

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Compósitos de Polipropileno e Farinha de Madeira

Fábio Hauschild Mondardo
Engenheiro Químico

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Química

Porto Alegre
2006

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

Compósitos de Polipropileno e Farinha de Madeira

**Fábio Hauschild Mondardo
Engenheiro Químico**

**Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química,
como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.**

Área de concentração: Polímeros

Porto Alegre

2006

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Comissão Examinadora.

Orientadora: Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi

Comissão Examinadora

**Telmo Francisco Manfron Ojeda
ULBRA, RS**

**Sônia Marli Bohrz Nachtigall
Instituto de Química - UFRGS**

**Ricardo Baumhardt Neto
Instituto de Química - UFRGS**

Dedico a meus pais Arcângelo e Nívia e minha esposa Sabine, os quais sempre me incentivaram em todas as etapas pertinentes a minha formação profissional e caráter.

Agradecimentos

A professora Dra. Marly Maldaner Jacobi pelo estímulo, apoio, confiança, conhecimentos técnicos valiosos fornecidos e empenho pessoal exemplar e profissional na realização deste trabalho.

Ao senhor Eduardo Renato Kunst, Diretor Superintendente da Artecologia Indústrias Químicas Ltda, pela disponibilidade do equipamento industrial e pela flexibilidade de horário para realização do curso e conclusão deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros K206 pelo auxílio na realização dos testes de microscopia de varredura eletrônica e pesquisas bibliográficas.

A professora Dra. Liane Lucy de Luca Freitas pelo apoio e valioso auxílio na obtenção das curvas de DMTA.

A minha esposa Sabine Cristine Franke Mondardo pelo apoio e incentivo para conclusão do curso e deste trabalho.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos e reconhecimento.

Sumário

Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	12
Lista de Abreviaturas e Símbolos	13
Resumo	15
Abstract	16
I. Introdução	17
1.1. Considerações iniciais	18
1.1.1. Histórico	18
1.2. Situação atual	19
1.3. Vantagens e desvantagens do WPC	21
1.4. Propriedades mecânicas	24
1.5. Matérias-primas	26
1.5.1. Madeira	26
1.5.2. Polímeros	27
1.5.3. Aditivos	28
1.6. Processos de fabricação de WPC	29
1.6.1. Misturador	31
1.6.2. Extrusão de mono-rosca de perfis	31
1.6.3. Extrusão de dupla rosca co-rotante (mistura e perfis)	31
1.6.4. Extrusão de dupla rosca contra-rotante (mistura e perfis) ..	32
1.6.5. Extrusão de dupla rosca cônica	33
1.6.6. Pultrusão	34
1.6.7. Moldagem por injeção	35
1.7. Objetivos e justificativas do presente trabalho	35
II. Revisão bibliográfica	38
2.1. Polipropileno – características e propriedades	39
2.2. Cargas	43
2.2.1. Cargas minerais	43
2.2.2. Cargas vegetais	43

2.2.2.1.	Fibras naturais e suas composições químicas....	43
2.2.2.1.1.	Celulose.....	44
2.2.2.1.2.	Hemicelulose.....	44
2.2.2.1.3.	Lignina.....	45
2.2.2.1.4.	Pectina.....	45
2.2.2.1.5.	Ceras.....	46
2.2.2.1.6.	Estrutura física das fibras naturais....	46
2.2.2.1.7.	Propriedades de superfícies.....	47
2.3.	Aditivos.....	47
2.3.1.	Agentes de compatibilização.....	47
2.3.1.1.	Métodos para modificação de superfície de fibras naturais.....	49
2.3.1.1.1.	Métodos físicos.....	49
2.3.1.1.2.	Métodos químicos.....	50
2.3.2.	Propriedades dos compósitos de fibras naturais com agentes de compatibilização.....	59
2.3.2.1.	Torque Final da mistura na obtenção dos compósitos	59
2.3.2.2.	Dispersão das fibras.....	60
2.3.2.3.	Módulo de Young.....	60
2.3.2.4.	Resistência à tração.....	61
2.3.2.5.	Alongamento de ruptura.....	61
2.3.2.6.	Absorção de umidade.....	62
2.3.2.7.	Módulo de armazenamento (G')	62
2.3.2.8.	Tan δ	64
2.3.2.9.	Microscopia eletrônica de varredura.....	66
2.4.	Propriedades e caracterização de compósitos poliméricos	70
2.4.1.	Mecânicas.....	70
2.4.1.1.	Deformações mecânicas.....	70
2.4.2.	Análise termo- dinâmico-mecânica.....	74
2.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura.....	77
III.	Materiais e métodos	78
3.1.	Equipamentos utilizados.....	79

3.2.	Matérias-primas.....	79
3.3.	Sistemática de trabalho experimental.....	81
3.4.	Composição das formulações.....	82
3.5.	Obtenção das formulações.....	83
3.6.	Medidas de tensão-deformação e cálculo do módulo de Young.....	87
3.7.	Extrusão de dupla rosca co-rotante.....	89
3.8.	Microscopia de varredura eletrônica.....	90
3.9.	Descolagem plana.....	90
IV.	Resultados e discussões	93
4.1.	Descolagem plana (Fase 01).....	94
4.2.	Viscosidade do sistema fundido (Fase 02).....	98
4.2.1.	Análises do torque final para compósitos da série flexível	99
4.2.2.	Análises do torque final para compósitos da série rígida..	100
4.2.3.	Avaliação das propriedades dos compósitos por DMTA.....	102
4.3.	Análises do módulo de Young (Fase 03).....	105
4.3.1.	Avaliação da resistência mecânica a partir do módulo de Young.....	108
4.3.2.	Comparativo da resistência mecânica a partir do módulo de Young das composições da série flexível com e sem estearato de zinco.....	108
4.4.	Propriedades mecânicas finais (Fase 04).....	110
4.4.1.	Flexão – módulo de elasticidade	110
4.4.2.	Flexão – resistência à flexão.....	112
4.4.3.	Tração – resistência à tração.....	113
4.4.4.	Tração – alongamento.....	114
4.5.	Microscopia de varredura eletrônica.....	116
V.	Conclusões	121
VI.	Sugestões para trabalhos futuros	124
VII.	Referências bibliográficas	127
VIII.	Anexos	137

Lista de Figuras

Figura 1.	Aplicações típicas de compósitos de polímeros termoplásticos e fibras vegetais	21
Figura 2.	Custos das fibras nos compósitos de polipropileno/carga	22
Figura 3.	Peso específico de compósitos de polipropileno/ cargas em função das utilizadas	22
Figura 4.	Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno contendo 40 % de cargas	23
Figura 5.	Viscosidade do WPC versus percentual e natureza da fibra	25
Figura 6.	Esquema do processo da fabricação do WPC	30
Figura 7.	Representação esquemática de uma extrusora de roscas duplas paralelas	32
Figura 8.	Evolução da enxertia em rosca de extrusão	33
Figura 9.	Representação esquemática de uma extrusora rosca dupla cônica com as respectivas zonas de processo.	34
Figura 10.	Sistema simplificado de pultrusão.	35
Figura 11.	Esquemática do processo de moldagem por injeção de um termoplástico em 03 etapas	36
Figura 12.	Estrutura molecular da celulose	44
Figura 13.	Estrutura molecular da hemicelulose.	45
Figura 14.	Estrutura molecular da lignina.	46
Figura 15.	Mecanismo proposto de atuação do anidrido maleico como agente de compatibilização de fibras com termoplásticos	52
Figura 16.	Mecanismo proposto para a interação de isocianatos com fibra vegetais com PVC e PS	56
Figura 17.	Mecanismo proposto para a interação de fibras de celulose com triazinas	57
Figura 18.	Mecanismo proposto para atuação dos organosilanos como agentes de compatibilização em compósitos	58

Figura 19.	Variação do módulo de armazenamento para compósitos PP e diferentes fibras vegetais	63
Figura 20.	Influência da compatibilização sobre o módulo de armazenamento de compósitos de PP e farinha de madeira	63
Figura 21.	Influência das fibras sobre a $\tan \delta$ em compósitos de PP	64
Figura 22.	Influência da compatibilização sobre a $\tan \delta$ em compósitos de PP e farinha de madeira	65
Figura 23.	Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito PP/sisal	66
Figura 24.	Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito de PP/juta.	67
Figura 25.	Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito PP/juta/PP-g-AM	67
Figura 26.	Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito de PP/sisal contendo agente de compatibilização	68
Figura 27.	Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito PP/farinha de madeira	68
Figura 28.	Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de PP/farinha de madeira contendo agente de compatibilização.....	69
Figura 29.	Curvas de tensão versus deformação para poliestireno sob tração e sob compressão.	70
Figura 30.	Curvas típicas de tensão versus deformação, obtidas em ensaios de tração para diversos tipos de polímeros classificados por sua rigidez e tenacidade	73
Figura 31.	Esquematização do trabalho	82
Figura 32.	Evolução do torque em função do tempo de mistura para formulações deste trabalho.	86
Figura 33.	Região linear do gráfico tensão x deformação utilizada para o cálculo do módulo de Young	88
Figura 34.	Resistência à descolagem plana	95
Figura 35.	Torque final em função da composição da série flexível.	99
Figura 36.	Torque final em função da composição da série rígida.	100
Figura 37.	Módulo de armazenamento.	102

Figura 38.	Tan δ	103
Figura 39.	Valores do módulo de Young para a série flexível	106
Figura 40.	Variação do módulo de Young das composições da série flexível sem estearato de zinco	106
Figura 41.	Torque final de composições da série flexível com e sem estearato de zinco	107
Figura 42.	Módulo de Young das composições flexíveis com e sem estearato de zinco	108
Figura 43.	Variação do módulo de elasticidade. para as formulações obtidas em escala industrial	110
Figura 44.	Variação da resistência à flexão na ruptura. para as formulações obtidas em escala industrial	111
Figura 45.	Variação da resistência à tração na ruptura..para as formulações obtidas em escala industrial	113
Figura 46.	Variação do alongamento percentual na ruptura. para as formulações obtidas em escala industria	115
Figura 47.	Micrografias obtida por MEV, a diferentes resoluções, da composição padrão flexível	116
Figura 48.	Micrografias obtidas por MEV, a diferentes resoluções, da composição FF17.	117

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Evolução e projeção da demanda de WPC nos Estados Unidos	19
Tabela 2.	Aplicações de WPC	20
Tabela 3.	Vantagens e desvantagens dos WPC em relação a madeira	23
Tabela 4.	Propriedades do polipropileno	42
Tabela 5.	Composição das formulações da série rígida (polipropileno/farinha de madeira/agentes compatibilizantes)	84
Tabela 6.	Composição das formulações da série flexível (polipropileno/farinha de madeira/EVA/agentes compatibilizantes)	84
Tabela 7.	Composição das formulações da série flexível/anidrido/peróxido	87
Tabela 8.	Formulações utilizadas para avaliação de colagem plana	90
Tabela 9.	Resultados de descolagem plana da série flexível laboratorial	95
Tabela 10.	Variação do torque final na série flexível	98
Tabela 11.	Variação do torque final na série rígida	100
Tabela 12.	Valores obtidos para os módulos de Young	105
Tabela 13.	Variação do módulo de elasticidade das amostras obtidas industrialmente	109
Tabela 14.	Variação da resistência à flexão das amostras testadas.	111
Tabela 15.	Variação da resistência à tração	112
Tabela 16.	Variação percentual do alongamento na ruptura	114

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AM	Anidrido maleico
B	Compliância de compressão
D	Compliância de tração
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo de Young
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno
EPR	Borracha de etileno-propileno
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinila
EZ	Estearato de zinco
F	Força aplicada
FM	Farinha de madeira
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
G	Módulo de cisalhamento
G'	Módulo de armazenamento
iPP	Polipropileno isotático
J	Compliância de cisalhamento
K	Módulo de compressão
O/C	Razão atômica oxigênio/carbono
P	Pressão exercida no sistema por unidade de área
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PMPPIC	Polimetileno-polifenila-isocianato
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno enxertado com anidrido maleico
PS	Poliestirenos
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RMN	Ressonância magnética nuclear
sPP	Polipropileno sindiotático
t	Tempo

UV	Ultravioleta
WPC	Wood Plastic Composites
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
δ	Ângulo de fase ou defasagem
ε	Deformação
ε_c	Deformação de compressão
ε_0	Deformação na amplitude máxima
γ	Deformação de cisalhamento
ν	Razão de Poisson
σ_0	Tensão máxima
σ	Tensão
σ_s	Tensão de cisalhamento
σ_T	Tensão de tração
ω	Frequência de oscilação

Resumo

Materiais plásticos reforçados com fibras de madeira vêm sendo utilizados em países desenvolvidos, como Estados Unidos e Europa, há vários anos, porém, recentemente, ocorreu um crescimento significativo, em função de diferentes fatores, destacando-se, a pressão exercida por ambientalistas sobre a indústria da madeira no sentido desta reduzir o corte das florestas virgens.

Neste trabalho, estudou-se comportamento de duas séries de compósitos polipropileno/farinha de madeira, uma rígida e outra flexível, as quais se diferenciam entre si, pela natureza dos agentes de compatibilização utilizados em sua preparação. Nos compósitos da série flexível adicionou-se à formulação básica o copolímero etileno-acetato de vinila. Para ambas as séries, diversos sistemas de compatibilização foram testados, entre eles, anidrido maleico, anidrido maleico/peróxido, organosilanos, polipropileno enxertado com médio e alto teor de anidrido maleico, e polifluoroetileno modificado com ácido acrílico.

Os compósitos foram obtidos em câmara de mistura fechada acoplada a um reômetro no qual foi possível monitorar a evolução do torque ao longo do tempo de mistura. Os compósitos foram, posteriormente, laminados em uma prensa plana. A análise da evolução do torque durante o processo de mistura, a resistência à descolagem plana, o comportamento frente à deformação uniaxial, a resistência à tração e o alongamento na ruptura bem como a resistência à flexão foram utilizadas para caracterizar e avaliar as propriedades dos compósitos. Algumas composições que apresentaram melhor desempenho foram testadas industrialmente em uma extrusora de dupla rosca co-rotante.

Adicionalmente, utilizamos análises dinâmico-mecânicas (DMTA) e microscopia eletrônica varredura para avaliação das interações químicas interfaciais entre a matriz polimérica e as fibras vegetais da farinha de madeira.

Constatou-se que a adição de agentes de compatibilização melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos em decorrência do aumento da adesão interfacial dos componentes, refletida no aumento da viscosidade do sistema fundido e no aumento do torque durante a mistura, possibilitando, desta forma, a utilização de processos de colagens tradicionais para sistemas poliméricos de difícil adesão.

Dentre os sistemas estudados, destacaram-se, em função do seu desempenho, as formulações obtidas a partir do sistema anidrido maleico/ peróxido orgânico.

Abstract

Wood fibers reinforced plastics materials have been studied in developed countries, such as United States and Europe for several years ago, however, recently, it has happened a significantly growing up due to different factors mainly the pressure by environmentalist over the wood industry in order to reduce the natural forest destruction.

In this present work, it was studied the features of two polypropylene/wood flour composites series, one flexible and other rigid, distinguishing themselves by the coupling agents nature used in its preparation. To the Flexible Serie composite, the ethylene vinyl acetate copolymer was added to the basic recipe. For both series, several coupling systems were tested, among them, maleic anhydride, maleic anhydride / peroxide, organosilanes, commercial polypropylene grafted with maleic anhydride in high and medium index and acrylic acid modified polyfluoroethylene.

The composites were obtained in laboratory scale in a closed mixing chamber device of a reometer with which was possible to evaluate the torque as function of mixing time, being themselves, after, laminated by a flat bad press. The analysis of the torque evolution, flat detaching strength, the feature in front of coaxial deformation, tension and elongation at break and inflection strength were used to characterize and to valuate the composites properties.

Some compositions that have shown the best performance were tested industrially in a co-rotating twin screw extruder machine.

Moreover, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and scanning electronic microscopy were used to evaluate the chemical interfacial adhesion between the polymeric matrix and wood flour natural fibers.

It was found that the addition of compatibilizing agents improved the mechanical properties of composites due to the increase of interfacial adhesion of the components, reflected in increased viscosity of the molten system and increase the torque during mixing, allowing thus the use of traditional bonding process for polymer systems that are difficult to join.

Among the systems studied, stood out, according to their performance, the formulations obtained from the system maleic anhydride/organic peroxide.

Introdução

1.1. Considerações Iniciais

1.1.1. Histórico

Materiais plásticos reforçados com cargas vegetais tais como, farinha de madeira, vêm sendo utilizados em países desenvolvidos, como Estados Unidos e Europa, há vários anos, porém, recentemente ocorreu um crescimento significativo. A indústria automotiva foi um dos segmentos pioneiros no uso dos compósitos naturais. Usando tecnologias de extrusão desenvolvidas na Itália, os compósitos com fibras naturais atingiram grande aplicação comercial, principalmente na fabricação de painéis de portas automotivas [1].

Uma das forças motrizes para este crescimento foi a pressão dos ambientalistas sobre a indústria da madeira no sentido desta reduzir o corte das florestas virgens que cobrem largas extensões de terra. Paralelamente, muitas legislações surgiram restringindo o uso de madeiras nobres, como pau-brasil e cedro na confecção de pisos de madeira. Como resultado, muitas empresas geradoras de resíduos ou serragem investiram grande capital em tecnologias capazes de ampliar seu catálogo de compósitos [1].

A partir dos anos 90, o mercado de “*Wood Plastic Composites*” (WPC), compósitos de plástico e madeira, registraram crescimento significativo, chegando a duplicar anualmente a sua demanda, particularmente em nichos de mercado onde propriedades como resistência a intempéries e baixos custos de manutenção são relevantes para a aplicação do material [1, 2].

O interesse nos compósitos reforçados com fibra natural vem crescendo rapidamente devido a alguns outros fatores adicionais extremamente importantes. Dentre eles podemos citar o alto desempenho nas propriedades mecânicas, vantagens significativas no processamento, origem em fontes renováveis, baixos custos e densidade inferior aos compósitos de cargas minerais (carbonato de cálcio, caolim, mica, fibra de vidro e negro de fumo) [2, 3].

Com o crescimento acentuado do mercado, o WPC evoluiu para os compósitos funcionalizados destinado a aplicações onde é exigido alto desempenho como pontes e ancoradouros. [1]

1.2. Situação Atual

Nos dias atuais, os principais mercados de aplicação do WPC nos Estados Unidos e em menor escala na Europa, são [2]:

- Para materiais de jardins e áreas externas (incluindo-se pisos e cercas);
- Na construção civil (janelas e perfis de portas);
- Na indústria de materiais de infra-estrutura (ancoradouros e trilhos);
- Outras aplicações tais como partes de automóveis e perfis em interiores de móveis.

A Tabela 1 demonstra uma evolução da demanda de WPC com suas respectivas aplicações:

Tabela 1. Evolução e projeção da demanda de WPC nos Estados Unidos [1]

Crescimento do consumo de WPC (US\$ milhões)					
	1992	1996	2001	2006	2011
Perfis	97	195	410	900	2485
Modelagem e ornamentações	115	218	330	430	580
Cercas	12	55	160	315	560
Portas e Janelas	1	15	65	135	240
Diversos	47	75	105	170	245
Total	272	558	1070	1950	4110

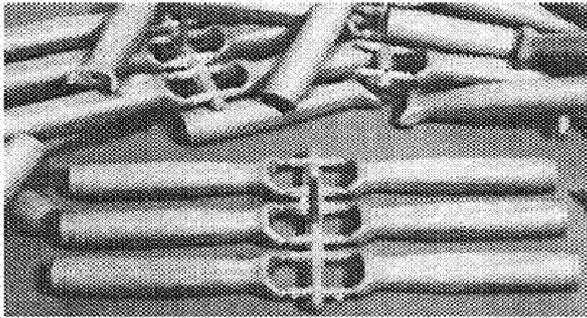
Na Tabela 2 demonstra-se detalhadamente as principais aplicações comerciais para o WPC.

De uma forma geral, compósitos reforçados com fibras naturais formam uma nova classe de materiais os quais tendem a um grande potencial comercial e econômico no futuro como uma tecnologia alternativa para substituição de madeiras raras em aplicações finais baseadas na madeira [3].

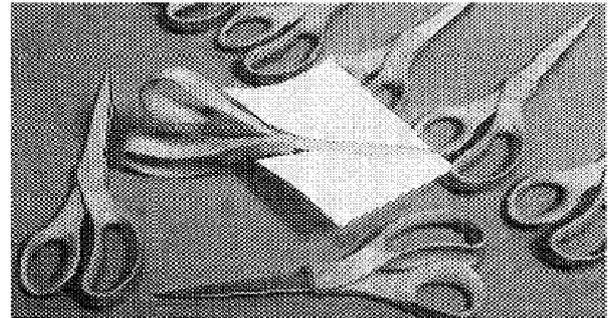
Tabela 2. Aplicações de WPC [1].

Construção	Acabamentos Internos	Automotivo	Jardins e Exteriores	Industrial e infra-estrutura	Outros
Recobrimentos verticais e horizontais	Balaustradas	Portas e tetos	Perfis	Corrimão	Teclas de pianos
Vergas de portas e seus componentes	Persianas e venezianas	Painéis interiores	Cercados e postes de muros	Embalagens Industriais	
Canais e tubos	Trilhos de rodapés	Porta pacotes	Móveis de jardim	Anteparas e tabiques de marinas	
Placas e faixas de barcos	Perfis decorativos	Suporte de recobrimento de estepes	Banheiros externos	Trilhos e corrimão	
Telhas	Painéis interiores	Pisos de caminhões	Bancos de parques	Dormentes de estradas de ferro	
Escadas	Armários de cozinhas		Equipamentos de pátios de recreação	Caixas de lixo	
Perfis de janelas e seus componentes	Pisos Laminados		Superfícies de pátio de recreação	Placas de sinalização	
	Móveis de escritório				
	Estantes				
	Molduras				
	Isolantes acústicos				
	Mesas				

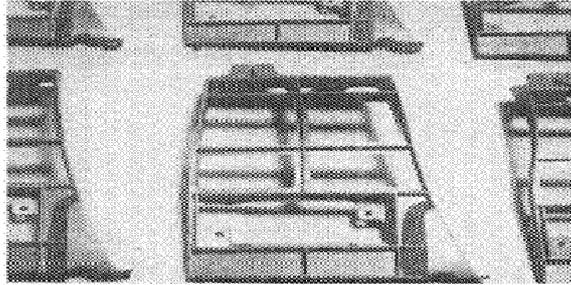
A Figura 1 apresenta algumas aplicações comerciais onde é utilizado o WPC [4]:



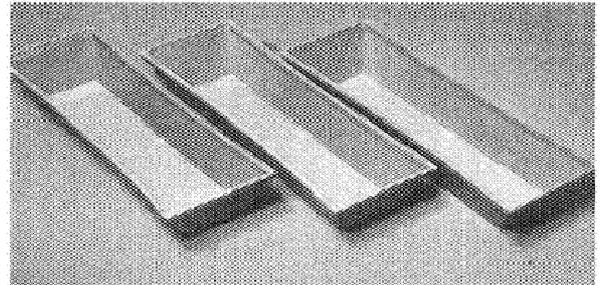
Suporte de Pincéis (Polipropileno / Farinha de Madeira)



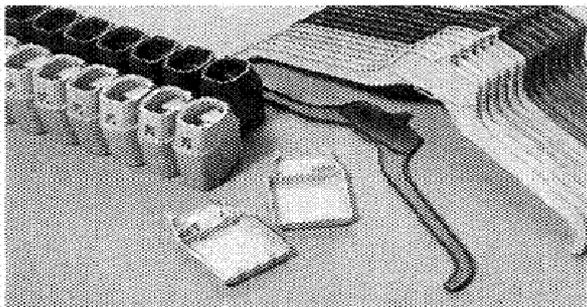
Suporte de Tesouras (Farinha de Madeira / Farinha de Madeira)



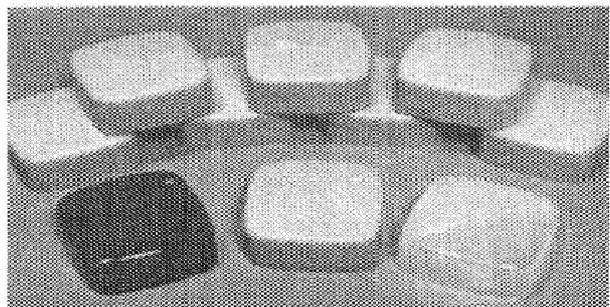
Peças de Grelha do Mazda (Polipropileno / Farinha de Madeira)



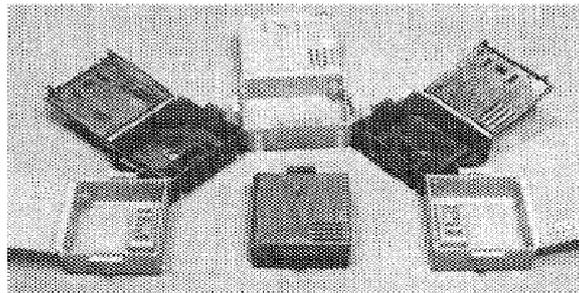
Suporte para Gessos (Polipropileno / Farinha de Madeira)



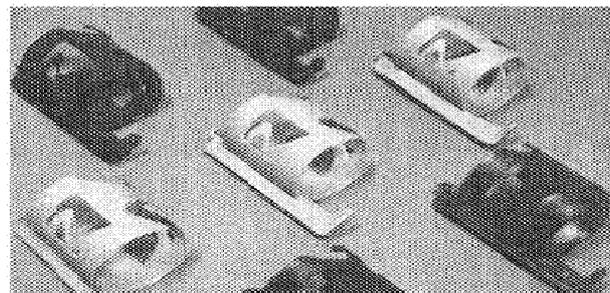
Caixas de Lanternas e Cabides (Polipropileno / Farinha de Madeira ou Jornal)



Recobrimento de Caixas de Cosméticos (Polipropileno / Farinha de Madeira)



Caixas de Carrilhão da Chrysler (Polipropileno / Farinha de Madeira ou Jornal)



Suporte de Garrafas de Bicicletas (Polipropileno / Farinha de Madeira)

Figura 1. Aplicações típicas de compósitos de polímeros termoplásticos e fibras vegetais (WPC) [4]

1.3. Vantagens e desvantagens dos WPC

Existem muitas cargas vegetais que podem ser utilizadas em WPC's, dentre elas podemos citar a farinha de madeira, juta, sisal, fibras de maconha [1]. A utilização de fibras naturais como carga possui certas limitações e vantagens comparativamente às cargas minerais. Das desvantagens podemos destacar a

elevada capacidade de absorção de umidade e sua limitação na temperatura de processamento [1]. Uma das grandes vantagens é a menor abrasividade em relação às cargas minerais, proporcionando maior vida útil e menor custos de manutenção dos equipamentos de processo dos WPC's [1].

As figuras 2, 3 e 4 apresentam comparações entre polipropileno puro, compósitos de polipropileno/cargas minerais e polipropileno/cargas vegetais (WPC), no que se refere aos custos, peso específico e propriedades mecânicas respectivamente [1].

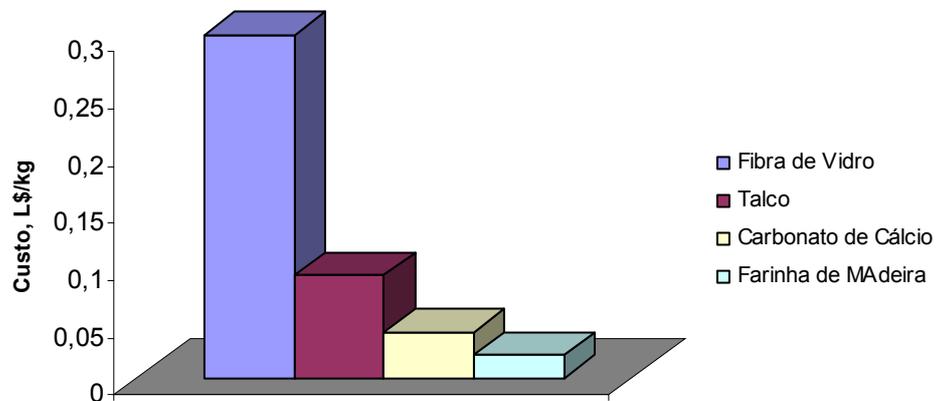


Figura 2. Custos das fibras nos compósitos de polipropileno/carga [1].

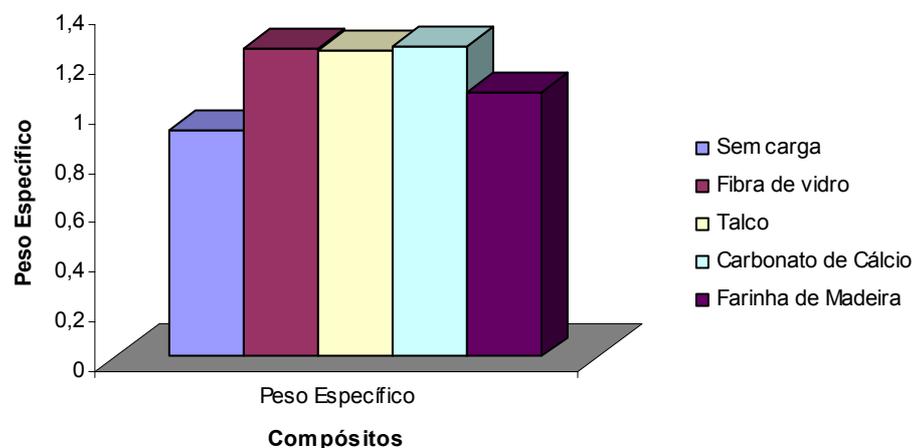


Figura 3. Peso específico de compósitos de polipropileno/ cargas em função das cargas utilizadas [1].

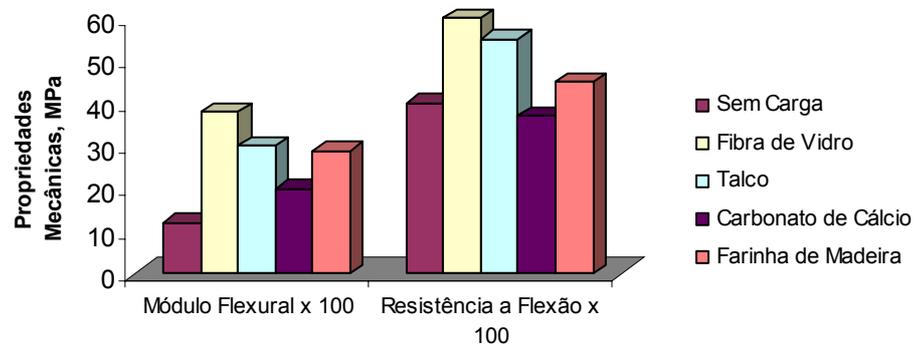


Figura 4. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno contendo 40 % de carga [1].

Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos WPC em relação à madeira [1].

Vantagens	Desvantagens
Não necessitam da aplicação de selantes, podem ser pintadas ou coloridas.	Custo mais elevado que produtos manufaturados com outros materiais.
Possuem menor absorção de umidade	Apresentam maior densidade que a madeira natural
Apresentam maior durabilidade	Decomposição é proporcional ao teor de fibra natural presente no compósito
São ecologicamente corretos porque são fabricadas a partir de materiais reciclados e são recicláveis	Requerem 3 a 4 vezes mais energia para processamento que produtos de madeira.
Podem ser fixados e processados da mesma forma que a madeira natural	Não podem ser utilizados em aplicações estruturais de alto desempenho
Necessitam de menor manutenção	Degradação por radiação ultravioleta pode ser um problema quando utilizados ao ar livre.

Conforme já mencionado anteriormente, a tecnologia dos compósitos com fibras naturais possui vantagens e desvantagens as quais estão enumeradas na Tabela 3.

Um dos fatores mais importantes no crescimento do interesse na utilização das fibras naturais como agentes de reforço deve-se ao fato de serem biodegradáveis. Desta forma, é possível obter compósitos ecologicamente mais corretos [5]. Adicionalmente, uma outra grande vantagem dos WPC's é a capacidade de maximização de suas propriedades mecânicas pela promoção química de adesões interfaciais entre fibra e polímeros [5].

Neste contexto, é muito importante entender-se a relação entre as propriedades desejadas para o produto acabado e as características químicas dos componentes do compósito, matriz polimérica e a carga vegetal, e a adesão interfacial entre os componentes.

Resumidamente, podemos citar alguns fatores que influenciam na interação matriz/carga importantes na formulação de um WPC sempre se tendo em vista a aplicação final do WPC:

- a) Propriedades dos componentes da blenda – natureza química, proporção dos componentes entre si e sua distribuição.
- b) Capacidade de modificação química da carga e/ou da matriz polimérica visando à melhoria da adesão interfacial;
- c) Método de incorporação da carga;
- d) Condições de processamento utilizado na obtenção do compósito – mistura injeção, moldagem ou extrusão.

1.4. Propriedades mecânicas

As aplicações dos WPC's dependem normalmente de suas propriedades mecânicas. Diversos autores publicaram trabalhos específicos sobre as propriedades mecânicas dos WPC's com e sem a adição de compósitos destinados ao melhoramento de suas propriedades. Muitos trabalhos científicos estudaram a influência do tipo da carga e do tamanho das fibras sobre as propriedades mecânicas [6]. O alongamento na ruptura e a resistência ao impacto são reduzidos

pela adição de fibras naturais independentemente do tamanho da fibra. O módulo de Young e a resistência à tensão dependem da forma da fibra [7].

López - Manchado [5] demonstrou para diferentes sistemas que a viscosidade aumenta gradualmente pela adição de fibras, como pode ser observado na figura 5 [5].

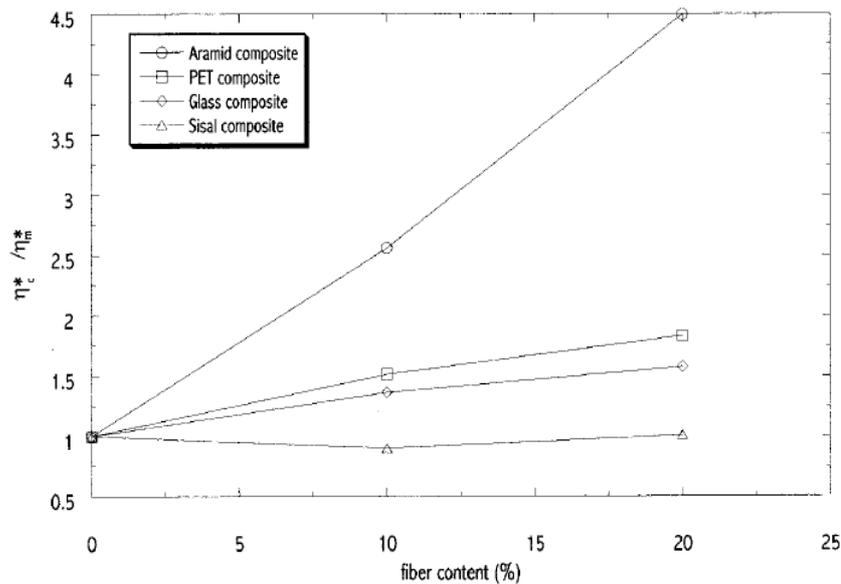


Figura 5. Viscosidade do WPC versus percentual e natureza da fibra [5]

O fato de a viscosidade aumentar pela adição da fibra é atribuído a um obstáculo de fluxo criado pela presença da mesma no compósito [5].

Tratamentos prévios sobre as fibras vegetais com soluções básicas, permanganatos, isocianatos ou peróxidos serão capazes de melhorar as propriedades de tensão de compósitos de polietileno contendo fibras curtas de sisal [8].

Polímeros contendo grupos funcionais reativos, quando aplicados em compósitos de farinha de madeira e polipropileno reciclado, são capazes de apresentar propriedades como resistência a tração maiores do que os respectivos não funcionalizados [9].

Compósitos obtidos a partir de polipropileno modificado com anidrido maleico por extrusão reativa e fibras vegetais tratadas com silanos, apresentaram melhoras

significativas em propriedades como módulo, resistência à tensão e resistência ao impacto Izod [10].

Singh et al [11] estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de poliéster/sisal e observaram que as mesmas melhoraram com modificações químicas realizadas na superfície do sisal.

Bisanda et al [12] constataram que o aumento da quantidade de cargas vegetais aumenta o módulo de elasticidade dos compósitos de resinas epóxi e sisal.

As propriedades de resistência a tração de compósitos reforçados com fibras curtas dependem fortemente do comprimento, dispersão, orientação das fibras e adesão interfacial entre fibra e matriz polimérica[3].

1.5. Matérias-primas

A enorme variedade de produtos finais de WPC, cada qual com suas propriedades mecânicas e químicas específicas, impõem aos formuladores de WPC uma enorme responsabilidade na escolha das matérias-primas envolvidas na manufatura do WPC. Além das proporções dos ingredientes, deve-se levar em conta tipo e tamanho da fibra vegetal, base química e morfologia do polímero termoplástico e sua respectiva origem, reciclado ou virgem. Muitas vezes, fibras oriundas de reciclagens necessitam de um pré-tratamento para obtenção do desempenho necessário para a aplicação final[1].

1.5.1. Madeira

Basicamente, a madeira, quimicamente, é constituída de [1,9]:

- a) Celulose;
- b) Hemicelulose;
- c) Lignina;
- d) Ceras de baixo peso molecular;
- e) Taninas;

Um fator determinante das propriedades mecânicas finais do produto acabado de WPC é o tamanho das fibras utilizadas. Este depende muito do tipo da fibra e do

seu processo de obtenção. Exemplificando: fibras oriundas de árvores coníferas possuem um comprimento médio em torno de 3 a 3,5 mm, enquanto as fibras de folhas apresentam tamanhos entre 1 a 1,5 mm [1].

As fibras de madeira disponíveis comercialmente apresentam-se na forma de serragem, farinha de madeira, fibra de madeira e celulose [1].

As farinhas de madeira, fibras escolhidas para serem utilizadas neste trabalho, são geralmente obtidas por dois processos unitários consecutivos: secagem e moagem da serragem. Normalmente as partículas de madeira disponíveis possuem razões de comprimento/diâmetro 2:1 ou 4:1 e tamanhos entre 50 a 150 μ , 100 a 200 μ , 200 a 450 μ e 450 a 700 μ . A umidade residual da farinha de madeira, um importante fator a ser considerado posteriormente no seu processamento, deve ser menor que 8,0 %. Sua densidade fica em torno de 0,1 a 0,3 g/cm³ [1].

Diversos estudos científicos realizados demonstraram que fibras curtas melhoram a rigidez do produto final, porém prejudicam os resultados de resistência ao impacto. Fibras mais longas melhoram a resistência ao impacto, contudo, apresentam dificuldades de dispersão nos polímeros [1].

Outro ponto importante a ser considerado é o tipo de madeira. Madeiras rígidas possuem maior peso específico, obtendo um WPC com maiores densidades. Madeiras flexíveis podem fornecer WPC mais leves [1].

Todos os tópicos levantados até agora, reforçam a importância na seleção do tipo de carga vegetal utilizada na manufatura dos WPC's [1].

1.5.2. Polímeros

A escolha do polímero a ser utilizado depende, logicamente, das propriedades finais desejadas, entretanto, um ponto muito importante a ser observado é que, sendo a temperatura de degradação das fibras naturais em torno de 200 °C, os polímeros devem ser limitados àqueles com pontos de fusão abaixo deste valor.

Os três tipos de termoplásticos mais utilizados nos WPC's são [1]:

1. Polietileno – Tanto virgem quanto reciclado o polietileno apresenta uma relativa facilidade para incorporação de agentes estabilizantes à degradação térmica durante o processo e aplicação final. O polietileno possui baixa

tensão superficial, a qual dificulta a pintura e pós-tratamento do produto acabado.

2. Polipropilenos – Caracterizam-se por apresentarem uma baixa resistência a degradação ambiental requerendo um alto nível de aditivos e apresentando baixas resistências ao impacto quando comparados ao polietileno. Por outro lado, o polipropileno é mais rígido e possui ponto de fusão maior que o polietileno.
3. Poli (cloreto de vinila) – É um dos polímeros mais comuns utilizados em função de sua grande versatilidade de propriedades mecânicas. O PVC pode ser flexível ou rígido.

1.5.3. Aditivos

Devido a grande diversidade de aplicações finais, com inúmeras propriedades químicas e mecânicas requeridas, foram desenvolvidas várias blendas poliméricas, utilizando-se muitos aditivos químicos para melhora das propriedades desejadas em aplicações específicas [1].

Os aditivos, em geral, são utilizados com objetivos claros e específicos, destacando-se aqueles para [1]:

- Melhorar a processabilidade dos compósitos: agentes lubrificantes e aditivos de processo;
- Promover ao sistema durabilidade durante o processo ou no tempo de vida do produto final: antioxidantes e estabilizantes UV.
- Aumentar as propriedades mecânicas do WPC: agentes compatibilizantes e modificadores de impacto.

Resumidamente, os aditivos podem ser classificados segundo seus mecanismos de atuação listados a seguir:

- Lubrificantes internos (Plastificantes) – caracterizam-se por atuarem na fase polimérica, reduzindo a viscosidade com o aumento do índice de fluidez, melhorando a dissipação de calor prevenindo a degradação pelo

cisalhamento e reduzindo a fratura do fundido com a redução da viscosidade a altas taxas de cisalhamento.

- Lubrificantes externos – atuam nas interfaces entre as resinas e outros equipamentos, reduzindo a adesão entre resinas e o metal das paredes e rosca da extrusora, reduzem a fricção e melhoram a incorporação e dispersão das cargas.
- Estabilizadores primários – atuam na captação de radicais livres gerados no sistema;
- Estabilizadores secundários – auxiliam na decomposição de hidroperóxidos, os quais promovem a degradação.
- Agentes de compatibilização – são compostos químicos os quais possuem uma parte polar que podem interagir com os grupos hidroxilas da celulose e uma parte apolar mais compatível com os hidrocarbonetos das cadeias poliméricas das poliolefinas. Comercialmente, agentes compatibilizantes contendo grupamentos como anidridos, organosilanos, isocianatos, ao lado de poliolefinas enxertadas com compostos fenólicos são os mais utilizados.

1.6. Processos de fabricação de WPC

A fabricação de WPC consiste normalmente de duas etapas distintas: a mistura dos componentes e a moldagem do produto final [13]. As matérias-primas são inicialmente submetidas a um processo chamado de mistura, produzindo um produto intermediário. Basicamente, o processo de mistura é caracterizado pela dispersão das fibras vegetais no polímero fundido, seja via processo em batelada como em misturadores contínuos. O compósito pode ser imediatamente injetado no molde na forma do produto final ou ser transformado em grãos para posteriores processamentos. Esta opção de um processo único e contínuo de mistura e moldagem final é normalmente chamada de processo em linha [13].

Embora a extrusão seja o processo mais utilizado pelos fabricantes de WPC's, várias são as possibilidades de configurações industriais para a fabricação dos mesmos, incluindo-se extrusoras e estratégias diferenciadas de produção [14, 15]. Alguns utilizam a mistura como matéria-prima para formação do produto final em uma extrusora de mono rosca, outros utilizam uma extrusora de rosca dupla para

mistura e produção do produto acabado em apenas uma etapa e alguns utilizam duas extrusoras em seqüência, uma para a mistura e outra para a extrusão do perfil [16-18].

Normalmente, os processos de mistura exigem uma etapa de pré-secagem para controle da umidade residual das fibras vegetais, entretanto, alguns processos tecnologicamente mais avançados, dispensam esta etapa preparatória, por possuírem uma zona específica para desgaseificação da mistura fundida. Estas alternativas são comuns em extrusoras de dupla rosca.

Na figura 6 tem-se um esquema resumido dos processos de fabricação de WPC's [2, 4]:

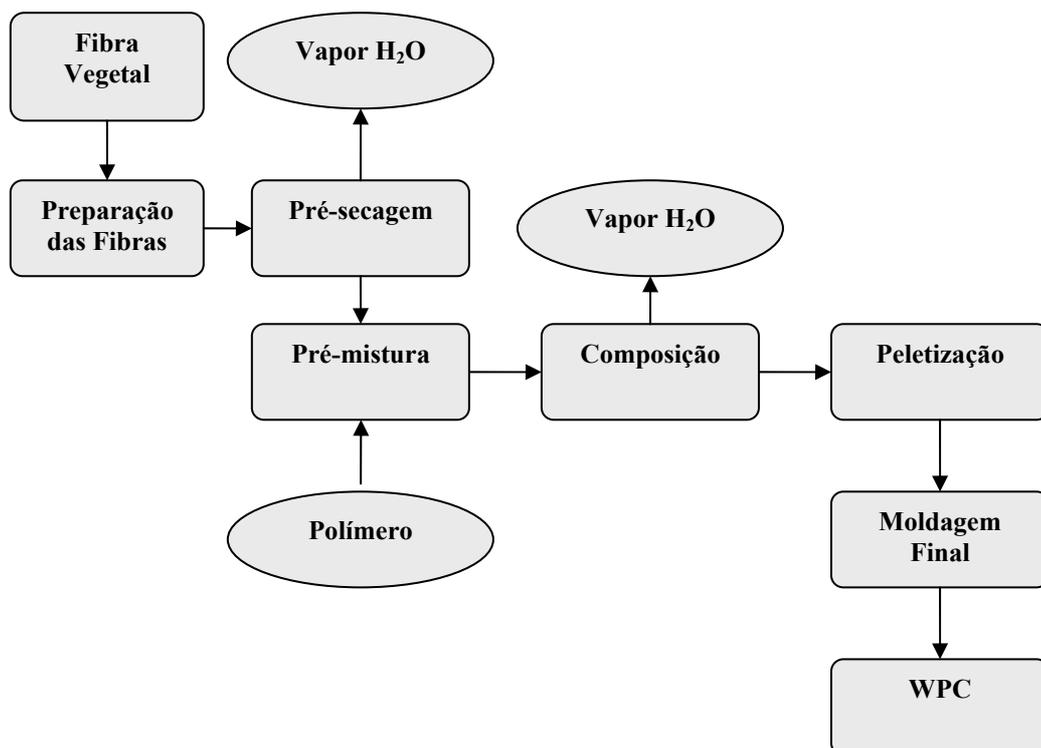


Figura 6. Esquema do processo de fabricação do WPC [4].

De uma forma geral, podemos caracterizar as diversas alternativas de etapas nos processos industriais de manufatura de WPC como:

1.6.1 Misturador

Este é a primeira etapa na fabricação do WPC. As cargas vegetais e aditivos são incorporadas e dispersas no polímero fundido para produzir um sistema heterogêneo de dispersão homogênea. O processo pode ocorrer em misturadores em batelada (misturadores termo cinéticos) ou em equipamento de fluxo contínuos (extrusoras e amassadores). As extrusoras de mistura são os equipamentos mais comuns entre os fabricantes de WPC. As matérias-primas são alimentadas simultaneamente no início da extrusora ou a carga vegetal pode ser introduzida diretamente no polímero fundido através de um alimentador lateral com o intuito de reduzir a degradação térmica da fibra vegetal. Os misturadores produzem o WPC em forma de grãos para a moldagem final na forma de produto acabado [1].

1.6.2. Extrusão mono-rosca de perfis

Caracteriza-se por ser um processo de extrusão apenas composto de uma rosca com, basicamente, elementos de transporte e alguns pontos de amassamento. É um processo de baixo custo, porém apresenta diversas desvantagens técnicas. Dentre elas podemos citar: a baixa capacidade de mistura em função da reduzida taxa de cisalhamento do equipamento, alto custo de materiais, baixa produtividade, necessidade de um sistema de pré-secagem da fibra vegetal, alto risco de queima uma vez que polímero e fibra são alimentados simultaneamente em forma de grãos já carregados e altas velocidades angulares da rosca [1].

1.6.3. Extrusão de dupla-rosca co-rotante (mistura e perfis)

Este processo é composto por um equipamento de extrusão com duas roscas com o mesmo sentido de rotação. São indicados para mistura e produção de perfis em que elevados índices de produtividade são necessários. A desvantagem deste processo é apenas a dificuldade de controle das altas taxas de cisalhamento pertinentes a este tipo de processo [1].

Os processos de extrusão permitem operações livres de solventes, com baixos tempos de residência do material e continuidade do processo. [19]

1.6.4. Extrusão de dupla rosca contra-rotante (mistura e perfis)

O processo de extrusão de dupla rosca contra-rotante caracteriza-se por um par de roscas sem fim e com sentido de rotação contrários. Tecnicamente é indicada para extrusão de perfis porque é capaz de gerar altas pressões durante o processamento. As suas principais vantagens é baixa velocidade angular e geração de baixas forças de cisalhamento. Entre as desvantagens podemos destacar a necessidade de um sistema de secagem e mistura. Um grande espaço físico é necessário e o polímero é alimentado com fibras, aumentando o risco de ocorrer queima das fibras durante o processamento [1].

Na figura 7 apresentamos um esquema de duplas roscas com eixos paralelos.

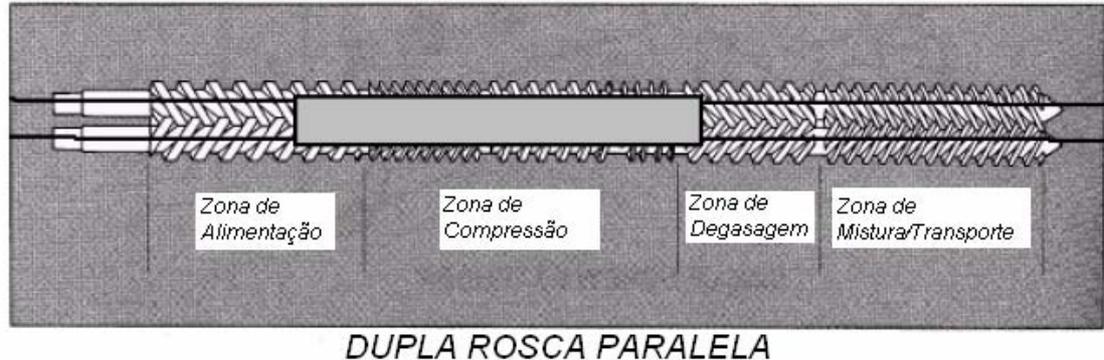


Figura 7. Representação esquemática de uma extrusora de roscas duplas paralelas [1].

Conforme já mencionado nos itens anteriores, as extrusoras de dupla rosca, contra-rotante ou co-rotante possuem duas roscas paralelas. A possibilidade de adicionarmos à configuração das mesmas, mais ou menos elementos de mistura ou de amassamento, permite um controle da taxa de cisalhamento do sistema, ou seja, quanto mais elementos de amassamento, melhores serão as taxas de cisalhamento, melhor será a capacidade de mistura e reatividade do equipamento [20].

De uma forma geral, a configuração das roscas deve garantir uma eficiente mistura do polímero, iniciador e agente de compatibilização. Em casos específicos quando se deseja realizar uma enxertia no polipropileno durante o processo de mistura via peróxidos orgânicos, a temperatura do polímero fundido terá uma ação determinante na solubilidade do peróxido e na criação dos radicais livres [19]. Finalmente a pressão e contrapressão gerada pelos elementos de mistura da rosca, contribuem para melhor dispersão dos componentes do WPC.

Machado et al [19] estudaram a evolução da enxertia de anidrido maleico em diferentes polímeros (PP, PE e EPM) em diferentes pontos de uma extrusora de dupla rosca na produção de um WPC [19]. Uma informação interessante constatada pelos autores e que demonstramos na figura 8, é que ocorreu um grande aumento no grau de enxertia logo após a primeira região de amassamento, ou região de mistura, onde temos as maiores taxas de cisalhamentos e pressão [19].

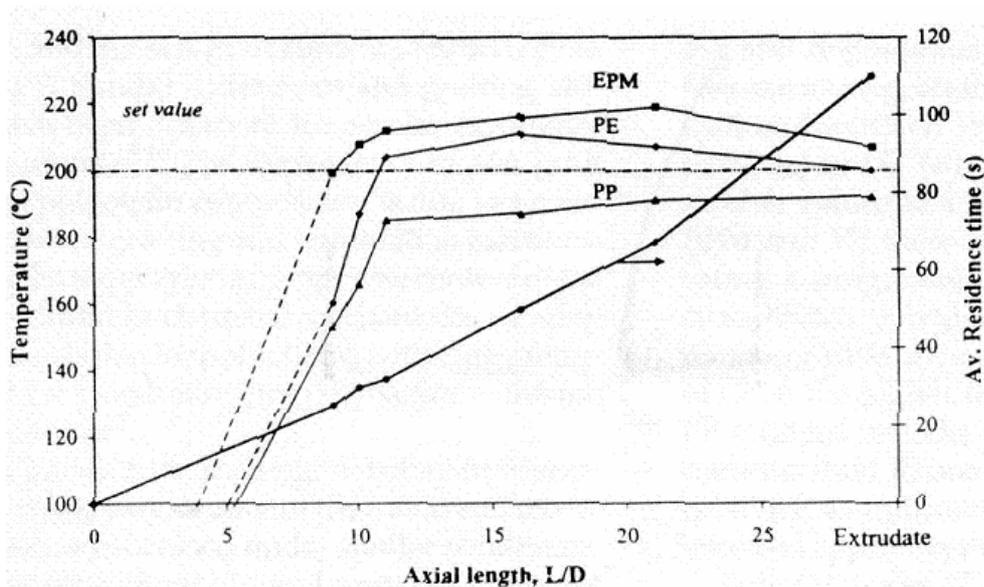


Figura 8. Evolução da enxertia em rosca de extrusão [19].

1.6.5. Extrusão de dupla rosca cônica

Máquina composta de dois parafusos cônicos sem fim. Este processo tem desempenho superior para processamento do WPC pelas seguintes razões [1]:

- a) Espaço físico minimizado para grandes capacidades de produção;
- b) Proporcionam elevadas pressões no processamento;
- c) Possuem maior flexibilidade de processo em trabalhar com diferentes necessidades de produção e variações das propriedades das matérias-primas.
- d) O largo diâmetro da rosca na zona de alimentação e o aumento da compressão ao longo da rosca tornam as máquinas cônicas apropriadas para materiais com baixa densidade aparente;
- e) O baixo diâmetro da rosca reduz as tensões de cisalhamento, deixando as fibras vegetais mais intactas;
- f) O menor comprimento de rosca significa um menor tempo de residência no equipamento. Isto permite que o material fundido atravessasse a zona de alta temperatura mais rapidamente, evitando o escurecimento das fibras de madeiras quando submetidas às temperaturas ideais para fusão do polímero.

Na figura 9 apresentamos um conjunto de roscas cônicas e as principais zonas do processo [1].



Figura 9. Representação esquemática de uma extrusora rosca dupla cônica com as respectivas zonas de processo [1].

1.6.6. Pultrusão

O processo de pultrusão produz um perfil pelo fluxo do material através de um cabeçote estacionário. A seção de alimentação tem o tamanho reduzido até a dimensão final do produto acabado. Posteriormente, a matéria-prima entra em uma seção de geometria constante onde o polímero é fundido. Finalmente, a blenda atravessa uma região de resfriamento onde o polímero termoplástico é endurecido [1].

A figura 10 representa esquematicamente um sistema de pultrusão de WPC.

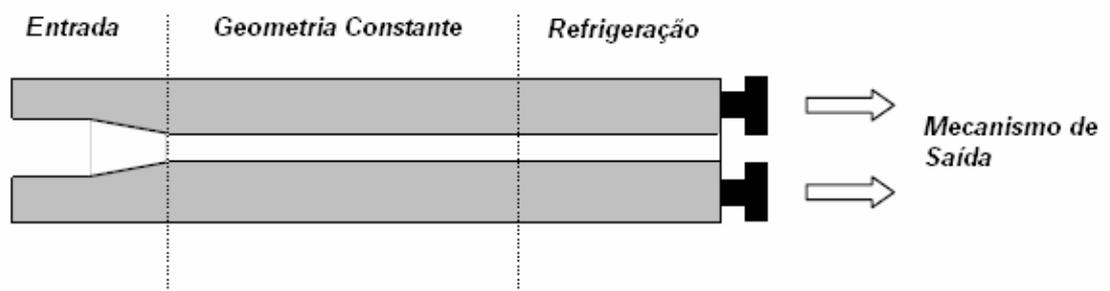


Figura 10. Sistema simplificado de pultrusão [1].

1.6.7. Moldagem por injeção

No processo de injeção de termoplásticos, a matéria-prima é alimentada em um parafuso sem fim, onde é fundida e, posteriormente, bombeada a uma cavidade fechada (molde). Após o preenchimento do molde, o sistema é refrigerado e as peças são extraídas do equipamento [1].

Na figura 11 podemos observar o processo de moldagem por injeção nas suas três etapas fundamentais: fusão na rosca sem fim, injeção do sistema fluido na cavidade fechada e abertura do molde seguida de extração da peça [1].

1.7. Objetivos e justificativas para presente trabalho

Diante do exposto até agora, podemos constatar a importância que o WPC representa no que diz respeito ao avanço tecnológico e consciência ambiental, principalmente nas questões ligadas a capacidade total de reciclagem de materiais termoplásticos, os quais possuem um elevado tempo de degradação.

Associado a isto, pode-se salientar que a indústria de sapatos vem, ao longo dos tempos, utilizando a madeira natural como uma matéria-prima para manufatura de solados de madeira por sua beleza natural, capacidade de desenvolvimento de modelos rústicos e, até pelo seu “charme” natural.

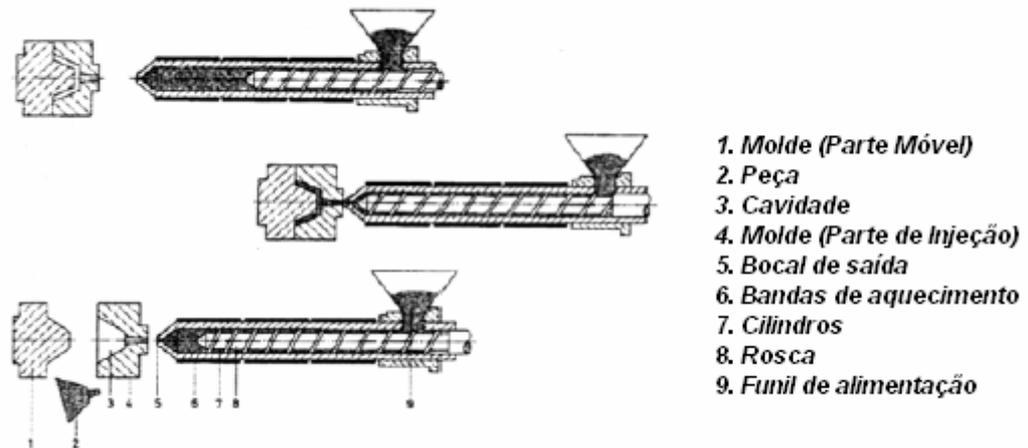


Figura 11. Esquemática do processo de moldagem por injeção de um termoplástico em 03 etapas [1].

Entretanto, apesar das vantagens estéticas já citadas, os solados de madeira natural possuem um processo de fabricação complicado e artesanal. Cada sola é cortada, lixada e acabada de acordo com o modelo de calçado desejado.

Muitos estudos e desenvolvimentos foram realizados para substituir os solados de madeira natural por materiais termoplásticos em função de sua fácil processabilidade de moldagem a quente. Atualmente, existem solados de poliuretanas pintados de forma a imitar a madeira natural. Seus custos de matéria-prima e limitações em termos de dureza e rigidez limitam sua aplicação para sapatos de baixo valor agregado.

Uma idéia muito interessante a ser trabalhada consiste no desenvolvimento de solados injetados constituídos de um material termoplástico, como por exemplo, o polipropileno tendo como carga a farinha de madeira, os quais seriam substituintes para os solados de madeira. O polipropileno, por ser um polímero com propriedades mecânicas de elevada rigidez, baixo custo e de fácil injeção, figura como uma

grande alternativa para tal desenvolvimento. Porém, sua característica apolar, alta cristalinidade e sua morfologia característica, representam um fator extremamente crítico para tal aplicação: nos processos de colagens atualmente utilizados nas indústrias de calçados, a adesão do solado aos cabedais provavelmente seriam ineficientes e contra-indicados para processamentos de solados de WPC.

Acreditamos que, com base nos conceitos de compatibilidade e miscibilidade de polímeros e cargas vegetais, aliados com a possibilidade de melhoria da adesão interfacial pelo uso de aditivos, seria viável a formulação de compósito polimérico constituído de polipropileno (fase rígida), elastômero (fase flexível) e farinha de madeira (carga) com as características necessárias para aplicação na indústria de calçados. Espera-se que o polipropileno forneça a dureza e rigidez necessária para o sistema e que a fase elastomérica constitua domínios flexíveis capazes de dispersar tensões aplicadas (resistência ao impacto) e, principalmente, introduzir no sistema domínios poliméricos passíveis de provocarem a adesão por adesivos convencionais a outros substratos. A farinha de madeira teria especificamente três funções básicas, proporcionar ao produto acabado uma característica visual rústica de madeira, funcionar como pontos de colagem superficial e conferir ao sistema propriedades mecânicas importantes, tal como a rigidez.

Sendo assim, o objetivo específico do presente trabalho é o desenvolvimento de um compósito a partir de polipropileno, elastômero, farinha de madeira e aditivos, com propriedades mecânicas otimizadas em função de uma boa adesão interfacial entre polímero/carga vegetal e capacidade de tornarem eficientes os processos convencionais de colagens, necessários para serem aplicados como matérias-primas de solados de calçados.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram explorados:

- a.** Definição de agentes compatibilizantes adequados para sistema polipropileno/carga vegetal/elastômero;
- b.** Definição das condições ótimas de processo para o sistema em análise;
- c.** Avaliação das interações químicas possíveis de ocorrer entre as interfaces do polímero e carga vegetal capazes de melhorar o desempenho do compósito;
- d.** Avaliação da morfologia do compósito por microscopia eletrônica de varredura e sua correlação com propriedades finais.

Revisão bibliográfica

II. Revisão bibliográfica

Nesta revisão bibliográfica, inicialmente apresentaremos um breve resumo das características das matérias-primas utilizadas neste trabalho. Posteriormente concentraremos nosso estudo nos aditivos de compatibilização, suas propriedades e desempenho em compósitos de polímeros e cargas vegetais. Finalmente, realizaremos uma análise das metodologias mais utilizadas para caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos.

2.1. Polipropileno – características e propriedades

O polipropileno é uma resina termoplástica produzida a partir do gás propileno. Em geral, os processos utilizados para a produção de artefatos a partir desta resina são:

- * a injeção;
- * a extrusão;
- * o sopro;
- * a moldagem de artefatos expandidos.

O polipropileno é adequado para constituir-se na matriz polimérica de compósitos reforçados com fibras [21].

Antes de 1950, os polímeros de polipropileno eram apenas alguns óleos de baixo peso molecular sem nenhum valor comercial. Sua importância começa a aumentar após a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta os quais permitiram a produção de um polipropileno estereoregular. Desta forma, observamos que o controle da estereoregularidade é de fundamental importância na síntese do polipropileno [22].

Três são os fatores definem a estereoregularidade: [22]

- O grau de ramificações;
- Seqüência dos grupos metilas pendentes;
- Posição dos grupos de metilas pendentes.

Controlando-se estes três parâmetros, podemos obter diferentes tipos de polipropilenos, todos com propriedades distintas: [22]

- a) Polipropileno isotático – inserção regular dos monômeros no mesmo lado da cadeia polimérica principal;
- b) Polipropileno sindiotático – inserção do monômero subsequente no lado oposto da unidade monomérica anterior;
- c) Polipropileno atático – inserção aleatória e inconsistente das unidades monoméricas subsequentes.

A estereoregularidade da cadeia polimérica do PP permite a cristalização. O PP isotático, por possuir uma cadeia mais regular permite uma cristalização mais eficiente e, conseqüentemente, melhores propriedades químicas e mecânicas. Por esta razão, o PP isotático tem maior valor comercial [22] e é a matéria-prima utilizada neste estudo.

Com o controle da estereoregularidade, ocorreu uma explosão da produção e consumo do polipropileno. Podemos considerar uma revolução industrial, uma vez que a resina de polipropileno passou da inutilidade, difícil de polimerizar a altos pesos moleculares, para uma incrível associação de sucesso entre a ciência e as aplicações práticas comercialmente viáveis. [22]

Outros tipos importantes de materiais poliméricos foram criados a partir desta evolução científica e tecnológica, destacando-se:

- O polietileno de Alta Densidade (PEAD);
- A borracha de Etileno-propileno (EPR);
- As borrachas de Etileno-propileno-dieno (EPDM);
- O polibutadieno;
- O poliisopreno

A cristalinidade das cadeias do PP de alto grau de cristalinidade é governada pela sua taticidade. Taticidades de 100 % seriam ideais, mas na prática geralmente

não são alcançadas. PP isotático e sindiotáticos podem apresentar-se com teores de cristalinidade entre 40 e 70 %. [22].

Por outro lado, a cristalinidade do PP atático é praticamente zero. Atualmente, sistemas modernos de catálise permitem um controle ainda maior sobre a taticidade e, por consequência, na cristalinidade. [22]

As propriedades finais dos materiais poliméricos são determinadas por diversos fatores. Entre eles podemos salientar os que dizem respeito à cadeia polimérica, como [22]:

- Taticidade da cadeia polimérica;
- Massa molecular e polidispersidade;
- Composição no caso de copolímeros;

Nos processos de obtenção de artefatos a partir de polipropileno, alguns fatores são fundamentais e exigem o seu conhecimento prévio e controle. Dentre eles podemos salientar: [22]

- Processo de fusão;
- História térmica;
- Adição de nucleantes e aditivos;
- Reações de degradação pós-síntese;
- Reticulação polimérica.

Morfologicamente, o PP pode apresentar-se sob várias formas:

- α -forma polipropileno isotático (iPP) e suas formas polimórficas (β e γ mesomórficas);
- Polipropileno sindiotático (sPP)

Tendo em vista esta maior capacidade de cristalização dos polipropilenos isotáticos e suas melhores propriedades mecânicas, este polipropileno será utilizado nos testes e análises deste trabalho.

Dentre as propriedades mais importantes do polipropileno podemos citar sua baixa densidade, excelentes propriedades térmicas, mecânicas, químicas e elétricas [21].

A tenacidade dos compósitos de polipropilenos pode ser melhorada pela adição de compostos flexíveis de elevadas massas moleculares ou elastômeros, os quais separarão fases e funcionarão como domínios flexíveis para dissipações das tensões aplicadas.

A Tabela 4 descreve as principais propriedades do polipropileno.

Tabela 4. Propriedades do Polipropileno [21].

Propriedades	Resina não reforçada
Peso Específico (g/cm ³)	0,905
Absorção de água (%), 24 h, 3 mm de espessura.	0,01 – 0,03
Resistência a tração (10 ² kgf/cm ²)	3,5
Alongamento na Ruptura (%)	10 – 20
Módulo de tração (10 ⁴ kgf/cm ²)	1,2
Módulo de flexão (10 ⁴ kgf/cm ²)	1,6
Resistência a impactos (kg cm/cm)	2,7 – 12,0
Dureza Rockwell R	80 – 110
Condutividade térmica (10 ⁴ cal/s.cm ² °C/cm)	2,8
Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/cm °C)	5,6 – 10,0
Temperatura de deflexão (°C) a 18,5 kgf/cm ²	42 – 60
Índice de inflamabilidade	HB

2.2. Cargas

2.2.1. Cargas Minerais

A utilização de camadas de reforço de fibras de vidro, com laminados reforçados de juta, carbonato de cálcio, mica, talco compatibilizados com agentes

químicos tais como silanos, demonstrou efetivamente melhoras as propriedades mecânicas do produto final. [23 – 25, 27, 29 – 30].

2.2.2. Cargas Vegetais

Diversas fibras vegetais podem ser utilizadas como cargas de reforço em compósitos de plásticos. Dentre elas podemos citar as que são oriundas da casca das plantas, conhecidas como “*bast fibers*” ou oriundas das folhas, as ‘*leaf fibers*’. Como exemplos de fibras de casca podem citar as fibras de maconha, juta, kenaf e linho e como fibras de folhas temos o sisal e a banana entre outras. [31 - 40]

2.2.2.1. Fibras Naturais e suas composições químicas

Muitas fibras naturais possuem composições químicas e físicas que as tornam, ou compatíveis com alguns materiais poliméricos ou passíveis de serem compatibilizadas com os mesmos, buscando alguma propriedade final desejada.

Conforme já citado anteriormente, as fibras naturais possuem muitas vantagens técnicas e comerciais quando comparadas com as cargas minerais.

As condições climáticas, idade e processos de digestão influenciam tanto na estrutura quanto na sua composição química da fibra. [41]

Um outro parâmetro importante é o tamanho das fibras. Fibras finas e pequenas são mais indicadas por promoverem uma maior área superficial de contato permitindo uma distribuição mais homogênea quando comparadas com fibras longas. Desta forma a compatibilidade da fibra e matriz polimérica é maior [42 – 43].

Geralmente os componentes das fibras naturais são:

- Celulose;
- Hemicelulose;
- Lignina;
- Pectina;
- Ceras;
- Substâncias Solúveis em Água.

Basicamente os principais componentes das fibras naturais e, por conseguinte, os determinantes das propriedades mecânicas finais são: a celulose, hemicelulose e a lignina. [44]

2.2.2.1.1. Celulose

A celulose é um polímero linear de condensação constituído a partir de unidades de D-anidroglicopiranosose ligados com β -1,4-glicosídico. [44]

As fibras naturais possuem tipos de celuloses diferentes, cada qual com sua própria geometria de célula. Esta geometria é fundamental na determinação das propriedades finais bem como nos processos de tratamento das fibras. [44]

Adicionalmente, a celulose sólida é composta por estruturas microcristalinas com regiões cristalinas e regiões amorfas.

A figura 12 demonstra a estrutura molecular proposta para a celulose.

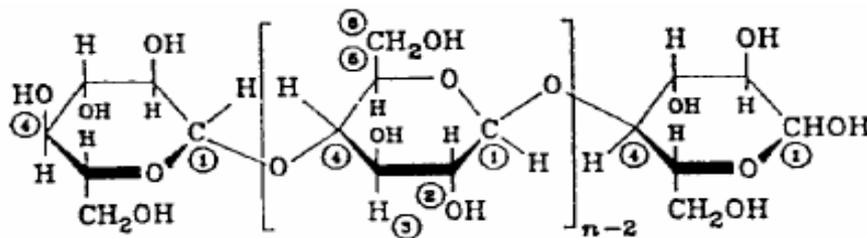


Figura 12. Estrutura molecular da celulose [44]

2.2.2.1.2. Hemicelulose

A hemicelulose é um composto químico natural formado por uma série de polissacarídeos, com exceção de pectinas, os quais permanecem ligados a celulose após a lignina ter sido removida [44].

Dentre as principais diferenças entre hemicelulose e celulose podemos destacar alguns importantes aspectos:

- A) Possuem várias unidades diferentes de açúcares, enquanto a celulose contém apenas 1,4- β -D-glicopiranosose;
- B) As cadeias possuem um grau considerável de cadeias ramificadas enquanto que na celulose, as cadeias são lineares;

C) O grau de polimerização é de 10 a 100 vezes maior que a hemicelulose.

D) A hemicelulose difere de planta a planta contrariamente à celulose.

Na figura 13 temos a estrutura molecular proposta para a hemicelulose.

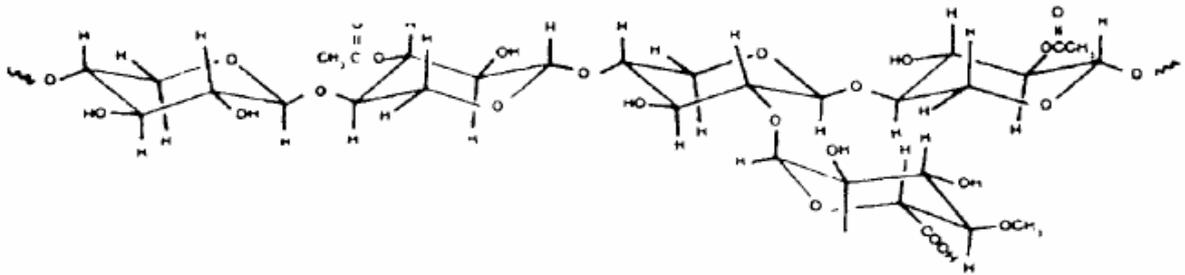


Figura 13. Estrutura molecular da hemicelulose [44]

2.2.2.1.3. Lignina

A lignina é um polímero hidrocarbônico complexo apresentando estruturas alifáticas e aromáticas.

A figura 14 apresenta a estrutura química proposta para a lignina [44].

2.2.2.1.4. Pectina

A pectina é um nome coletivo para heteropolissacarídeos, os quais consistem essencialmente de ácido poligalacturana. Pectina é solúvel em água após a neutralização parcial com bases como hidróxidos de amônio. [44]

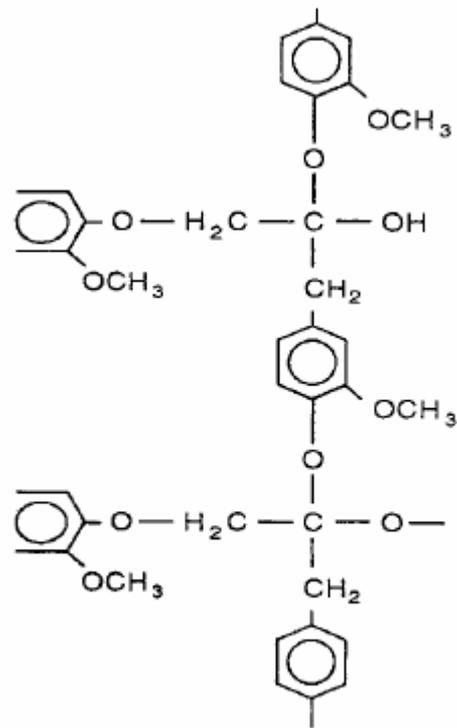


Figura 14. Estrutura molecular da lignina [44]

2.2.2.1.5. Ceras

As ceras estão presentes na constituição da maioria das fibras naturais. Podem ser extraídas com solventes orgânicos. Geralmente, são constituídos de diferentes tipos de álcoois, os quais são insolúveis tanto em água quanto em alguns ácidos (ácido palmítico, ácido oleoginoso e ácido esteárico) [44].

2.2.2.1.6. Estrutura física das fibras naturais

Basicamente, as fibras naturais são compostas de várias células. Estas são formadas fora das microfibrilas cristalinas de celulose. As células são conectadas entre si pelas ligninas e hemiceluloses amorfas, formando-se desta forma as camadas completas [44].

Diversos trabalhos analisaram propriedades mecânicas de diferentes fibras naturais. Em suas composições, existem diferentes razões entre celulose e hemicelulose/lignina e as orientações das microfibrilas de celulose. Estas diferenças

são responsáveis pelos comportamentos físicos e químicos diferenciados detectados para cada tipo de fibra natural [44].

2.2.2.1.7. Propriedades de superfície

Para determinação de processos, materiais e as condições ideais para aumento da adesão interfacial entre o material de reforço a base de celulose e matriz polimérica, é muito importante ter-se um conhecimento básico das características principais da superfície da fibra natural.

A superfície de madeira e das fibras naturais, em geral, é constituída por um complexo sistema heterogêneo polimérico composto de diferentes quantidades de celulose, hemicelulose e lignina [44]. As características da superfície das fibras dependem da morfologia do polímero que a constitui, condições de extração e processamento.

Esta modificação da superfície das fibras têm sido o objeto de vários estudo científicos para determinação de sistemas de compatibilização e definição de mecanismos eficientes para aumentar a adesão interfacial da fibra/polímero, melhorar a capacidade de dispersão das fibras e, conseqüentemente, incrementar as propriedades mecânicas e químicas dos WPC's.

2.3. Aditivos

2.3.1. Agentes de compatibilização

Muitas das propriedades químicas e mecânicas são definidas por parâmetros tais como: dispersão das partículas da carga, distância inter-molecular e adesão entre as fases. O controle do grau de adesão entre a fibra e a matriz polimérica é fundamental para aplicações de alto desempenho uma vez que uma boa adesão entre fibra e matriz polimérica aumenta as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras naturais [5, 45 - 46].

Um outro fator muito importante é a morfologia da fase cristalina ao redor das fibras, uma vez que os cristalitos poderão afetar a adesão entre fibra e matriz polimérica [45].

A interfase pode ser definida como uma região ao redor da fibra, a qual possui propriedades diferentes das da matriz polimérica. O estudo detalhado nesta região interfacial é de extrema importância uma vez que propriedades do produto acabado podem ser definidas pelo comportamento desta região. Exemplificando, a transferência de tensão dentro do sistema – um importante parâmetro para as propriedades do compósito – será determinada pelo desempenho da interfase, ou seja, a transferência eficiente da tensão da matriz polimérica para as fibras possui uma influência crucial na obtenção de produtos com boas propriedades mecânicas [45 - 47]. Correlacionando este fato a adesão interfacial, constata-se que uma forte adesão proporciona uma alta resistência e rigidez [48], entretanto, possui uma baixa resistência ao impacto porque permite uma fácil propagação da fratura através da matriz e da fibra. Por outro lado, a fraca adesão, provavelmente provocada pela existência de espaços vazios na interface, implicará em transferência de tensão entre fibra e matriz polimérica ineficiente, resultando em um compósito de baixa rigidez [7].

Uma vez que, as fibras vegetais são altamente polares pois contêm grupos hidroxilas em sua superfície [96], poucos polímeros são capazes de estabelecerem interações químicas com as mesmas, com exceção daqueles capazes de formar ligações de hidrogênio [92]. Esta incompatibilidade entre as fibras vegetais hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos constitui-se em um grande obstáculo para a incorporação das fibras na matriz polimérica. Além disto, esta incompatibilidade se reflete em uma adesão interfacial muito fraca, conseqüentemente, baixa capacidade de transferência da tensão, com redução das propriedades mecânicas dos compósitos [7, 40, 49 - 57].

Embora a maior parte dos WPC's serem, consideravelmente, menos rígidos que a madeira sólida natural, adicionando-se fibras vegetais a plásticos não reforçados podemos melhorar significativamente a rigidez destes, mas em contra partida, os tornamos mais quebradiços comparados ao plástico puro [58 - 59]. Estudos já realizados em compósitos de fibras vegetais e madeira constataam a importância da compatibilização entre fibra hidrofílica e matriz polimérica termoplástica hidrofóbica. Faz-se então necessário a utilização de compostos químicos capazes de maximizar esta adesão interfacial, chamados de agentes de compatibilização. [47, 60 - 63].

A adesão é usualmente mais forte em polímeros polares capazes de formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas presentes nas superfícies das fibras vegetais. [3]

A compatibilização entre carga e matriz polimérica pode ocorrer por meio de tratamentos prévios das fibras vegetais.

Normalmente, a compatibilização em compósitos de polipropileno, faz-se em duas etapas:

(1°) Enxertia no polipropileno, ou seja, incorporação, por ligação química, de um grupamento polar á cadeia polimérica;

(2°) Estabelecimento das interações do polímero enxertado com os grupos hidroxilas presentes na superfície das partículas de madeira.

Dentre as enxertias usuais no polipropileno, destaca-se a do anidrido maleico. A reação deve ser conduzida na presença de peróxidos orgânicos que atuam como iniciadores e se decompõem com a temperatura, gerando dois radicais primários, responsáveis pela abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, criando o chamado macroradical polimérico capaz de estabelecer uma ligação química com a molécula do anidrido maleico [50].

2.3.1.1. Métodos para modificação de superfície de fibras naturais

Um dos métodos mais utilizados para a compatibilização da matriz polimérica com cargas vegetais consiste na mudança das características das superfícies das fibras vegetais. Tais modificações de superfícies causam melhorias notáveis das características dos compósitos [44]

Podemos realizar a modificação através de métodos químicos ou físicos.

2.3.1.1.1. Métodos físicos

Os métodos físicos caracterizam-se por tratamentos que influenciam as interações mecânicas dos polímeros e não modificam as propriedades químicas das

superfícies das fibras naturais[44, 46]. Dentre os principais processos físicos podemos citar:

- a) Estiramento;
- b) Calandragem;
- c) Tratamento térmico;
- d) Descargas elétricas;

2.3.1.1.2. Métodos químicos

Os métodos químicos são processos onde se utilizam compostos específicos capazes de alterar as características químicas da superfície da carga vegetal promovendo a interação da mesma com a matriz polimérica. No caso específico da madeira, os tratamentos químicos presentes tem por objetivo principal reduzir o número de hidroxilas nas fibras ou introduzir reticulações através de ligações químicas ou físicas entre as macromoléculas poliméricas da fibra de madeira e a matriz polimérica, e desta forma, aumentar a adesão interfacial [64 - 65].

O aumento da adesão interfacial pode ser explicado pela reação química que ocorre entre os grupos funcionais do agente de compatibilização e grupos hidroxilas presentes na superfície da fibra celulósica combinada com a capacidade de difusão da cadeia do agente de compatibilização para a matriz polimérica durante o processo.

Analisando o exemplo de um caso de compatibilização de um compósito constituído de polietileno de alta densidade e farinha de madeira com anidrido maleico e/ou ácido acrílico enxertados, pode-se considerar que existe a possibilidade de ambos os agentes de compatibilização ligarem-se à farinha de madeira, expondo as cadeias de poliolefinas na superfície da farinha de madeira [47]. Esta hipótese foi confirmada em estudo anterior [66] pela técnica de espectroscopia de FTIR e fotoeletrônica as quais demonstram que tanto o ácido acrílico quanto o anidrido maleico enxertados na poliolefina, sofreram reação de esterificação com os grupos hidroxilas da superfície da farinha de madeira [66]. Os picos associados ao modo vibracional dos grupos CH_2 característica das cadeias de poliolefinas do agente de compatibilização e os picos referentes ao modo vibracional do grupo éster foram identificados no espectro de FTIR, comprovando a reação de

esterificação. Resultados de XPS confirmaram esta premissa visto que a razão atômica oxigênio/carbono (O/C) reduziu-se drasticamente após a modificação da fibra. A redução na razão atômica O/C foi um indicativo que o agente de compatibilização rico em grupos contendo carbono foi ligado quimicamente a superfície da celulose. A Figura 15 apresenta uma proposta do mecanismo para esta reação[47, 67].

De uma forma geral, conforme mencionado anteriormente as propriedades mecânicas dos WPC's são proporcionais à dispersão das cargas vegetais na matriz polimérica. Esta capacidade de dispersão está associada à hidrofiliabilidade da fibra e, conseqüentemente, sua redução melhora a dispersão e as propriedades mecânicas dos WPC's. Isto pode ser obtido pela utilização de alguns materiais como ácido esteárico ou silanos [44].

Exemplificando, materiais com ácido esteárico ou silanos tornam as fibras mais hidrofóbicas melhorando a sua dispersão da matriz polimérica [44].

Vários estudos de compatibilização química ou tratamento e modificação das propriedades de superfície das fibras foram publicados no decorrer dos anos. Dentre as diversas metodologias podemos destacar:

a) Tratamento das fibras ou utilização polipropileno modificado com anidrido maleico enxertado (PP-g-MA)

A compatibilização através de polipropileno modificado com anidrido maleico vem sendo objeto de diversas pesquisas e publicação de trabalhos no mundo inteiro. Esta metodologia vem apresentando bons resultados no sentido de aumentar a resistência mecânica, como conseqüência do aumento da adesão interfacial entre a fibra e a matriz polimérica [52 – 55, 67 – 72].

A presença dos grupos de anidrido maleico promove a formação de ligações covalentes entre a interface da fibra e a matriz polimérica conforme mecanismo proposto na figura 15 [44, 67, 69].

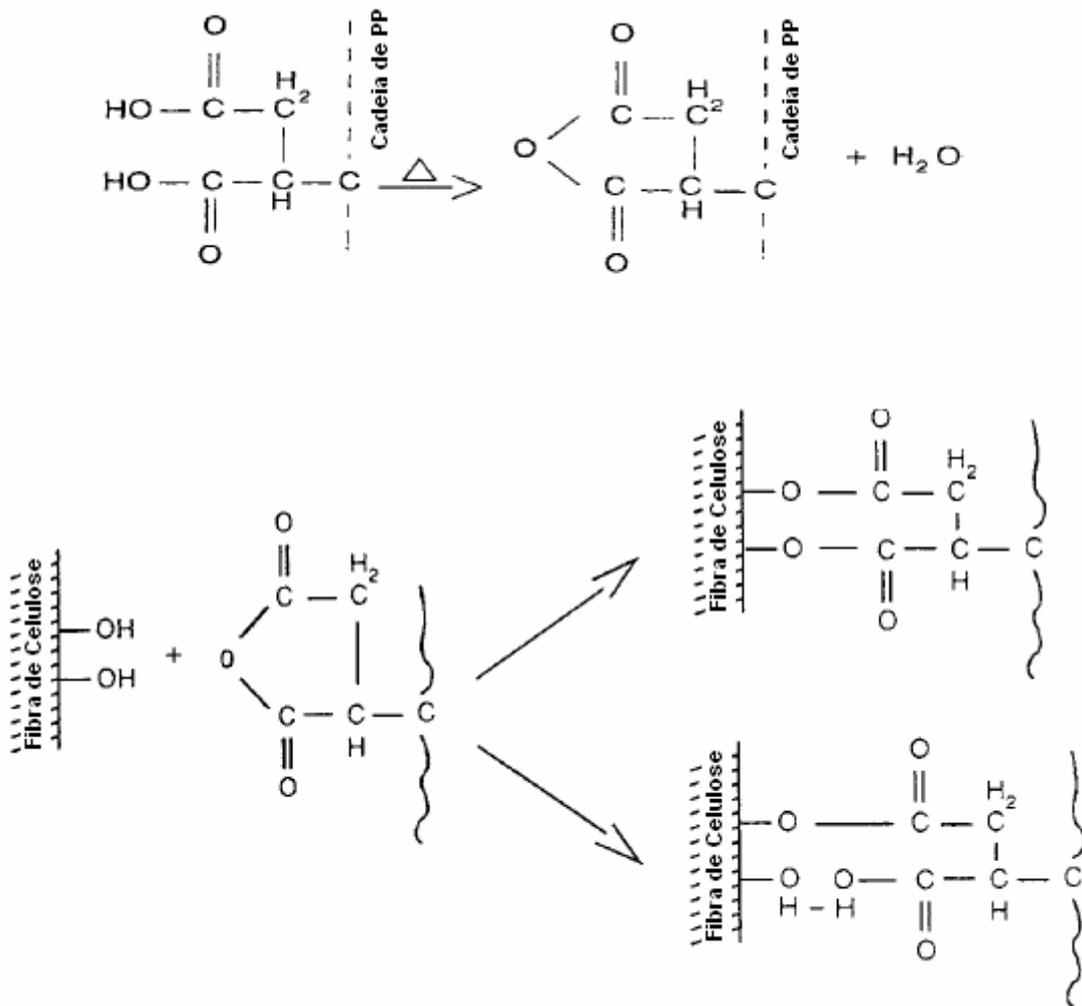


Figura 15. Mecanismo proposto de atuação do anidrido maleico como agente de compatibilização de fibras com termoplásticos[44]

Observa-se que existe a possibilidade da formação de uma ligação química entre as hidroxilas presentes na superfície da fibra vegetal e o grupo ácido do anidrido maleico ligado ao polímero, (PP modificado com anidrido maleico) resultando em uma forte adesão na superfície da fibra [44, 45, 67].

A forte interação pode ser esperada uma vez que pela reação de esterificação a cadeia polimérica do agente de compatibilização ficará ligada à superfície da fibra de celulose, podendo a mesma difundir e se incorporar a matriz polimérica aumentando o número de enovelamentos durante o processamento. [47]

Como o anidrido maleico tem em sua cadeia polimérica um anel de cinco membros, existe uma resistência espacial a homopolimerização. De outra forma, o anidrido maleico é mais tendente à copolimerização com a poliolefina que a

homopolimerização durante o processo de enxertia. Como resultado, cada anidrido maleico é diretamente enxertado na cadeia principal da poliolefina e é acessível para formar ligação com a superfície da farinha de madeira [47].

Marcovich et al [73] analisaram a possibilidade de incorporar farinha de madeira ao polietileno de alta densidade através da enxertia do anidrido maleico ao polietileno simultaneamente em processo de extrusão de dupla rosca co-rotante. Esperava-se que em presença do iniciador peróxido orgânico, o polietileno e a farinha de madeira seriam ligados quimicamente entre si, pelo anidrido maleico, formando um copolímero enxertado e produzindo uma ponte com a superfície da farinha de madeira e os segmentos de polietileno. Posteriormente, o polietileno enxertado passaria a ser um componente da fibra de madeira, o qual seria incorporado à matriz polimérica formando enovelamentos e/ou ligações de hidrogênio com os demais grupos hidroxilas da superfície da fibra vegetal e/ou pontes de hidrogênio com os grupos - COOH com os grupos de anidrido maleico adjacentes.

Bettini et al [50] estudaram a influência da variação do teor do peróxido como iniciador e anidrido maleico no processo de enxertia do polipropileno em um processo de extrusão reativa de dupla rosca através de análises de espectrometria de FTIR, índice de fluidez, DSC e RMN.

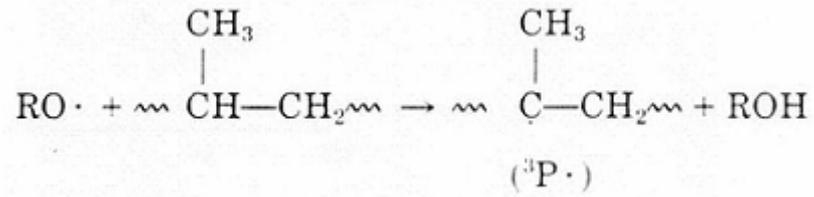
O processo de enxertia com anidrido maleico, em presença de peróxidos orgânicos, pode ser conduzido em reômetro de torque ou extrusora, de monorosca ou dupla rosca, entretanto, apenas em extrusoras reativas de duplas roscas o processo de incorporação da fibra, enxertia e compatibilização podem ser realizadas simultaneamente [50].

O mecanismo proposto por Bettini et al [50] pode ser descrito da seguinte forma:

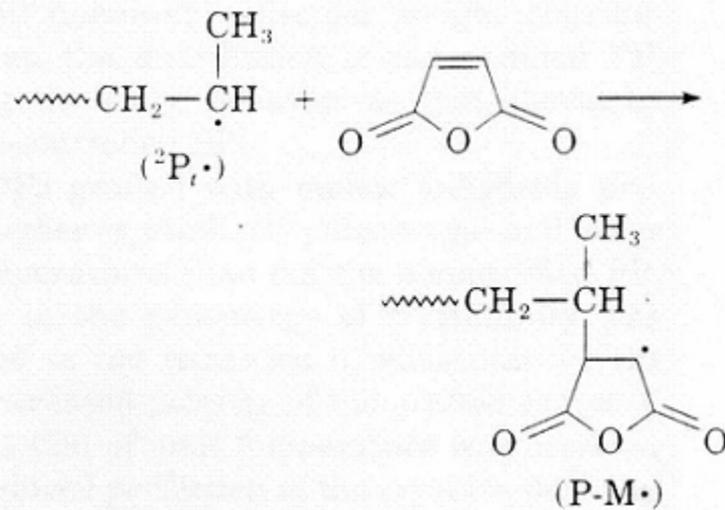
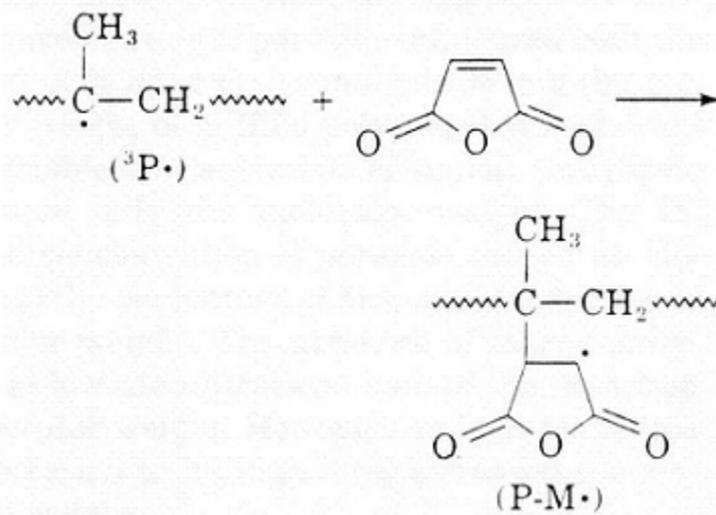
- a) Decomposição do peróxido por calor criando dois radicais primários;



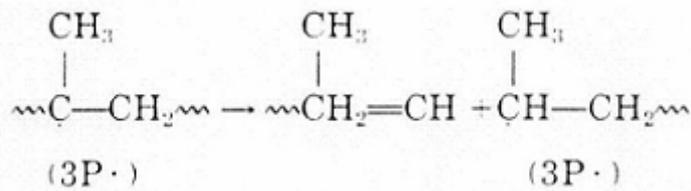
- b) Abstração do hidrogênio da cadeia de polipropileno formando macroradicaís;



c) Reação do anidrido maleico com o macrorradical



d) Cisão β em casos onde não houver disponibilidade de moléculas de anidrido maleico para a enxertia



Teoricamente o percentual de polipropileno enxertado com anidrido maleico é proporcional à concentração de peróxidos, ou seja, aumentando o teor de peróxido tem-se um aumento de PP-g-MA e, conseqüentemente, aumento do índice de fluidez. Isto é esperado em função de quanto mais peróxido utilizado maior será a quantidade de radicais primários formados e, conseqüentemente, maior concentração de macroradicaís disponíveis para reação com o anidrido maleico. Entretanto, como a reação de cisão β é de alta velocidade, caso não houver a presença do anidrido quando da formação do macroradical, a molécula de polipropileno sofrerá uma cisão, ocasionado perda de propriedades mecânicas e queda do índice de fluidez. De uma outra forma, a degradação da matriz polimérica é mais acentuada a altas concentrações de peróxidos aliados a baixas concentrações de anidrido maleico como resultado da alta formação de radicais primários e, conseqüentemente, a formação de macroradicaís poliméricos [50].

De uma forma geral, entre todos os métodos de compatibilização já estudados, a utilização de polipropileno enxertado com anidrido maleico vem apresentando os melhores resultados para melhorias da adesão interfacial em sistemas de polipropileno e fibras de celulose. [46].

b) Tratamento com componentes que contém grupos metanol

Os compostos que contém grupos metanóis (-CH₂OH) formam ligações estáveis com as fibras de celulose, através de ligações de hidrogênio[44].

c) Tratamento com isocianatos;

É uma das metodologias mais utilizadas para compatibilização e aumentos das propriedades mecânicas de compósitos de fibras vegetais com PVC ou PS.

Dentre a ampla família dos isocianatos, o mais utilizado é o polimetileno-polifenil-isocianato (PMPPIC) ou em estado puro ou dissolvido em plastificantes [44].

O aumento da adesividade ocorre devido as fortes interações entre os elétrons π deslocalizados dos anéis benzênicos do PMPPIC e do PS ou com os elétrons dos átomos de cloro no caso do PVC [44].

O mecanismo proposto está demonstrado na figura 16 [44].

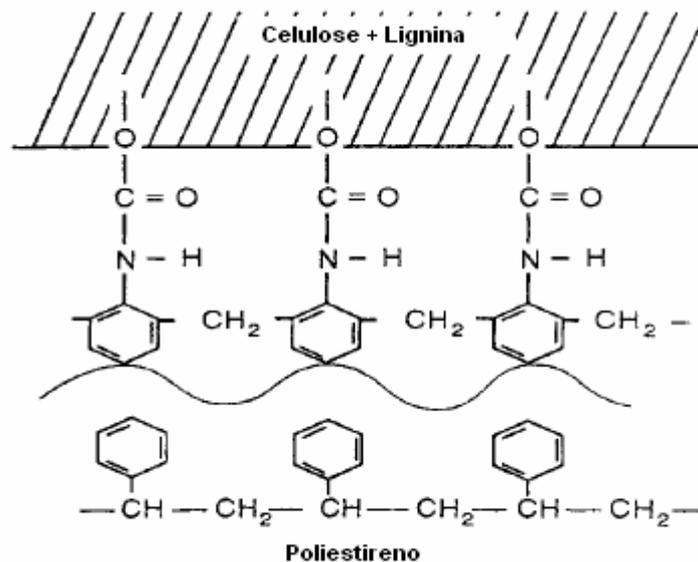


Figura 16. Mecanismo proposto para a interação de isocianatos com fibra vegetais com PVC e PS [44]

d) Agentes de compatibilização com triazinas;

Os derivados de triazinas formam ligações covalentes com as fibras de celulose, conforme o mecanismo proposto na figura 17 [44].

Uma vez que os compostos de triazina formam ligações com os grupos hidroxilas presentes na superfície das fibras de celulose, sua utilização, além do aumento das propriedades mecânicas do compósito final, também proporciona a redução da capacidade de absorção de umidade pelos seguintes fatores [44]:

- a) Redução do número de grupos hidroxilas da celulose, os quais podem coletar as moléculas de água;
- b) Redução da hidrofibilidade da superfície das fibras [44].

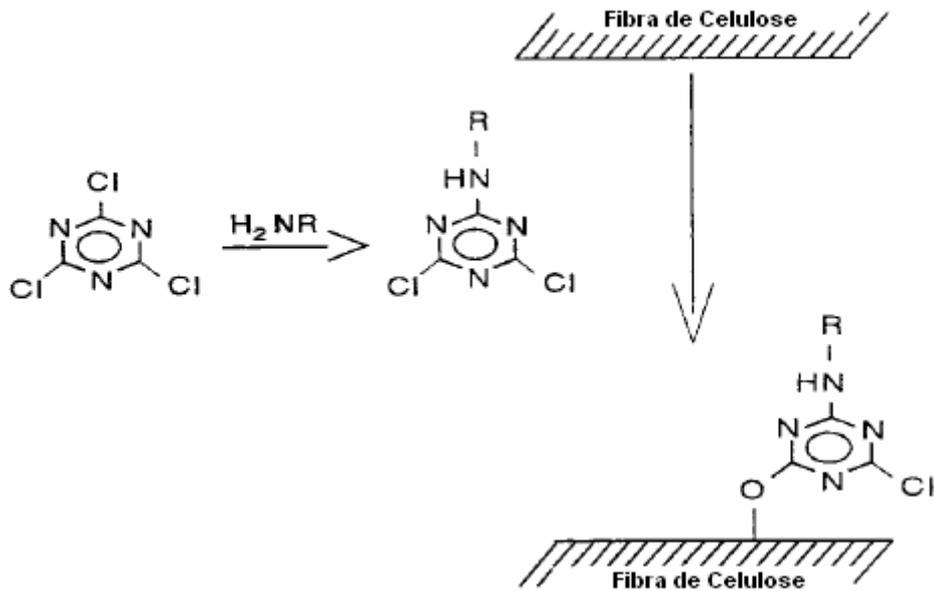
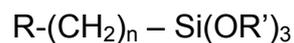


Figura 17. Mecanismo proposto para a interação de fibras de celulose com triazinas [44]

e) Organosilanos como agentes de compatibilização

Organosilanos são os agentes de compatibilização mais utilizados, comercialmente, para aplicações em compósitos poliméricos a base de fibras de vidro. A fórmula geral dos organosilanos pode ser representada por:



Onde

n pode variar de 0 a 3

OR' é o grupo alcoxi hidrolizável, tais como O – CH₃, O – CH₂ – CH₃.

R é um radical orgânico.

O grande responsável pela interação da fibra com a matriz polimérica é o grupo funcional R o qual pode copolimerizar ou formar redes interpenetrantes. A reação de cura de um substrato tratado com o silano torna-se mais eficiente com o aumento da umidade da resina [44].

O mecanismo geral da compatibilização por alcoxi-silanos está representado na figura 18 [44].

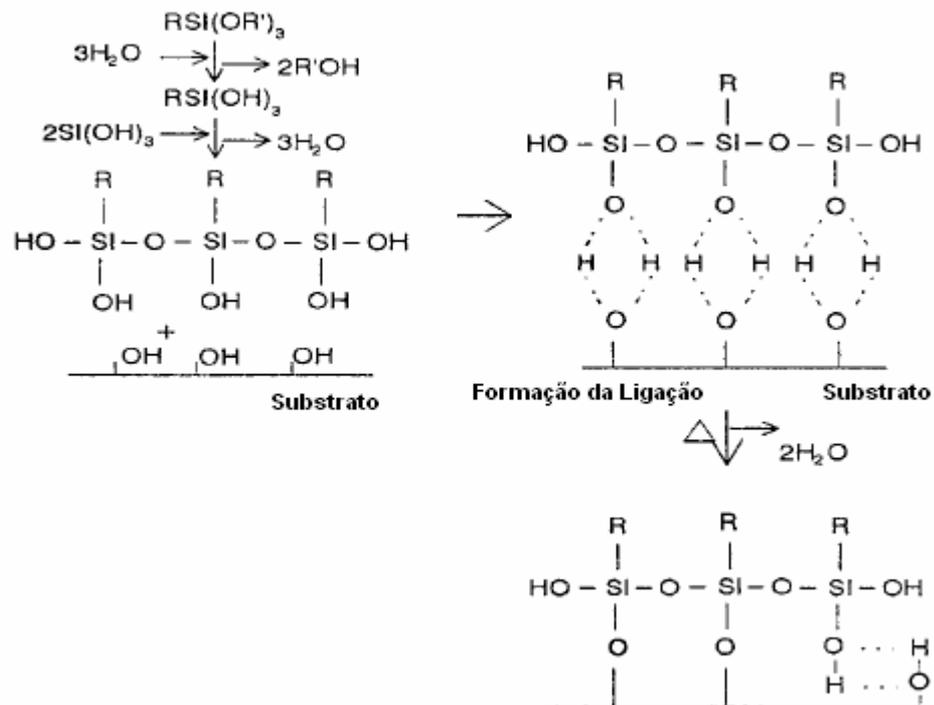


Figura 18. Mecanismo proposto para atuação dos organosilanos como agentes de compatibilização em compósitos [44]

Mieck et al [74, 77] sugerem que os alcoxi-silanos funcionais não formam ligações químicas entre a fibra de celulose e a matriz polimérica, entretanto, é possível e coerente admitirmos que as longas cadeias hidrocarbônicas resultante da utilização de alcoxi-silanos influenciam na molhabilidade das fibras e afinidade química do polipropileno. Isto pode ser responsável pelo incremento de propriedades mecânicas dos compósitos modificados com alcoxi-silanos.

Outros pesquisadores, como Ichazo et al [7] compararam o efeito provocado de diversos agentes e métodos tais como: pré-tratamento com hidróxido de sódio, o

uso de polipropileno enxertado com anidrido maleico e o uso de silanos. Concluíram que o tratamento da farinha de madeira com silanos produz um efeito muito similar ao pré-tratamento com hidróxido de sódio, ou seja, melhorando o módulo de tensão sem aumento significativo na resistência à tração e ao impacto. Usando este processo de compatibilização, espera-se a formação de silanol como resultado de hidrólise e seu respectivo siloxano como um efeito da condensação, o que favoreceria a formação de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxilas presentes na superfície da fibra de madeira. Provavelmente, pela alta reatividade dos siloxanos, estes foram realmente formados e se tornaram excessivamente longos a ponto de sofrerem reações de reticulação e, conseqüentemente, a formação de uma fraca interface [7, 78].

2.3.2. Propriedades dos compósitos de fibras naturais com agentes de compatibilização

Análises químicas e propriedades mecânicas dos compósitos dão indicativos da formação de interações químicas entre fibras vegetais e matriz polimérica. Discutiremos a seguir algumas destas propriedades e sua relação com o aumento da adesão entre as fases de um compósito

2.3.2.1. Torque Final da mistura na obtenção dos compósitos

Em geral, a presença de fibras aumenta gradativamente a viscosidade do material conforme demonstrado na figura 5. Isto pode ser explicado em termos do aumento dos obstáculos ao fluxo produzido pela presença das fibras [5].

O aumento da viscosidade durante o processamento do WPC pode ser constatado pelo aumento do torque do equipamento, uma vez que maior quantidade de energia será necessária para manter a rotação do equipamento constante.

Desta forma, podemos considerar que a variação do torque pode ser um indicativo de aumento da adesão interfacial entre fibra e matriz polimérica.

2.3.2.2. Dispersão das fibras

Krache [79] propõe que uma importante função dos agentes de compatibilização é reduzir a tensão interfacial o que permite a obtenção de uma melhor dispersão, aumenta a adesão e, ao mesmo tempo, melhora a processabilidade e propriedades mecânicas do produto acabado.

López-Machado et al [5] determinaram que uma boa dispersão das fibras dentro da matriz polimérica é uma das condições primárias para obtenção de melhores desempenhos mecânicos de compósitos.

Copolímeros de polipropileno enxertados com anidrido maleico permitem a produção de WPC's com alta dispersão das fibras, boa molhabilidade, boa adesão entre as fibras e, conseqüentemente, boas propriedades mecânicas do material final [46, 80, 81].

2.3.2.3. Módulo de Young

Gassan et al [41] verificaram que o uso de dimetiluréia em quantidades médias de 12 % como agente de compatibilização em compósitos injetados de flax/polipropileno, resultou em 25 % de aumento na tensão de ruptura e 20 % de aumento no módulo de Young.

López-Manchado et al [5] constataram um aumento no módulo de Young pela adição de fibras, conseqüência do aumento da rigidez do compósito.

Nuñez et al [80] e Qiu et al [46] em seus estudos sobre sistemas de compatibilização de compósitos de farinha de madeira e polipropileno também verificaram um aumento do Módulo de Young com a incorporação de farinha de madeira ao compósito e utilização da agente de compatibilização.

Albano et al [78] publicaram trabalhos sobre as propriedades mecânicas e o comportamento morfológico de compósitos de PP/Farinha de madeira, PP/sisal compatibilizados com polipropileno enxertado, pré-tratamento das fibras com NaOH e silanos. De uma forma geral todos os compósitos compatibilizados apresentaram um Módulo de Young maior do que os não compatibilizados. Adicionalmente, Albano [82] constatou um desempenho superior dos polipropilenos enxertados e silanos.

2.3.2.4. Resistência à tração

A resistência à tração de compósitos obtidos pela adição de agentes de compatibilização a base de anidrido maleico é em torno de 3 vezes maior que os compósitos com fibras não tratadas [41]. Este aumento da resistência à tração pode ser atribuído a melhor transferência da tensão da matriz polimérica à fibra vegetal ocorrida pelo aumento da adesão interfacial entre as fases [73].

Karnani [10] em seus estudos sobre as propriedades mecânicas de compósitos biofibras constatou um aumento significativo na resistência à tração de compósitos de homopolímero modificado com anidrido maleico e fibras modificadas com silanos.

Wang et al [83] estudou o efeito nas propriedades mecânicas de blendas com amido e polietileno compatibilizadas com anidrido maleico. Constatou-se que amostras contendo de 0,1 a 0,5 %, em peso, de anidrido maleico apresentaram uma maior resistência à tração que suas respectivas formulações similares sem o anidrido maleico. Estima-se que este incremento ocorreu devido a uma adesão entre as fases mais eficiente. O mecanismo proposto foi a formação de ligações químicas entre o anidrido maleico e os grupos hidroxilas presentes nas moléculas de amido.

Lee et al [78] estudaram as propriedades mecânicas e a fluência de compósitos de plástico e madeira contendo agente de compatibilização à base de polipropileno modificado com anidrido maleico. Pode constatar que a presença do agente de compatibilização aumenta a resistência a tração do compósito [84]. O mesmo foi reportado por diversos outros autores que estudaram a compatibilização a base anidrido maleico [7].

Li et al [47] estudaram sistemas funcionalizados com ácido acrílico e polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico. Foi constatado um aumento da resistência a tração devido ao aumento da adesão interfacial entre matriz polimérica e fibra de farinha de madeira.

2.3.2.5. Alongamento de ruptura

Wang et al [83] em seus estudos concluíram que o aumento da quantidade de anidrido maleico nas formulações de seus compósitos é responsável pela queda de alongamento de ruptura devido ao aumento da adesão entre polietileno e amido. [83]

López-Manchado et al [5] constataram que a adição de fibras no compósito reduz o alongamento de ruptura uma vez que as fibras agem como agente de reforço no polipropileno, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz e tornando o compósito mais rígido.

A redução gradativa do alongamento de ruptura também foi verificada em outros trabalhos publicados [7, 46].

2.3.2.6. Absorção de umidade

Outro ponto importante e relativamente muito estudado pela comunidade científica na tecnologia dos WPC's é o comportamento hidrofílico das fibras naturais e a influência da capacidade de absorção de umidade nas propriedades finais dos compósitos com fibras vegetais [85].

O problema mais comumente reportado e relacionado à perda de propriedades mecânicas deve-se a não uniformidade da seção transversal das fibras naturais resultado da absorção de umidade, resultando na variação da estabilidade dimensional da fibra. Adicionalmente, a esta limitação associa-se a porosidade interna da fibra, fenômenos, ainda não muito conhecidos.

A utilização de agentes de compatibilização capazes de estabelecerem fortes interações químicas com os grupos hidroxilas da superfície das fibras naturais reduz a hidroflicidade da fibra natural.

Existem muitos métodos de redução da hidroflicidade da fibra pelo tratamento da superfície com agentes de compatibilização. Entre eles podemos citar o tratamento básico com hidróxido de sódio, silanos e anidrido maleico. [86 - 88].

A redução da absorção de umidade é notável com a utilização de agentes compatibilização de anidrido maleico [89].

2.3.2.7. Módulo de armazenamento (G')

A figura 19 apresenta os resultados obtidos no estudo das propriedades mecânico-dinâmicas de diversas fibras incorporadas em uma matriz polimérica de polipropileno realizado por López-Manchado et al [5] onde se observa que ocorre um aumento no módulo de armazenamento pela incorporação de fibras no compósito.

Núñez et al [48] e Qiu et al [46] realizaram estudos mecânico-dinâmicos em compósitos de polipropileno e farinha de madeira. A baixas temperaturas observaram um leve aumento do módulo de armazenamento G' para os compósitos

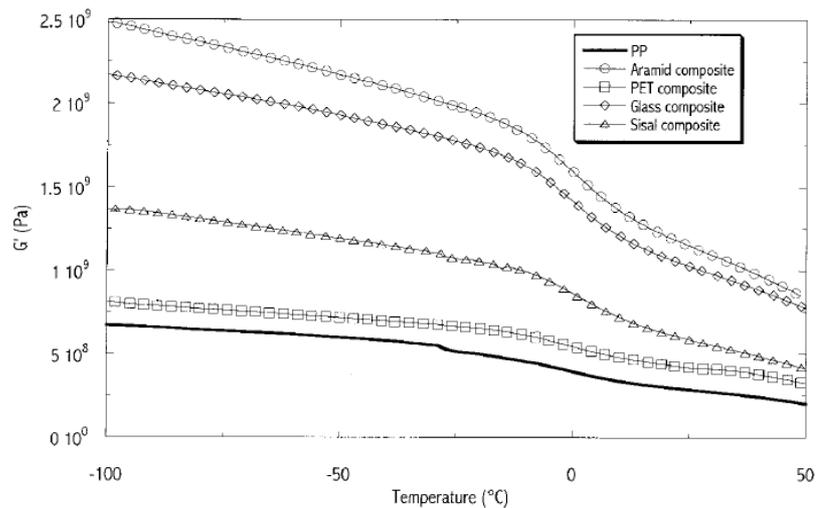


Figura 19. Variação do módulo de armazenamento para compósitos PP e diferentes fibras vegetais[5]

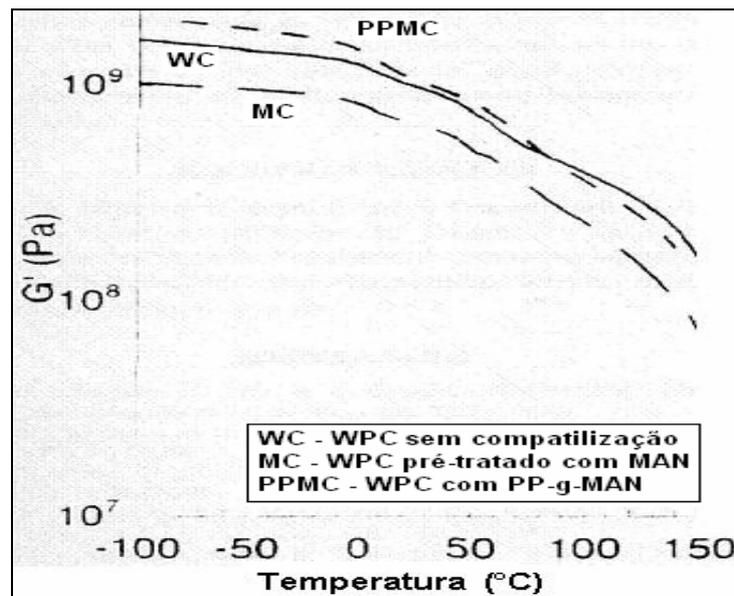


Figura 20. Influência da compatibilização sobre o módulo de armazenamento de compósitos de PP e farinha de madeira[48]

2.3.2.8. Tan δ

O polipropileno puro exibe três relaxações localizadas próximas a -80°C , a 10°C e a 100°C conhecidos respectivamente por relaxação γ , α e β . Iremos concentrar nossas análises na relaxação β o qual corresponde a transição do estado elastomérico para o estado vítreo e o seu pico máximo equivale a temperatura de transição vítrea [5]. Este pico de relaxação de alta temperatura pode ser atribuído ao mecanismo de deslizamento lamelar e rotação da fase cristalina [46, 48]. Analisando a figura 21, observa-se que a introdução de fibras produz um deslocamento do pico de relaxação β para temperaturas mais baixas. Estes resultados verificados por López-Manchado et al [5] sugerem a existência de um mecanismo adicional de energia de relaxação no compósito como efeito das interações interfaciais entre fibra e matriz polimérica e o deslizamento que ocorre entre fibras adjacentes. Diversos trabalhos constataram o mesmo efeito para a incorporação de fibras de madeira ao compósito [5].

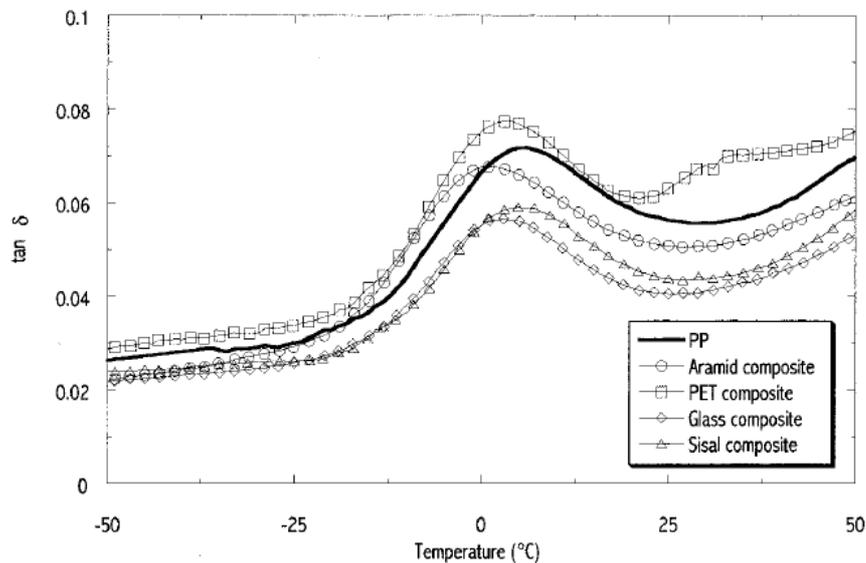


Figura 21. Influência das fibras sobre a tan δ em compósitos de PP[5]

Núñez et al [48] propõe que o anidrido maleico encontra-se fortemente acoplado a fibra de madeira e, conseqüentemente, não dissolvido na matriz polimérica onde atuaria como um agente plastificante no polipropileno. Por esta

razão acredita-se que a $\tan \delta$ não apresentou variações significativas quando comparadas as formulações de compósitos de PP/farinha de madeira/anidrido maleico e PP/farinha de madeira (Figura 22) [48].

Outros pesquisadores, tais como Qiu et al [46] observaram uma ligeira queda nos valores de $\tan \delta$ para o compósito com agente de compatibilização, atribuído a maior elasticidade do composto, própria de polipropileno enxertado com anidrido maleico.

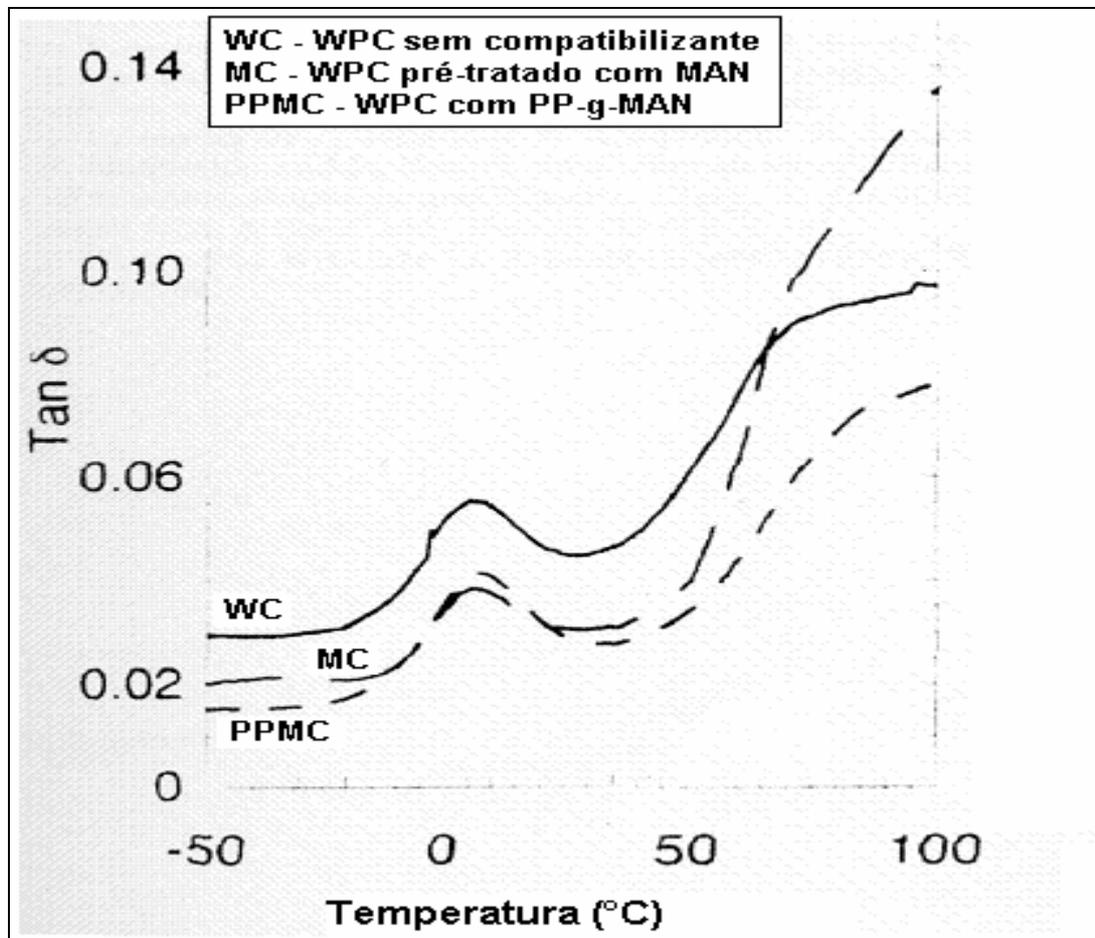


Figura 22. Influência da compatibilização sobre a $\tan \delta$ de compósitos de PP e farinha de madeira [48]

2.3.2.9. Microscopia eletrônica de varredura

Trabalhos publicados por Felix et al [68] e Gassan [41] demonstraram que o tratamento das fibras vegetais com agentes de compatibilização à base de anidrido maleico melhora a dispersão e a molhabilidade das fibras, resultando numa melhor adesão entre matriz polimérica e fibra quando comparados com fibras não modificadas.

A figura 23 apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um compósito de polipropileno e fibras de sisal. Pode-se observar a praticamente ausência de adesão entre polipropileno e o sisal conforme constatado pela superfície limpa e lisa da fratura [5].

As Figuras 24 e 25 apresentam compósitos de fibras de juta e matriz polimérica de polipropileno sem agente de compatibilização e contendo agente de compatibilização à base de polipropileno enxertado com anidrido maleico, respectivamente. Pode-se constatar que a adição de agente de compatibilização melhorou a dispersão das fibras de juta na matriz polimérica em comparação com o compósito não funcionalizado. Constata-se também na figura 25 uma superfície mais irregular sugerindo uma deformação plástica da matriz polimérica quando da fratura como resultado de uma maior adesão interfacial. [44]

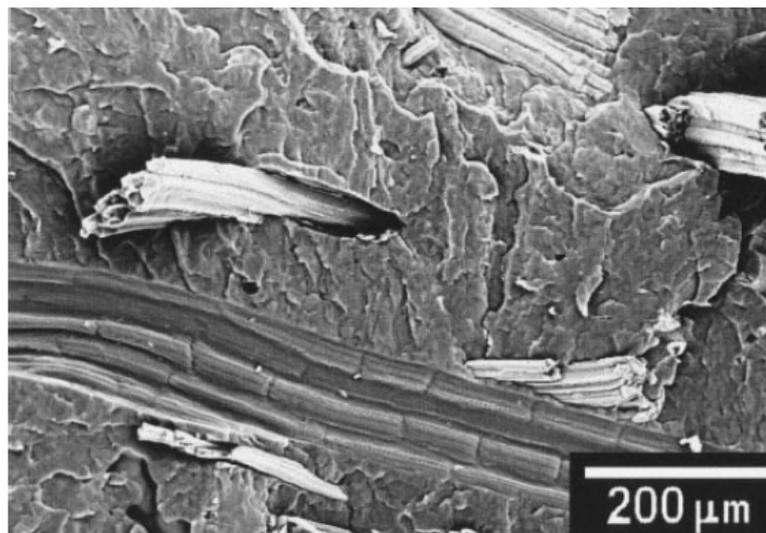


Figura 23. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito PP/sisal[5]



Figura 24. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito de PP/juta[44]



Figura 25. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito PP/juta/PP-g-AM[44]

As figuras 26, 27 e 28 apresentam as microscopias obtidas por Albano et al [82] os quais constataram o aumento da adesão interfacial obtida com a adição de agentes de compatibilização com melhora da dispersão das fibras e melhoria nas propriedades mecânicas do produto acabado.

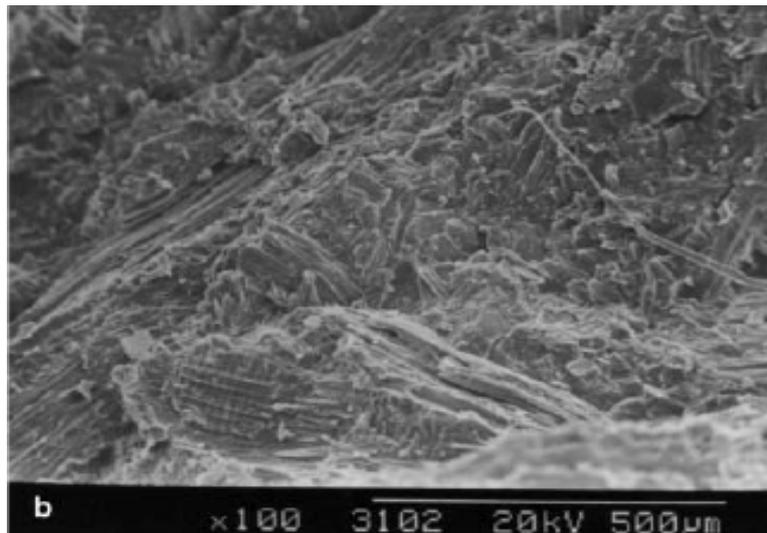


Figura 26. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito de PP/sisal contendo agente de compatibilização[82]

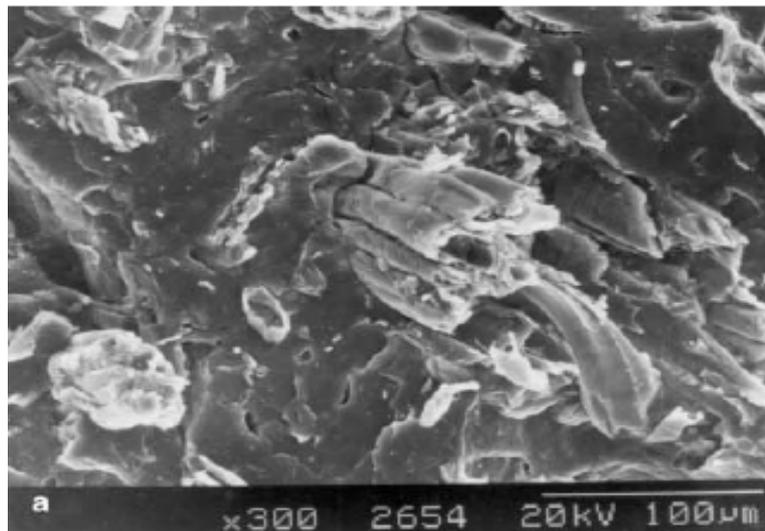


Figura 27. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito de PP/farinha de madeira[82]

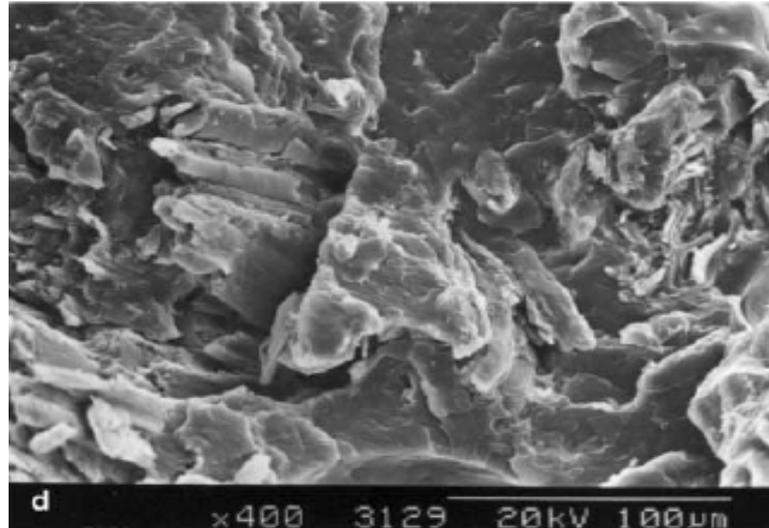


Figura 28. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de compósito de PP/farinha de madeira contendo agente de compatibilização [82]

2.4. Propriedades e caracterização de compósitos poliméricos

2.4.1. Mecânicas

O desempenho dos compósitos poliméricos é geralmente mensurado pela suas propriedades mecânicas. Parâmetros como elasticidades, módulo, dureza, resistência à fadiga, impacto e flexão são propriedades essenciais na definição dos polímeros a serem empregados, bem como as suas modificações necessárias em acordo com as propriedades finais da peça ou produto a ser manufaturado.

Ensaio padronizados são utilizados tanto nas indústrias quanto na comunidade científica para avaliação destas propriedades mecânicas.

2.4.1.1. Deformações mecânicas

Em polímeros, basicamente, são três os ensaios aplicados na caracterização mecânica::

- a) Tração;
- b) Cisalhamento;
- c) Compressão.

A figura 29 apresenta, esquematicamente, para o polímero poliestireno, as diferentes deformações que podem ocorrer quando uma força de intensidade F é aplicada em um corpo sólido de dimensões definidas [90].

A tensão aplicada é definida como sendo a razão do módulo da intensidade da força F e a área transversal sobre a qual é aplicada. A deformação por tração é dada por [90]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1)$$

A deformação sofrida pelo corpo será diretamente proporcional a força F , então:

$$\sigma \propto \varepsilon \quad (2)$$

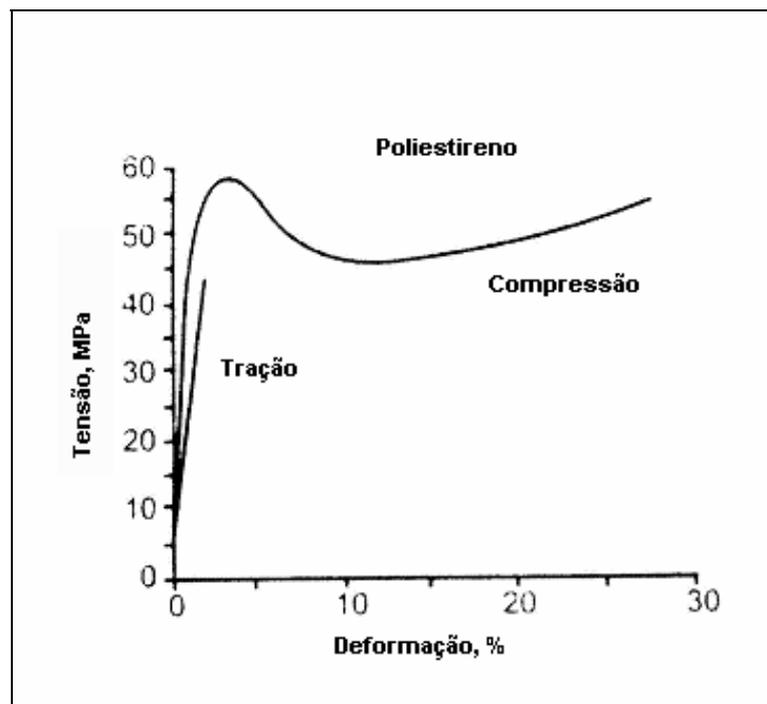


Figura 29. Curvas de tensão versus deformação para poliestireno sob tração e sob compressão [102]

Para obtermos a igualdade incluímos na equação (2) a constante de proporcionalidade E , denominada de Módulo de Young, dependente da natureza do material, resultando em:

$$\sigma_T = E.\varepsilon \Leftrightarrow E = \frac{\sigma_T}{\varepsilon} \quad (3)$$

A interpretação da equação (3) nos permite concluir que, na região linear do gráfico da figura 29, quanto maior for o Módulo de Young, maior será a tensão necessária para deformar o corpo material [90].

O inverso do Módulo de Young é definido como compliância de tração (D) e é dada por [20]:

$$D = \frac{1}{E} \quad (4)$$

Repetindo a análise anterior para a deformação por cisalhamento obtemos as seguintes equações:

$$\sigma_s = G.\gamma \quad (5)$$

$$G = \frac{\sigma_s}{\gamma} \quad (6)$$

$$J = \frac{1}{G} \quad (7)$$

Onde:

φ é a deformação

σ_s é a tensão de cisalhamento;

G é o Módulo de Cisalhamento;

J é a compliância de cisalhamento.

Na deformação por compressão temos [2]:

$$K = \frac{P}{\varepsilon_C} \quad (8)$$

$$B = \frac{1}{K} \quad (9)$$

Onde:

K é o Módulo de compressão;

P é a pressão exercida no sistema por unidade de área;

ε_C é a deformação de compressão;

B é compliância de compressão.

Neste trabalho realizaremos nossas análises das propriedades mecânicas dos sistemas a partir dos Módulos de Young determinados para os sistemas em questão.

Conforme pode-se observar, para cada tipo de deformação, define-se um determinado módulo associado a esta deformação, como Módulos E, G e K, os quais relacionam-se entre si, como indicado na eq, (10).[90]

$$E = 2.G.(1 + \nu) = 3.K.(1 - 2\nu) \quad (10)$$

onde

ν é a razão de Poisson, que por definição é a deformação da largura pela variação no comprimento da seção de área de um corpo submetido a um tipo de deformação.

Na figura 30 mostra, como ilustração, curvas típicas resultantes de ensaios de tensão e deformação aplicados a materiais poliméricos.

É extremamente importante observar que os materiais poliméricos em geral apresentam uma primeira região na curva onde constatamos um comportamento linear da tensão em função da deformação aplicada. Analisando as definições dos módulos E, G e K, equações (3), (6) e (8), respectivamente, podemos concluir que os módulos E, G ou K podem ser calculados a partir das curvas obtidas nos ensaios de tensão e deformação tomando como base de cálculo a região linear da curva.

Basicamente ensaios mecânicos podem ser feitos de duas formas distintas:

- a) Aplica-se uma deformação constante e monitoram-se as respostas do material na tensão. São chamados de ensaios de relaxação da tensão.
- b) Aplica-se uma tensão constante e mede-se a resposta de deformação, denominado ensaios de fluência ou creep;

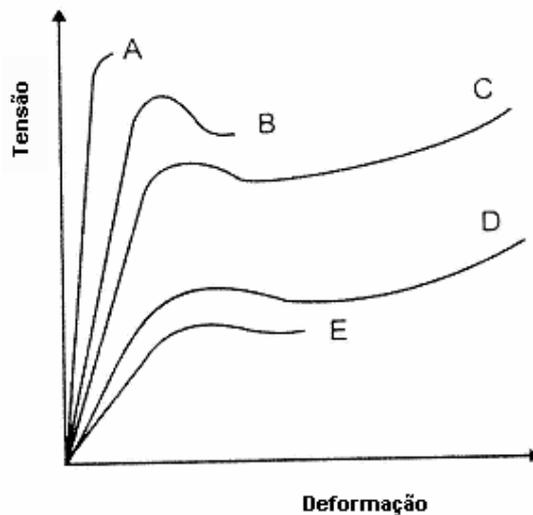


Figura 30. Curvas típicas de tensão versus deformação, obtidas em ensaios de tração de polímeros com diferente rigidez e tenacidade. [102]

Neste trabalho utilizaremos o conceito do Módulo de Young para avaliar o aumento de interações físico-químicas entre as fases poliméricas e a carga vegetal. Teoricamente, aumentando a adesão interfacial entre as fases, reduzir-se-á a mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, aumentar-se-ão os valores da tensão necessária para uma determinada deformação. De uma outra forma, quanto maiores os módulos de Young, maior será a resistência que o material oferece para uma dada deformação, que poderá ser conseqüência de maiores interações dos componentes do sistema.

2.4.2. Análise térmica dinâmico-mecânica

Uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de polímeros é a análise térmica dinâmico-mecânica através da detecção de processos de relaxação em nível molecular [102].

Basicamente esta técnica fornece informações importantes como Módulo Elástico ou Módulo de Armazenamento (E'), Módulo de Perda ou Módulo de Dissipação Viscosa (E'') e amortecimento ou atrito interno de um material quando sujeito a uma solicitação mecânica definida por $\tan \delta$ [102].

Dentre as principais correlações possíveis através das informações obtidas pelo DMTA, podemos destacar [102]:

- Tenacidade;
- Resistência ao impacto;
- Envelhecimento;
- Vida útil sob fadiga;
- Resistência à propagação de trincas;
- Grau de vulcanização (cura);
- Efeito de aditivos em geral (modificadores, cargas, etc.);
- Grau de miscibilidade dos componentes em blendas poliméricas;
- Concentração de componentes;
- Teor de tensões internas congeladas em peças poliméricas moldadas;
- Temperatura de transição vítrea (T_g);
- Temperatura de fusão de polímeros semicristalinos (T_m);

O princípio básico da técnica é submeter às amostras a deformações mecânicas através de uma tensão senoidal. Um material elástico também responde, imediatamente, através de uma deformação senoidal. Já materiais plásticos, os quais possuem componentes elásticas e viscosas, também respondem de forma senoidal, porém, com um atraso de 90° em relação à solicitação. Atribui-se este atraso ao tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados aos fenômenos de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos ou de grupos laterais ou de parte deles [102].

Desta forma, resumidamente, em um ensaio as amostras são solicitadas a realizarem uma deformação cíclica conforme a equação (10) [102]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \cdot \text{sen}(wt) \quad (10)$$

Sendo que:

$\varepsilon(t)$ é a deformação a um dado tempo;

ε_o é a deformação na amplitude máxima

w é a freqüência de oscilação

t é o tempo.

Em materiais poliméricos, onde a resposta ocorre com certa defasagem, a amostra também responde ciclicamente conforme a equação (11) [102]:

$$\sigma(t) = \sigma_o \cdot \text{sen}(wt + \delta) \quad (11)$$

Onde:

$\sigma(t)$ é tensão em um dado tempo;

σ_o é a tensão máxima;

δ é o ângulo de fase ou defasagem.

A equação (11) pode ser rescrita da seguinte forma:

$$\sigma(t) = \sigma_o [\text{sen}(wt) \cdot \text{con}(\delta) + \text{cos}(wt) \cdot \text{sen}(\delta)] \quad (12)$$

Pode-se identificar que a tensão é composta por duas componentes, uma em fase com a deformação dada pela equação (13) e outra fora de fase, equação (14) [102].

$$\sigma' = \sigma_o \cdot \text{sen}(wt) \cdot \text{con}(\delta) \quad (13)$$

$$\sigma'' = \sigma_o \cdot \text{cos}(wt) \cdot \text{sen}(\delta) \quad (14)$$

A partir das equações (3), (13) e (14) podemos determinar o Módulo de Armazenamento (E') e o Módulo de Perda (E''), o Módulo de Elasticidade (E^*) e a $\tan \delta$ [102].

2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia de varredura eletrônica é uma das mais utilizadas para análises de estruturas superficiais. O SEM produz imagens de alta resolução e profundidade. São imagens tridimensionais que facilitam a interpretação dos resultados obtidos [102].

A preparação das amostras e a obtenção das imagens são relativamente simples, facilitando sua utilização em estudos de caracterização de blendas poliméricas e compósitos [102].

O princípio básico de operação do microscópio de varredura eletrônica é a emissão de uma fonte de elétrons acelerados e produzidos normalmente por um tipo de filamento de tungstênio. Este feixe de elétrons tem seu diâmetro reduzido por um conjunto de lentes eletromagnéticas e diafragmas focalizando-o na superfície da amostra. As bobinas de varredura possuem a função de defletir o feixe e controlar sua varredura na superfície da amostra em estudo [102].

A imagem é finalmente formada pela identificação de um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra [102].

Materiais e métodos

III. Materiais e métodos

3.1. Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram :

- a) Rêometro de torque HAAKE Polylab, com módulo misturador de câmara fechada de capacidade total 69 cm³, acoplado a um microcomputador munido do Polylab Monitor Software em MS-Windows;
- b) Balança analítica Sartorius – Modelo 1801 MPS
- c) Prensa Plana Carver Modelo 6-30 H-12 - ASTM
- d) Dinamômetro Emic DL 2000
- e) Analisador térmico mecânico, PL-DMTA (Polymer Laboratories)
- f) Extrusora de dupla rosca co-rotante com capacidade de 900,00 kg/hora, cedida pela empresa Artecologia Indústrias Químicas Ltda
- g) Microscópio de Varredura Eletrônica

3.2. Matérias-primas

Os reagentes utilizadas neste experimento foram :

- a. **Polipropileno homopolímero isotático PH 0320;**
 - Índice de Fluidez (ASTM D 1238 – 04) – 3,3 g/10 min
 - Tensão no Escoamento (ASTM D 639 – 03) – 37 MPa
 - Alongamento no Escoamento (ASTM D 639 – 03) – 8,8 %
 - Temperatura de Amolecimento (ASTM D 1525 – 00) – 154 °C
 - Massa Molar (ASTM D 35 93)
 - Mn – 100 kg/mol
 - Mw – 360 kg/mol
 - Mz – 1041 kg/mol
 - Polidispersão (ASTM D 3593) – 3,6
 - Fornecedor – Ipiranga Petroquímicas SA
- b. **EVA UE 2866/32**
 - Índice de Fluidez (ASTM D 1238 – 04) – 6,6 g/10 min

- Densidade (ASTM D-1505/2839) – 0,949 g/cm³
- Teor de Acetato de Vinila – 28 %
- Tensão de Ruptura (ASTM D 638) – 17 MPa
- Alongamento na Ruptura (ASTM D 638) – 816 %
- Temperatura de Fusão (ASTM D3417/3418) – 73 °C
- Temperatura de Amolecimento (ASTM D 1525) – 43 °C
- Fornecedor – Polietilenos União S/A

a. Farinha de madeira comercial com a seguinte distribuição granulométrica

- 35 mesh – 0 a 3 %
- 45 mesh – 16 a 52 %
- 60 mesh – 20 a 54 %
- 80 mesh – 12 a 30 %
- 170 mesh – 1 a 7 %
- 325 mesh – 0 a 3 %
- Umidade Máxima no teste de extrusão – 7,0 %

c. Anidrido Maleico (anidrido cis-butenodióico) - Brazmo Indústria e Comércio Ltda

d. Peróxido de dicumila

e. Metablen A-3000 – Polifluoroetileno modificado com ácidos acrílicos, fornecido pela Mitsubishi-Hayon

f. Epolene G-3015 - Polipropileno enxertado com anidrido maleico fornecido pela Eastman Chemical Latin America Inc

- Poliolefina – Polipropileno
- Ponto de Amolecimento – 156 °C
- Densidade – 0,913 g/cm³
- Viscosidade a 190 °C – 25.000 cP
- Teor de anidrido maleico – Médio
- Número Ácido - 15
- Massa Molecular (Mw) – 47.000 g/mol
- Fornecedor – Eastman Chemical Company

g. Epolene E-43 – Polipropileno Enxertado com anidrido maleico fornecido pela Eastman Chemical Latin America Inc

- Poliolefina – Polipropileno

- Ponto de Amolecimento – 157 °C
 - Densidade (25°C) – 0,934 g/cm³
 - Viscosidade (190 °C) – 400 cP
 - Teor de anidrido maleico – Alto
 - Número Ácido - 45
 - Massa Molecular (Mw) – 9.200 g/mol
 - Fornecedor – Eastman Chemical Company
- h. Silquest PL e PC** – Organosilanos fornecido pela Crompton Corporation
- i. Estearato de zinco comercial**

3.3. Sistemática de Trabalho Experimental

Este trabalho foi organizado em 04 etapas distintas:

FASE 01 – Preliminarmente foram preparadas na câmara de mistura do Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, formulações de compósitos a partir de EVA e PP utilizando-se diferentes agentes compatibilizantes. Realizaram-se testes de descolagem plana segundo metodologia descrita no item 3.9.. Levando-se em consideração que a colagem entre o substrato utilizado no teste de colagem (laminado de PVC) e a matriz polimérica (polipropileno ou polipropileno/EVA) é extremamente fraca e apenas existe possibilidade de colagem na fibra de celulose exposta na superfície do corpo de prova, admitir-se-á que a valor da descolagem plana do laminado de PVC do corpo de prova do compósito será diretamente proporcional a força de adesão entre fibra e matriz polimérica de polipropileno. Diante do exposto, altos valores de resistência à descolagem plana podem ser um bom indicador do aumento das interações interfaciais entre fibras vegetais e matriz polimérica. A partir destes resultados, as formulações que apresentaram os menores valores de descolagem plana foram eliminadas.

FASE 02 – As formulações de melhor desempenho no teste de descolagem plana foram preparadas no reômetro Haake do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, registrando-se o torque em função do tempo. Fenômenos químicos, como o aumento da adesão entre matriz polimérica e fibra vegetal através da formação de ligações químicas pode ser refletido em um

aumento da viscosidade do polímero fundido o que é indetificado na evolução do torque durante o processo de mistura. Novamente eliminaram-se as formulações de pior desempenho.

FASE 03 – Das formulações escolhidas na fase anterior realizaram-se novos testes no misturador Haake do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, variando-se as proporções das matérias-primas e aditivos utilizados. Os compósitos obtidos nesta etapa foram analisados em função do torque versus tempo, módulo de Young e propriedades mecânico-dinâmicas.

FASE 04 – As composições dos compósitos de melhor desempenho foram novamente preparadas em escala industrial na extrusora da empresa Artecologia Indústrias Químicas Ltda. As amostras produzidas neste teste foram submetidas a análises das propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento de ruptura e resistência à flexão) e microscopia de varredura eletrônica. Ao final da fase 04 estavam determinadas as condições para a melhor formulação e processo para produção de WPC de alto desempenho.

Na figura 31 demonstramos esquematicamente o sistema de trabalho experimental utilizado.

3.4. Composição das formulações

Os compósitos foram preparados em uma câmara de mistura fechada acoplada a um reômetro Haake PolyLab, de capacidade 69 cm³, utilizando-se um grau de enchimento de 60 %, o que totaliza um volume entre 40 e 45 cm³ para cada mistura realizada.

Os componentes foram cuidadosamente pesados nas proporções indicadas nas Tabelas 5, 6 e 7.

Segundo a literatura [5] o processo de mistura em câmara fechada é adequado para distribuir aleatoriamente as fibras. As condições de operação do misturador de câmara fechada estão descritas detalhadamente no item 3.5. deste trabalho.

3.5. Obtenção das formulações

Foram obtidas duas séries de misturas designadas como “RÍGIDA” e “FLEXÍVEL”. Basicamente a diferença entre as duas consiste na adição de EVA na série dita FLEXÍVEL. As Tabelas 5 e 6 apresentam as formulações para as misturas ditas “RÍGIDAS” e “FLEXÍVEIS”.

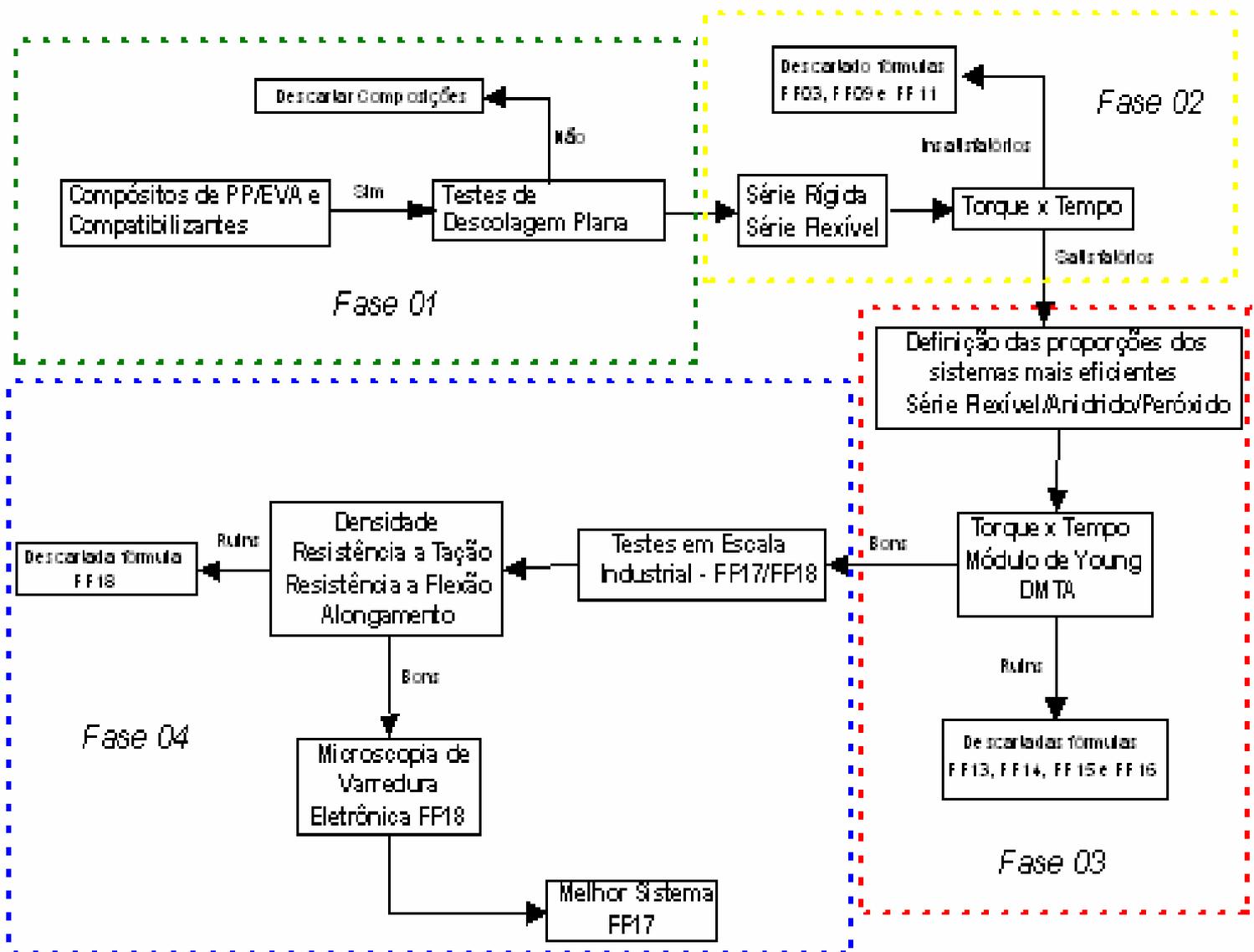


Figura 31. Esquemática do trabalho

Tabela 5. Composição das formulações da série rígida (polipropileno/farinha de madeira/agentes compatibilizantes)

Rígida	
Padrão rígido	
Componentes	Proporção (% em massa)
Polipropileno	55,00 %
Farinha de Madeira	45,00 %
FR04	
Polipropileno	54,38 %
Farinha de Madeira	44,58 %
Anidrido Maleico	0,300 %
Peróxido (Luperox)	0,740 %
FR06	
Polipropileno	54,34 %
Farinha de Madeira	44,46 %
Anidrido Maleico	0,900 %
Peróxido (Luperox)	0,300 %
FR08	
Polipropileno	53,50 %
Farinha de Madeira	43,50 %
Metablen A-3000	3,000 %
FR10	
Polipropileno	53,50 %
Farinha de Madeira	43,50 %
Epolene G-3015	3,000 %
FR12	
Polipropileno	53,50 %
Farinha de Madeira	43,50 %
Epolene E-43	3,000 %

Tabela 6. Composição das formulações da série Flexível (polipropileno/farinha de madeira/EVA/agentes compatibilizantes)

Flexível	
Padrão flexível	
Polipropileno	37,50 %
EVA	25,00 %
Farinha de Madeira	37,50 %
FF03	
Polipropileno	37,11 %
EVA	24,74 %
Farinha de Madeira	37,11 %
Anidrido Maleico	0,300 %
Peróxido	0,740 %
FF05	
Polipropileno	37,05 %
EVA	24,70 %
Farinha de Madeira	37,05 %
Anidrido Maleico	0,900 %
Peróxido (Luperox)	0,300 %
FF07	
Polipropileno	36,00 %
EVA	23,50 %
Farinha de Madeira	37,50 %
Metablen A-3000	3,000 %
FF09	
Polipropileno	36,00 %
EVA	23,50 %
Farinha de Madeira	37,50 %
Epolene G-3015	3,000 %
FF11	
Polipropileno	36,00 %
EVA	23,50 %
Farinha de Madeira	37,50 %
Epolene E-43	3,000 %

Para obtenção das amostras em escalas laboratoriais faz-se os seguintes procedimentos experimentais:

- a) Misturam-se todos os componentes de cada formulação em suas devidas proporções em um recipiente plástico, totalizando 45 gramas de mistura total por amostra. Conforme já mencionado, esta massa representa um fator de enchimento em torno de 60 % da câmara de mistura;
- b) Introduce-se a mistura na câmara de uma única vez;
- c) Processa-se a mistura no misturador durante 10 minutos a uma temperatura de 200 °C;
- d) Retira-se os compósitos do misturador;
- e) Forma-se as placas utilizando a prensa plana aquecida, nas seguintes condições:
 - i. Temperatura – 180 °C
 - ii. Pressão – 700 lbf
 - iii. Tempo de prensagem – 60 segundos
- f) Retira-se as placas e resfria-se as mesmas a temperatura ambiente;

Conforme Bassani [91], uma forma para identificar a ocorrência de possíveis interações formadas entre as fases de uma blenda polimérica durante a mistura é a avaliação da evolução do torque da mistura fundida. Durante o processo de mistura avaliamos as medidas de torque ao longo do tempo, objetivando identificar a existência das interações intermoleculares capazes de serem formadas entre matriz polimérica e as hidroxilas presentes na cadeia de celulose da farinha de madeira. Analisamos os resultados conforme o gráfico apresentado, como exemplo, na figura 32. No eixo das ordenadas, temos os valores de torque em newtons, e nas abscissas, o tempo em segundos.

Analisando os valores de torques finais determinamos quais as amostras que apresentaram um aumento de viscosidade provavelmente em decorrência do estabelecimento das interações intermoleculares. Também utilizamos para verificação do melhor sistema de compatibilização, análises do módulo de armazenamento E' , módulo de perda E'' e temperatura de transição vítrea realizadas por meio de ensaios de DMTA, para os quais os gráficos e suas respectivas interpretações demonstraremos posteriormente. Desta forma, definimos

quais seriam os sistemas de compatibilização com maior possibilidade de aumento da adesão interfacial entre polímero-carga vegetal.

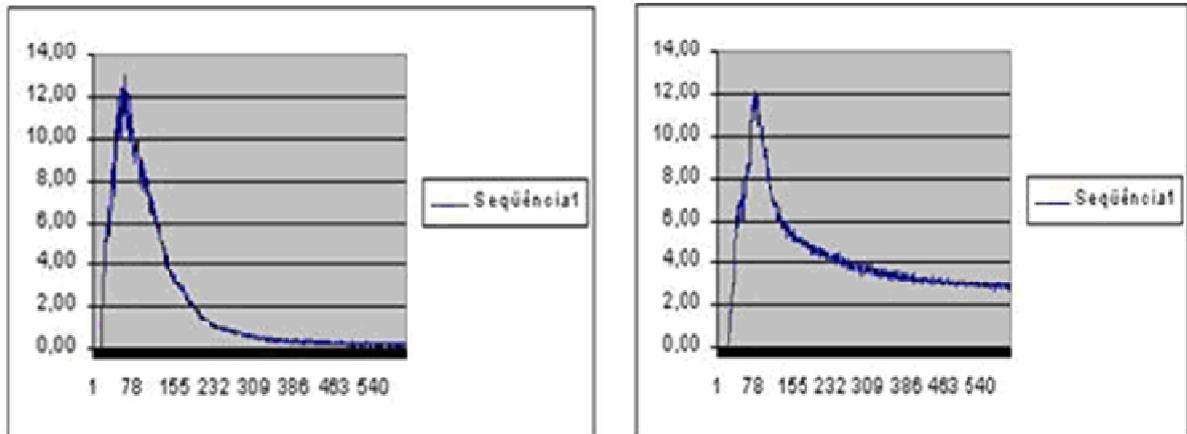


Figura 32. Evolução do torque em função do tempo de mistura de formulações deste trabalho.

Definido, como veremos mais adiante, que o sistema de anidrido maleico e peróxido apresentou os melhores resultados de compatibilização entre farinha de madeira e matriz polimérica, realizamos testes adicionais para determinar a formulação mais eficiente no sistema anidrido maleico e peróxido. As formulações testadas estão demonstradas detalhadamente no Tabela 7.

Adicionalmente, optamos por avaliar, em algumas formulações, a influência do estearato de zinco, visando um aumento na processabilidade da mistura fundida.

3.6. Medidas de tensão-deformação e cálculo do módulo de Young

Para a verificação final e confirmação do sistema mais eficiente para compatibilização nos compósitos rígidos (PP mais farinha de madeira) e nos sistemas flexíveis (PP, EVA e farinha de madeira) preparamos 03 corpos de prova de cada uma das formulações anteriormente citadas e realizamos testes de resistência à tração e determinou-se o módulo de Young, E.

Os testes de resistência à tração foram realizados através de aplicação de uma deformação a velocidade constante em um dinamômetro até a ruptura completa do corpo de prova em forma de “gravata”. Registramos as tensões suportadas pelo material nas respectivas deformações constantes.

Tabela 7. Composição das formulações da série flexível/anidrido/peróxido

Flexível	
FF13	
Polipropileno	36,75 %
EVA	24,40 %
Farinha de Madeira	37,05 %
Anidrido Maleico	1,500 %
Peróxido (Luperox)	0,300 %
FF14	
Polipropileno	36,25 %
EVA	23,90 %
Farinha de Madeira	37,05 %
Anidrido Maleico	2,500 %
Peróxido (Luperox)	0,300 %
FF15	
Polipropileno	35,50 %
EVA	23,15 %
Farinha de Madeira	37,05 %
Anidrido Maleico	4,000 %
Peróxido (Luperox)	0,300 %
FF16	
Polipropileno	36,25 %
EVA	23,90 %
Farinha de Madeira	36,85 %
Anidrido Maleico	2,500 %
Peróxido (Luperox)	0,300 %
Estearato de Zinco	0,200 %
FF17	
Polipropileno	35,50 %
EVA	23,15 %
Farinha de Madeira	36,85 %
Anidrido Maleico	4,000 %
Peróxido (Luperox)	0,300 %
Estearato de Zinco	0,200 %

FF18	
Polipropileno	36,00 %
EVA	23,50 %
Farinha de Madeira	37,30 %
Metablen A 3000	3,000 %
Esterato de Zinco	0,200 %

O módulo de Young foi calculado a partir da inclinação da parte linear das curvas de tensão-deformação.

Na Figura 33 demonstramos um exemplo do gráfico utilizado para cálculo do Módulo de Young E para cada uma das formulações testadas.

Através da média do módulo obtido para cada amostra em todas as formulações avaliadas, ter-se-á condições de identificar o melhor sistema em laboratório para compatibilização do sistema polímero mais carga vegetal.

Tensão versus deformação

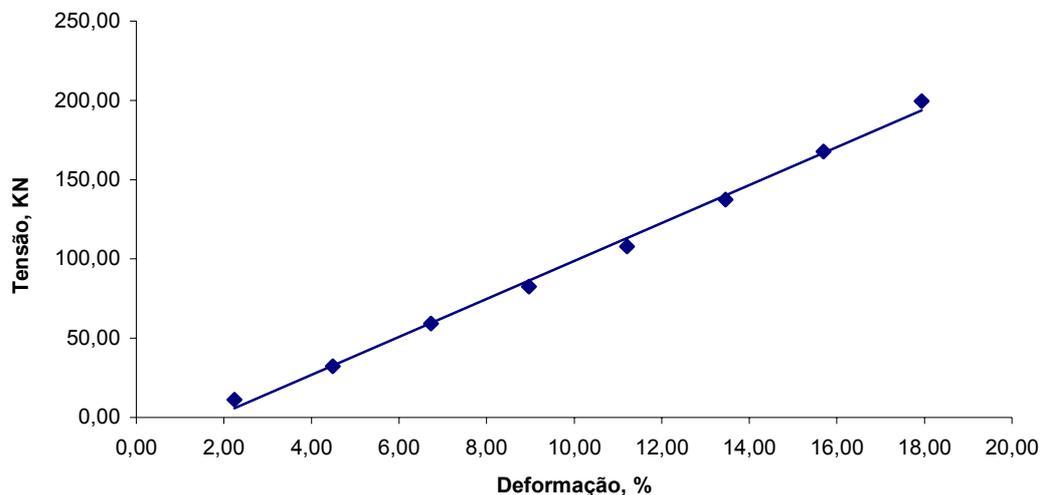


Figura 33. Região linear do gráfico tensão x eformação utilizada para o cálculo do módulo de Young.

3.7. Extrusão de dupla rosca co-rotante

Após definida a melhor formulação, realizou-se um teste em escala industrial, em extrusora ICMA de dupla rosca co-rotante disponível na empresa Arteccla Indústrias Químicas Ltda. Nesta etapa foram produzidas, chapas de 1,0 x 1,5 metros, totalizando 1000 kg de compósitos testes, dos quais foram obtidos corpos de prova e realizados testes de propriedades mecânicas adiante demonstradas.

3.8. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos compósitos que apresentaram melhores resultados foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de avaliar a morfologia do material e relacionar o aspecto da fratura com a compatibilização da farinha de madeira e matriz polimérica. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, recobertas por ouro e analisadas.

3.9. Descolagem plana

De acordo com o que foi exposto anteriormente, na Fase 01 deste trabalho, realizaram-se testes preliminares de descolagem plana nos compósitos com formulações ditas “flexíveis” e com a séria dita “rígida” com seus respectivos sistemas de compatibilização.

O processo de colagem utilizado foi o processo padrão de colagem utilizado na indústria calçadista, que consiste uma preparação do corpo de prova pela limpeza e aplicação de primer e, posteriormente a aplicação do adesivo propriamente dito. Abaixo, apresenta-se o detalhamento do processo de colagem utilizado.

- a) Limpeza do corpo de prova com Thiner 106;
- b) Lixação dos corpos de prova;
- c) Aplicação de Arteprymer 9589/5 com 3,0 % de reticulante 440 e descanso de 2 horas;
- d) Aplicação de adesivo base poliuretano, comercialmente denominado como PVC 110 AFL com 3,0 % de reticulante 440 e secar por 10 minutos;
- e) Reativação a 70 °C;

f) Junção e prensagem com o substrato a ser colado (laminado de PVC flexível) por 12 segundos a 75 lb/pol².

g) Medida da força necessária para provocar a descolagem dos copros de prova, realizada no dinamômetro Emic DL 2000.

Os testes de descolagem plana foram conduzidos com as formulações descritas na tabela 6.8.1.

Tabela 8. Formulações utilizadas para avaliação de colagem plana

Padrão 01	
Polipropileno	45,00 %
Farinha de Madeira	55,00 %
Padrão 02	
Polipropileno	30,00 %
Farinha de Madeira	45,00 %
EVA	25,00 %
TCF03	
Padrão 02	98,50 %
Silano 01 (Silquest PL)	1,500 %
TCF04	
Padrão 02	98,50 %
Silano 02 (Silquest PC)	1,500 %
TCF05	
Padrão 02	99,70 %
Anidrido Maleico	0,300 %
TCF06	
Padrão 02	99,10 %
Anidrido Maleico	0,900 %
TCF07	
Padrão 02	99,67 %
Anidrido Maleico	0,299 %
Peróxido (Luperox)	0,031 %
TCF08	
Padrão 02	98,96 %
Anidrido Maleico	0,300 %
Peróxido (Luperox)	0,740 %

TCF09	
Padrão 02	98,80 %
Anidrido Maleico	0,900 %
Peróxido (Luperox)	0,300 %
TCF10	
Padrão 02	98,48 %
Anidrido Maleico	0,890 %
Peróxido (Luperox)	0,630 %

Resultados e discussões

IV. Resultados e discussões

4.1. Decolagem plana (fase 01)

A primeira etapa do trabalho constituiu-se em avaliar de forma bastante prática e rápida através do processo de descolagem plana o grau de adesão que ocorreu entre a fibra vegetal e a matriz polimérica. Optamos em trabalhar desta forma, pois o objetivo deste trabalho foi desenvolver um compósito que apresentasse uma eficiente colagem entre dois substratos, o primeiro um corpo de prova feito de WPC a base de polipropileno e farinha de madeira e o segundo um laminado de PVC, simulando um processo normal de colagem aplicado nas fábricas de calçados.

As características do polipropileno, uma molécula completamente apolar, linear e altamente cristalina, representam grandes obstáculos para a realização de colagens tradicionais em processos industriais. Uma das alternativas utilizadas para realização destas colagens consiste em submeter os produtos fabricados com polipropileno a um pré-tratamento térmico para uma fusão parcial dos seus domínios cristalinos, processo que pode resultar na formação de microfissuras na superfície. Este processo, conhecido como “tratamento corona” e é normalmente utilizada pelas fabricas de embalagens plásticas, as quais, em processos posteriores, recebem impressos com tintas flexográficas. Contudo, em alguns processos industriais, como por exemplo, na confecção de peças técnicas, de superfícies irregulares ou com muitos detalhes, processos de pré-tratamento térmico são praticamente inviáveis, comercialmente.

Uma alternativa interessante para viabilização da colagem PP/PVC seria a produção de um compósito de polipropileno e fibras vegetais. As fibras vegetais polares e hidrofílicas são incompatíveis com a matriz polimérica hidrofóbica de polipropileno. O substrato de PVC poderá apresentar uma boa aderência às partículas de madeira, mas se as fibras de madeiras não apresentarem interações com a matriz polimérica, sob a ação de uma tensão na descolagem do substrato, estas serão arrancadas do compósito, não apresentando resistência mecânica suficiente para o sistema ser considerado como um resultado suficiente de adesão. É o chamado problema de “delaminação” da colagem. A adição de polímeros flexíveis como EVA, melhora consideravelmente a adesão da partícula de celulose à

matriz polimérica, gerando domínios adicionais com maiores probabilidade de ancoragens eficazes, entretanto, propriedades mecânicas como dureza e rigidez são severamente prejudicadas, inviabilizando algumas aplicações industriais específicas. Uma alternativa interessante que se apresenta é a produção de uma blenda polimérica constituída de PP, EVA, farinha de madeira compatibilizados e coesos de forma a fornecer superfície de colagem eficiente aderida quimicamente a matriz polimérica como um todo.

Diante do exposto até agora, esperava-se que ao adicionarmos o EVA na formulação, introduziríamos domínios flexíveis os quais teriam uma capacidade de colagem maior que a matriz polimérica de polipropileno sozinho, e conseqüentemente, ter-se-ia valores de força necessária para a descolagem plana maiores. Adicionalmente, a presença das fibras de madeira na superfície da colagem efetiva poderá fornecer área maior para ancoragem química do adesivo. A compatibilização das fibras deverá exercer uma dificuldade ainda maior na delaminação das mesmas a qual será retratada em valores maiores de força necessária para a descolagem plana dos laminados de PVC dos corpos de prova feitos de WPC.

A partir destes resultados preliminares, espera-se identificar os sistemas de compatibilização mais eficientes pela formação de fortes interações entre polímeros e a carga vegetal e refletido nos resultados de descolagem plana.

Para avaliação desta propriedade, submetemos uma série de formulações flexíveis (tabela 8) a processos convencionais de colagem na indústria de calçados, medindo-se sua resistência à descolagem plana. Os resultados obtidos estão demonstrados na tabela 9.

Na figura 34 apresentam-se os dados da tabela 9 na forma de gráfico para melhor visualização do comportamento da descolagem plana das amostras.

Podemos claramente evidenciar um aumento da resistência à descolagem em função da adição de compostos químicos capazes de incrementar a adesão interfacial entre as fases poliméricas e cargas vegetais.

Analisando os dados obtidos do teste de descolagem plana podemos concluir que:

A amostra “Padrão 01”, apenas polipropileno e farinha de madeira, apresentou um resultado de descolagem plana extremamente baixa, constatando a

dificuldade de colagem do polipropileno e a fraca adesão das fibras à matriz polimérica.

Tabela 9. Resultados de descolagem plana da série flexível laboratorial.

Identificação da amostra	Formulação	Resistência à descolagem plana (N/cm)
Padrão 01	PP/FM	(3,64 +/- 0,01)
Padrão 02	PP/EVA/FM	(11,57 +/- 0,04)
TCF03	PP/EVA/FM/Silquest PL 1,5%	(13,45 +/- 0,04)
TCF04	PP/EVA/FM/Silquest PC 1,5 %	(14,85 +/- 0,05)
TCF05	PP/EVA/FM/AM 0,30 %	(16,14 +/- 0,05)
TCF06	PP/EVA/FM/AM 0,90 %	(15,62 +/- 0,05)
TCF07	PP/EVA/FM/AM 0,3 %/PER 0,03%	(13,32 +/- 0,04)
TCF08	PP/EVA/FM/AM 0,3 %/PER 0,74 %	(17,68 +/- 0,06)
TCF09	PP/EVA/FM/AM 0,9 %/PER 0,30 %	(17,50 +/- 0,06)
TCF10	PP/EVA/FM/AM 0,9 %/PER 0,63 %	(17,18 +/- 0,06)

FM = Farinha de Madeira, AM = Anidrido Maleico, PER = Peróxido de Dicumila

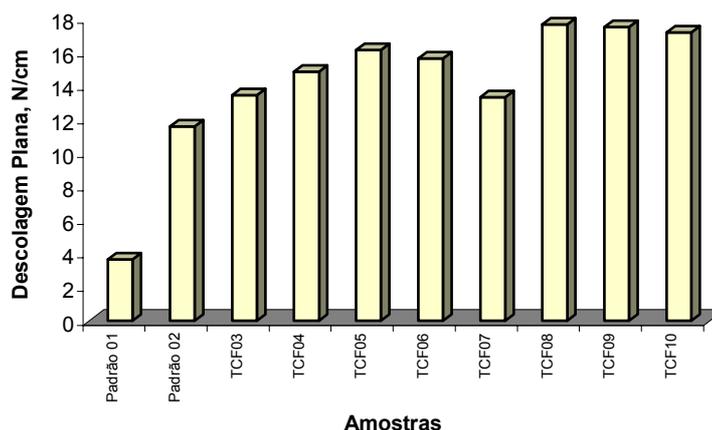


Figura 34. Resistência à descolagem plana.

Quando adicionamos à formulação uma quantidade de EVA, amostra definida como “Padrão 02”, obteve-se um aumento significativo no valor da descolagem plana. Este fato pode ser atribuído ao EVA, pela sua polaridade, além de

provavelmente interagir melhor com as fibras de madeira, forneceu uma quantidade maior de domínios na superfície do compósito capazes de estabelecer eficientes pontos de fixação entre o compósito e o laminado de PVC.

Em relação às amostras compatibilizadas, constata-se que as amostras TCF03 e TCF04 apresentaram uma melhora na descolagem plana em comparação com o Padrão 02, sugerindo que o silano é capaz de formar uma interação com a farinha de madeira, dificultando a delaminação da mesma da matriz polimérica.

As amostras TCF05 e TCF06 apresentaram uma melhoria mais acentuada ainda. Isto pode ser explicado pelo fato que apesar da ausência de peróxidos orgânicos, o processo de mistura deve ter apresentado uma tensão de cisalhamento suficiente para homogeneizar a mistura e ainda produzir radicais livres capazes de iniciar as ligações do tipo propostas entre matriz polimérica e grupos hidroxilas da superfície da fibra de madeira, conforme discutido no item 2.4.1.1.2., letra a.

Para melhorar ainda mais esta adesão, mais duas formulações foram feitas adicionando-se peróxido de dicumila (TCF07 a TCF10). Estes apresentaram os melhores valores de descolagem plana, representando um aumento médio de quase 50 % em comparação com o “Padrão 02”. Provavelmente, a presença de peróxido e a alta taxa de cisalhamento de mistura, geraram uma concentração maior de radicais livres, aumentando a probabilidade do anidrido maleico ser enxertado no polipropileno, criando-se pontos para a formação de ligações com as hidroxilas presentes na da fibra de madeira.

Outro ponto que deve ser destacado nesta etapa foi o desempenho melhor do sistema com anidrido maleico/peróxido do que os sistemas com silanos. Podemos atribuir isto ao fato de que os silanos apenas formam interações químicas fortes com as hidroxilas enquanto que o polipropileno modificado com anidrido maleico forma uma ligação covalente com o grupo hidroxila pela reação de esterificação proposta anteriormente, no item 2.4.1.1.2., letra a.

Desta primeira etapa do trabalho observamos claramente que as amostras compatibilizadas com anidrido maleico e peróxidos apresentaram um melhor desempenho no quesito descolagem plana, um dos objetivos principais deste trabalho.

4.2. Viscosidade do sistema fundido (fase 02)

Dando continuidade ao trabalho, prepararam-se nesta segunda fase, 02 séries de formulações designadas como “série rígida” e “Série Flexível”. Estas foram obtidas em um reômetro de torque, conforme descrito no item experimental 6.5, as quais se diferenciam pela presença ou não de EVA e o principal objetivo foi testar o efeito de diferentes agentes de compatibilização. Formulações, nas quais se adicionou anidrido e peróxido, foram comparadas com formulações contendo polipropileno com anidrido maleico enxertado, produto disponível comercialmente (Epolene G-3015 e Epolene E-43) e Metablen A-3000, agente de acoplamento comercial à base de polifluoroetileno modificado com ácido acrílico.

O grau de compatibilidade foi avaliado pela evolução do torque em função do tempo de mistura. Segundo foi discutido na revisão bibliográfica, um aumento do torque durante a mistura é indicativo de boa interação matriz polimérica/carga vegetal.

Uma das premissas básicas para a ocorrência de um incremento de adesão entre as fases é o fornecimento de energia mecânica suficiente para quebra de algumas moléculas poliméricas, resultando na geração de radicais livres carentes de elétrons, os quais, disponíveis nos grupos hidroxilas da fibra vegetal, possivelmente favorecerão a formação de alguns pontos de ligação entre os mesmos.

Outra alternativa para promover a formação dos radicais livres no polímero consiste na adição de uma quantidade de peróxido, o qual, conforme o mecanismo proposto na figura 15 pode promover a cisão de cadeias do polímero, resultando, também, na formação dos radicais livres. Por outro lado, um excesso de peróxido certamente causará uma degradação demasiada das cadeias poliméricas, e conseqüentemente, perda indesejada de propriedades mecânicas do sistema final.

Diante do exposto até agora, definimos que a utilização de um misturador de torque (escala laboratorial) ou extrusão de dupla rosca co-rotante (nível industrial) seriam processos capazes de produzir uma taxa de cisalhamento adequada para a formação dos radicais livres e, adicionalmente, a inclusão de quantidades controladas de peróxidos, possivelmente, seriam as condições adequadas para o sistema gerar radicais livres capazes de contribuir para a ocorrência de uma adesão entre carga e matriz polimérica.

Uma possibilidade para se avaliar a formação das interações interfaciais é o acompanhamento do aumento do torque em função do tempo durante o processo de mistura dos componentes. Espera-se que à medida que o sistema vai formando interligações, um aumento de viscosidade deva ocorrer e maior energia será necessária para rotação dos cilindros de mistura e, conseqüentemente, se reflete em um aumento no torque. Portanto, a variação do torque durante o processo de mistura pode ser um excelente indicativo do aumento das interações interfaciais entre as fases.

Nesta etapa do trabalho fez-se uma análise qualitativa das curvas de torque para se definir o sistema de acoplamento mais eficiente.

4.2.1. Análises do torque final dos compósitos da série flexível

Com base nos gráficos da evolução do torque em função do tempo apresentados no Anexo 01, construiu-se a Tabela 10 e a figura 35, onde se registram os valores de torque máximo após 10 minutos para a série denominada flexível.

Tabela 10. Variação do torque final na seqüência flexível.

Amostra	Formulação	Torque Final (N)
Padrão Flexível	PP/EVA/FM	(0,5 +/-0,02)
FF03	AM 0,3 % e Peróxido 0,7 %	(0,5 +/- 0,02)
FF05	AM 0,9 % e Peróxido 0,3 %	(3,0 +/- 0,09)
FF07	Metablen A-300 3,0%	(7,0 +/- 0,21)
FF09	PP-g-AM Epolene G-3015 3,0 %	(2,8 +/- 0,09)
FF11	PP-g-AM Epolene E-43 3,0 %	(2,0 +/- 0,06)

Analisando os dados demonstrados na tabela 10 constatou-se que independentemente do sistema de compatibilização utilizado verificou-se um aumento do torque final. Isto pode ser atribuído à melhora da interação interfacial o qual aumenta a viscosidade do sistema fundido.

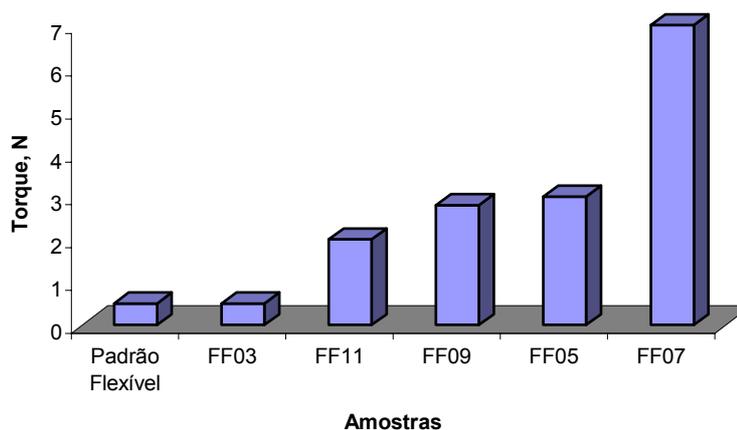


Figura 35. Torque final em função da composição da série flexível.

Constatou-se que o melhor desempenho foi para a amostra FF07 (Metablen A-300 3,0%). A amostra FF05 (AM 0,9 % e Peróxido 0,3%) apresentou um torque final levemente superior às amostras FF09 (PP-g-AM Epolene G-3015 3,0 %) e FF11 (PP-g-AM Epolene E-43 3,0%). Isto, deve-se, provavelmente, da amostra FF05 conter um teor efetivo de anidrido maleico superior comparado às amostras nas quais adicionou-se o PP-g-MA comercial, qual seja a FF09 e FF11. A queda final da viscosidade também pode ser causada pela redução do peso molecular médio da matriz polimérica, o PP. Comparando-se as amostras FF09 (Epolene G-3015 / Mw 25.000,00) com FF11 (Epolene E-43 / Mw 9.200,00) verificamos uma leve queda do torque final na amostra FF11, o que deve ser atribuído a menor massa molecular do Epolene E-43 em relação ao Epolene G-3015, os quais, podem, também atuar como plastificantes nas misturas. Esta queda de torque final pode não ter sido mais significativa, pois o efeito plastificante das moléculas menores do acoplador foi compensado pelo seu maior teor de anidrido maleico.

De uma forma geral, a análise de torque não pode ser considerada uma análise conclusiva apenas um indicativo de que estamos alterando as forças interfaciais do WPC teste.

4.2.2. Análises do torque final para compósitos da série rígida

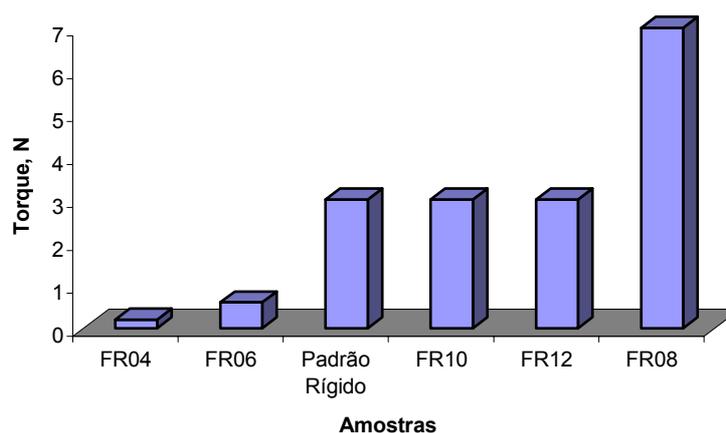
Os valores do torque final das formulações rígidas analisadas se encontra na tabela 11.

Tabela 11. Variação do torque final na seqüência rígida.

Amostra	Formulação	Torque Final (N)
Padrão Rígido	PP/FM	(3,0 +/- 0,09)
FR04	AM 0,3 % e Peróxido 0,7 %	(0,2 +/- 0,01)
FR06	AM 0,9 % e Peróxido 0,3 %	(0,6 +/- 0,02)
FR08	Metablen A-300 3,0%	(7,0 +/- 0,21)
FR10	PP-g-AM Epolene G-3015 3,0 %	(3,0 +/- 0,09)
FR12	PP-g-AM Epolene E-43 3,0 %	(3,0 +/- 0,09)

Para uma melhor visualização deste comportamento, mostramos, graficamente, os valores de torque final na figura 36.

Na série rígida não se constatou a mesma eficiência de compatibilização observado na série flexível. Analisando-se os valores do torque final observa-se que o maior incremento ocorreu na amostra FR08, a qual recebeu o Metablen como agente de compatibilização. Na série rígida, qual não contém a fase flexível de EVA, a queda de torque final foi muito acentuada nas amostras FR04 e FR06, enquanto não houve melhora nas amostras FR10 e FR12.

**Figura 36. Torque final em função da composição da série rígida**

Podemos atribuir à redução do torque nas amostras FR04 e FR06 ao baixo teor de anidrido maleico, sendo predominante a presença dos radicais primários gerados pela decomposição dos peróxidos, os quais contribuem para a degradação

da matriz polimérica e conseqüente, redução da viscosidade. Nas amostras FR10 e FR12 (ambas contendo PP-g-MA) não ocorreu aumento no torque final pela baixa quantidade de anidrido maleico e nem queda pela ausência total de peróxidos. No entanto, a presença do anidrido maleico pode ter compensado a queda de viscosidade natural que deveria ocorrer pela adição dos agentes de compatibilização com massas moleculares baixas.

Resultados similares foram constatados por Bettine et al [50], os quais sugerem por análise de índice de fluidez (MFI) que a adição de um excesso de peróxido orgânico formará invariavelmente uma grande quantidade de macrorradicais poliméricos. Entretanto, quando houver pequena quantidade de anidrido maleico para a reação de enxertia, a probabilidade do macrorradical se ligar a um anidrido maleico será pequena. Desta forma, o resultado final será a quebra da cadeia dos polímeros, originando queda no MFI e, conseqüente redução do torque final e propriedades mecânicas [50]. Por outro lado, adições de quantidades balanceadas de anidrido maleico/peróxido orgânico favorece a formação de macrorradicais e posterior enxertia no polímero, resultando em aumento do MFI e, conseqüentemente, aumento do torque final [50].

4.2.3. Avaliação das propriedades dos compósitos por DMTA

Utilizaram-se adicionalmente análises das propriedades mecânico-dinâmicas para avaliação da mobilidade das cadeias moleculares e estimativas da formação das ligações químicas entre matriz polimérica e fibra vegetal de algumas formulações da Série Flexível e da Série Rígida.

Na figura 37 podemos constatar a evolução do módulo de armazenamento em função da temperatura do sistema.

Pode-se verificar que as amostras rígidas (FR08, FR04 e Padrão Rígido) apresentarem módulos superiores aos mensurados para as amostras flexíveis (FF03, FF05 e Padrão Flexível). Isto era esperado, pois nas amostras flexíveis temos a presença de domínios de EVA, os quais possuem maior flexibilidade reduzindo levemente o módulo de armazenamento.

A presença dos agentes de compatibilização, tanto na série flexível quanto na série rígida, melhorou a adesão entre matriz polimérica e superfície da fibra de vegetal. Isto provocou uma menor mobilidade das cadeias em função das barreiras

de movimentos impostas pelas fibras vegetais compatibilizadas e, em consequência, houve um incremento do módulo quando comparado com seus similares não compatibilizados.

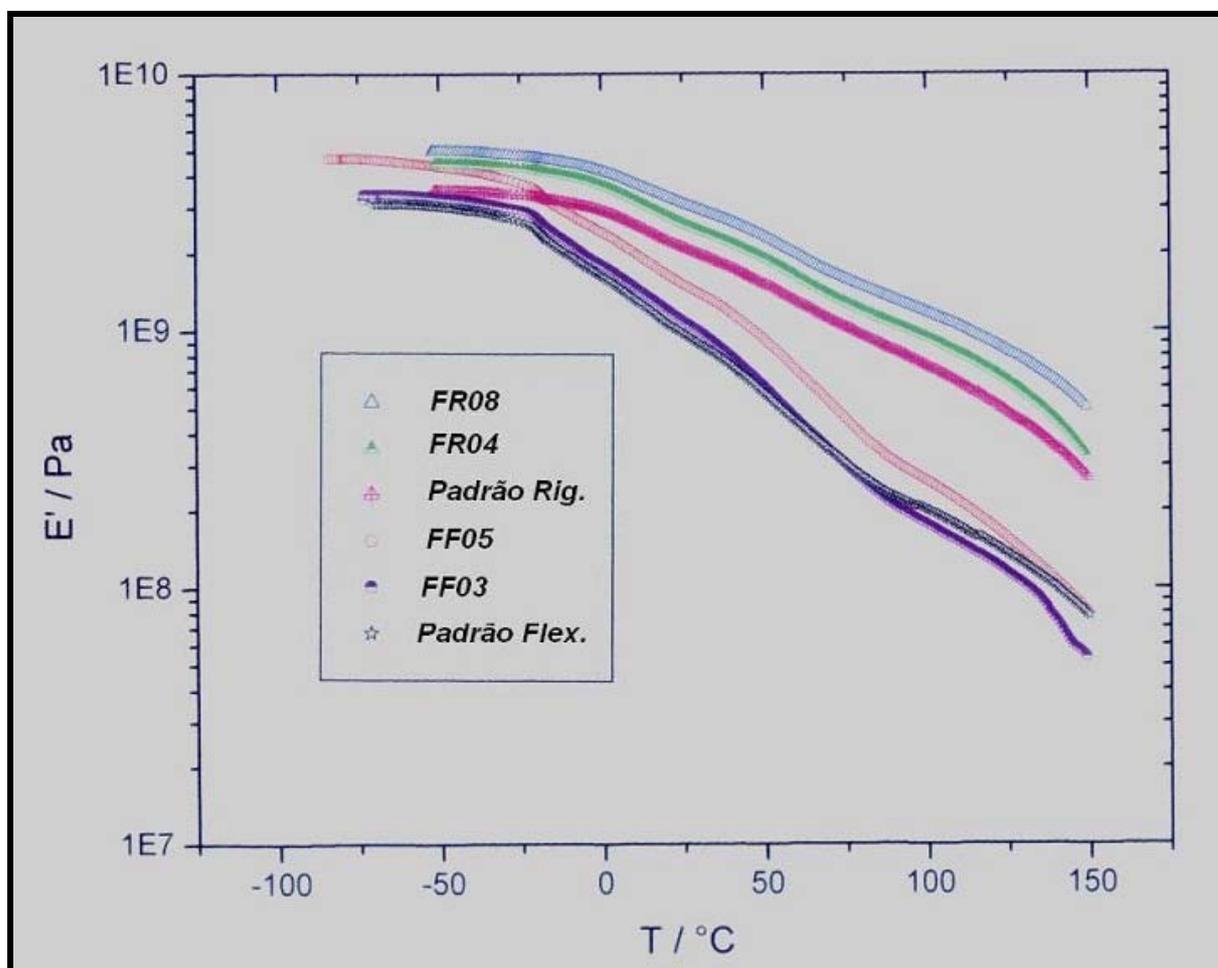
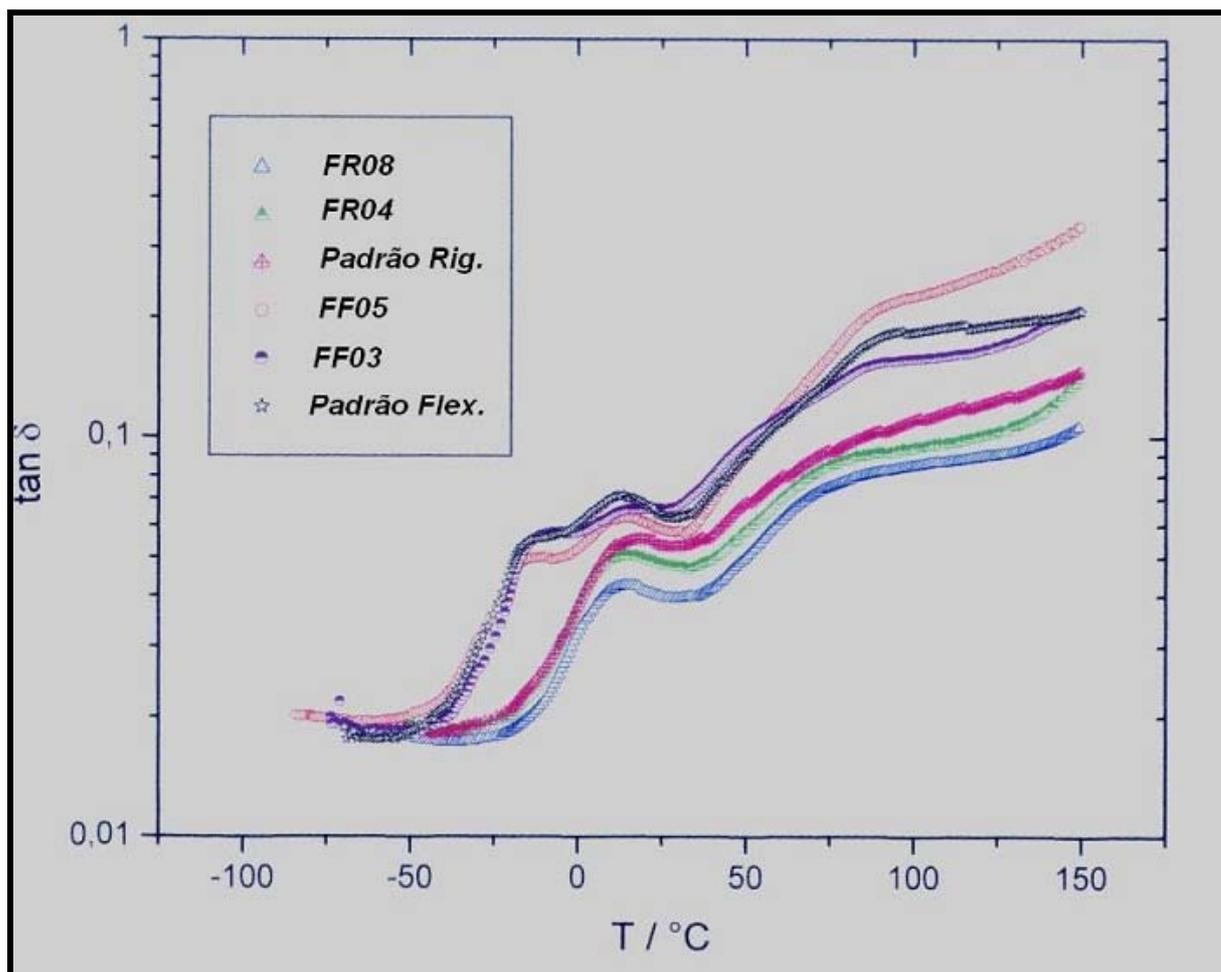


Figura 37. Módulo de armazenamento

Novamente observou-se a influência do peróxido em excesso na formulação. A amostra FF03 apresentou um comportamento do módulo de armazenamento muito similar ao padrão flexível com uma leve queda a altas temperaturas. Isto pode ser atribuído ao fato de quando temos peróxidos em maior quantidade que anidrido maleico, ocorrerá à formação de uma grande população de radicais primários. Não havendo anidrido maleico disponível para a formação do radical polimérico, ocorrerá uma cisão β do polipropileno, resultando em degradação do polimérico, diminuição da massa molecular média e maior plastificação e mobilidade do sistema. Isto levaria a uma redução do módulo de armazenamento, entretanto, esta queda não foi significativa, pois a presença do anidrido maleico enxertado, mesmo em pequenas

quantidades, deve ter contribuído para a formação de ligação com a fibra, restringindo o movimento molecular da matriz polimérica e, finalmente, mantendo o módulo de armazenamento do sistema muito próximo ao padrão flexível.

Na figura 38 apresenta-se o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura.



Conforme indicado pela literatura, podem-se identificar na figura 38 as temperaturas de transição referentes ao PP na série rígida e as transições do EVA e do PP na série flexível. De uma forma geral não se constatou nenhum tipo de alteração significativa nas temperaturas de transição em função da presença de agentes de compatibilização. Mesmo com o mecanismo adicional de relaxação proporcionado pelas interações entre matriz polimérica e fibras e deslizamento entre as fibras adjacentes, acredita-se que o grupamento anídrido maleico, ligado ao PP, esteja fortemente ligado à fibra de madeira, não permitindo que o PP-g_{MA} atue

como plastificante. Desta forma, a compatibilização não desempenhou uma alteração significativa na $\tan \delta$ quando comparada com compósitos não funcionalizados.

Desta etapa do trabalho, podemos definitivamente concluir que o aumento de interação interfacial foi alcançado e que os melhores sistemas de compatibilização de uma forma mais abrangente, considerando-se os aspectos técnicos e custos de materiais-primas, são os sistemas constituídos de anidrido maleico/peróxido e do agente Medablem A-3000.

4.3. Análises do módulo de Young E (fase 03)

Na fase 03, baseado nos resultados obtidos com os compósitos da fase 02, prepararam-se novas formulações adicionais no misturador Haake com o objetivo de definir a melhor proporção mássica de anidrido maleico e peróxido visando à otimização das formulações com os melhores resultados mecânicos. Em resumo, nesta etapa fixou-se a quantidade em massa de peróxido em 0,3 % e variou-se a quantidade de anidrido maleico. Decidiu-se, para efeitos de análise de desempenho, em função do resultado da fase anterior, adicionar uma formulação utilizando o Metablen A-3000.

Testou-se também a adição de uma quantidade de estearato de zinco com um único objetivo de reduzir a viscosidade do WPC fundido sem alterar as propriedades mecânicas do produto final. Em posteriores produções em escala industrial, a utilização do estearato de zinco refletirá em menor energia necessária e custos de produção mais baixos.

Para a obtenção dos melhores desempenhos de descolagem plana, em acordo com o objetivo deste trabalho, a partir deste ponto nós concentraremos nossas atenções apenas na série flexível, ou seja, EVA estará presente nas composições.

4.3.1. Avaliação da resistência mecânica a partir do módulo de Young

Pela Lei de Young, representada pela equação 3, observa-se que a tensão é diretamente proporcional à deformação, tendo-se como constante de proporcionalidade o Módulo de Young representado pela letra E. O Módulo de

Young depende do material e mede a sua resistência à deformação. Em compostos que seguem a Lei de Young, o módulo E, é calculado a partir da inclinação da região linear nos gráficos de tensão-deformação.

Do exposto anteriormente, concluímos que altos valores do módulo de Young representam situações onde se necessita altas tensões para obter baixas deformações decorrentes das altas resistências às mobilidades intermoleculares normalmente ocasionadas por fortes atrações químicas intermoleculares, reticulações químicas ou presença de domínios cristalinos.

Tendo em vista que neste trabalho, variáveis como morfologia e da cadeia molecular, a princípio não variam dentro da série, uma vez que a composição da mistura (PP/EVA/carga) não variam pode-se, com um elevado nível de certeza, atribuir a aumento no valor do módulo de Young ao incremento das interações químicas entre matriz polimérica e fase sólida da carga vegetal.

Conforme já mencionado anteriormente, nosso estudo a partir de agora se restringe nas formulações da série flexível designadas de FF14, FF15, FF16, FF17 e FF 18, segundo a Tabela 7. Os valores do módulo de Young E calculados encontram-se na Tabela 12 e na Figura 39.

Pode-se constatar que o módulo de Young aumentou pela adição de anidrido maleico, atingindo seu maior valor pela adição de 4,0 % do agente de compatibilização. Paralelamente, observa-se também que a adição de estearato de zinco não alterou os valores. As pequenas diferenças podem ser atribuídas a erros nas medidas experimentais.

Tabela 12. Valores obtidos para os módulos de cisalhamento

Amostra	Formulação	Módulo de Young E (MPa)
Padrão Flexível	PP/EVA/FM	(164 +/- 5)
FF13	AM (*) 1,5 %	(289 +/- 9)
FF14	AM (*) 2,5 %	(353 +/- 11)
FF15	AM (*) 4,0 %	(399 +/- 12)
FF16	AM (*) 2,5 % / EZ (**) 0,2 %	(346 +/- 10)
FF17	AM (*) 4,0 % / EZ (**) 0,2 %	(406 +/- 12)
FF 18	Metablen A-3000	(379 +/- 11)

(*) AM = Anidrido Maleico, (**) EZ = Estearato de Zinco

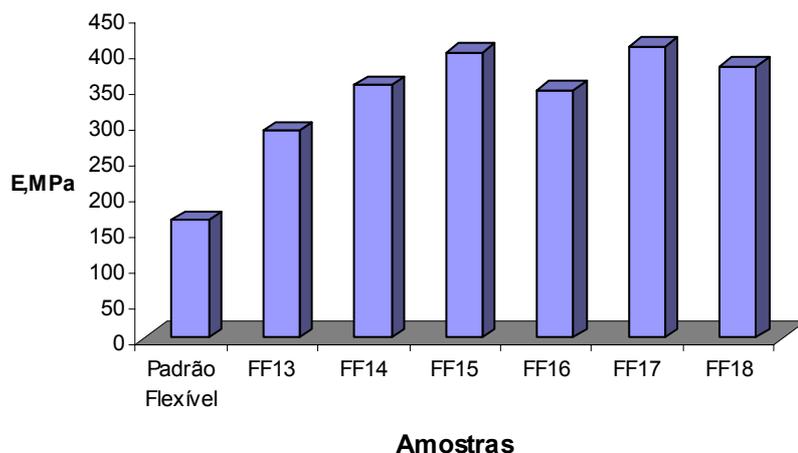


Figura 39. Valores do módulo de Young para a série flexível

A figura 40 apresenta os valores do Módulo de Young em função das concentrações de anidrido maleico nas composições da Série Flexível. Nota-se uma clara tendência do aumento do módulo E com o aumento da concentração do agente de compatibilização.

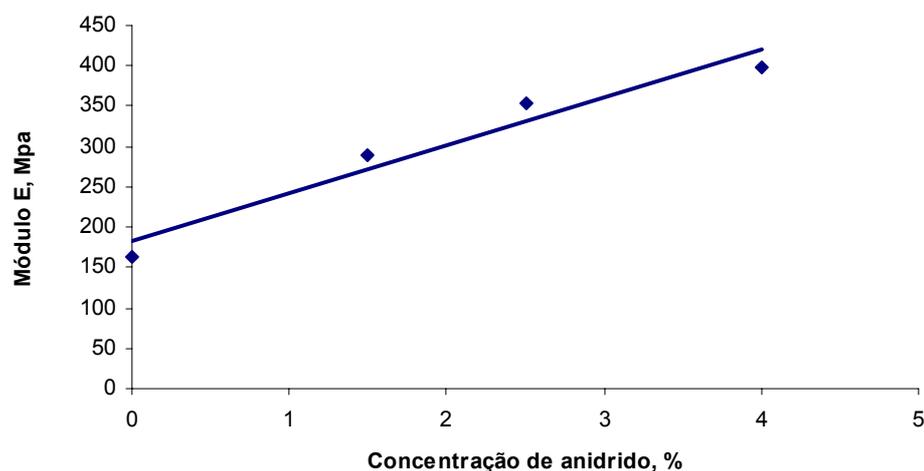


Figura 40. Variação do módulo de Young das composições da série flexível sem estearato de zinco

Estes resultados devem ser atribuídos ao aumento das interações interfaciais entre o polipropileno e a farinha de madeira, proporcionado pela presença do anidrido maleico.

4.3.2. Comparativo da resistência mecânica a partir do módulo Young das composições da série flexível com e sem estearato de zinco

Conforme já mencionado anteriormente, realizamos algumas formulações contendo estearato de zinco para avaliar seu efeito sobre a viscosidade do sistema fundido sem alterar as propriedades mecânicas do compósito final.

A figura 41 apresenta os valores do torque final de formulações da Série Flexível sem e com estearato de Zinco.

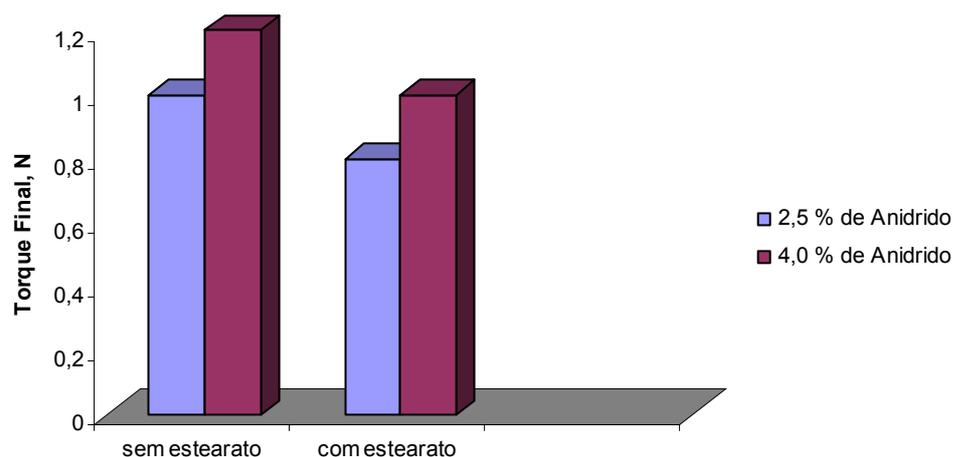


Figura 41. Torque final de composições da série flexível com e sem estearato de zinco

Verificou-se que em ambas as composições, preparadas com 2,5 e 4,0% de anidrido, a adição de estearato de zinco provocou uma queda de aproximadamente, 20% no torque final, sem prejuízo significativo nas propriedades mecânicas, avaliadas pelo valor do módulo, (Figura 42).

Estes resultados permitem concluir que o estearato de zinco atua como plastificante durante processamento na fase fundida, ou seja, o estearato aumenta a mobilidade interna das moléculas durante o processo de mistura no estado fluido e não influencia na mobilidade das cadeias no estado elástico.

Um fato interessante foi a constatação de um módulo de Young maior nas amostras com estearato quando comparadas com suas similares sem estearato. Este aumento foi mais significativo a grandes quantidades de anidrido maleico. Uma explicação plausível para este fato é que com a redução da viscosidade pela adição do estearato e mantendo as velocidades de rotação e configuração das roscas constantes, as frequências de contato com as partes metálicas do equipamento tornam-se maiores, aumentando a taxa de cisalhamento e, conseqüentemente, auxiliando na produção de macro- radicais poliméricos. Com maior concentração de radicais e com teor suficiente de anidrido maleico disponível, maior será o número de ligações com os grupos de hidroxilas da superfície da farinha de madeira, melhor adesão interfacial e, finalmente, maior será o módulo de Young do material.

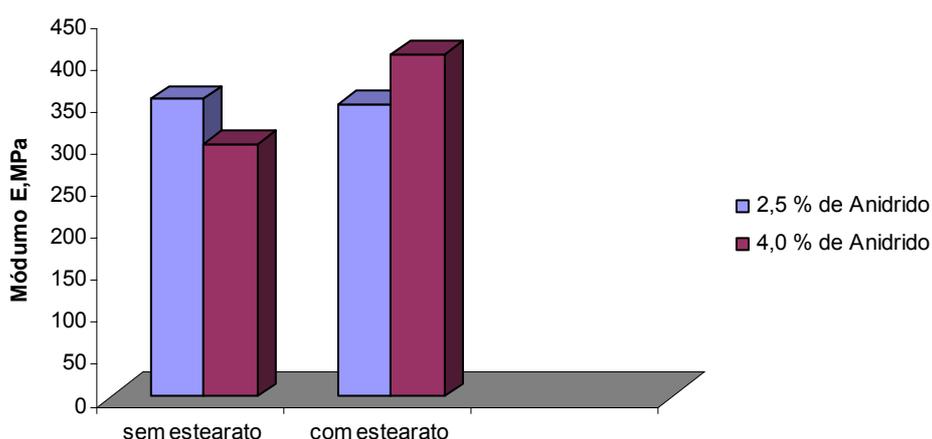


Figura 42. Módulo de Young das composições com e sem estearato de zinco

Com todas as informações até aqui definidas, podemos concluir que as melhores formulações para serem testadas industrialmente na extrusora de dupla rosca co-rotante seria:

- FF17 (EVA/PP/Farinha de Madeira/AM/EZ)
- FF18 (EVA/PP/Farinha de Madeira/Metablen A-3000)

4.4. Propriedades mecânicas finais (fase 04)

Na fase quatro deste trabalho, realizaram-se testes em escala industrial, numa extrusora de dupla rosca co-rotante cedida pela empresa Artecologia Indústrias Químicas Ltda, com as composições de melhor desempenho: FF17 e FF18.

Compararam-se as propriedades obtidas com a composição “Padrão Flexível” também produzida nas mesmas condições de operação, equipamento e em larga escala.

Consideram-se muito importantes estes testes industriais, para que os fundamentos até aqui discutidos sejam submetidos a produções de larga escala onde se poderá analisar sistemas que atingem condições de estabilidade de processo.

As propriedades analisadas foram:

4.4.1. Flexão – módulo de elasticidade.

A Tabela 13 apresenta os valores do Módulo de Young de amostras obtidas em escala industrial, onde os corpos de prova foram cortados na direção longitudinal e na transversal, da chapa, visto que o polipropileno e fibras vegetais podem orientar-se no sentido da extrusão.

Na figura 43 visualizam-se, graficamente, os valores do módulo de Yong.

Tabela 13. Variação do módulo de elasticidade das amostras obtidas industrialmente

Amostra	Direção longitudinal (MPa)	Direção transversal (Mpa)
Padrão flexível	(1.000 +/- 3,0)	(600 +/- 2)
FF17	(1.549 +/- 5)	(980 +/- 3)
FF18	(1.365 +/- 4)	(650 +/- 2)

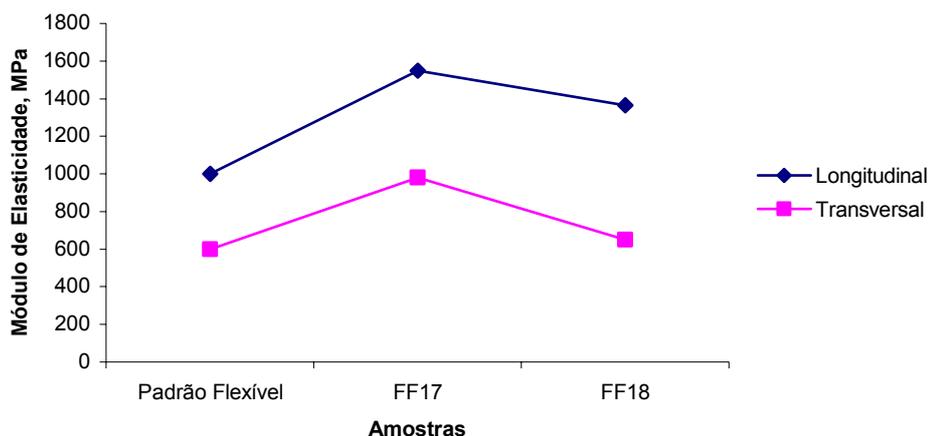


Figura 43. Variação do módulo de elasticidade para as formulações obtidas em escala industrial

Analisando-se as propriedades nos sentido longitudinal, acompanhando o sentido da extrusão, e no sentido transversal perpendicular a este último, observou-se um excelente aumento do módulo de elasticidade com a utilização do sistema de compatibilização à base de anidrido maleico e peróxido. No sentido transversal o Módulo de Young aumentou 63 % e no sentido longitudinal aumentou 55 %.

A diferença considerável entre os valores do Módulo de Young constatadas entre os diferentes sentidos de extrusão pode se atribuída ao alinhamento das cadeias poliméricas no sentido longitudinal durante o processo.

Atribui-se este resultado a um possível aumento das interações interfaciais entre matriz polimérica e fibra de madeira, confirmando industrialmente as conclusões obtidas em testes laboratoriais.

Comercialmente, estes valores podem ser considerados excelentes, uma vez que a adição de uma quantidade pequena de aditivo proporcionou um aumento considerável destas propriedades, permitindo a utilização do WPC em aplicações de alto desempenho ou a utilização de menos quantidade de material nas peças acabadas com as mesmas propriedades mecânicas.

4.4.2. Flexão – resistência a flexão

A Tabela 14 apresenta a variação da resistência à flexão dos produtos acabados.

Tabela 14. Variação da resistência a flexão das amostras testadas.

Amostra	Direção longitudinal (MPa)	Direção transversal (MPa)
Padrão flexível	(20,0 +/- 0,1)	(12,0 +/- 0,1)
FF17	(28,5 +/- 0,1)	(21,0 +/- 0,1)
FF18	(24,2 +/- 0,1)	(13,9 +/- 0,1)

Novamente observou-se um aumento muito grande nas propriedades pela adição de agente de compatibilização, principalmente no sistema de compatibilização à base de anidrido maleico e peróxido (FF17). Constatou-se 75% de aumento no sentido transversal e 43% no sentido longitudinal.

Os valores da tabela 14 podem ser melhores visualizados na figura 44.

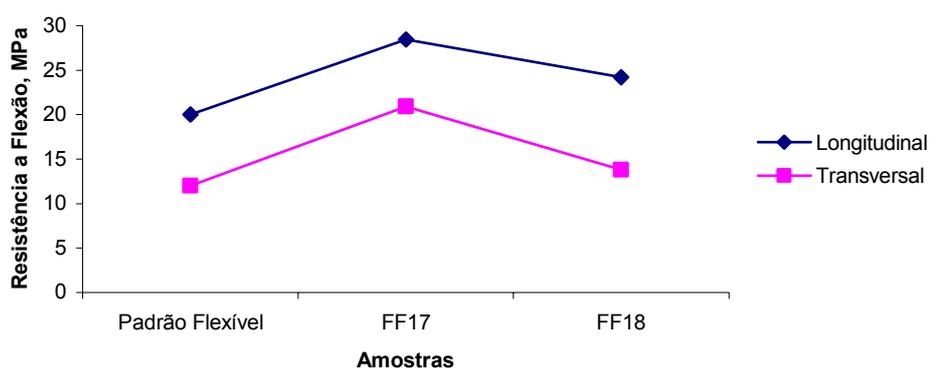


Figura 44. Variação da resistência a flexão para as formulações obtidas em escala industrial

O aumento dos valores de resistência à flexão pode ter ocorrido em virtude da redução da mobilidade das cadeias poliméricas provocada pelo aumento da adesão interfacial entre matriz polimérica a fibra da farinha de madeira.

4.4.3. Tração - resistência à tração

Conforme já discutido anteriormente, este parâmetro quantifica a tensão exercida nos corpos de prova para ocorrer uma determinada deformação. Estimamos que com a formação de interações moleculares mais fortes entre as fases sólidas e poliméricas, reduzir-se-á a mobilidade entre as moléculas, estabelecendo uma necessidade de maiores tensões para que ocorram as deformações.

A Tabela 15 apresenta os valores obtidos para resistência a tração das formulações analisadas através da tensão na ruptura.

Tabela 15. Variação da resistência à tração

Amostra	Direção longitudinal (MPa)	Direção transversal (Mpa)
Padrão flexível	(10,0 +/- 0,1)	(6,0 +/- 0,1)
FF17	(13,2 +/- 0,1)	(9,7 +/- 0,1)
FF18	(11,9 +/- 0,1)	(6,6 +/- 0,1)

A resistência à tração também foi influenciada pela adição dos agentes de compatibilização, outra vez, com destaque para o desempenho superior do sistema de anidrido maleico e peróxido (FF17).

Resumidamente, no sentido transversal o aumento foi de 62 % e no sentido longitudinal foi de 32 %. É interessante comentar que o aumento percentual foi maior no sentido transversal do que no longitudinal. No entanto, o valor absoluto sempre é maior no sentido longitudinal ou transversal. Isto pode ser atribuído ao fato de que, uma vez alinhadas, as cadeias poliméricas no processo de extrusão, a resistência à tração no sentido transversal tem provavelmente seu valor definido apenas pelo número enovelamentos das cadeias de polipropileno presentes no sistema. Com a adição do agente de acoplamento, além dos enovelamentos, as ligações formadas entre a matriz polimérica e a hidroxila da superfície da farinha de madeira

representam um fator impeditivo adicional ao movimento das cadeias poliméricas, aumentando os valores de resistência à tração. Logicamente, este fenômeno foi mais refletido no sentido transversal do que no longitudinal.

Na figura 45 visualizamos os valores apresentados na Tabela 15.

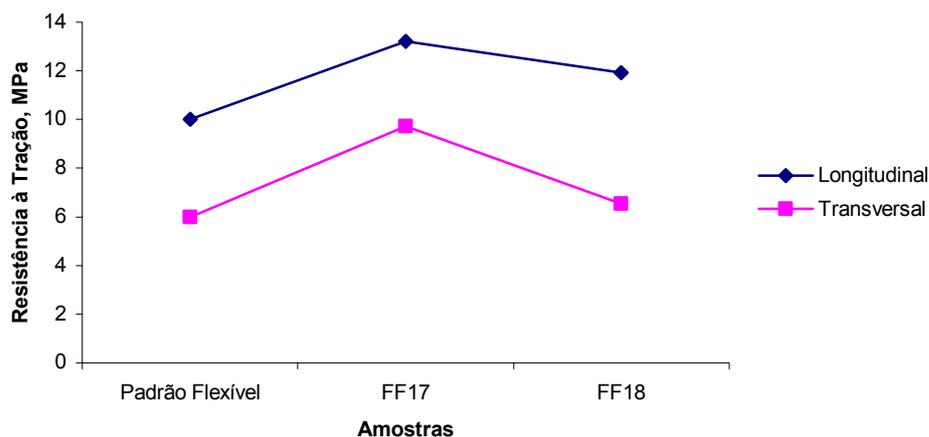


Figura 45. Variação da resistência à tração na ruptura para as formulações obtidas em escala industrial

O aumento da resistência à tração das composições FF17 e FF18 pode ser explicado pela redução da mobilidade das cadeias ocasionadas pelo aumento da adesão interfacial da matriz polimérica e fibra vegetal.

Resultados percentuais similares foram obtidos por Mukhopadhyay et al [9] em um compósito de polipropileno/fibra de vidro/fibras curtas de bambu compatibilizado com anidrido maleico.

4.4.4. Tração – alongamento

Medindo o alongamento dos corpos de prova, iremos avaliar as capacidades dos materiais sofrerem estiramento sem rupturas. Esta capacidade está relacionada às interações intermoleculares dependentes da morfologia e natureza do polímero, grau de reticulação (formação de ligação cruzadas) e quantidade de enovelamentos poliméricos. Como os polímeros são os mesmos em todas as amostras, diferentes

valores percentuais de deformação às mesmas tensões, serão atribuídos à formação de ligações e/ou interações entre as fases poliméricas e cargas vegetais.

A Tabela 16 apresenta os resultados encontrados para as análises de alongamento na ruptura das composições obtidas industrialmente.

Tabela 16. Variação do alongamento percentual na ruptura (%)

Amostra	Direção longitudinal (%)	Direção transversal (%)
Padrão flexível	(5,1 +/- 0,1)	(4,0 +/- 0,1)
FF17	(3,0 +/- 0,1)	(2,4 +/- 0,1)
FF18	(6,1 +/- 0,1)	(5,0 +/- 0,1)

Contrariamente ao observado nas propriedades mecânicas até agora analisadas, o sistema de compatibilização a base de anidrido maleico e peróxido (FF17) apresentou uma redução do alongamento percentual. Isto pode ser atribuído à redução da mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa do polipropileno, diminuindo seu escoamento em virtude da formação de ligações químicas entre matriz polimérica e fibra da farinha de madeira. Constatou-se que para a amostra compatibilizada com polifluoroetileno modificado com ácido acrílico (FF18) houve um aumento do alongamento percentual. Estes resultados aliados aos valores inferiores de desempenho em relação ao compósito FF17 observados nas propriedades anteriores sugerem que o polifluoroetileno modificado não forma ligações químicas fortes com a superfície das fibras. Provavelmente ocorrem apenas interações moleculares entre eles, as quais são facilmente desfeitas com a aplicação de qualquer tipo de tensão de deformação.

Na figura 46 podemos visualizar graficamente o comportamento dos valores obtidos para o alongamento percentual das composições avaliadas.

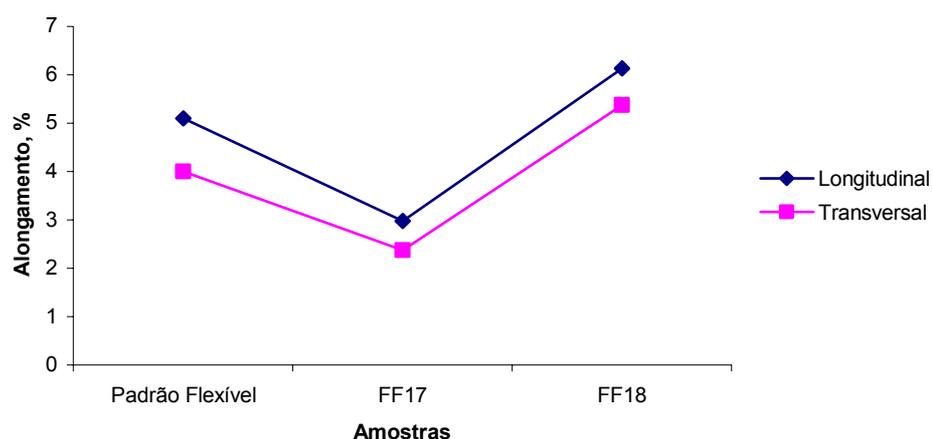


Figura 46. Alongamento na ruptura para as formulações obtidas em escala industrial

Com os resultados obtidos podemos evidenciar novamente a formação de ligações entre matriz polimérica mais eficiente na formulação FF17 do que a amostras FF18 e no Padrão Flexível.

4.5. Microscopia de eletrônica varredura

As Figuras 47 e 48 apresentam as micrografias obtidas por análise de microscopia eletrônica de varredura das amostras Padrão Flexível e FF18 em diferentes resoluções.

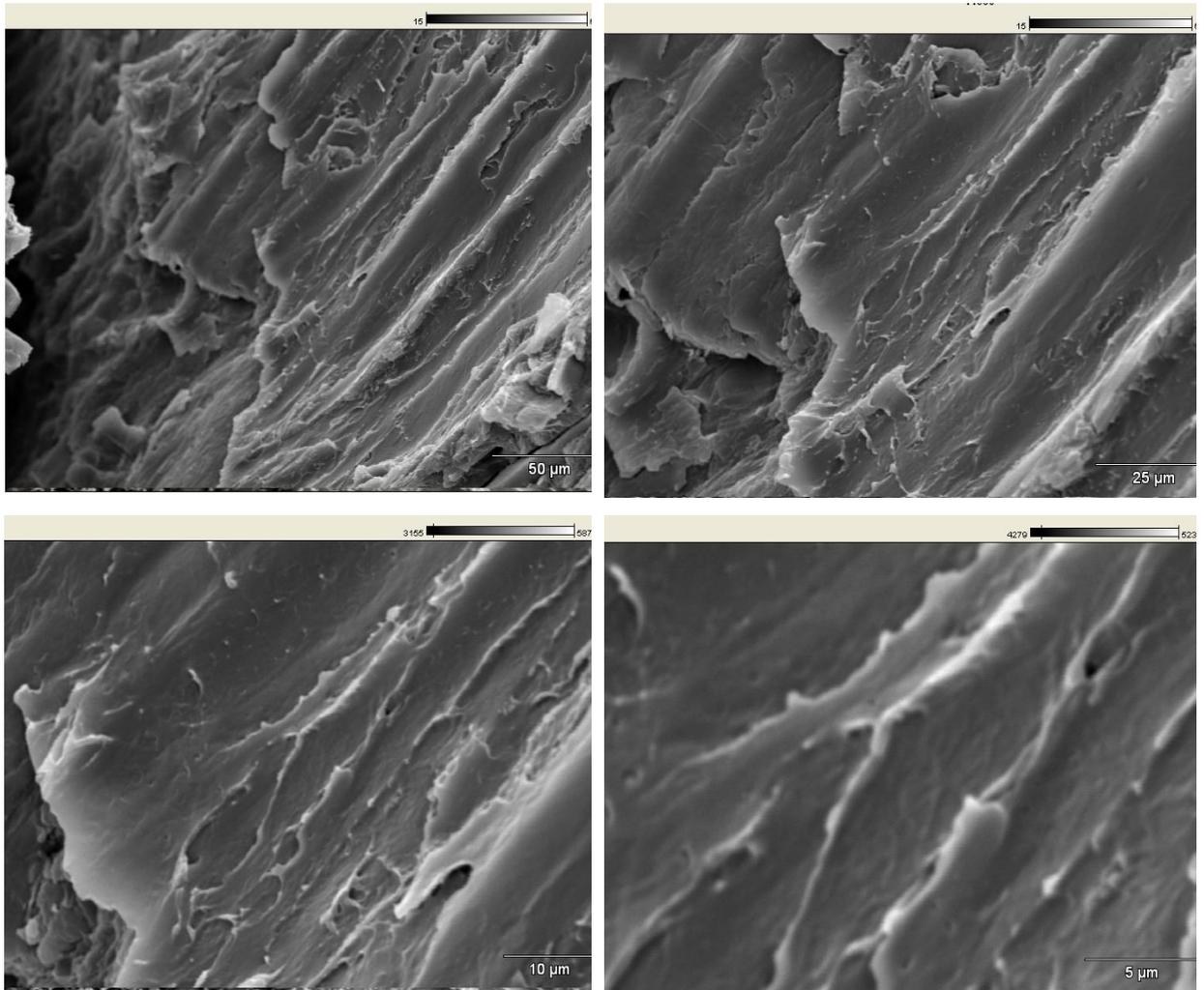


Figura 47: Micrografias obtidas por MEV, a diferentes resoluções, da composição padrão flexíveis

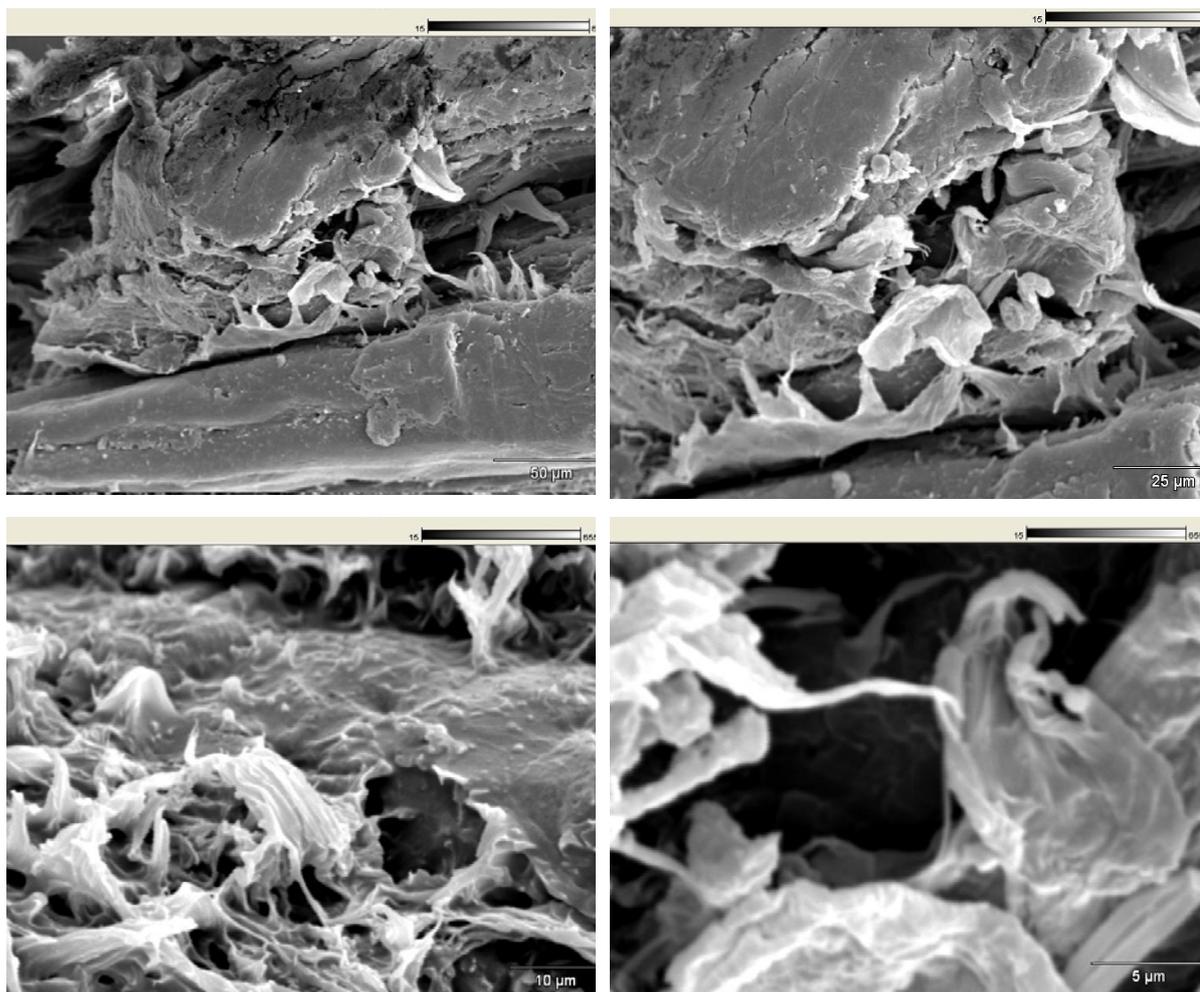


Figura 48. Micrografias obtidas por MEV, a diferentes resoluções, da composição FF17.

Analisando-se as micrografias obtidas por MEV da amostra padrão flexível constituída de PP/EVA/Farina de madeira podemos evidenciar a não compatibilidade e a fraca adesão da matriz polimérica às fibras de farinha de madeira, uma vez que, não se constatou nenhuma resistência para a fratura da amostra. A superfície da fratura apresenta-se lisa, sem defeitos, constatada nos diferentes graus de aumento em que a amostra foi analisada (Figuras 47 a 50). Em contrapartida, na amostra FF 17, mesma composição, no entanto, tendo como agente de compatibilização, anidrido maleico/peróxido e estearato de zinco como auxiliar de processo, nota-se uma superfície de fratura muito mais irregular com evidências de falhas e a remoção irregular do material, atribuída às deformações

plásticas da matriz polimérica ocorridas pela tensão aplicada para a ruptura do corpo de prova. Isto é mais um indicativo claro da formação de fortes interações e pontos de ancoragem entre a matriz polimérica e fibra vegetal.

Conclusões

V. Conclusões

Neste trabalho foram preparados compósitos a partir de polipropileno e farinha de madeira, visando a obtenção de materiais com propriedades mecânicas adequadas e capacidade de serem submetidos a processos de colagens convencionais. Estas características dependem fortemente da interação que ocorre entre as fases dos componentes que constituem os compósitos a base de polímeros termoplásticos e fibra vegetal.

Amostras de diferentes composições foram preparadas em escala laboratorial em câmara de mistura fechada. Em um estudo preliminar, várias composições tendo por base Polipropileno/EVA/Farinha de madeira e agentes de compatibilização foram processadas e submetidas à descolagem plana. Constatou-se que a adição do copolímero etileno-acetato de vinila, EVA, melhorou, significativamente, a resistência à descolagem plana, resultado este atribuído a uma melhoria na interação da matriz polimérica e farinha de madeira com a formação de domínios na superfície capazes de aderirem ao laminado de PVC pelo processo de colagem utilizado. Dentre os agentes de compatibilização utilizados Silquest PL, anidrido maleico, anidrido maleico/peróxido de dicumila, o último é o que gerou os melhores resultados quando submetidos a descolagem plana. Isto é uma forte evidência de que ocorre a enxertia *in situ* do anidrido maleico na cadeia de PP e que os grupos hidroxilas presentes na farinha de madeira interagem ou até formam ligação química com os átomos de oxigênio presentes no anidrido maleico.

O compósito PP/Farinha de Madeira/Anidrido Maleico/Peróxido de dicumila apresentou o melhor resultado, constatando-se um aumento de 386 % e 53% quando comparados com seus similares rígidos (sem EVA) e flexíveis (com EVA) e sem agentes compatibilizantes, respectivamente.

Com base nos resultados preliminares, prepararam-se duas séries, a flexível e a rígida, diferenciando-se entre si pela presença ou não do copolímero EVA. Nesta etapa do trabalho avaliou-se o torque final exibido pela amostra. Observa-se que quanto maior o torque final, melhores são propriedades mecânicas, conseqüência de um aumento na adesão interfacial entre as fases dos componentes. As amostras com melhores resultados foram submetidas a análises mecânico-dinâmicas. Constatou-se um aumento no módulo de armazenamento, G' , pela adição de agentes compatibilizantes, igualmente, conseqüência de um aumento da adesão

interfacial provocada pela adição de agentes compatibilizantes, refletindo-se na diminuição da mobilidade das cadeias, ao nível molecular e em um aumento da rigidez da amostra.

Estas formulações que apresentaram bons resultados em escala laboratorial, foram preparados em escala industrial e novamente, pode-se constatar aumento da rigidez, refletindo-se em valores superiores de Módulo de Young . Os módulos mais altos, também são consequência da natureza e da concentração dos agentes compatibilizantes.

A adição de estearato de zinco nas composições reduziu significativamente os valores de torque final, sugerindo queda da viscosidade do fundido, portanto melhor processabilidade industrial, sem prejuízos significativos nas propriedades mecânicas, módulo de Young, do compósito final.

Das formulações que se destacaram no valor do módulo, em escala laboratorial, foram preparadas em escala industrial e as propriedades dos materiais foram avaliadas e comparadas com a amostra de referência que não contém compatibilizantes. Concluiu-se que a adição de agentes compatibilizantes promove um aumento da adesão interfacial entre as fibras vegetais e matriz polimérica através de formação de ligações químicas. Tal fato proporciona o aumento de propriedades mecânicas, tais como Módulo de Elasticidade, resistência à flexão e resistência à tração. Observou-se uma queda nos valores de alongamento percentual, sugerindo a redução do escoamento pela formação de ligações entre fibra e matriz polimérica.

Micrografias de MEV das amostras obtidas em escala industrial, igualmente, dão um indicativo qualitativo de que a adição de anidrido maleico/peróxido de dicumila provoca uma ancoragem química da fibra na cadeia polimérica. A análise da superfície de fratura da amostra compatibilizada mostra uma superfície irregular resultado de uma deformação plástica, decorrente da forte coesão entre as fases. A referência, sem agente de compatibilização) apresenta uma superfície de fratura homogênea e lisa, típica de uma fratura sem esforço.

Concluiu-se, deste trabalho que é possível a obtenção de compósitos a partir do polipropileno, EVA e farinha de madeira, com boas propriedades mecânicas, e susceptíveis a processos de colagem tradicional, desde que os componentes sejam compatibilizados de tal forma que haja grupos funcionais ligados à cadeia do polipropileno capazes de interagir com as hidroxilas presentes na fase fibra de

madeira. Além disso, o uso de compatibilizantes melhora a interação e a adesão das fases poliméricas.

Foi possível transpor o processo laboratorial para uma escala de produção, obtendo-se resultados se não melhores, pelo menos da mesma ordem de grandeza.

Sugestões para trabalhos futuros

VI. Sugestões para trabalhos futuros

A partir da análise dos resultados e das conclusões obtidas neste trabalho, fazem-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo da influência dos agentes de compatibilização nos mecanismos de cristalização dos polímeros;
- Estudo de processos de redução da densidade dos compósitos produzidos em extrusoras com zonas de degasagem;
- Avaliação do comportamento de outros elastômeros em substituição ao EVA, buscando maior resistência térmica, mecânicas e dinâmicas;
- Estudo de aditivos capazes de melhorar a estabilidade térmica dos compósitos;
- Definição de outros sistemas de compatibilização com custos mais reduzidos;
- Avaliação de comportamento de outras fibras vegetais.

Referências bibliográficas

VII. Referências bibliográficas

1. OPTIMAT LTD e MERL LTA, **Wood Plastic Composites Study** – Technologies and UK Market Opportunities. Oxon, UK: The waste and Resources Action Programme, 2003
2. JOHNSON, D.A.; MACLEAN, W.D.; JACOBSON, R.; Agro-Plastic Composites: Replacing Polypropylene and Polyethylene with Wheat Straw. **Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibers and Material**, p. 952-932, 1997
3. KURUVILLA, J.; MATTOSO, L.H.C., Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites: Status and Future; **Natural Polymers and Composites**, Third International Symposium on Natural Polymers Composites – ISNaPol/2000, p. 333-343, 2000
4. ENGLISH, B.; CLEMONS, C.M.; STARK, N.; SCHNEIDER, J.P.; Waste-wood-derived Filler for Plastics. **Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-91. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory**, 1996
5. LÓPEZ-MANCHADO, M.A.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M.; Comparative Study of the Effects of Different Fibers in the Processing and Properties of Polypropylene Matrix Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 15, p. 337-353, 2002
6. ZAINI, M.J.; FUAD, M.Y.; ISMAIL, Z.; MANSOR, M.S.; MUSTAFAH, J.. The effect of filler content and size on the mechanical properties of polypropylene/oil palm wood flour composites; **Polym. Int**; v.40, p. 51-55. 1997
7. ICHASO, M.N.; ALBANO, C.; GONZÁLEZ, J.; PERERA, R.; CANDAL, M.V.; Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties; **Composites Structures**; v.54, p.207-214, 2001
8. KURUVILLA; J. SABU, T.; Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites; **Polymer**; v.37, p. 5139-5149, 1996
9. PRAMANICK, P.K.; DICKSON, B.; Thermoplastic composite from recycled plastic and wood flour. In: **Proceedings of the annual technical conference of the society of plastics engineers**; Toronto, p. 3136-3140, 1997
10. KARNANI, R.; KRISHNAN, M. NARAYAN, R.; Biofibre-reinforced polypropylene composites; **Polymer Engineering Science**; v.37, p. 476-483, 1997

11. SINGH, B; GUPTA, M.; VERMA, A., Influence of Fiber Surface Treatment on the Properties os Sisal-polyester Composites. **Polymer Composites**, Soc. Plastics Eng Inc, Brookfield Center, v.17, n. 6, p. 910-918, 1996
12. BISANDA, E.T.N.; ANSELL, M.P., The Effect of Silane Treatment on the Mechanical and Physical Properties of Sisal-epoxy Composites, **Composites Science and Technology**, Oxford, v.41, p.165-178, 1991
13. CLEMONS, G.; Wood-Plastic Composites in the United States – The Interfacing of Two Industries. **Forest Products Journal**, v. 52, n. 6, p. 10-18, 2002
14. Mapleston, P.; Additive Suppliers Turn their Eyes to Wood/Plastics Composites. **Modern Plastics**, August, p. 52, 2001
15. Mapleston, P.; It's One Market for Profile Extruders. **Modern Plastics**, June, p. 49-52, 2001
16. Mapleston, P.; Processing Technology: A Wealth of Options Exist. **Modern Plastics**. June, p. 56-60, 2001
17. Mapleston, P.; Wood Composites Suppliers are Poised for Growth in Europe. **Modern Plastics**. October, p.41, 2001
18. Mapleston, P.; Wood Composites in Decking, the View from Principia. **Modern Plastics**, June, p. 62-65, 2001
19. MACHADO, A.V.; VAN DUIN, M.; A Study of Grafting Reactions during Processing of Polyolefin. **Advances in Polymer Technology**, v. 23, n. 3, p. 196-210, 2004
20. UTRACKI L.A.; FAVIS, B.D. Polymer Alloys and Blends; Handbook of Polymer Science and Technology: Composites and Specially Applications, New York, v. 4, p. 183; Marcel Dekker, 1989
21. CAVALCANTI ALBUQUERQUE, Jorge Artur. **O Plástico na Prática**; 1º edição, São Paulo, Editora Sagra Luzzato, 1999
22. MOORE JR., Edward P.. **Polypropylene Handbook**; New York, USA, Hanser/Gardner Publications, 1996
23. XIUYING, Q.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; Maleic Anhydride Grafted Polypropylene as a Coupling Agent for Polypropylene Composites Filled with Ink-Eliminated Waste Paper Sludge Flour. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2320-2325, 2004
24. RENGER, C.J.; BURROWS, R.A.; SHANKS, A.; Processing, Crystallization and Dynamic Mechanical Analysis of High Molar Mass Polysolxane-Modified

PP/CaCO₃ Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p.3091-3098, 2001

25. MUELLER, C.; TOPOLKARAEV, V.; SOERENS, D. HILTNER, A. BAER, E.; Breathable Polymer Films Produced by the Micro layer Coextrusion Process.

Journal of Applied Polymer Science, v. 78, p. 816-828, 2000

26. ZERJAL, B.; MUSIL, V.; PREGRAD, B.; MALAVASIC, T.; Thermal Properties and Crystallization Kinetics of PP/CaCO₃ and PP/EPDM/CaCO₃ Composites.

Thermochimica Acta, v. 134, p. 139-144, 1988

27. MAITI, S.N.; MAHAPATRO, P.K.; Mechanical Properties of i-PP/CaCO₃ Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, p. 3101-3110, 1991

28. Clark R.A.; Ansell, M.P.; Jute and Glass Fibre Hybrid Laminates. **Journal of Materials Science**, v. 21, p-269-276, 1986

29. Verma, I.K.; Krishnan, S.B.A.; Murthy, S.K.; Composites of Glass/modified Jute Fabric and Unsaturated Polyester Resin. **Composites**, v.20, p. 383-388, 1989

30. Briotti, G.; Scarponi, C.; Caneva, C.; Valente, M.; New Technique for the Evaluation of Delaminations on Low-cost Natural Fiber Composites Laminated. **15th Word Conference NDT**, Rome, 2000

31. Roe, P.J.; Ansell, M.P.; Jute-reinforced Polyester Composites. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 4015 – 4020, 1985

32. Santulli, C.; Mechanical and Impact Properties of Untreated Jute Fabric Reinforced Polyester Laminates Compared with Different E-Glass Fibre Reinforced Laminates. **Science and Engineering of Composites Materials**. v. 9(4), p. 177 – 188, 2000

33. Gassan, J.; A Study of Fibre and Interface Parameters Affecting the Fatigue Behaviour of Natural Fibre Composite. **Composite Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, p. 364 – 369, 2002

34. Santulli, C.; Cantwell, W. J.; Impact Damage Characterization on Jute Reinforced Composites. **Journal of Materials Science and Letters**, v. 20, February, p. 471 – 473, 2001

35. Varma, I.K.; Krishnan, S.R.A.; Krisnamoorthy, S.; Composites of Glass/Modified Jute Fabric and Unsaturated Polyester Resin. **Composites**, v.20(4), July, p. 383 – 388, 1989

36. Bisanda, E.T.N.; The Effect of Alkali Treatment on the Adhesion Characteristics of Sisal Fibers. **Applied Composite Materials**, v. 7, p. 331 – 339, 2000
37. Lackey, E.; Vaughan, J.G.; Inamdar, I.; Hancock, B.; Statistical Characterization of Pultruded Composites with Natural Fiber Reinforcements. **Composites 2004 Convention and Trade Show American Composites Manufactures Association**, October, 2004
38. Clark, R.A.; Ansell, M.P.; Jute and Glass Fibre Hybrid Laminates. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 269 – 276, 1986
39. Sebe, G.; Cetin, N.S.; Hill, C.A.S.; Hughes, M.; RTM Hemp Fibre-Reinforced Polyester Composites. **Applied Composite Materials**, v. 7, p. 341 – 349, 2000
40. LIAO, B.; HUANG, Y.; CONG, G.; Influence of Modified Wood Fibers on the Mechanical Properties of Wood Fiber-reinforced Polyethylene, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1561-1568, 1997
41. GASSAN, J.; BLEDSKI, A. K.; **Composites Part A**. 28A, p. 1001-1005, 1997
42. SAIN, M.M.; IMBERT, C.; KAKTA, B.V.; **Angew Makromol Chem**, v. 210, p. 33-46, 1993
43. YAM, K.L.; GOGOI, B.K.; LAI, C.C.; SELKE, S.E.; **Polymer Engineer Science**, v.30, p.698, 1990
44. BLEDSKI, A. K.; GASSAN, J.; Composites reinforced with cellulose based fibers; **Progress in Polymer Science**; v. 24, p. 221-274, 1999
45. MUKHOPADHYAY, S.; DEOPURA, B.L.; ALAGIRUSWMAY, R. Interface Behavior in Polypropylene Composites; **Journal of Thermoplastic Composite Materials**; v.16, p. 479-495, 2003
46. QIU, W.; ZHANG, F.; ENDO, T.; HIROTSU, T.; Preparation and Characteristics of Composites with Polypropylene: Effects of Maleated Polypropylene and Cellulose Content. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 337-345, 2003
47. LI, Q.; MATUANA, L.M.; Effectiveness of Maleated and Acrylic Acid-Functionalized Polyolefin Coupling Agents for HDPE-Wood Flour Composites. **Journal of Thermoplastics Composite Materials**, v.16, p. 552-564, 2003
48. NUÑEZ, Adrian J.; KENNY, José M.; REBOREDO, Maria M.; ARANGUREN, Mirta I.; MARCOVICH, Na.orma E.; Thermal and Dynamic Characterization of

Polypropylene-Woodflour Composites; **Polymer Engineering and Science**; v. 42, n°. 4, p. 733 – 742, 2002

49. SELKE, S. E.; WICHMAN, I.; Wood Fiber/polyolefin composites; **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**; v. 35, p. 321-326, 2004

50. BETTINI, S.H.P.; AGNELLI, J.A.M; Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion; **Journal of Applied Polymer Science**; v. 85, p. 2706-2717, 2002

51. LAI, S.M.; YEH, F.C.; WANG, Y.; CHAN, H.C.; SHEN, H.F.; HSIAO, K.K.; Effectiveness of Functionalized Polyolefins as Compatibilizers for Polyethylene/Wood Flour Composites, **SPE ANTEC Technical Papers**, p. 1986-1990, 2001

52. KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J.J.; MATUANA, L.M.; Surface Modifications and Adhesion Mechanism in Wood Fiber-Polypropylene Composites, **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 6189-6199, 1999

53. MYERS, G.E.; CHAHYADI, I.S.; COBERLY, C.A.; ERMER, D.S.; Wood Flour/Polypropylene Composites: Influence of Maleated Polypropylene and Process and Composition Variables on Mechanical Properties, **International Journal of Polymeric Materials**, v. 15, p. 21-44, 1991

54. TAKASE, S.; SHIRAIISHI, N.; Studies of Composites from Wood and Polypropylenes, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, p. 645-659, 1989

55. JOLY, C.; KOFMAN, M.; GAUTHIER, R.; Polypropylene/Cellulosic Fiber Composites: Chemical Treatment of the Cellulose Assuming Compatibilization Between the Two Materials, **Journal of Macromolecule Science Pure Applied Chemical**, A33(12), p. 1981-1996, 1996

56. MATUANA, L.M.; WOODHAMS, R.T.; BALATINECZ, J.J.; PARK, C.B.; Influence of Interfacial Interactions on the Properties of PVC/Cellulosic Fiber Composites, **Polymer Composites**, v. 19(4), p. 466-455, 1998

57. MATUANA, L.M.; BALATINECZ, J.J.; PARK, C.B.; Effect of Surface Properties on the Adhesion Between PVC and Wood Flour Veneer Laminates, **Polymer Engineering Science**, v. 38(5), p. 765-773, 1998

58. Hattotuwa, G.; Premalal, B.; Ismail, H.; Baharin, A.. Comparison of the Mechanical Properties of Rice Husk Powder Filled Polypropylene Composites with Talc Filled Polypropylene Composites. **Polymer Testing**, v. 21(7), p. 833-839, 2002

59. Yang, H-S.; Kim, H-J.; Son, J.; Hwang, T-S.; Rice-husk Flour Filled Polypropylene Composites; Mechanical and Morphological Study. **Composites Structures**, v. 63(3), p. 305-312, 2004
60. Sebe, G.; Cetin, N.S.; Hill, C.A.S.; Hughes, M.; RTM Hemp Fibre-reinforced Polyester Composites. **Applied Composites Material**, v. 7, p. 341-349, 2000
61. Woodhams, R.T.; Thomas, G.; Rodgers, D.K.; Wood Fiber as Reinforcing Filler for Polyolefins. **Polymer Engineer**, v. 24(15), p. 1166 – 1171, 1984
62. Lu, J.Z.; Wu, Q.; Macabb Jr, H.S; Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composite: a Review of Coupling Agents and Treatments. **Wood Fiber Science**, v. 32(1), p. 88 – 104, 2000
63. Lu, J.Z.; Wu, Q.; Negluescu, I.I.; Influence of Maleation on Polymer Adsorption and Fixation, Wood Surface Wet ability, and Interfacial Bonding Strength on Wood-PVC Composites. **Wood Fiber Science**, v. 34(3), p. 434 – 459, 2002
64. COLBEAUX, A.; FENOUILLOT, F.; GERARD, J.; MOHAMED, T.; WAUTIER, H.; Compatibilization of a Polyolefin Blend Through Covalent and Ionic Coupling of Grafted Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p.2237-2244, 2004
65. HIPPI, U.; MATTILA, J.; KORHONEN, M.; SEPPÄLÄ, J.; Compatibilization of Polyethylene/Aluminum Hydroxide (PE/ATH) and Polyethylene/Magnesium Hydroxide Composites with Functionalized Polyethylene. **Polymer**, v. 44, p. 1193-1201, 2003
66. LI, Q.; MATUANA, L.M.; Surface of Cellulosic Materials Modified with Functionalized Polyethylene Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p.278-286, 2003
67. FEKETE, E.; MOLNÁR, SZ.; KIM, G.M.; MICHLER G.H.; Aggregation Fracture Initiation and Strength of PP/CaCO₃ Composites. **J. Macromol Science**, B 38, p. 885-899, 1999
68. FELIX, J.M.; GOTENHOLM, P.; The Nature of Adhesion in Compistes of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. **Journal Applied Polymer Science**, v.42, p. 609-620, 1991
69. BULLIONS, T.A.; GILLESPIE, R.A.; PRICE-O'BRIEN J.; LOOS, A.C.; The Effect of Maleic Anhydride Modified Polypropylene on the Mechanical Properties of Feather Fiber, Kraft Pulp, Polypropylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 3771-3783, 2004

70. MATUANA, L.M.; BALATINECZ, J.J.; SODHI, R.N.S.; Surface Characterization of Esterified Cellulosic Fibers by XPS and FTIR Spectroscopy, **Wood Science Technology**, v. 35, p.191-201, 2001
71. KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J.J.; SODHI, R.N.S.; X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Maleated Polypropylene Treated Wood Fibers in a High-intensity Thermokinetic Mixer, **Wood Science Technology**, v. 33, p. 359-372, 1999
72. KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J.J.; WOODHAMS, R.T.; Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectra of Wood Fibers Treated with Maleated Polypropylenes, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66(6), p. 1163-1173, 1997
73. MARCOVICH, N.E.; VILAR, M.A.; Thermal and Mechanical Characterization of Linear Low-Density Polyethylene/Wood Flour Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 2775-2784, 2003
74. MIECK, K. P.; REßMANN, T.. **Kunststoffe**, 85(3), p. 366-370, 1995
75. MIECK, K. P.; NECHWATAL, A.; KNOBELSDORF, C.; **Melliand Textiberichte**, v. II, p.892-898, 1994
76. LÜTZKENDORF, R.; MIECK, K.; REUßMANN, TH.; **Internationales Techtexil Symposium**; Frankfurt, 20/22, June, 1995
77. MIECK, K.P.; NEUCHWATAL, A.; KNOBELSDORF, C.; **Die Angeco Makromol Chem**, v. 225, p.37-49, 1995
78. LEE, SY.; YANG, HJ.; JEONG, CS.; LIM, BS.; LEE, JN.; Creep Behavior and Manufacturing Parameters of Wood Flour Filled Polypropylene Composites. **Composites Structures**, v.65, p.459-469, 2004
79. KRACHE, R.; BENACHOUR, D.; PÖTSCHKE, P.; Binary and Ternary Blends of Polyethylene and Polyamide 6,6; The Effect of Compatibilization on the Morphology and Rheology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 1976-1985, 2004
80. NUÑEZ, Adrian J.; STURM, Pablo C.; KENNY, José M.; ARANGUREN, M.I.; MARCOVICH, Norma E.; REBOREDO, Maria M.; Mechanical Characterization of Polypropylene- Wood Flour Composites; **Journal of Applied Polymer Science**; V.88, p. 1420-1428, 2003
81. GATENHALM, P.; BERTILSSON, H.; MATHIASSEN, A.; **Journal of Applied Polymer Science**, v.49, p.197, 1993

82. ALBANO, C.; ICHAZO, M.; GONZÁLEZ, J., DELGADO M.; POLEO, R.; Effects of Filler Treatments on the Mechanical and Morphological Behavior of PP+Wood Flour and PP+Sisal Fiber. **Mat Res Innovat**, v.4, p. 284-293, 2001
83. WANG, S.; YU, J.; YU, J.; Influence of Maleic Anhydride on the Compatibility of Thermal Plasticized Starch and Linear Low-Density Polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 686-695, 2004
84. LACKEY, E.; VAUGHAN, J.G.; INAMDAR, K.; HANCOCK, B.; Statistical Characterization of Pultruded Composites with Natural Fiber Reinforcements. **Composites 2004 Convention and Trade Show American Composites Manufactures Association**, 2004
85. Dash, B.N.; Rana, A.K.; Mishra, H.K.; Nayak, S.K.; Tripathy, S.S.; Novel Low-cost jute-polyester composites. III. Weathering and Thermal Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v.7/8, p. 1671-1679, 2000
86. Ray, D.; Sarkar, B.K.; Characterization of Alkali-treated Jute Fibers for Physical and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 1013-1020, 2001
87. Albuquerque, A.C.; Kuruvilla, J.; Carvalho, L.H.; d'Almeida, J.R.M.; Effect of Wet Ability and Ageing Conditions on the Physical and Mechanical Properties of Uniaxially Oriented Jute-roving-reinforced Polyester Composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 6, p. 833-844, 2000
88. Semsarzadeh, M.A.; Amiri, D.; Binders for Jute-reinforced Unsaturated Polyester Resin. **Polymer Engineering and Science**, v. 25, p. 618-619, 1985
89. AVELLA, M.; DELL'ÉRBA, R.; **Procedures of Ninth International Conference on Composites Materials**, v. II/9, p.864-869, 1993
90. LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
91. BASSANI, Adriane; PESSAN, Luiz A.; HAGE JÚNIOR, Elias. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA); **Polímeros: Ciência e Tecnologia**; São Carlos; v. 12, n. 2, p. 102-108, 2002
92. MASCIA, L. **Thermoplastics Engineering**. New Your, USA. 2 ed: Elsevier Science Publisher Ltda, 1998

93. HIEMENZ, Paul C. Hiemenz. **Polymer Chemistry: The Basic Concepts**. New York, USA: Marcel Dekker Inc, 1984
94. COWIE, J.M.G. **Polymers: Chemistry & Physics of Modern Material**. Aylesbury: International Textbook Company Limited, 1973
95. MANO, Elosia Biasotto. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1984
96. MARCOVICH, N.E.; REBOREDO, M.M.; ARAGUREN, M.I.; Dependence of the mechanical properties of wood flour-polymer composites on the moisture content; **Journal of Applied Polymer Science**; v. 68, p. 2069-2076, 1998
97. HRISTOV, V.N.; KRUMOVA, M.; VASILEVA, S.T.; MICHLER, G.H.; Modified Polypropylene Wood Flour Composites, Fracture, Deformations and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 1286-1292, 2004
98. DEMJÉN, Z.; PUKÁNSSKY, B.; FÖLDES, E.; NAGY, J.; Interaction of Silane Coupling Agents with CaCO₃, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 190, p. 427-437, 1997
99. Karmaker, A.C.; Effect of Water Absorption on Dimensional Stability and Impact Energy of Jute Fibre Reinforced Polypropylene. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 462-464, 1997
100. Gundtoft, H.E.; Quantitative Material Characterization of Composites by Ultrasonic Scanning, **15th World Conference on NDT**, Rome, 2000
101. HACKER, S.M.; Not All Maleated Polyolefins Are Created Equal, **SPE ANTEC Technology Papers**, p. 2673-2676, 2001
102. CANEVAROLE JR., S.V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2003

Anexos

VIII. Anexos – curvas do Haake

Figura 1.a. Formulação Padrão Flexível

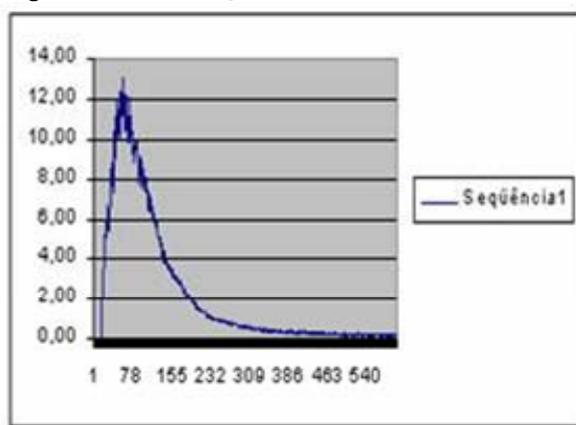


Figura 1.d. Formulação Rígida Padrão

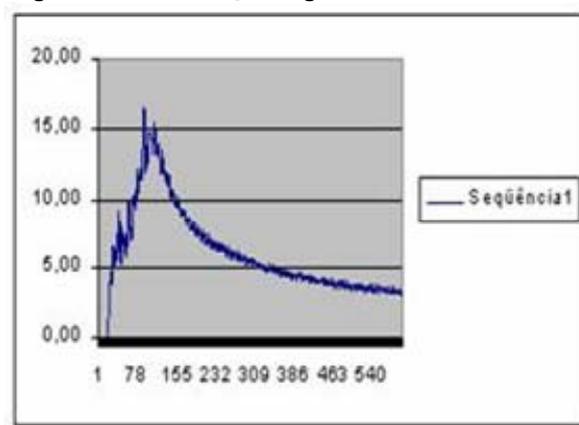


Figura 1.b. Formulação FF03

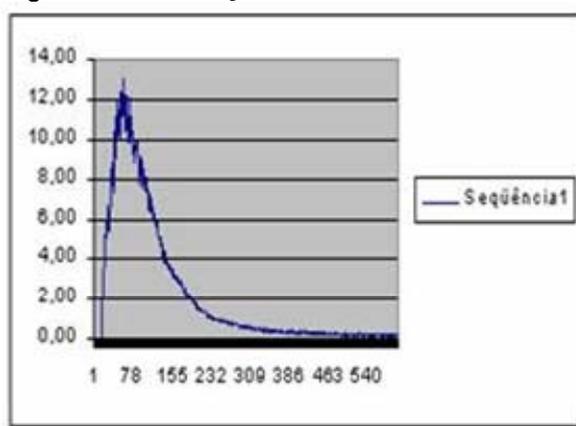


Figura 1.e. Formulação FR 04

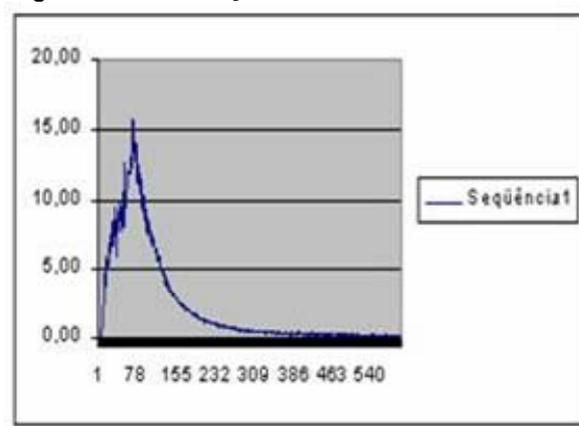


Figura 1.c. Formulação FF05

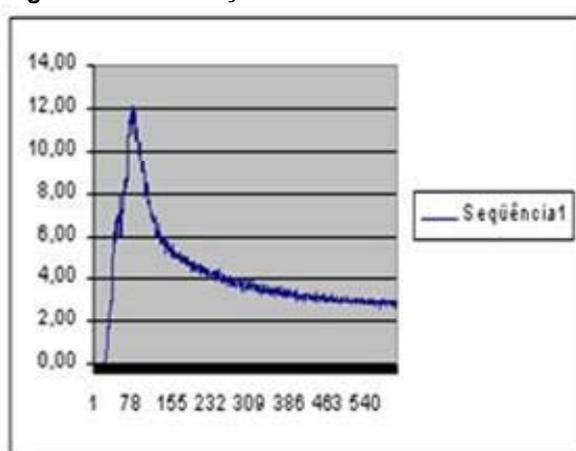


Figura 1.f. Formulação FR06

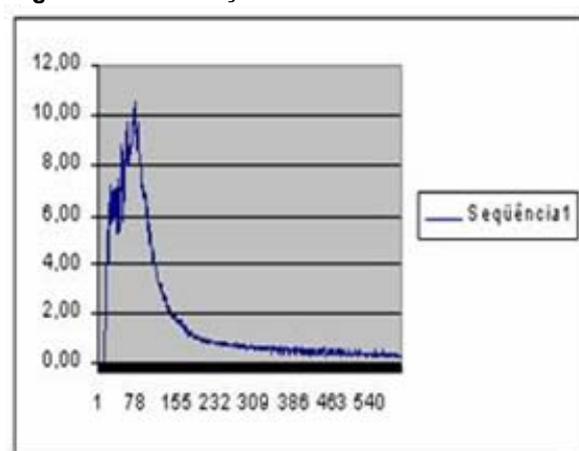


Figura 1.g. Formulação FF07

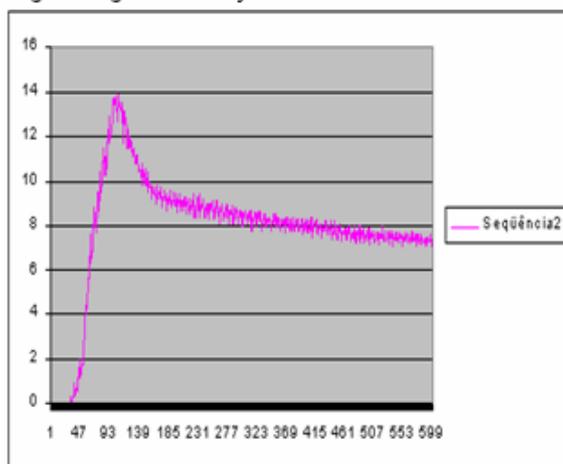


Figura 1.j. Formulação FF09

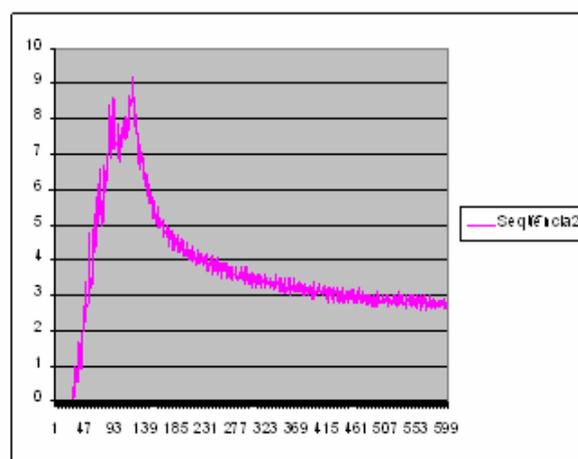


Figura 1.h. Formulação FF11

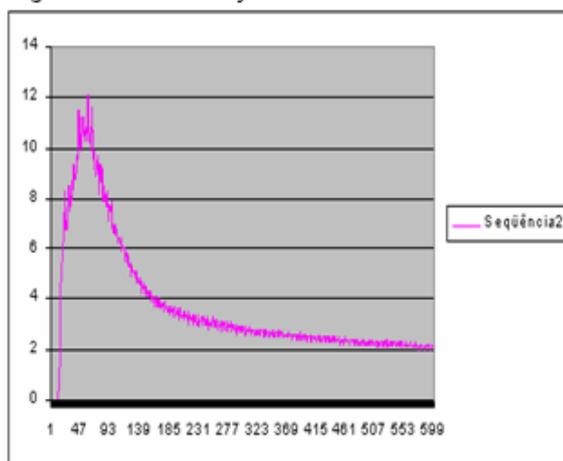


Figura 1.l. Formulação FR08

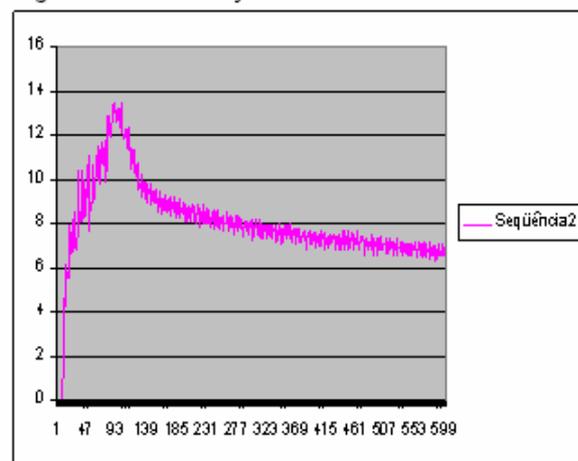


Figura 1.i. Formulação FR10

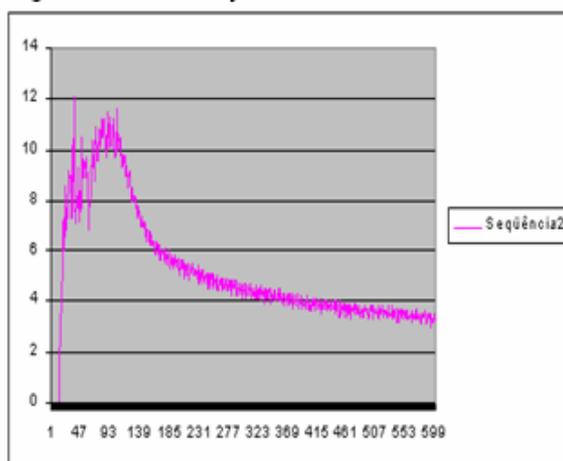


Figura 1.m. Formulação FR12

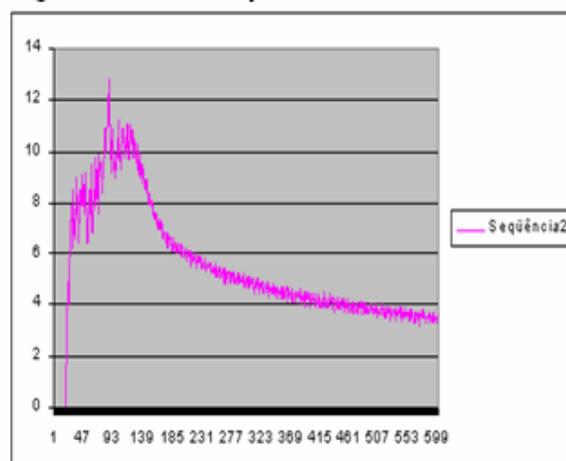


Figura 1.n. Formulação FF13

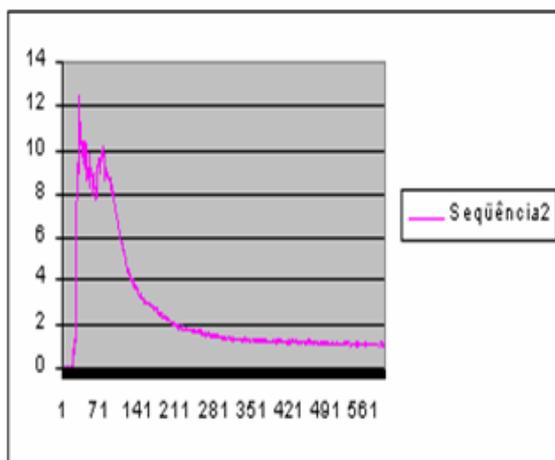


Figura 1.q. Formulação FF14

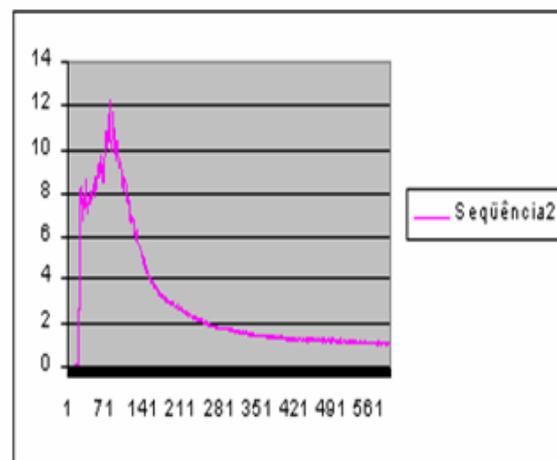


Figura 1.o. Formulação FF15

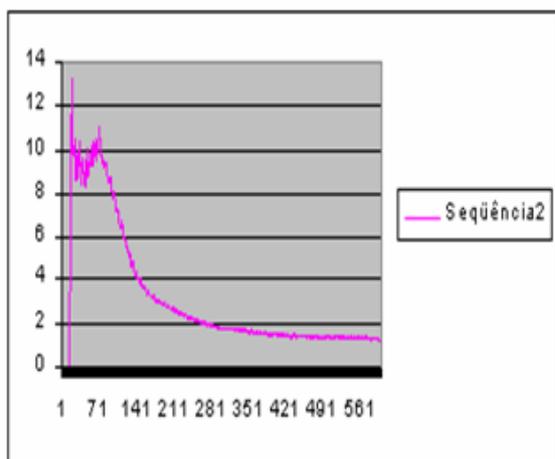


Figura 1.r. Formulação FF16

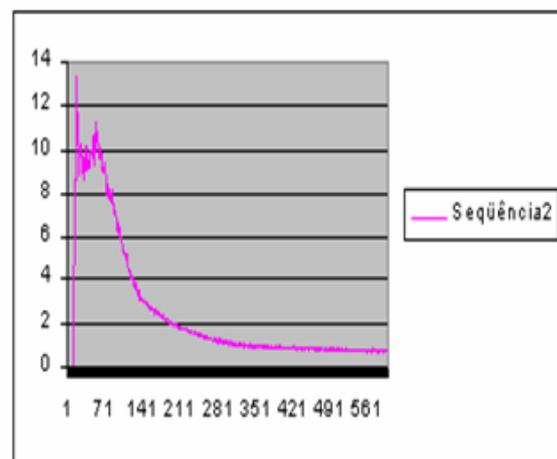


Figura 1.p. Formulação FF17

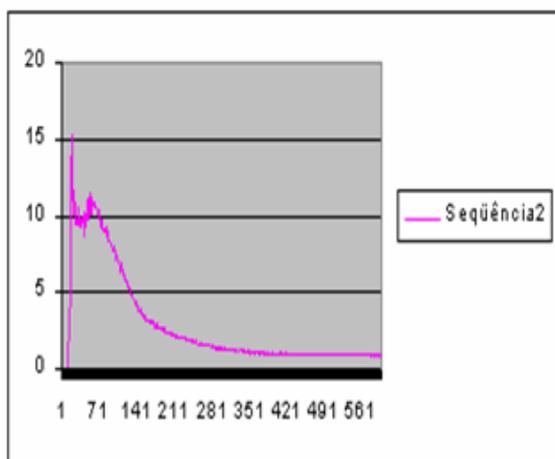


Figura 1.s. Formulação FF18

