± 0.45	22.80 ± 0.45	110.50 ± 5.24
PP/MCW	16.30 ± 0.13	17.40 ± 0.55	133.46 ± 4.42
PP/CCW	15.88 ± 0.16	16.80 ± 0.84	132.74 ± 1.63

These results shows that even though the MCW particles were less hydrophobic than the CCW particles, the chemical modification of the surface did not significantly affect the factors that define the mechanical behavior of the matrix/particle interface, which continues to be determined mainly by the morphological characteristics of the particles (small aspect ratio and irregular surface). There is no detriment in the mechanical properties of the CCW particles upon chemical modification, with regards to their application in PP composites.

3.5. Dynamic mechanical thermal analysis

Dynamic mechanical thermal analysis allows the evaluation of the macroscopic and molecular relaxation processes of a material and is therefore widely used in studying the viscoelastic behavior of composites (Chang, Kadla e Lam, 2016). The storage modulus (E') shows an increase due to the incorporation of the lignocellulosic particles of greater stiffness than the PP matrix (Figure 7). The difference between the E' values of the PP/CCW and PP/MCW composites was not significant, proving the similar behavior of the MCW and CCW particles in the composite.

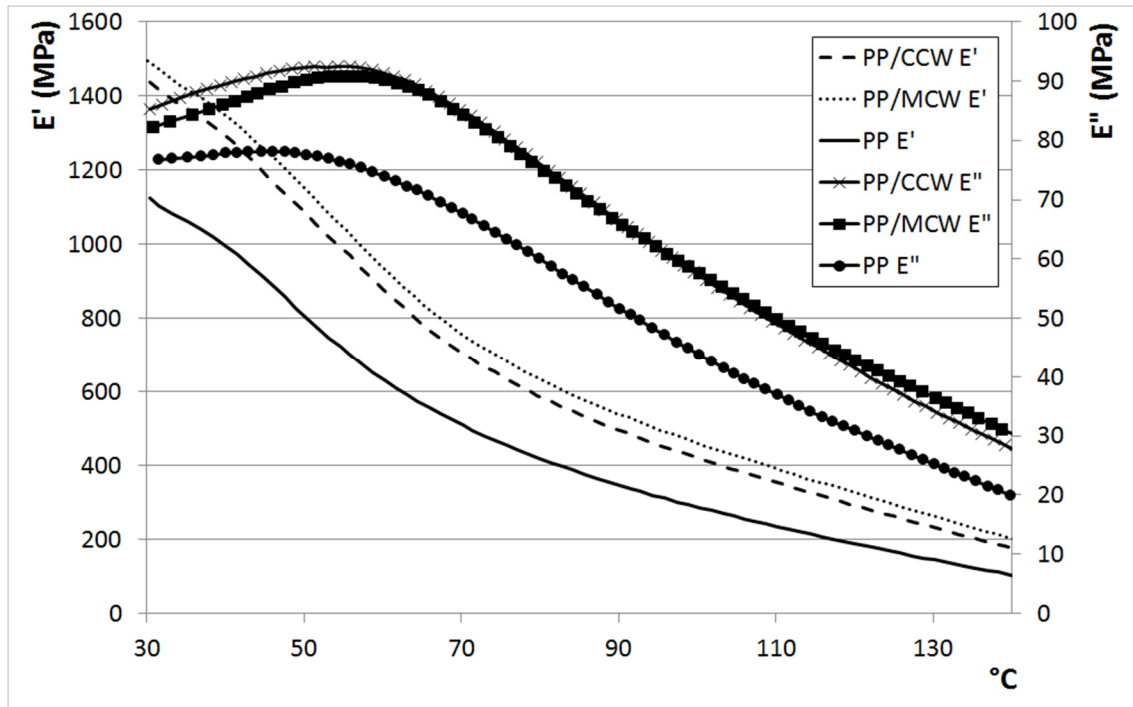


Figure 7. Polypropylene, PP/MCW and PP/CCW composites storage angle E' and loss angle E'' .

The slope of the curve indicates that a rapid decline in E' occurs in between 40 °C and 70 °C, in which range the α transition of polypropylene is located. This is characterized by the greater mobility of the PP macromolecular amorphous portion upon an increase in the temperature, this may be more specifically determined by the peak observed in the loss modulus (E'') curves (Figure 7) (Chang, Kadla e Lam, 2016; Dong *et al.*, 2016; Joseph *et al.*, 2003). The loss modulus is proportional to the energy dissipated as heat by the material, it is associated with the macromolecular mobility (Hong *et al.*, 2008). The α transition peak of pure PP was found at 44 °C, and it was shifted to 54 °C in PP/CCW and 56 °C in PP/MCW, this is linked to the restricted movement of the PP macromolecules due to the presence of the lignocellulosic particles. Once again, there are no differences in the behavior of the PP/CCW and PP/MCW composites.

The $\tan \delta$ decreases with an increase in the restrictions to the polymer mobility. The higher the $\tan \delta$ of a material, the greater is its tenacity. The lower values observed for the evaluated composites agree well with the results of the mechanical tests, where the specific deformations observed for the composites were inferior to those in pure PP (Figure 8).

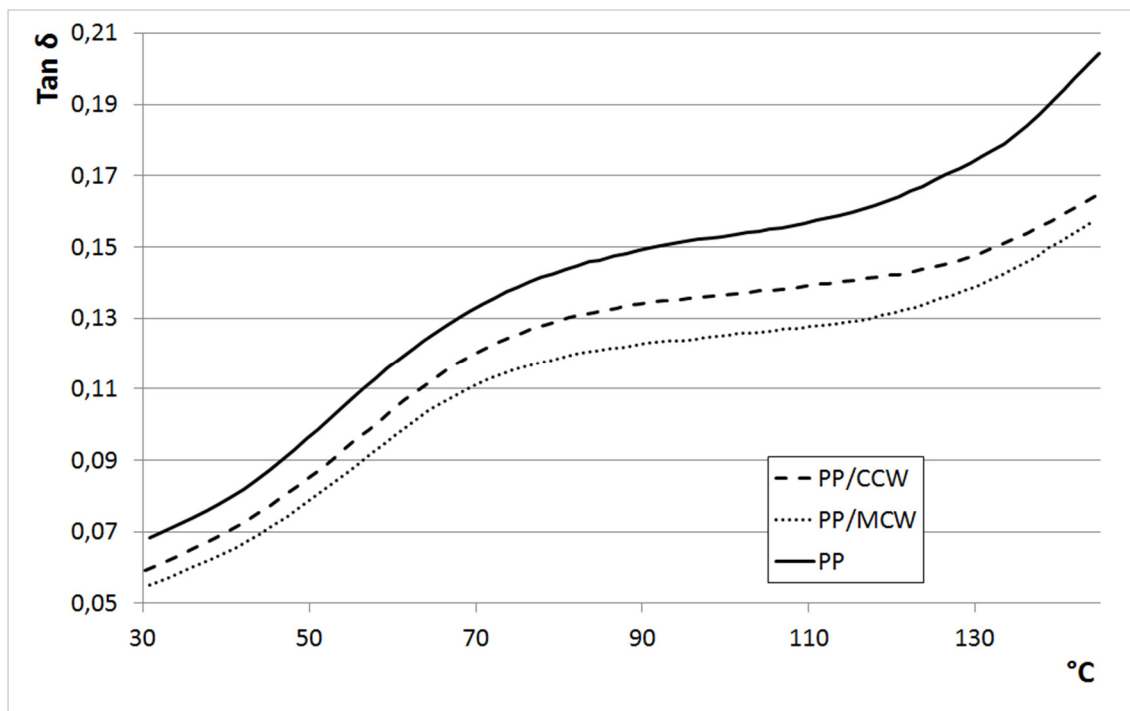


Figure 8. Polypropylene, PP/MCW and PP/CCW composites tan δ .

4. CONCLUSIONS

The results of the present work allow the analysis of the technical viability of the modification of mercerized cashew flour particles with technical grade CNSL in a single step process. Several changes in their physical properties, such as thermal stability and hydrophilicity, were also noticed. However, these changes did not significantly affect the particle interaction with the polypropylene matrix, which accredits the present strategy of surface modification as a methodology for the introduction of other chemical species of interest, using the high reactivity of the unsaturated bonds in the aliphatic portion of the cardanol/cardol units.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) and the Brazilian Agricultural Research Corporation (EMBRAPA) in funding and supporting the present research.

6. REFERENCES

BEYAZ, K.; CHARTON, M.; ROUILLY, A.; VEDRENNE, E.; VACA-GARCIA, C.; BENABOURA, A.; THIEBAUD-ROUX, S. Synthesis of graft-copolymers from palm

cellulose and solketal acrylate and their characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 32–40, 2017.

BRASIL. **DECRETO Nº 2.783, DE 17 DE SETEMBRO DE 1998**, 1998.

CHANG, F. C.; KADLA, J. F.; LAM, F. The effects of wood flour content and coupling agent on the dynamic mechanical and relaxation properties of wood-plastic composites. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 74, n. 1, p. 23–30, 2016.

CHEN, Q.; XUE, H.; LIN, J. Preparation of Polypropylene-graft-Cardanol by Reactive Extrusion and Its Composite Material with Bamboo Powder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 1160–1167, 2010.

DELEBECQ, E.; PASCAULT, J.; BOUTEVIN, B.; LYON, U. DE. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 80–118, 2013.

DONG, A.; WU, H.; FAN, X.; WANG, Q.; YU, Y.; CAVACO-PAULO, A. Enzymatic hydrophobization of jute fabrics and its effect on the mechanical and interfacial properties of jute/PP composites. **Express Polymer Letters**, v. 10, n. 5, p. 420–429, 2016.

GAN, W.; GAO, L.; LIU, Y.; ZHAN, X.; LI, J. The Magnetic , Mechanical , Thermal Properties and Uv Resistance of CoFe_2O_4 / SiO_2 -Coated Film on Wood. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 3813, n. November 2015, p. 94–104, 2016.

GAO, Y.; LI, Q.; SHI, Y.; CHA, R. Preparation and Application of Cationic Modified Cellulose Fibrils as a Papermaking Additive. **International Journal of Polymer Science**, v. 2016, 2016.

GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAN, P. S. CASHEW NUT SHELL LIQUID: EXTRACTION, CHEMISTRY AND APPLICATIONS. **Progress in Organic Coatings**, v. 14, p. 115–157, 1986.

HASHIM, M. Y.; ROSLAN, M. N.; AMIN, A. M.; MUJAHID, A.; ZAIDI, A. Mercerization Treatment Parameter Effect on Natural Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite : A Brief Review. v. 6, n. 8, p. 1378–1384, 2012.

HONG, C. K.; HWANG, I.; KIM, N.; PARK, D. H.; HWANG, B. S.; NAH, C. Mechanical properties of silanized jute – polypropylene composites. v. 14, p. 71–76, 2008.

HOSSEINAEI, O.; WANG, S.; ENAYATI, A. A.; RIALS, T. G. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 686–694, 2012.

JAVNI, I.; PETROVIĆ, Z. S.; GUO, A.; FULLER, R. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 8, p. 1723–1734, 2000.

JEBRANE, M.; HARPER, D.; LABBÉ, N.; SÈBE, G. Comparative determination of the grafting distribution and viscoelastic properties of wood blocks acetylated by vinyl acetate or acetic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1314–1320, 2011.

JOSEPH, K.; SABU, T.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, n. 23, p. 5139–5149, 1996.

JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C. K. S.; PRASAD, V. S.; GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 3, p. 253–266, 2003.

KLYOSOV, A. A. **Wood-Plastic Composites**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

KOCAMAN, S.; KARAMAN, M.; GURSOY, M.; AHMETLI, G. Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 159, p. 48–57, 2017.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25–33, 2007.

LIU, W.; XIE, T.; QIU, R. Improvement of properties for biobased composites from modified soybean oil and hemp fibers: Dual role of diisocyanate. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 278–285, 2016.

LOMONACO, D.; MAIA, F. J. N.; MAZZETTO, S. E. Thermal evaluation of cashew nutshell liquid as new bioadditives for poly(methyl methacrylate). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 1, p. 619–626, 2013.

LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew Nutshell Liquid (CNSL): From an Agro-industrial Waste to a Sustainable Alternative to Petrochemical Resources. *In*:

ANILKUMAR, P. (Ed.). . **Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 19–38.

MASTROMATTEO, M.; LECCE, L.; VIETRO, N. DE; FAVIA, P.; NOBILE, M. A. DEL. Plasma deposition processes from acrylic/methane on natural fibres to control the kinetic release of lysozyme from PVOH monolayer film. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 3, p. 373–379, 2011.

MILEWSKI, J. V. Whiskers and short fiber technology. **Polymer Composites**, v. 13, n. 3, p. 223–236, 1992.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. [s.l: s.n.].

MOTAUNG, T. E.; ANANDJIWALA, R. D. Effect of alkali and acid treatment on thermal degradation kinetics of sugar cane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 472–477, 2015.

NAGHMOUCHI, I.; ESPINACH, F. X.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties. **Materials and Design**, v. 65, p. 454–461, 2015.

NIYOGI, S.; SARKAR, S.; ADHIKARI, B. Catalytic activity of DBTDL in polyurethane formation. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 9, n. 4, p. 330–333, 2002.

OLAKANMI, E. O.; STRYDOM, M. J. Critical materials and processing challenges affecting the interface and functional performance of wood polymer composites (WPCs). **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, p. 290–302, 2016.

ORNAGHI JÚNIOR, H. L.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 189–201, 2014.

RABELLO, M.; PAOLI, M. A. DE. **Aditivação de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2013.

RAMAMOORTHY, S. K.; SKRIFVARS, M.; PERSSON, A. A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. **Polymer Reviews**, v. 55, n. 1, p. 107–162, 2015.

RAZAK, S. I. A.; AZMI, N. S.; FAKHRUDDIN, K.; DAHLI, F. N.; WAHAB, I. F.; SHARIF, N. F. A.; YUSOF, A. H. M.; NAYAN, N. H. M. Coating of Conducting Polymers on

Natural Cellulosic Fibers. **Conducting Polymers**, n. December, 2016.

REULIER, M.; PERRIN, R.; AVÉROUS, L. Biocomposites based on chemically modified cellulose fibers with renewable fatty-acid-based thermoplastic systems: Effect of different fiber treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 35, p. 1–13, 2016.

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, n. 2, p. 587–620, 2016.

SALIU, H. R.; BAKAR, A.; ISHIAKU, U. S.; YAKUBU, M. K.; KOLAWOLE, E. G.; ADEFILA, S. S.; ABU BAKAR, M. B.; MOH, Z. A. The Effect of Epoxy Concentration and Fibre Loading on the Mechanical Properties of ABS/Epoxy-Coated Kenaf Fibre Composites. **Open Journal of Composite Materials Z.A. Open Journal of Composite Materials**, v. 5, n. 5, p. 41–48, 2015.

SANJEEVA, S. K.; PINTO, M. P.; NARAYANAN, M. M.; KINI, G. M.; NAIR, C. B.; SUBBARAO, P. V.; PULLELA, P. K.; RAMAMOORTHY, S.; BARROW, C. J. Distilled technical cashew nut shell liquid (DT-CNSL) as an effective biofuel and additive to stabilize triglyceride biofuels in diesel. **Renewable Energy**, v. 71, p. 81–88, 2014.

SAURABH, C. K. Effect of Hydrolysis Treatment on Cellulose. **BioResources**, v. 11, p. 6742–6755, 2016.

SILVA, L. M. A.; RIBEIRO, P. R. V.; RODRIGUES, T. H.; BRITO, E. S. DE; CANUTO, K. M.; ZOCCOLO, G. J. **Uso da cromatografia flash para a separação de principais componentes do líquido da castanha de caju técnico, em escala preparativa**. Fortaleza, CE: [s.n.].

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. [s.l: s.n.].

TANAKA, S.; IJI, M. **CARDANOL-MODIFIED SILANE COUPLING AGENT, CARDANOL-MODIFIED FILLER, AND CELLULOSE RESIN COMPOSITION** United States, 2013.

TAPPI. Solvent extractives of wood and pulp (Proposed revision of T 204 cm-97). **Tappi**, p. 7–10, 2007.

TERZOPOULOU, Z. N.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; PAPADOPOULOU, E.; ATHANASSIADOU, E.; ALEXOPOULOU, E.; BIKIARIS, D. N. Green composites

prepared from aliphatic polyesters and bast fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 68, p. 60–79, 2015.

THAKUR, K.; KALIA, S.; KAITH, B. S.; PATHANIA, D.; KUMAR, A.; THAKUR, P.; KNITTEL, C. E.; SCHAUER, C. L.; TOTARO, G. The development of antibacterial and hydrophobic functionalities in natural fibers for fiber-reinforced composite materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1743–1752, 2016.

WAGHMARE, P. R.; KADAM, A. A.; SARATALE, G. D.; GOVINDWAR, S. P. Enzymatic hydrolysis and characterization of waste lignocellulosic biomass produced after dye bioremediation under solid state fermentation. **Bioresource technology**, v. 168, p. 136–41, 2014.

WISE, L. E.; MAXINE, M.; D'ADDIECO, A. A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. **Technical association of pulp and paper industry**, v. 29, p. 210–218, 1946.

YAN, M.; LI, S.; ZHANG, M.; LI, C.; DONG, F.; LI, W. Characterization of surface acetylated nanocrystalline cellulose by single-step method. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6330–6341, 2013.

YU, T.; HU, C.; CHEN, X.; LI, Y. Effect of diisocyanates as compatibilizer on the properties of ramie/poly(lactic acid) (PLA) composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 76, p. 20–27, 2015.

ZHENYU, S.; ZHANQIANG, L.; HAO, S.; XIANZHI, Z. Prediction of contact angle for hydrophobic surface fabricated with micro-machining based on minimum Gibbs free energy. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 597–603, 2016.

CONCLUSÃO GERAL

Os resultados descritos no presente trabalho demonstraram a aplicabilidade das farinhas de madeira de cajueiro e de folha de carnaúba na produção de compósitos. Tendo esses se apresentado como eficientes enquanto cargas, mas também como base para a alteração das propriedades dos compósitos quando modificados com o LCC. O conjunto dos resultados abre novas oportunidades de agregação de valor a esses resíduos e coprodutos. A redução do tempo de degradação de compósitos de polipropileno em mais de 50% tem claro potencial para reduzir a quantidade de resíduo pós-consumo desses materiais. Por outro lado a metodologia de modificação da superfície das partículas lignocelulósicas proposta propicia uma redução no custo energético e na toxicidade dos reagentes utilizados, que somadas representam uma redução do custo ambiental de sua realização. Mais uma vez fica clara a versatilidade da biomassa em proporcionar soluções tecnológicas para o desenvolvimento sustentável de nossa sociedade.

APÊNDICE

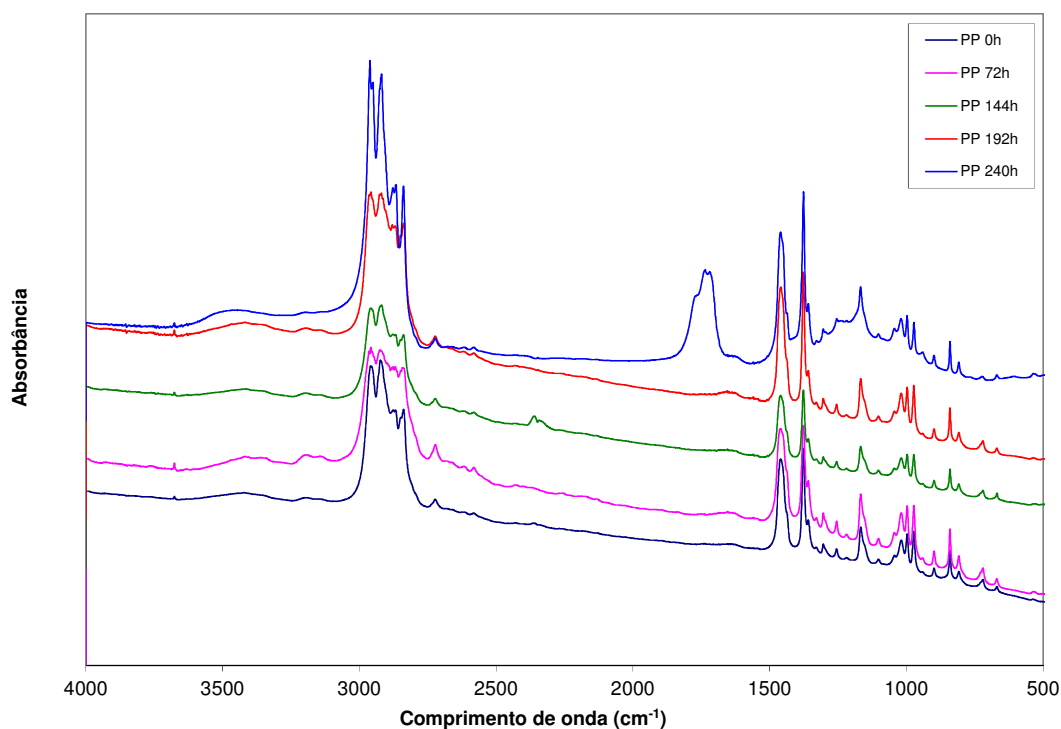


Figura A1. Espectro de FTIR de PP antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

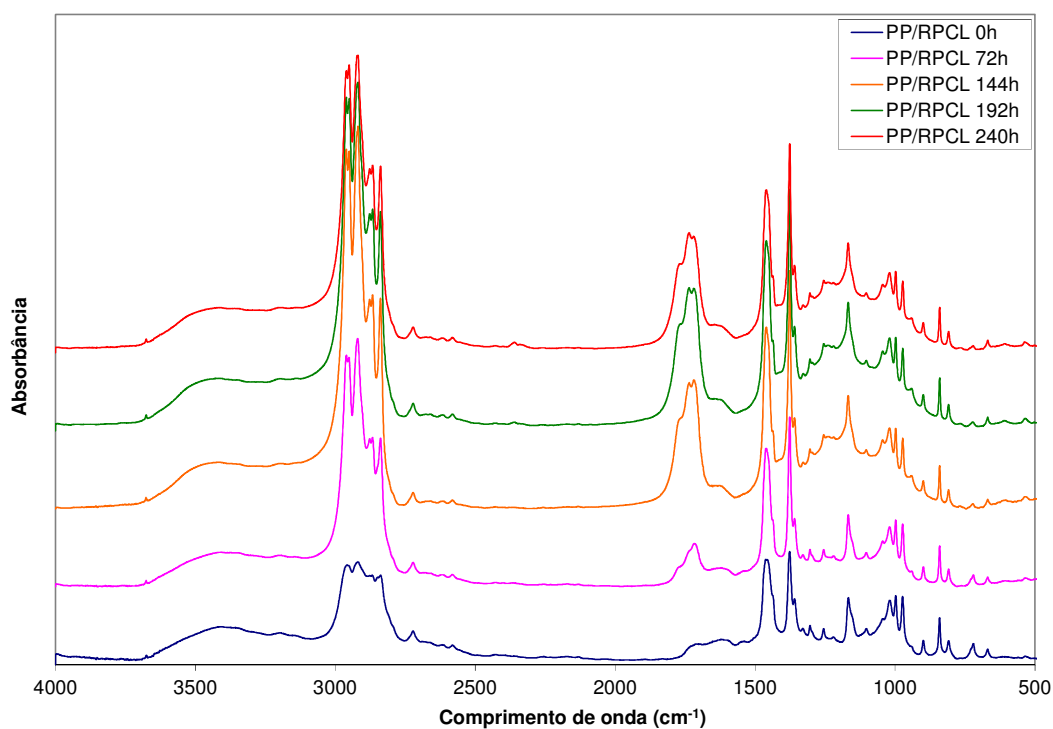


Figura A2. Espectro de FTIR de PP/RPCL antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

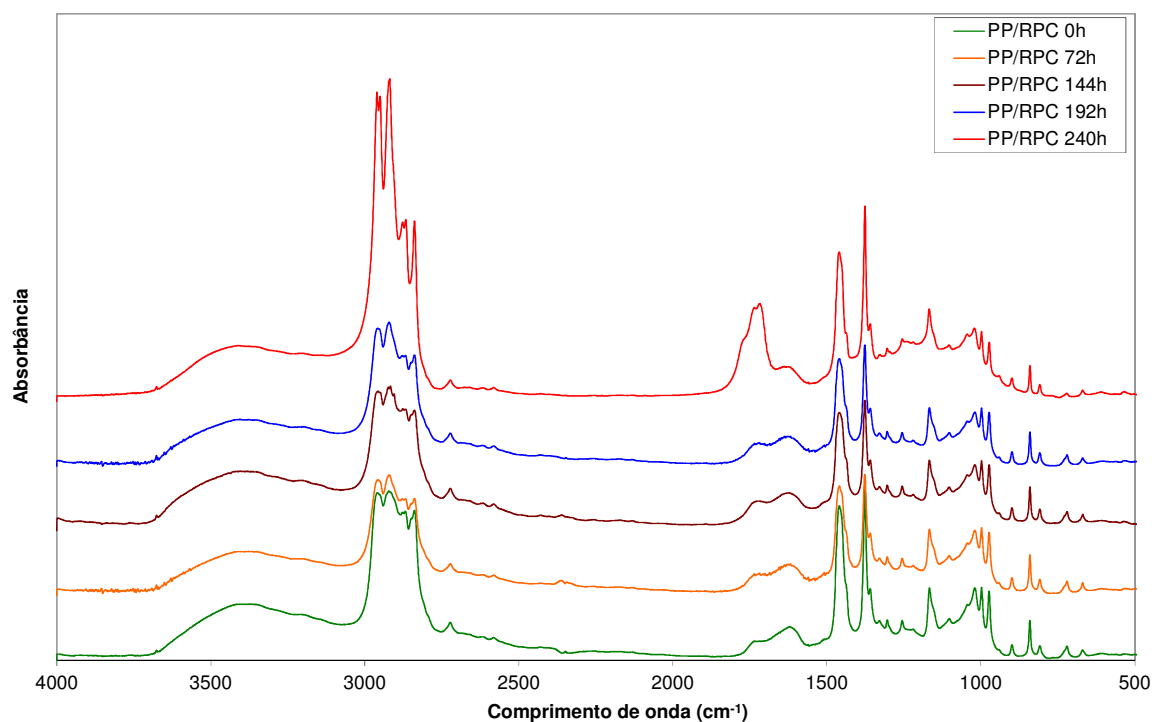


Figura A3. Espectro de FTIR de PP/RPC antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

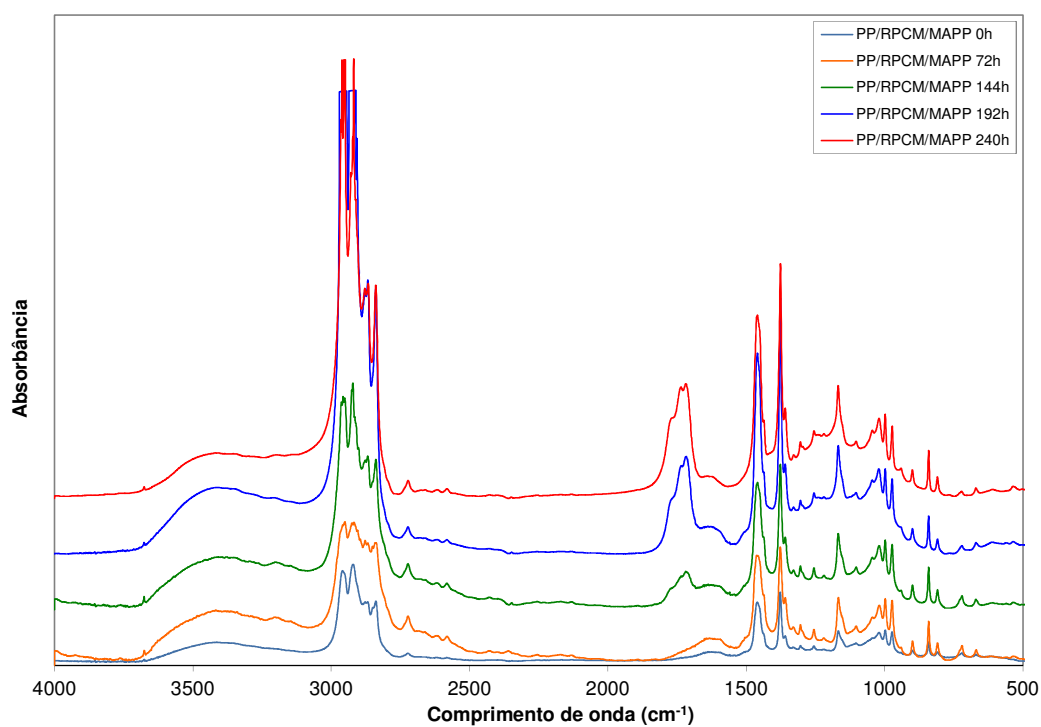


Figura A4. Espectro de FTIR de PP/RPCM/MAPP antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

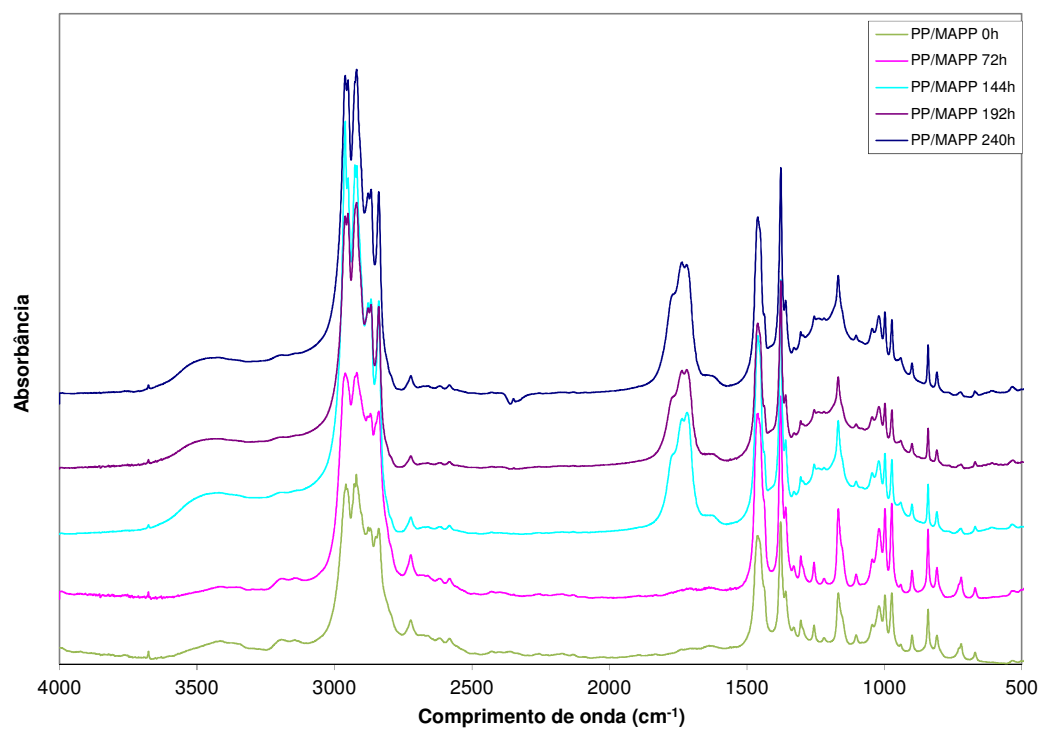


Figura A5. Espectro de FTIR de PP/MAPP antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

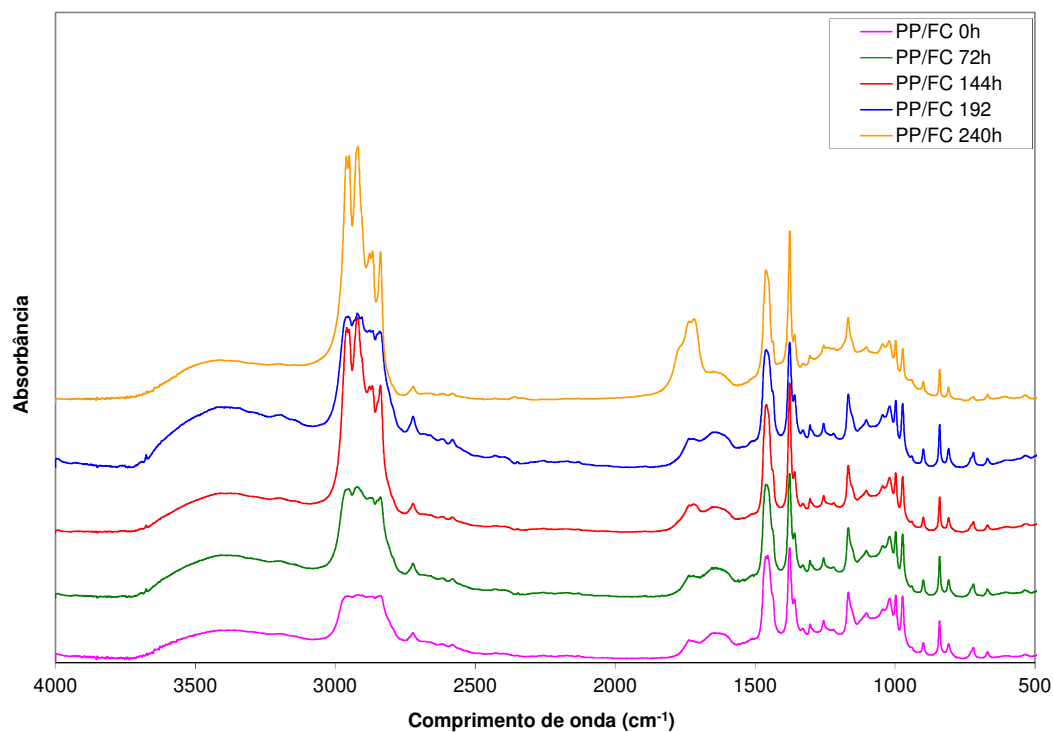


Figura A6. Espectro de FTIR de PP/FC antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

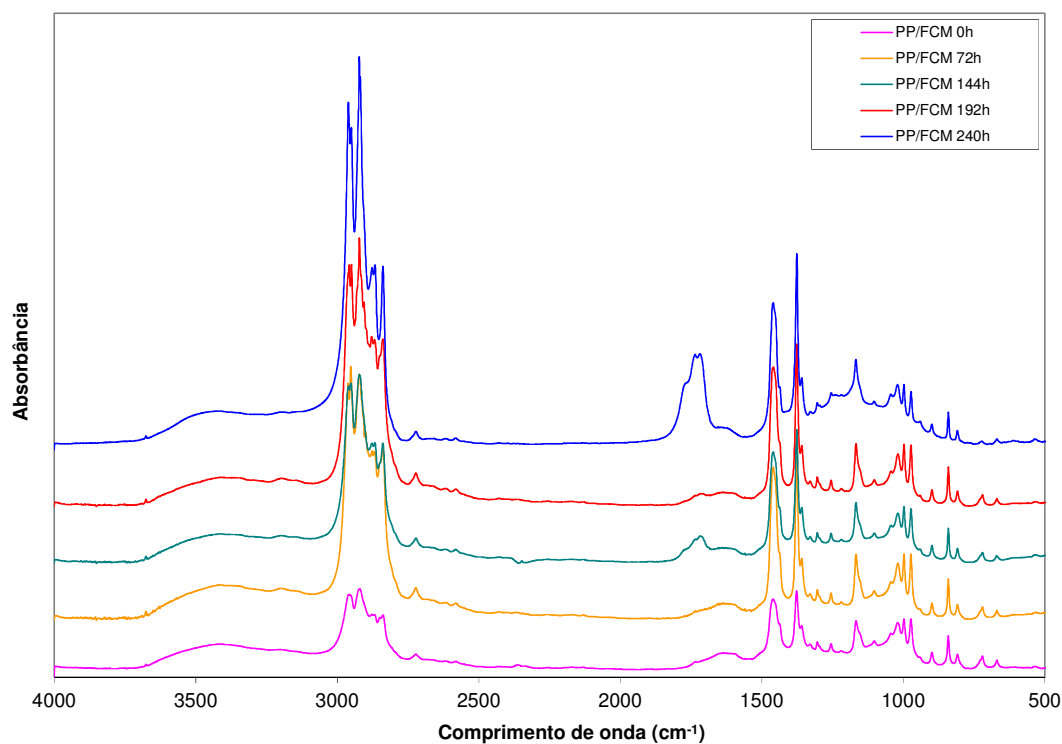


Figura A7. Espectro de FTIR de PP/FCM antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

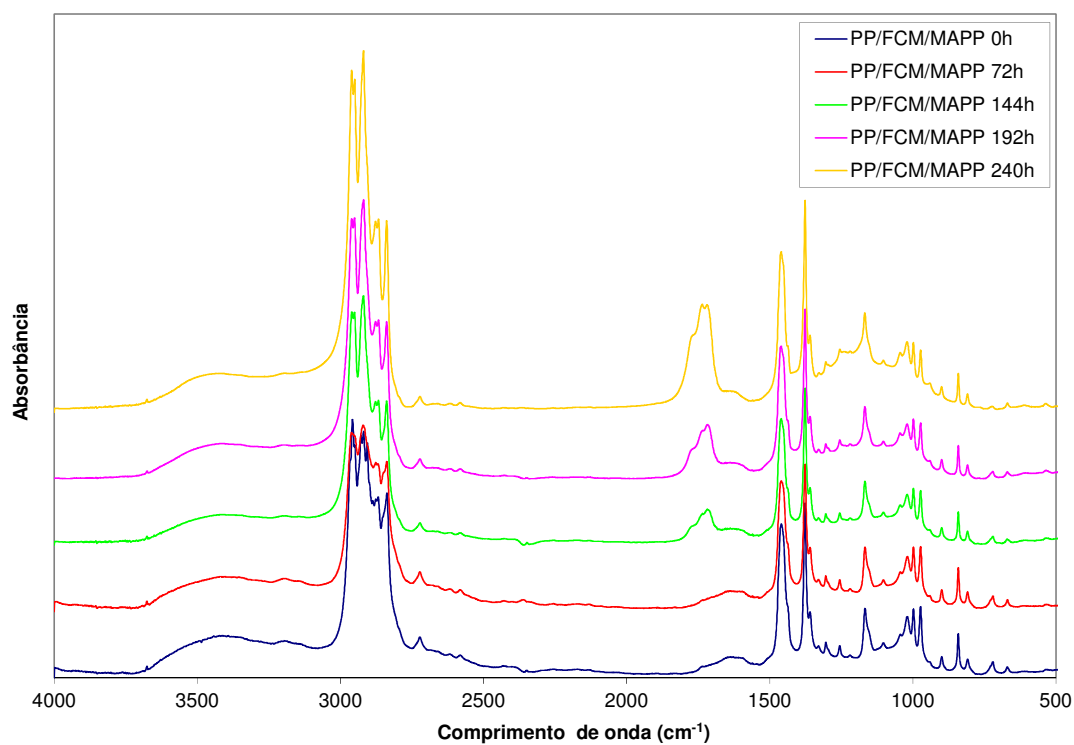


Figura A8. Espectro de FTIR de PP/FCM/MAPP antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

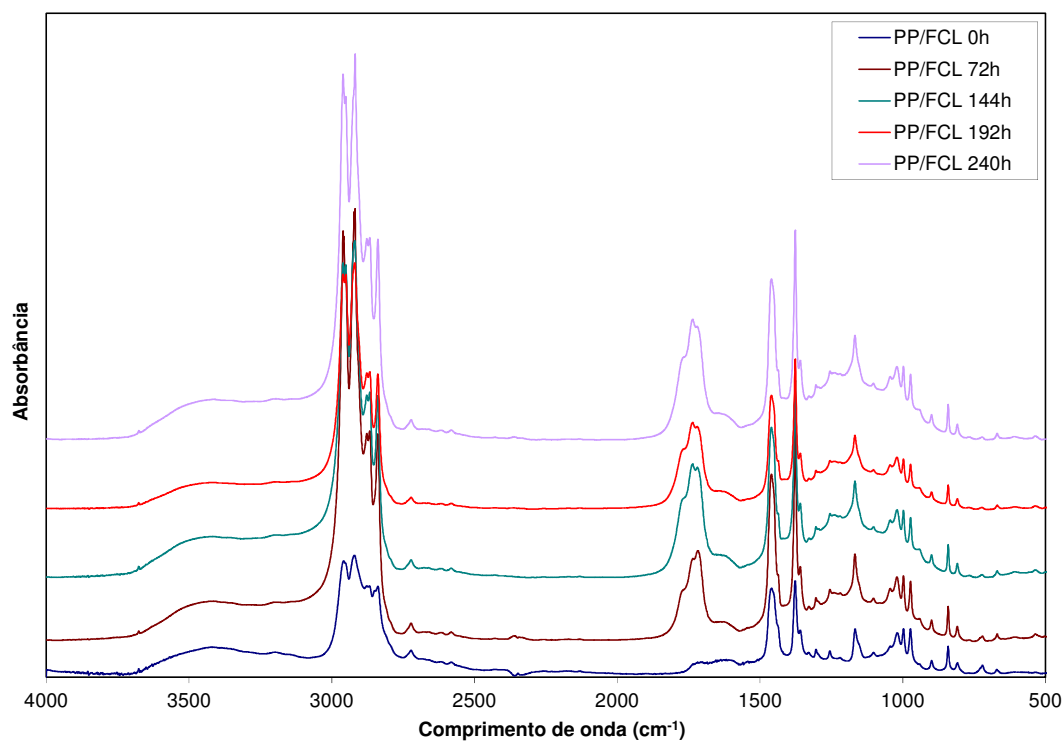


Figura A9. Espectro de FTIR de PP/FCL antes e após o tratamento de termo oxidação nos tempos de 0 a 240h.

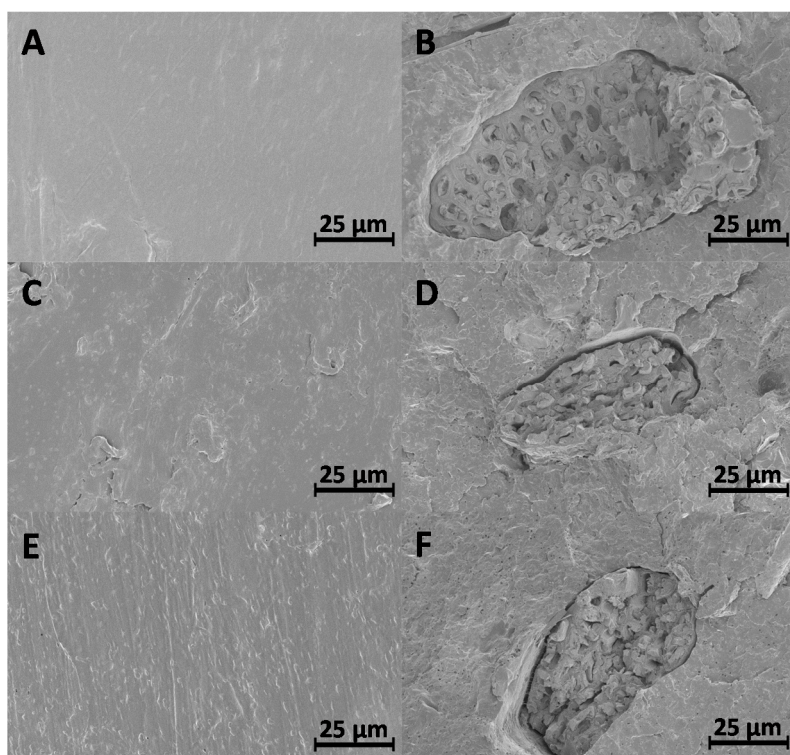


Figura A10. Fotomicrografia de PP/FC antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

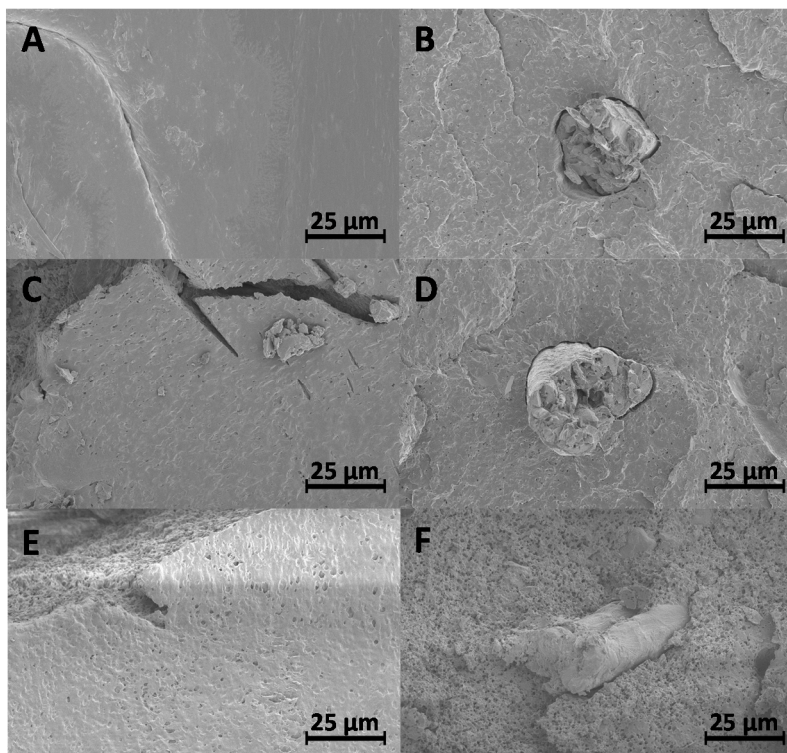


Figura A11. Fotomicrografia de PP/FCL antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

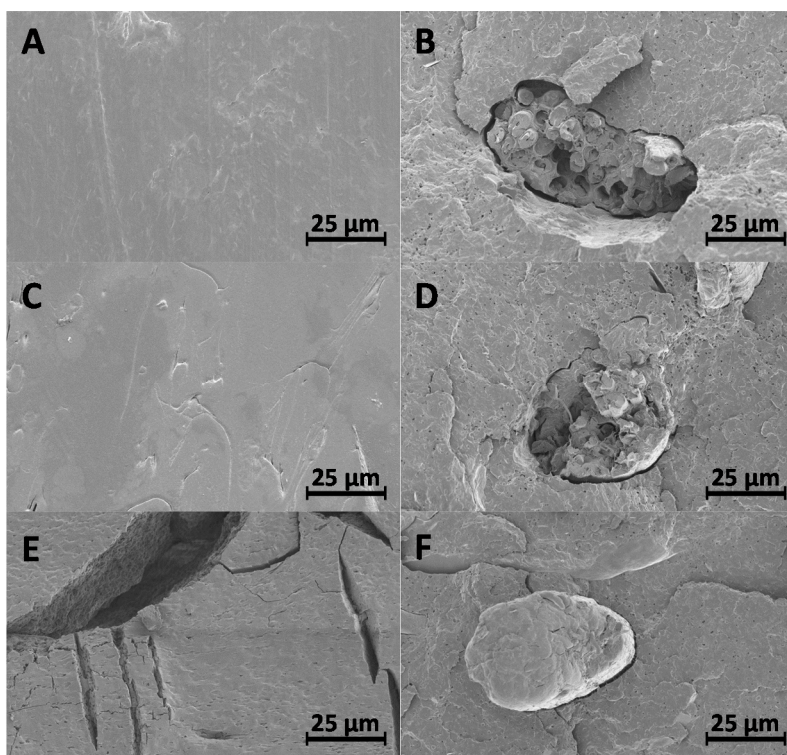


Figura A12. Fotomicrografia de PP/FCM antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

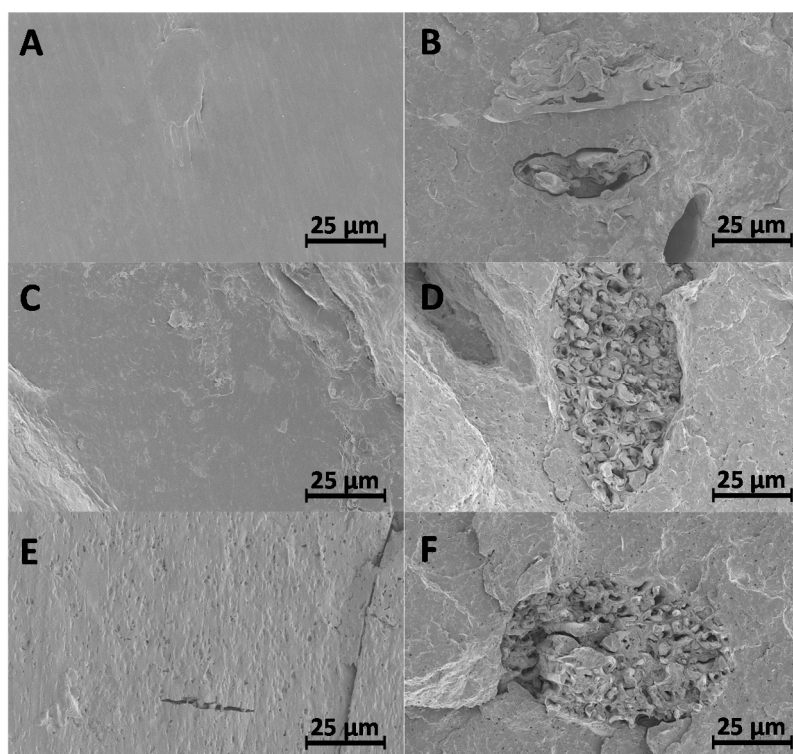


Figura A13. Fotomicrografia de PP/FCM/MAPP antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

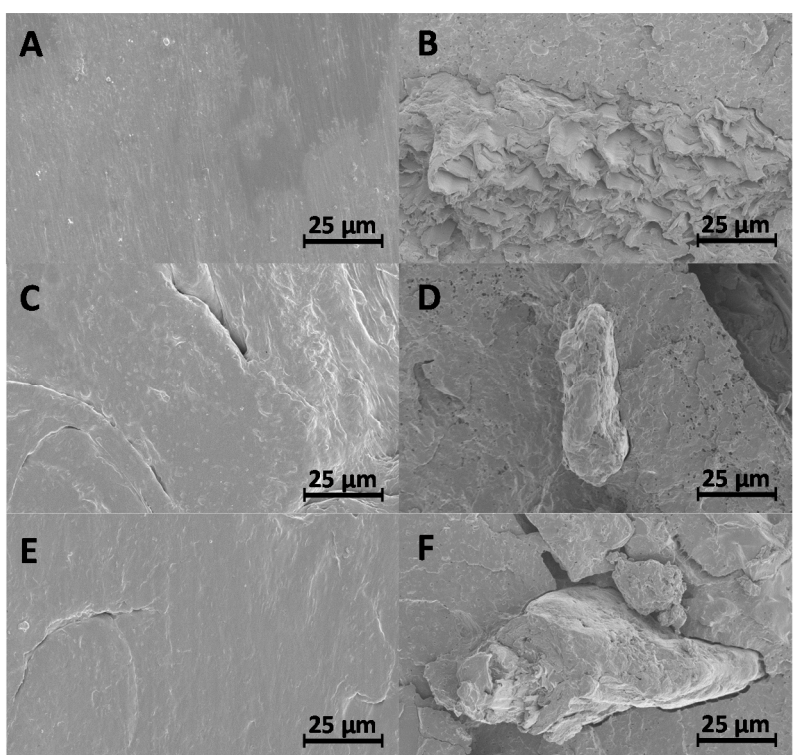


Figura A14. Fotomicrografia de PP/RPC antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

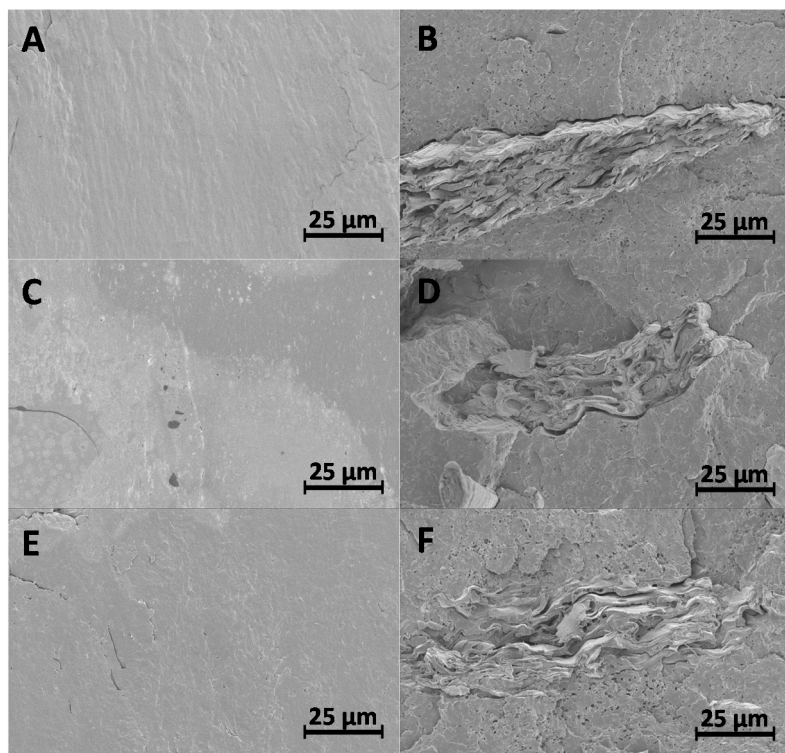


Figura A15. Fotomicrografia de PP/RPCM antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

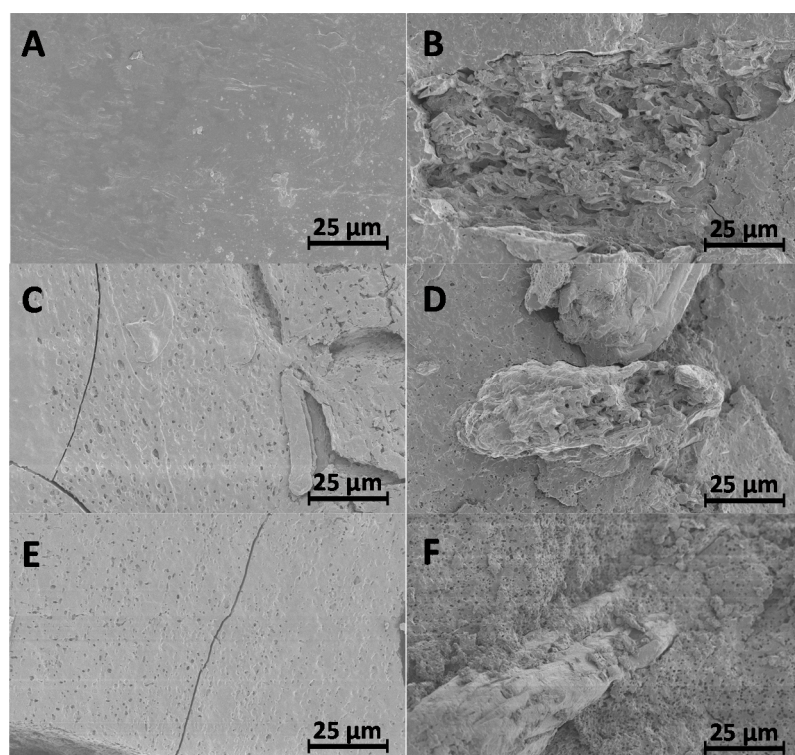


Figura A16. Fotomicrografia de PP/RPCL antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

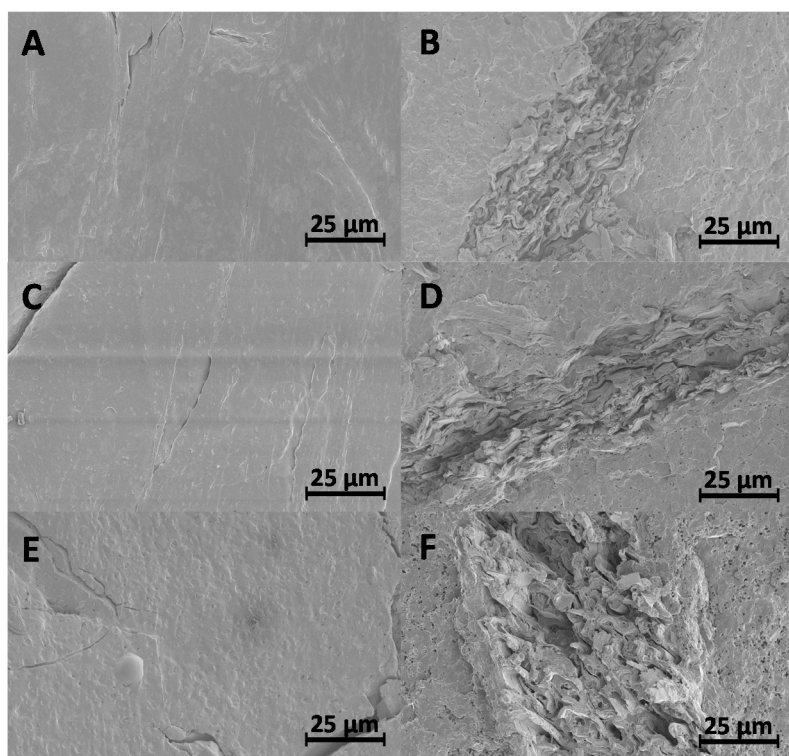


Figura A17. Fotomicrografia de PP/RPCM/MAPP antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

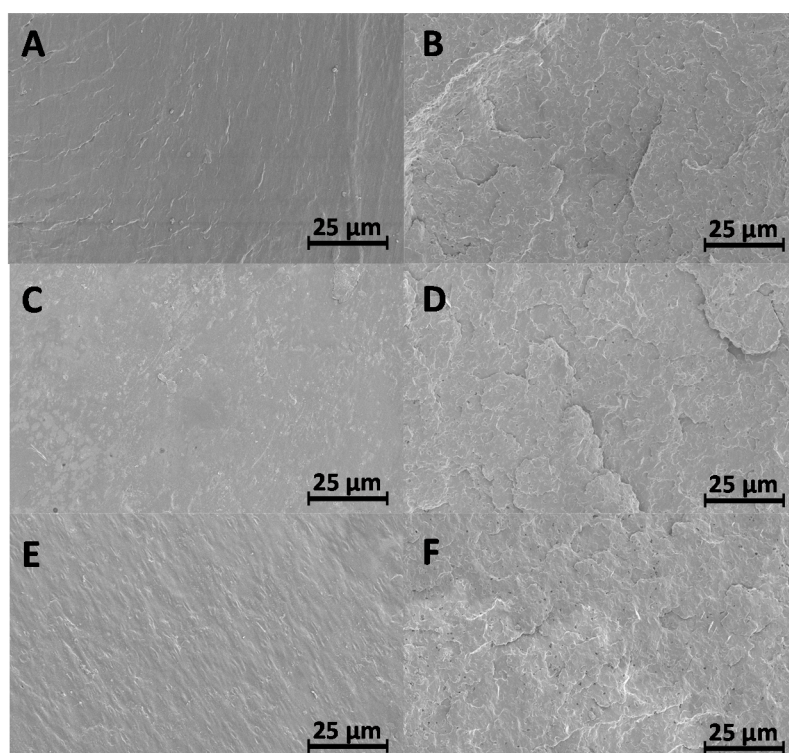


Figura A18. Fotomicrografia de PP antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

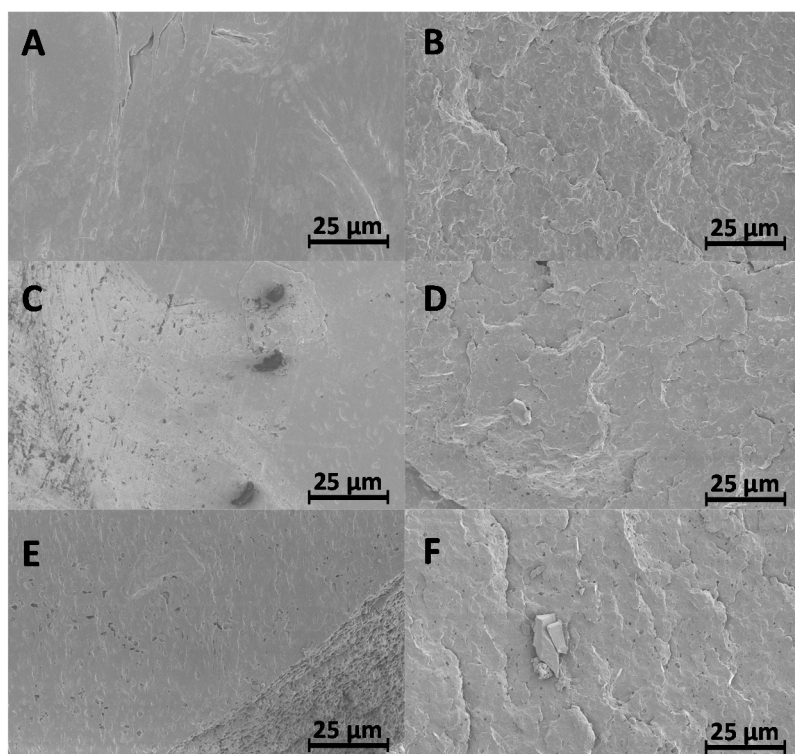


Figura A19. Fotomicrografia de PP/MAPP antes (A e B) e após tratamento de termo oxidação de 72h (C e D) e 144h (E e F).

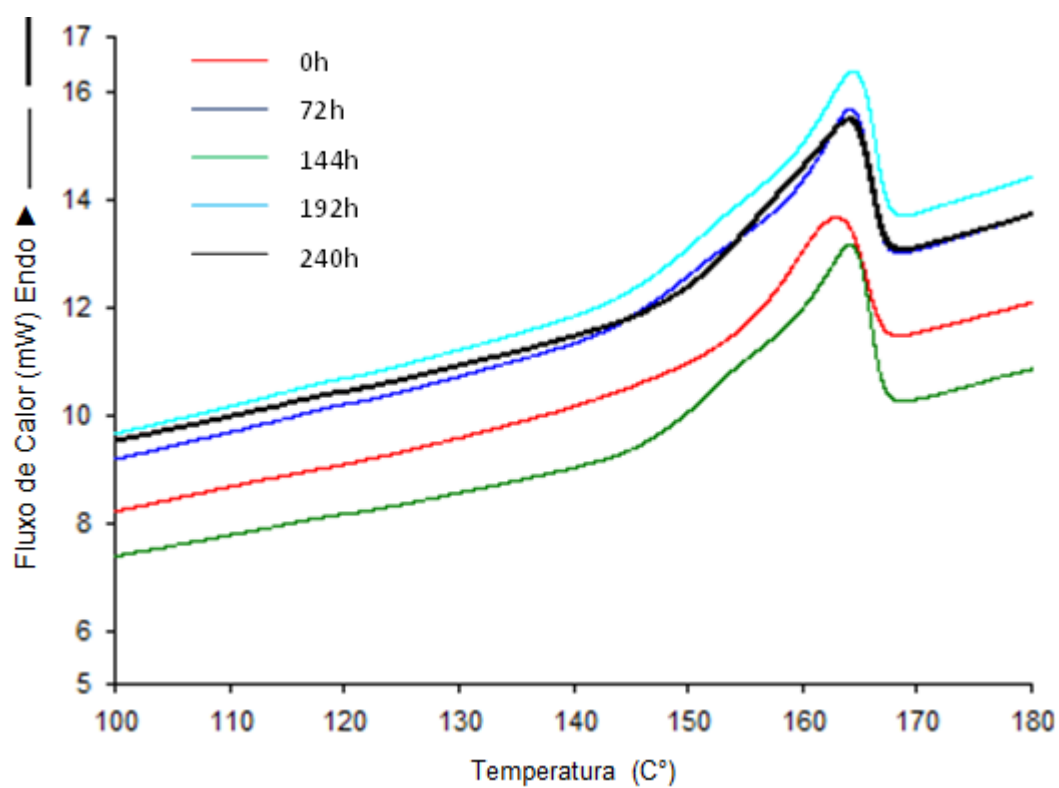


Figura A20. DSC de PP antes e após o tratamento de termo oxidação.

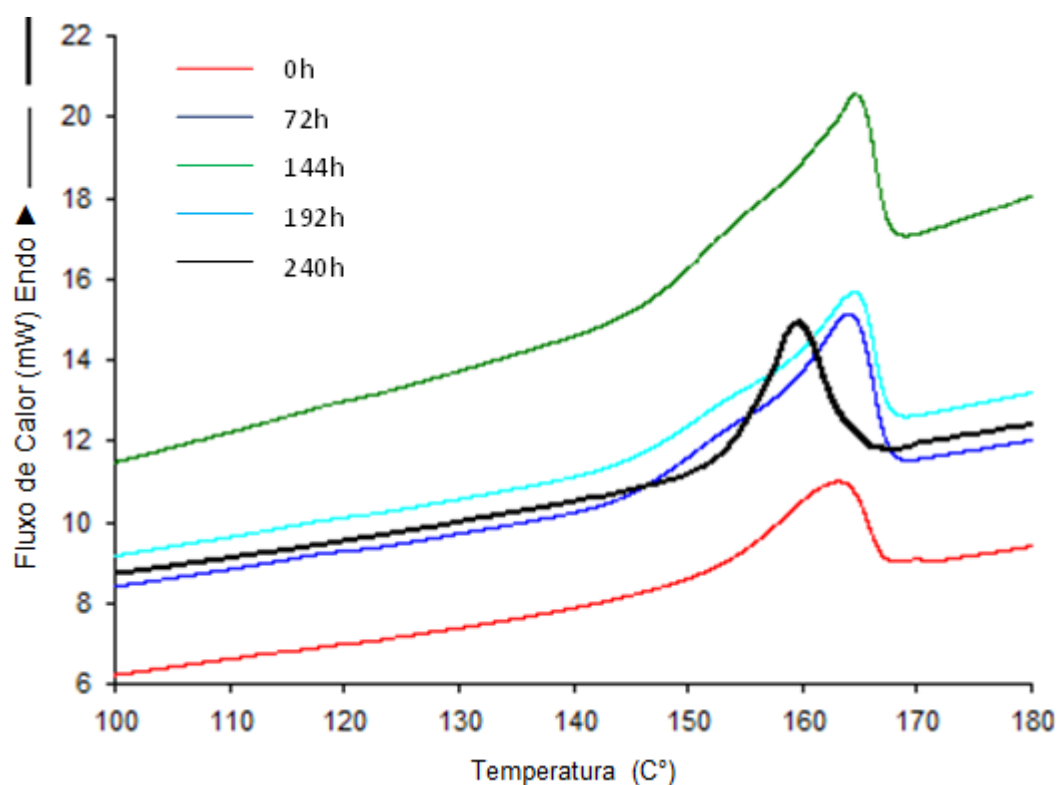


Figura A21. DSC de PP/PP-MA antes e após o tratamento de termo oxidação.

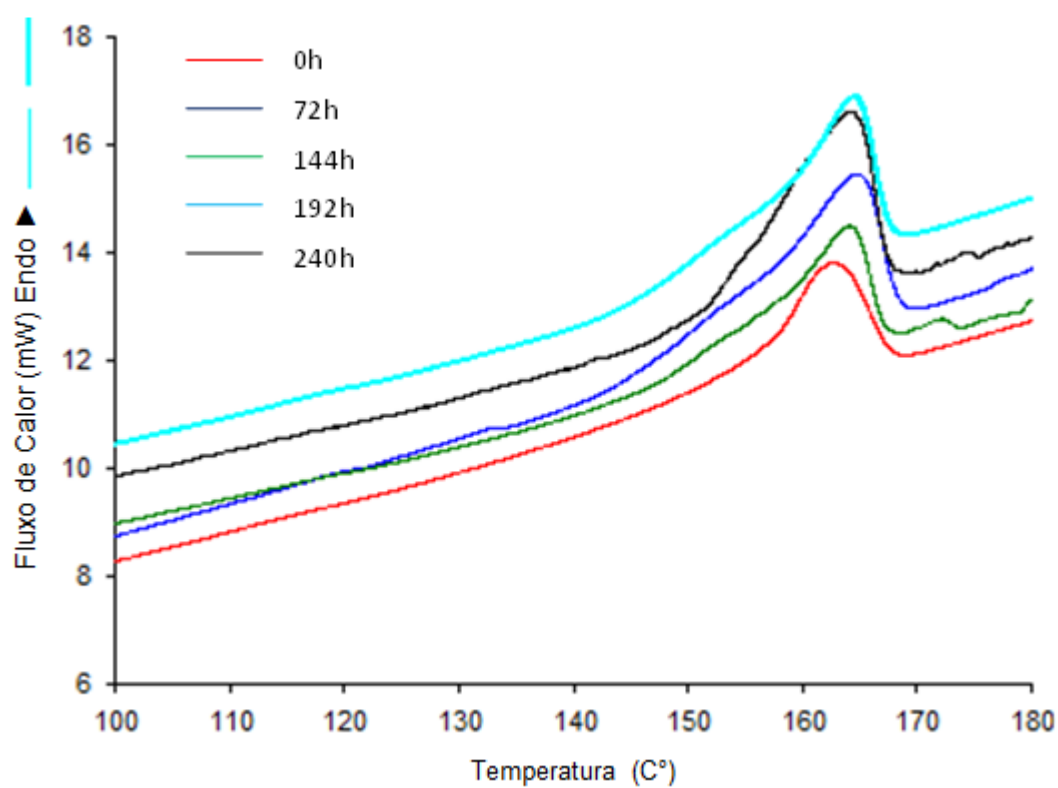


Figura A22. DSC de PP/RPC antes e após o tratamento de termo oxidação.

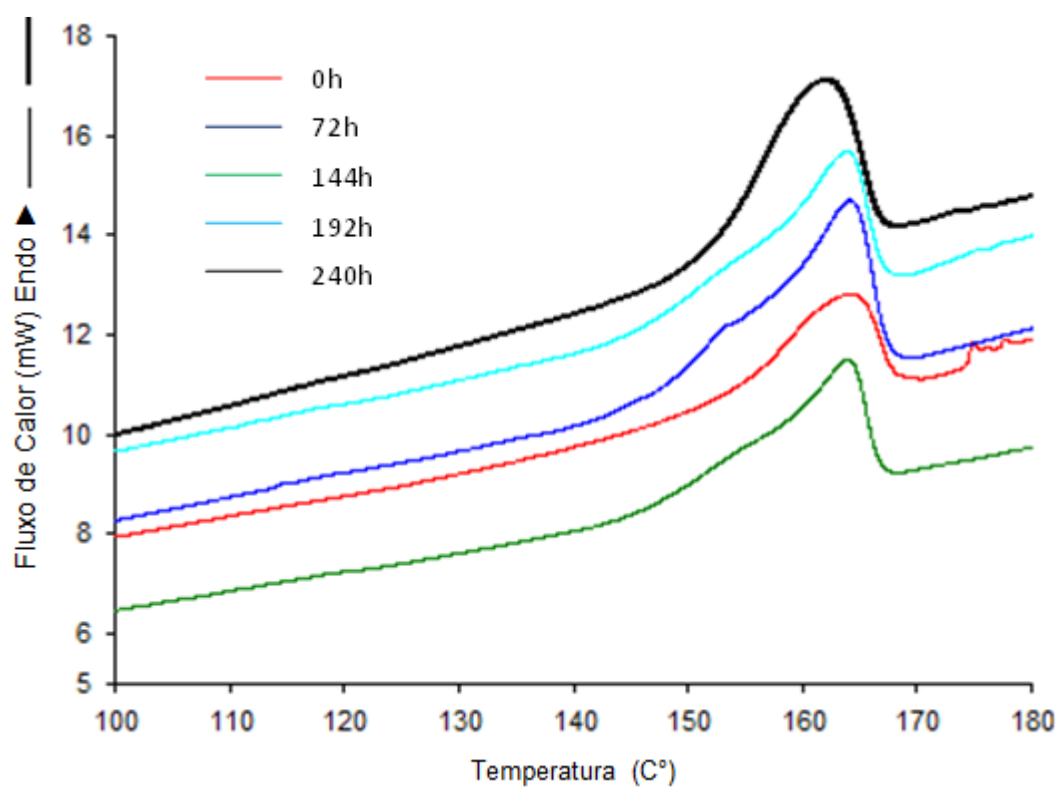


Figura A23. DSC de PP/FC antes e após o tratamento de termo oxidação.

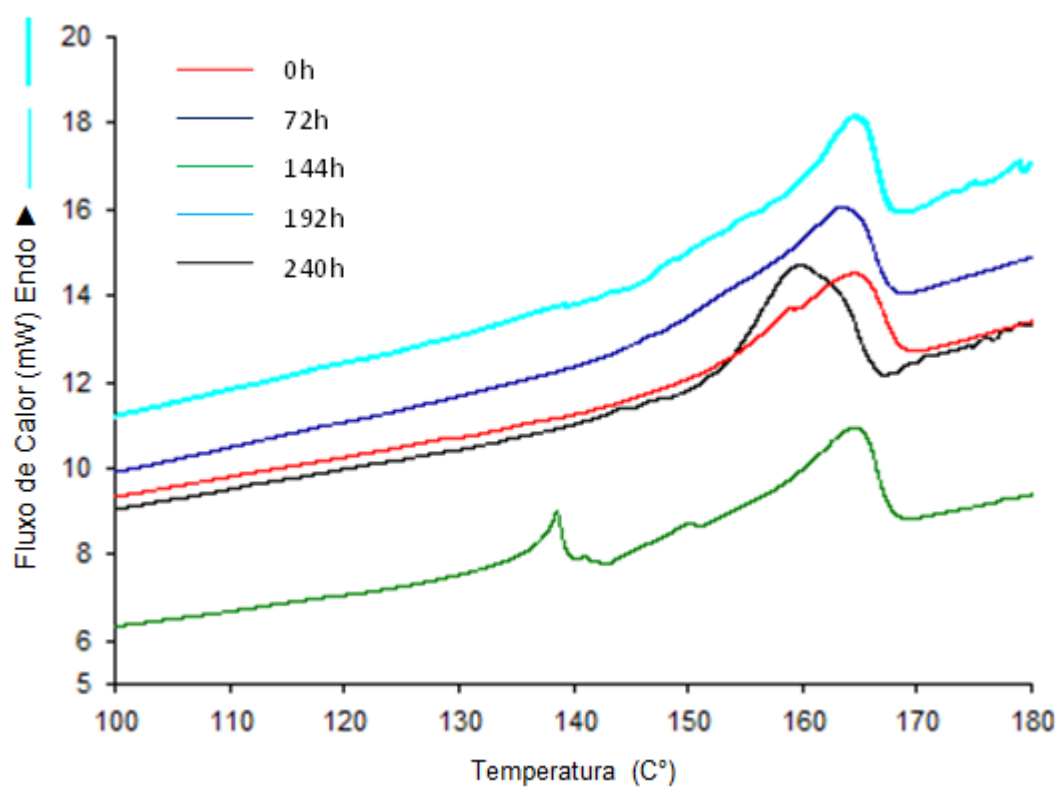


Figura A24. DSC de PP/RPCM antes e após o tratamento de termo oxidação.

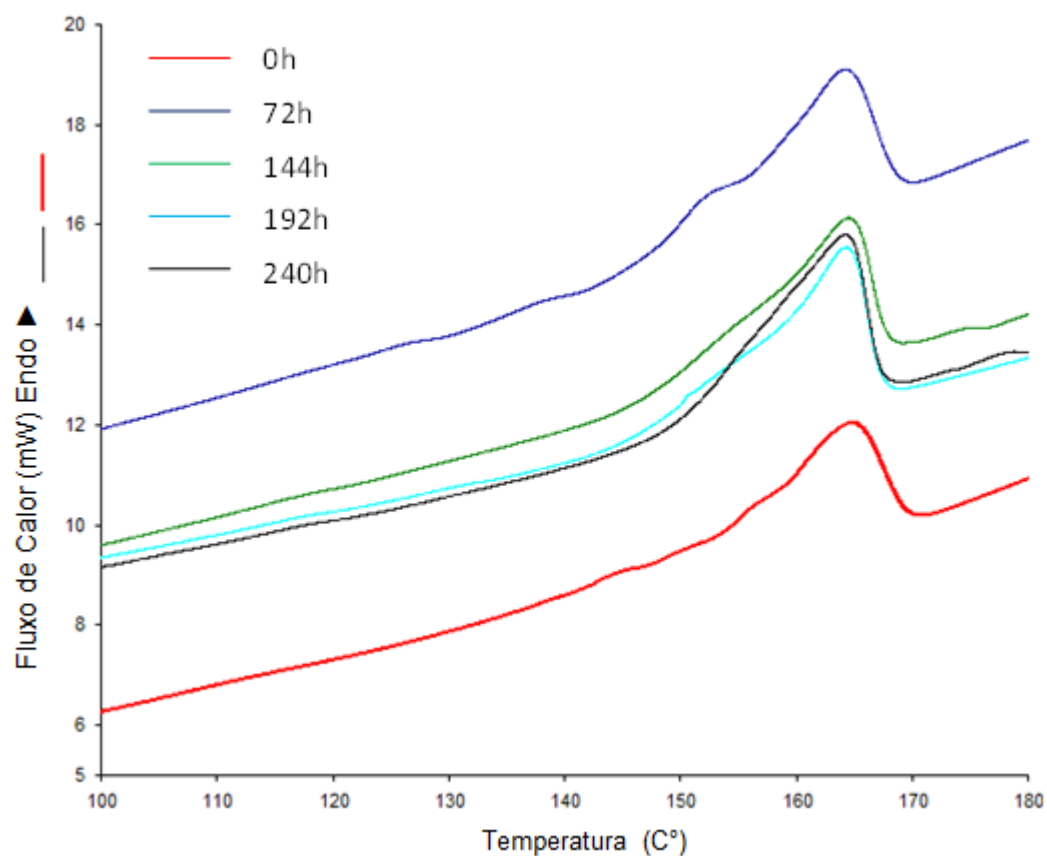


Figura A25. DSC de PP/FCM antes e após o tratamento de termo oxidação.

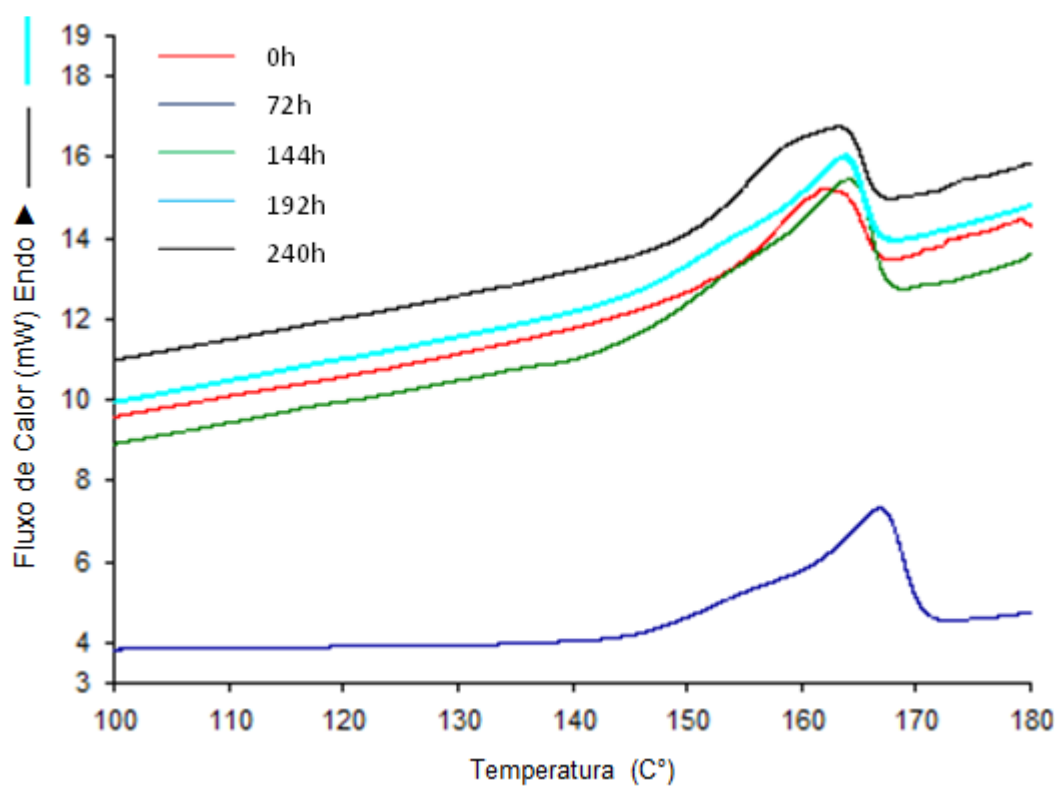


Figura A26. DSC de PP/RPCM/PP-MA antes e após o tratamento de termo oxidação.

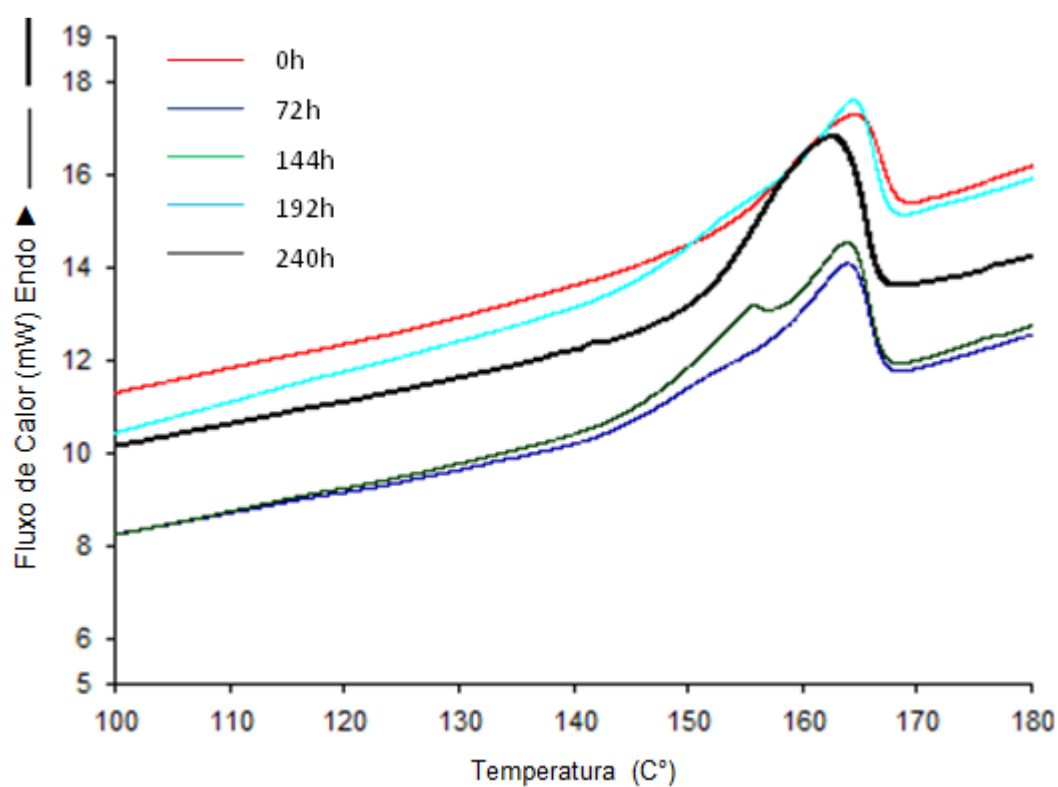


Figura A27. DSC de PP/FCM/PP-MA antes e após o tratamento de termo oxidação.

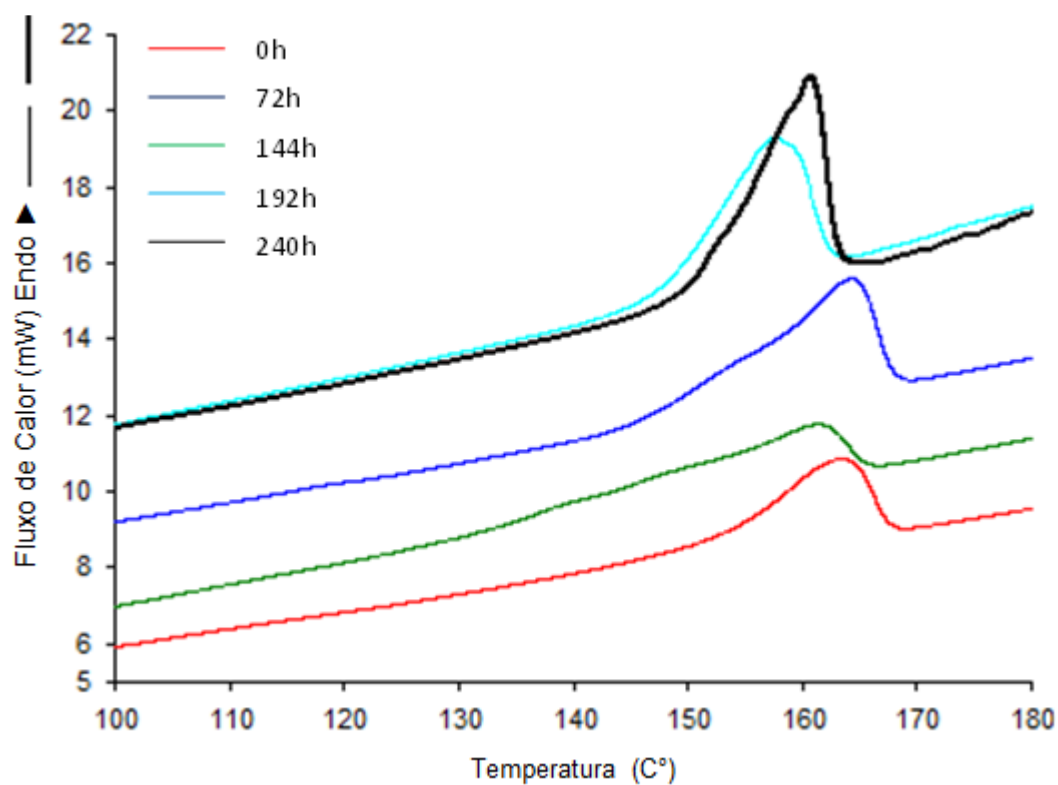


Figura A28. DSC de PP/RPCL antes e após o tratamento de termo oxidação.

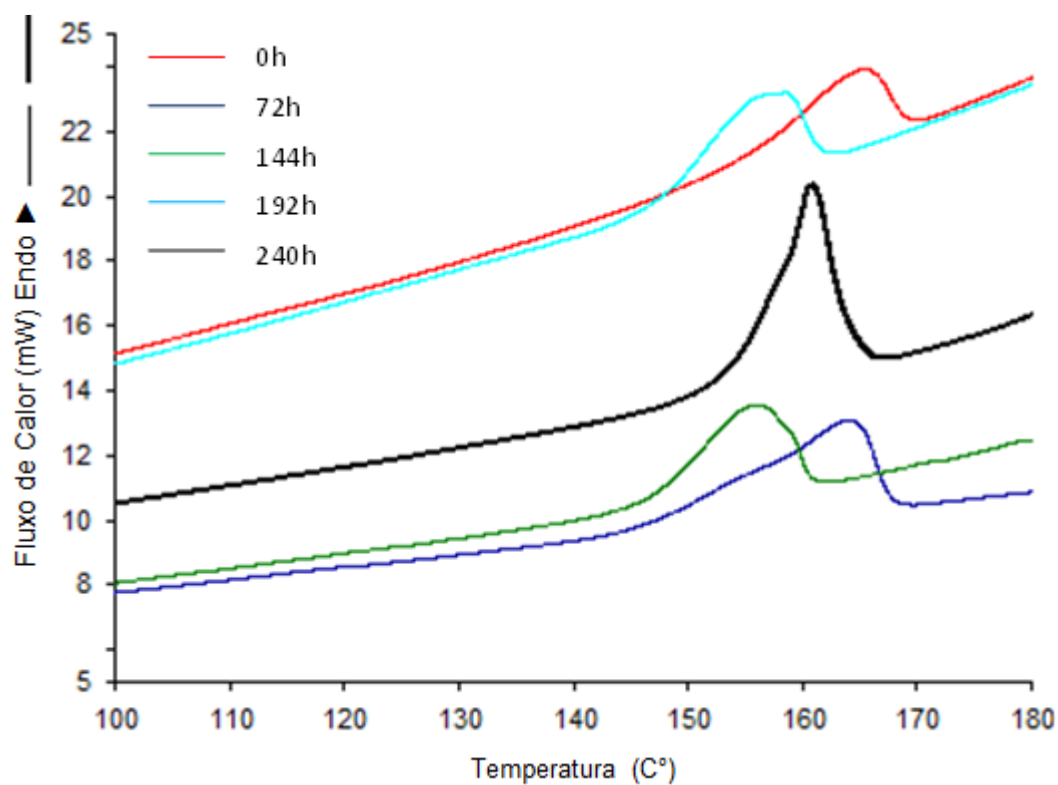


Figura A29. DSC de PP/FCL antes e após o tratamento de termo oxidação.

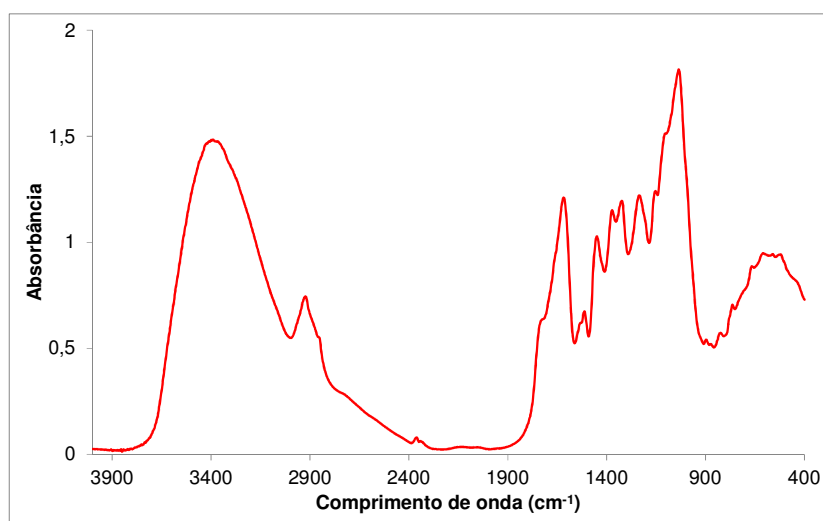


Figura A30. FTIR da farinha de madeira de cajueiro.

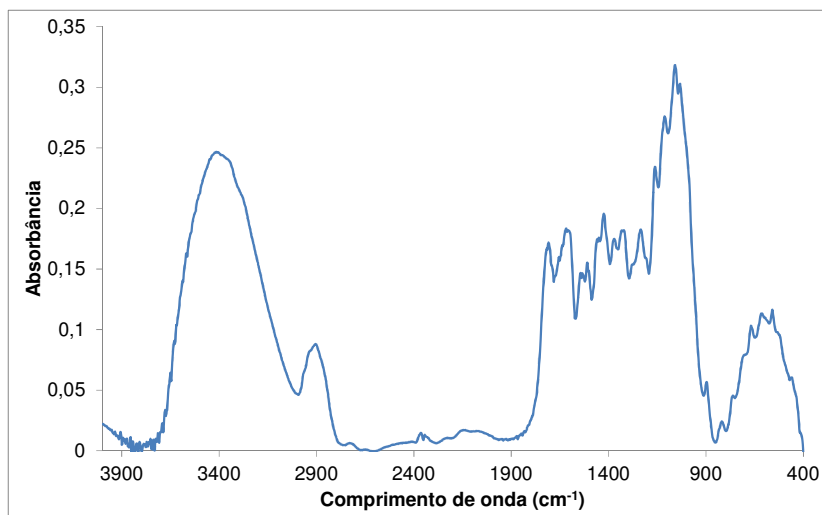


Figura A31. FTIR da farinha de madeira de cajueiro quimicamente modificada com LCC por 2 h a 60 °C.

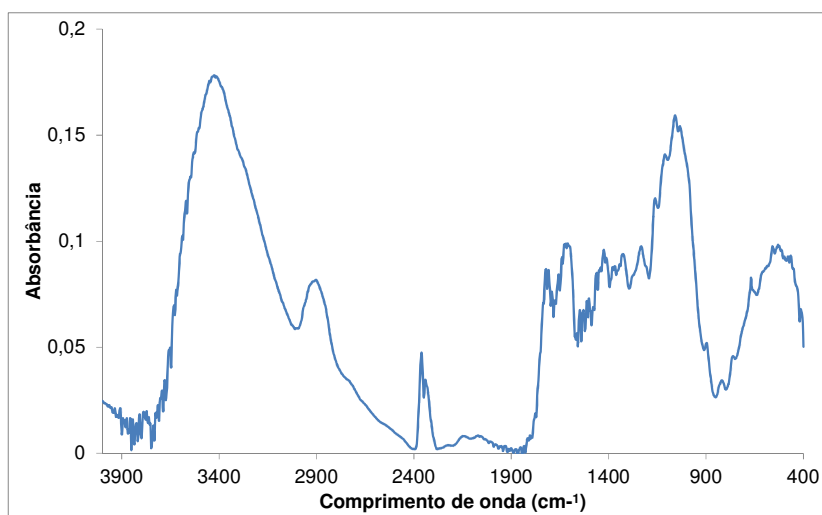


Figura A32. FTIR da farinha de madeira de cajueiro quimicamente modificada com LCC por 2 h a 80 °C.

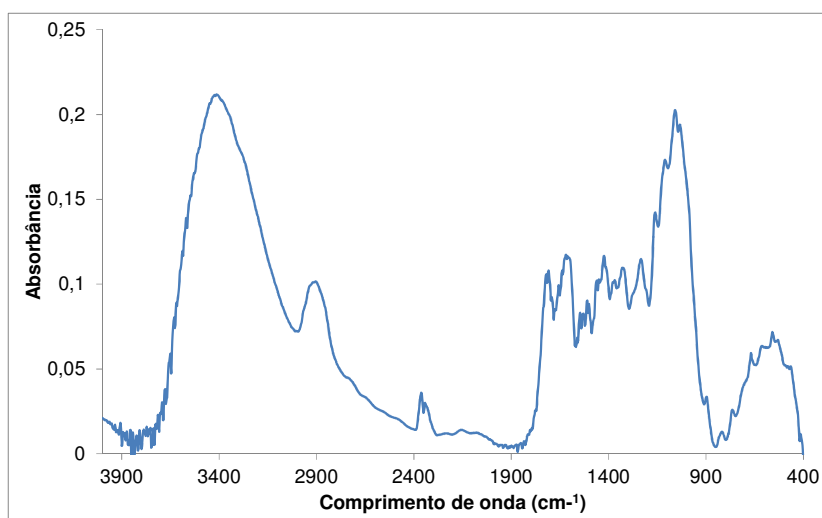


Figura A33. FTIR da farinha de madeira de cajueiro quimicamente modificada com LCC por 4 h a 60 °C.

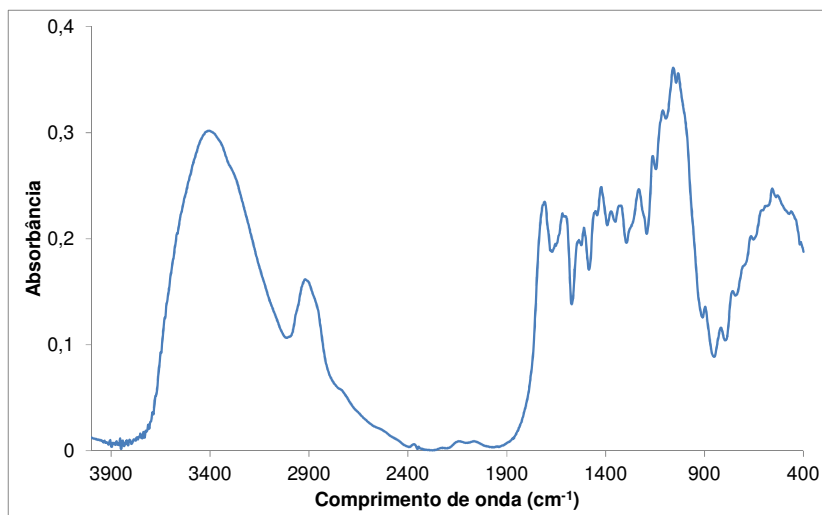


Figura A34. FTIR da farinha de madeira de cajueiro quimicamente modificada com LCC por 4 h a 80 °C.

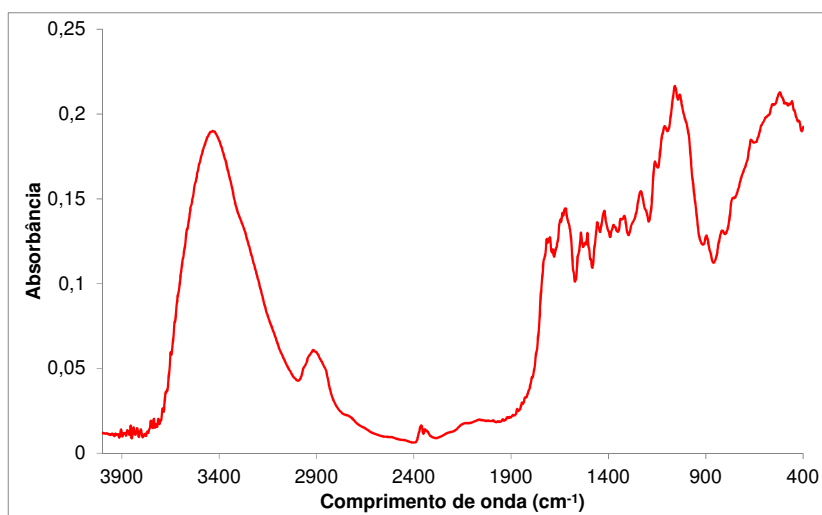


Figura A35. FTIR da farinha de madeira de cajueiro quimicamente modificada com LCC por 4 h a 100 °C.

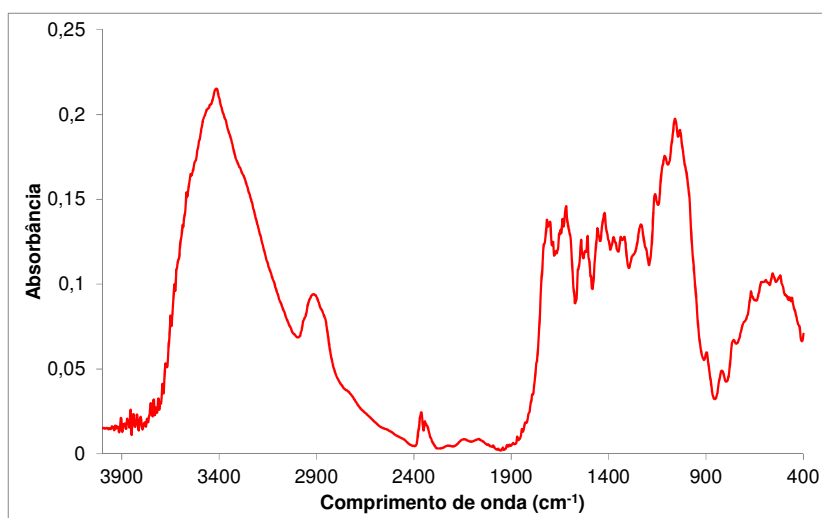


Figura A36. FTIR da farinha de madeira de cajueiro quimicamente modificada com LCC por 2 h a 100 °C com uso de DBTDL.

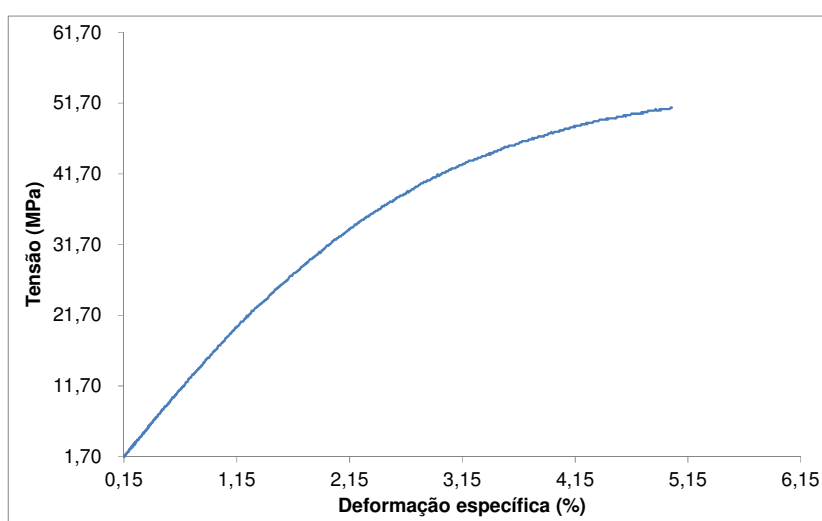


Figura A37. Ensaio de flexão do PP.

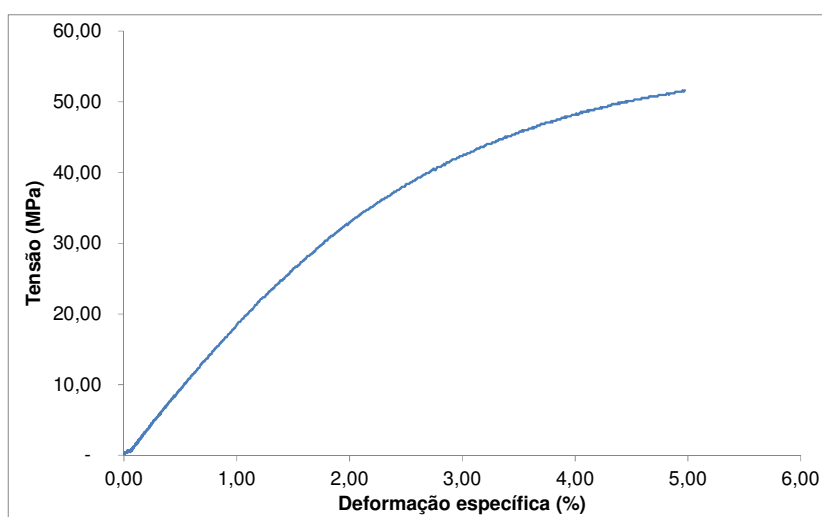


Figura A38. Ensaio de flexão do PP/MAPP 95/3.

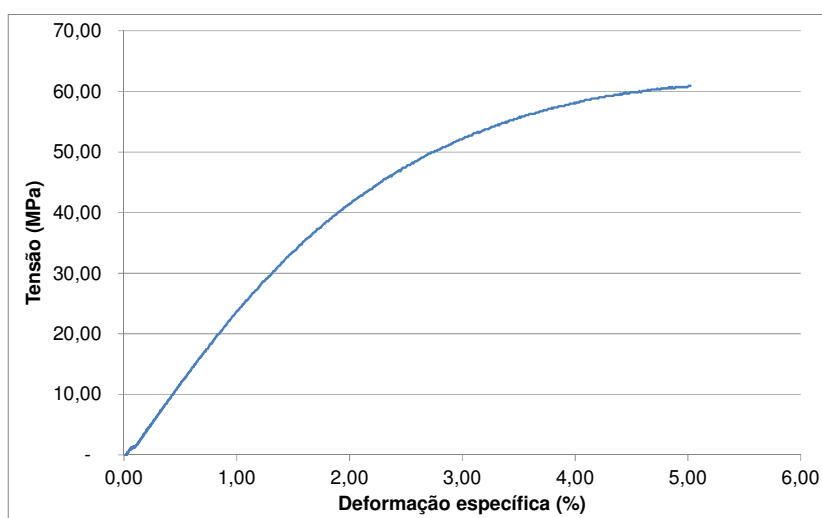


Figura A39. Ensaio de flexão do PP/MAPP 90/3.

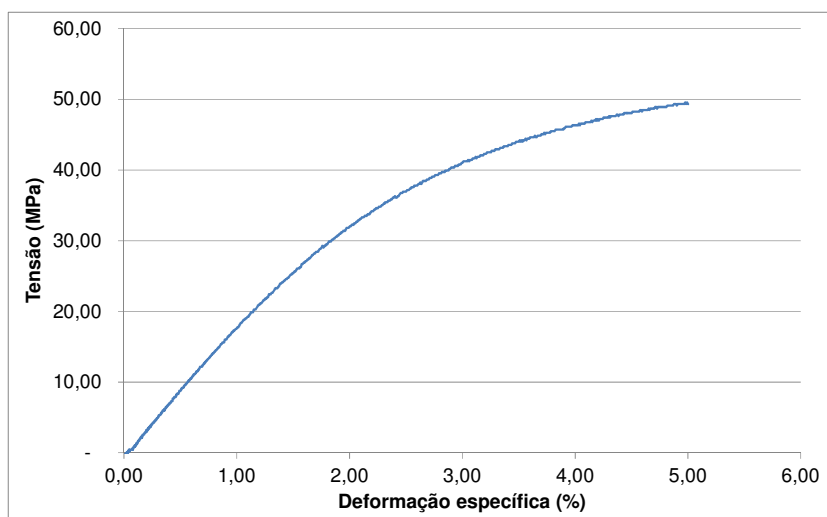


Figura A40. Ensaio de flexão do PP/MAPP 85/3.

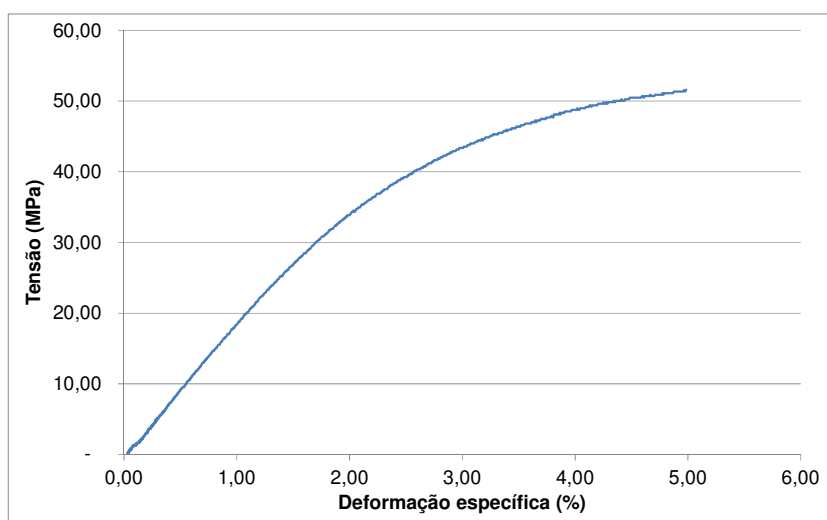


Figura A41. Ensaio de flexão do PP/RPC 95/5.

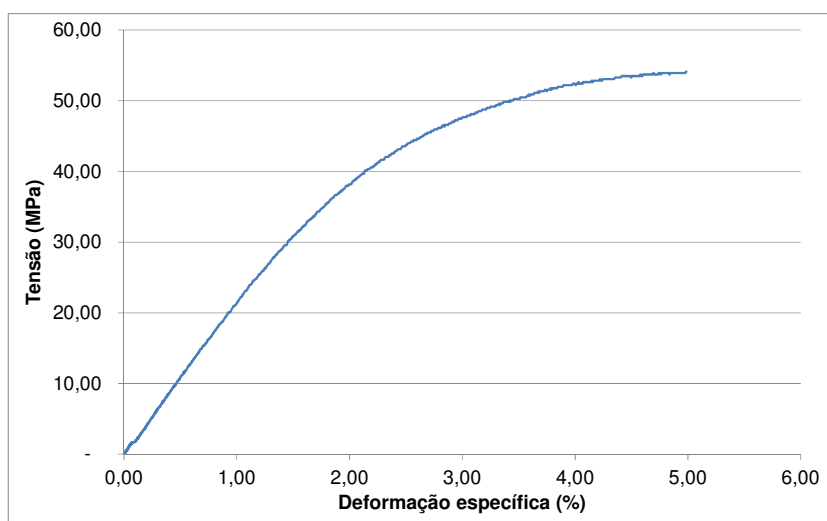


Figura A42. Ensaio de flexão do PP/RPC 90/10.

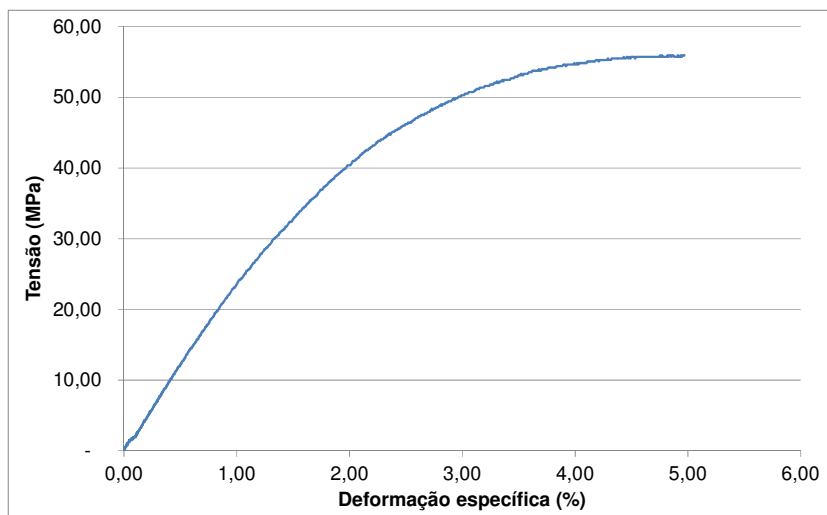


Figura A43. Ensaio de flexão do PP/RPC 85/15.

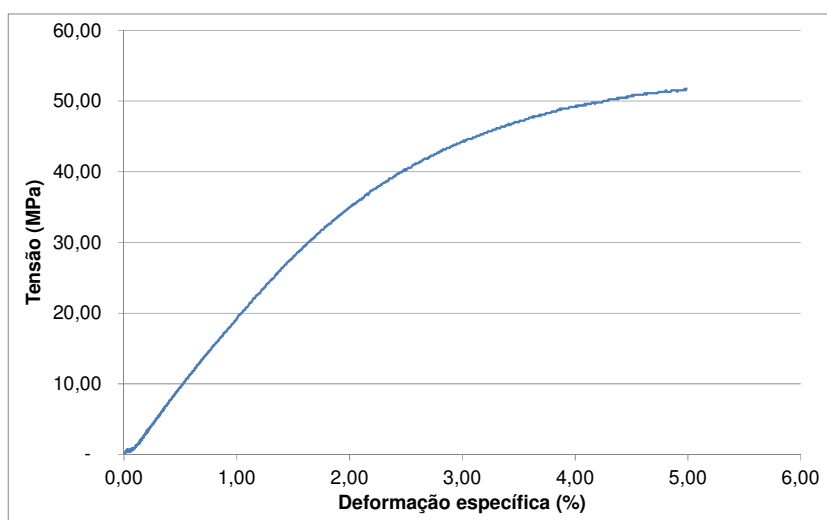


Figura A44. Ensaio de flexão do PP/RPCM 95/5.

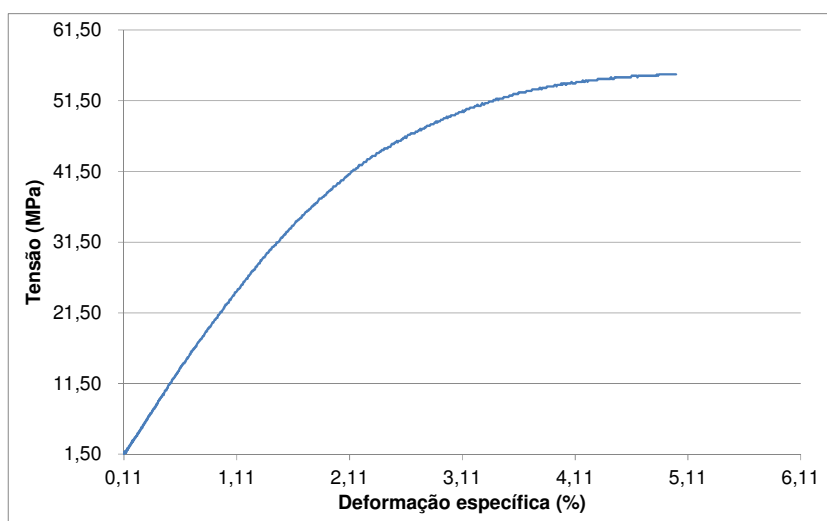


Figura A45. Ensaio de flexão do PP/RPCM 90/10.

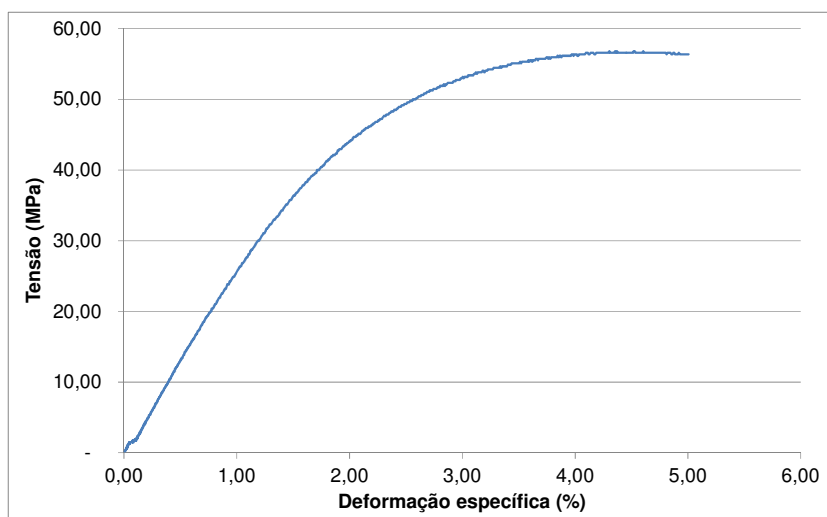


Figura A46. Ensaio de flexão do PP/RPCM 85/15.

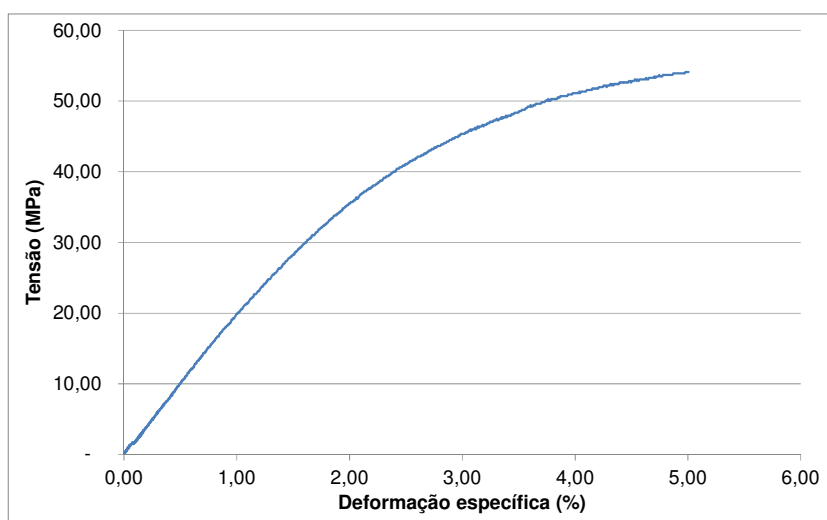


Figura A47. Ensaio de flexão do PP/RPCM/MAPP 95/5/3.

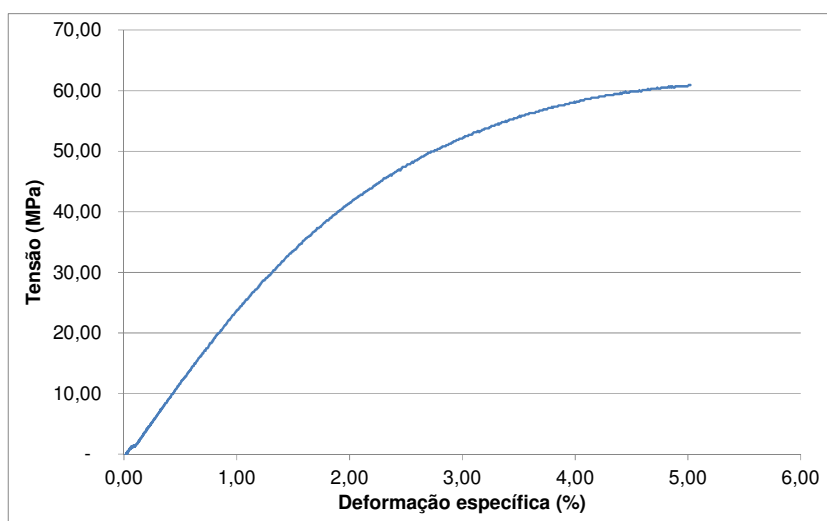


Figura A48. Ensaio de flexão do PP/RPCM/MAPP 90/10/3.

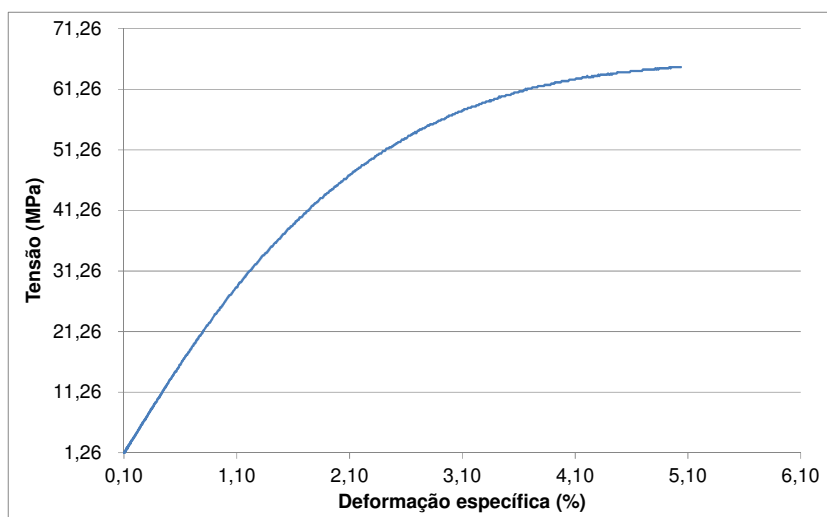


Figura A49. Ensaio de flexão do PP/RPCM/MAPP 85/15/3.

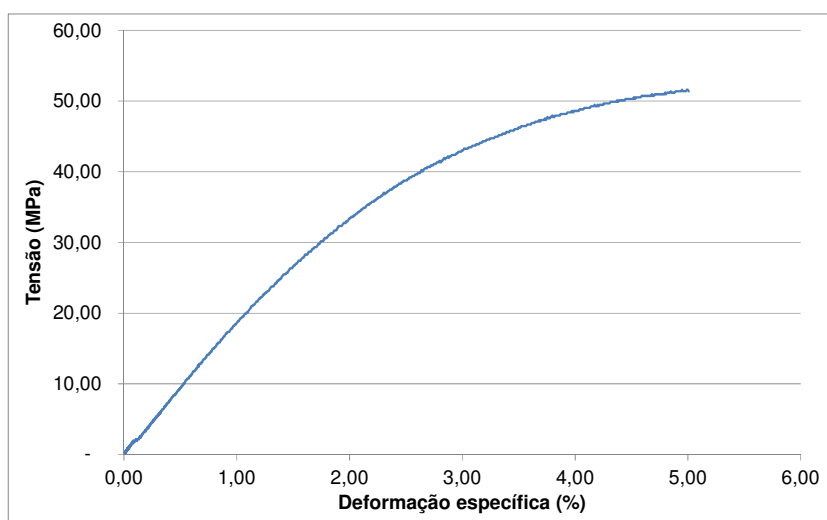


Figura A50. Ensaio de flexão do PP/FC 95/5.

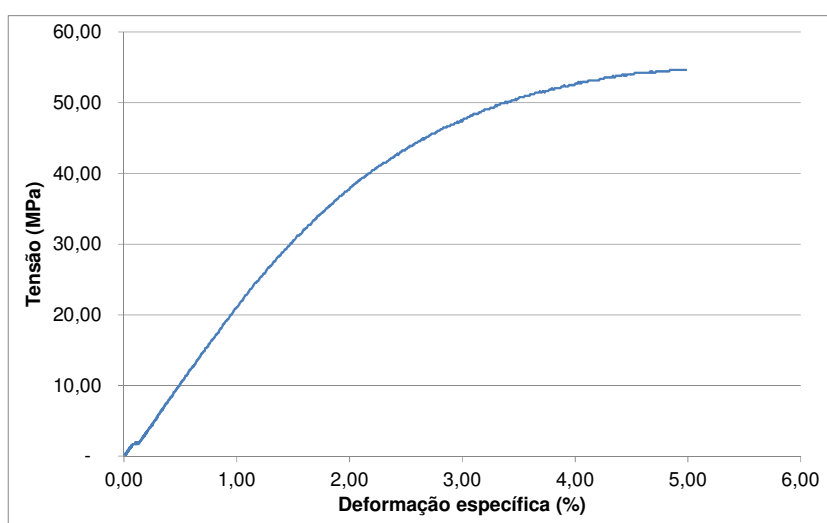


Figura A51. Ensaio de flexão do PP/FC 90/10.

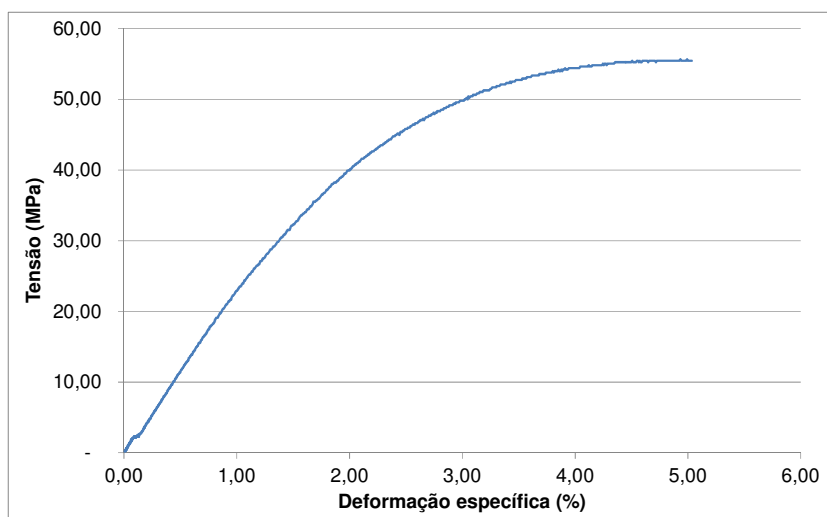


Figura A52. Ensaio de flexão do PP/FC 85/15.

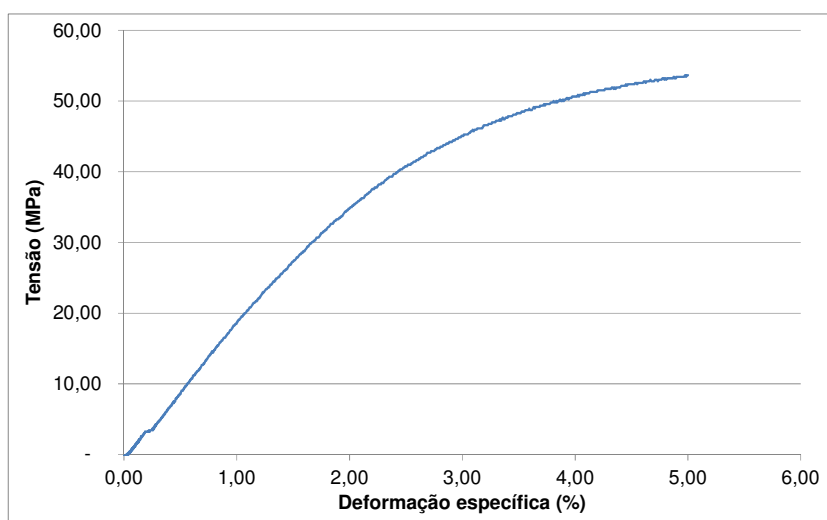


Figura A53. Ensaio de flexão do PP/FCM 95/5.

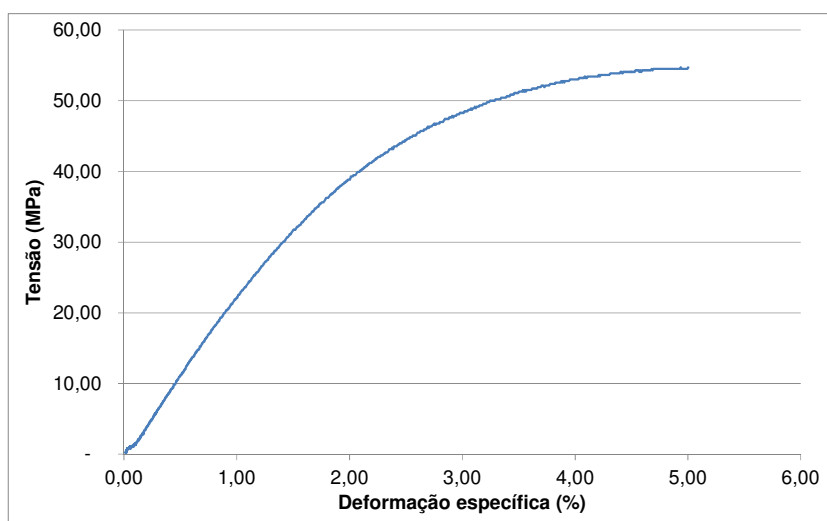


Figura A54. Ensaio de flexão do PP/FCM 90/10.

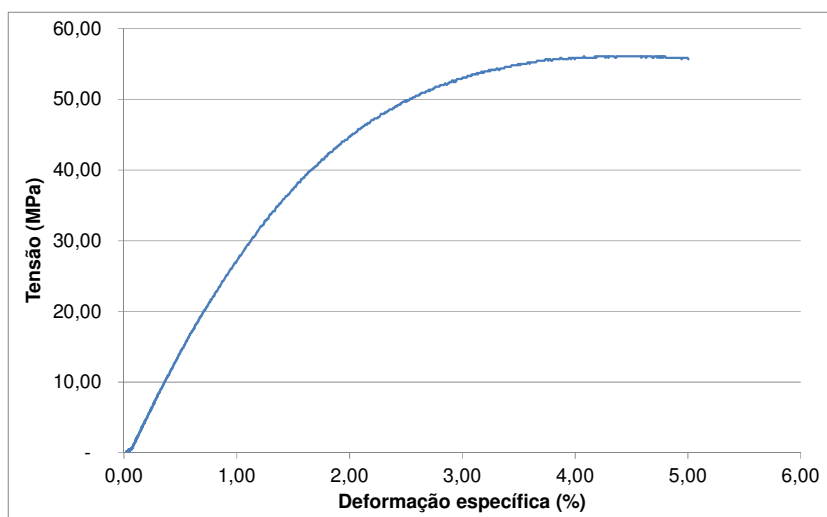


Figura A55. Ensaio de flexão do PP/FCM 85/15.

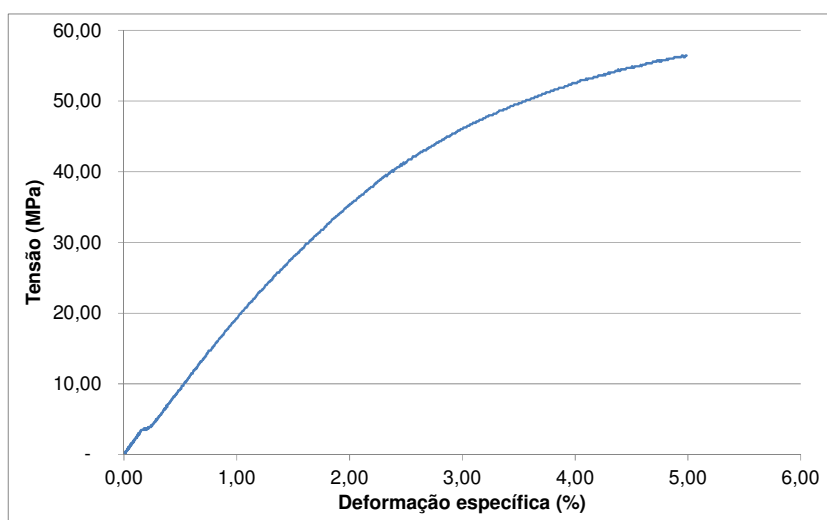


Figura A56. Ensaio de flexão do PP/FCM/MAPP 95/5/3.

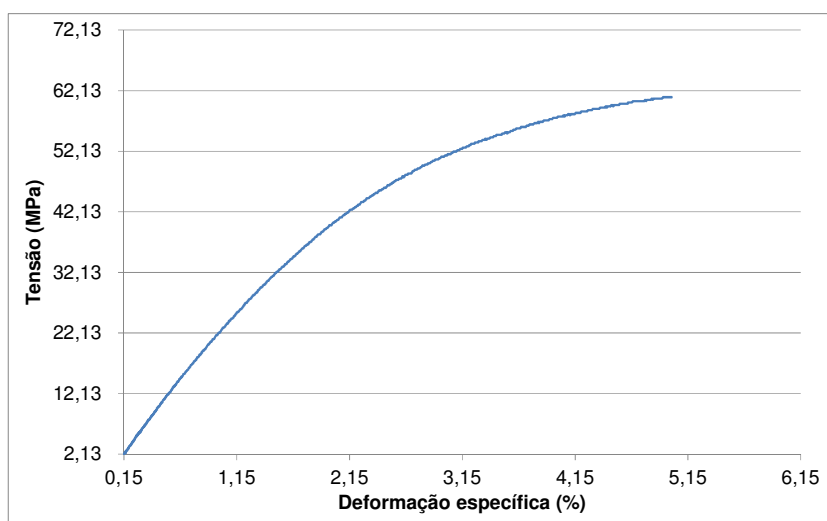


Figura A57. Ensaio de flexão do PP/FCM/MAPP 90/10/3.

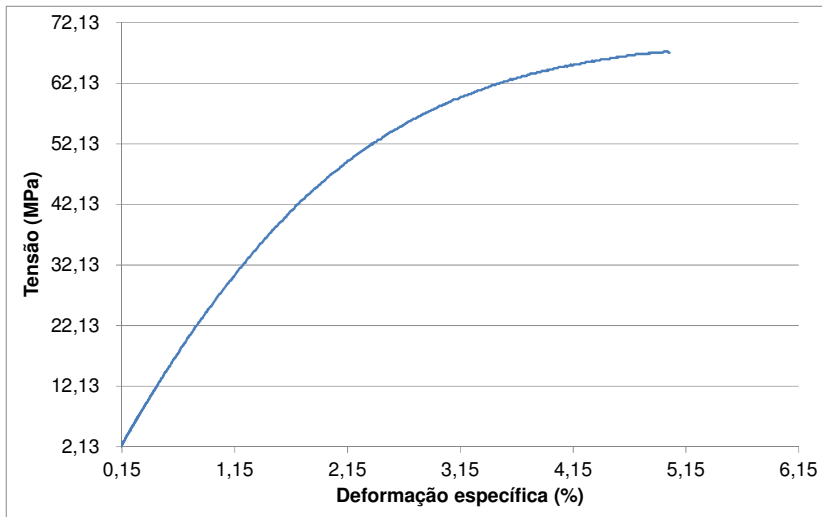


Figura A58. Ensaio de flexão do PP/FCM/MAPP 85/15/3.