

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FELIPE GONÇALVES JEDYN

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS REPROCESSADOS DE
MATRIZ DE POLIPROPILENO REFORÇADOS POR SERRAGEM**

CURITIBA

2017

FELIPE GONÇALVES JEDYN

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS REPROCESSADOS DE
MATRIZ DE POLIPROPILENO REFORÇADOS POR SERRAGEM**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, no Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientadora: Profa. Dra. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

CURITIBA

2017

J44p

Jedyn , Felipe Gonçalves

Preparação e caracterização de compósitos reprocessados de matriz de polipropileno reforçados por serragem / Felipe Gonçalves Jedyn . – Curitiba, 2017.

137 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.

Orientador: Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun .

Bibliografia: p. 129-137.

1. Polipropileno. 2. Resíduos vegetais. 3. Plásticos em automóveis. 4. Plásticos – Mistura. 5. Materiais compostos . I. Universidade Federal do Paraná. II.Flores-Sahagun , Thais Helena Sydenstricker. III. Título.

CDD: 677.4745



TERMO DE APROVAÇÃO

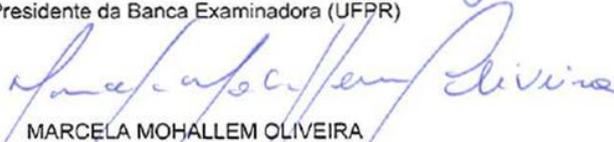
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FELIPE GONÇALVES JEDYN** intitulada: **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS REPROCESSADOS DE MATRIZ DE POLIPROPILENO REFORÇADOS POR SERRAGEM**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 30 de Outubro de 2017.

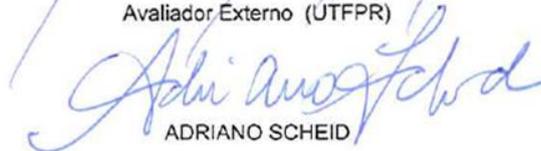

THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UTFPR)



ADRIANO SCHEID

Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Neste momento de conclusão de uma etapa tão importante da minha vida, gostaria de fazer os seguintes agradecimentos:

A Deus, por ter estado comigo ao longo de todos os momentos que me trouxeram até aqui.

A Kelly, aos meus pais e irmãos pelo apoio imensurável, pela paciência e por terem acreditado em mim.

A minha orientadora, professora Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun, pela oportunidade de realizar este trabalho, e por toda a ajuda, atenção, dedicação e amizade, sem as quais este trabalho não teria sido concluído.

Ao professor Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho, da UP, não só por todo o apoio com a realização de ensaios e a explicação de fundamentos teóricos, mas também pela amizade.

A professora Rosa María Jiménez Amezcua, da Universidade de Guadalajara, por ter sido tão solícita em me auxiliar com a realização de ensaios neste trabalho e sempre estar disposta a cooperar.

Aos meus grandes amigos, Lucas e Roberta, que há anos me acompanham nesta caminhada.

Aos colegas, jovens pesquisadores de outros laboratórios, Martina, Ramiro e Suelen, que me doaram uma grande parte de seu tempo me auxiliando na realização de diversos ensaios fundamentais a este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR, seu secretário administrativo Márcio, professores e colegiado do curso.

A todos os professores que tive ao longo de minha vida.

A todos os amigos e colegas que foram fundamentais para que eu cumprisse esta etapa.

RESUMO

Os compósitos plástico-madeira (WPC), por permitirem o uso de matérias-primas reutilizadas em sua composição, são materiais bastante valorizados do ponto de vista ambiental e econômico. Dessa forma, eles têm sido amplamente estudados e desenvolvidos, e a sua produção e consumo têm experimentado um aumento expressivo nos últimos anos. Entretanto, dentro de um contexto de crescente preocupação com a redução e também a reutilização dos resíduos gerados pela atividade produtiva, torna-se necessário discutir também a possibilidade da reciclagem após o final da vida-útil dos produtos manufaturados a partir destes compósitos. O presente trabalho, então, tem como objetivo avaliar a influência do reprocessamento sobre as propriedades de compósitos de matriz de polipropileno (PP), polímero de baixo custo, reforçados por serragem de Pinus, um resíduo comum de indústrias madeireiras presente em grande quantidade no estado do Paraná. Tendo em vista a incompatibilidade entre as poliolefinas, materiais apolares, e a madeira, material polar, faz-se necessário o uso de um agente compatibilizante, o qual possibilita uma melhor adesão na interface fibra/matriz o que, por conseguinte, resulta em melhores propriedades mecânicas no material. Sendo assim, a primeira etapa deste trabalho consistiu na seleção de um compatibilizante do tipo polipropileno maleatado (PPMA) desenvolvido previamente em laboratório e que, testado em trabalhos anteriores, acarretou nas melhores propriedades mecânicas nos compósitos finais. A seguir, foram preparados por extrusão em duas etapas (recobrimento da serragem e preparação do compósito) quatro diferentes tipos de compósitos, os quais foram submetidos a seis ciclos de reprocessamento pela mesma extrusora monorosca usada na etapa de preparação. Os compósitos tinham os teores de 20 e 30% de serragem, em peso, e foram produzidos com e sem a adição de 10% em peso do compatibilizante selecionado, o qual foi preparado por extrusão reativa. Para que fossem avaliadas as alterações nas propriedades mecânicas devido aos ciclos de reprocessamento, ensaios de tensão, flexão e impacto foram realizados em corpos de prova produzidos por prensagem a quente, referentes aos compósitos virgens, e reprocessados três e seis vezes. As superfícies de fratura de corpos de prova testados nos ensaios de tração foram examinadas através de imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi investigada também a estabilidade térmica dos compósitos por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), e ensaios de difração de raios X foram realizados para que fossem obtidas mais informações a respeito da cristalinidade do polímero da matriz. A influência dos ciclos de reprocessamento sobre os materiais também foi discutida em termos de absorção de água, densidade, dispersão e adesão das partículas de madeira na matriz polimérica, além de outras características como a coloração e a viscosidade dos compósitos virgens e reprocessados. Foi verificado que os materiais reprocessados apresentaram uma melhor dispersão das fibras na matriz, o que resultou no aumento da resistência à tração e à flexão, e na redução da quantidade de água absorvida pelos compósitos reprocessados em comparação aos materiais no estado virgem.

Palavras-chave: Polipropileno. Serragem. Compósitos Plástico-Madeira. PPMA. Reprocessamento.

ABSTRACT

The wood-plastic composites (WPC) are highly valued materials from an environmental and economic point of view, once they allow reused raw materials in their composition. Therefore they have been widely studied and developed, and their production and consumption have experienced a significant increase in recent years. However, within a context of increasing concern about the reduction and reuse of the waste produced by the industrial activity, it is necessary to discuss the possibility of recycling the products manufactured from these composites after the end of their useful life. Thus, the present work aims to evaluate the influence of reprocessing cycles on the properties of polypropylene (PP) matrix composites, a low cost polymer reinforced by sawdust of *Pinus elliottii*, a common residue of wood industries largely available in the state of Paraná. Due to the incompatibility between polyolefins, nonpolar materials, and wood, a polar material, it became necessary the use of a compatibilizer, which enables better adhesion between sawdust and the polymeric matrix which, therefore, results in better mechanical properties of the material. Thus, the first step of this work consisted in the selection of a domestic compatibilizer maleated polypropylene (MAPP) previously developed in laboratory by reactive extrusion and which, tested in previous works, had the best mechanical properties in the final composites. Thereafter, four different types of composites compounded by a two-step extrusion (sawdust coating and virgin composite compounding) were prepared and then submitted up to six reprocessing cycles in the same single-screw extruder used in the compounding. The composites had the contents of 20 wt% and 30 wt% of sawdust, and were compounded with and without the presence of 10 wt% of the selected compatibilizer, produced by reactive extrusion. To evaluate the changes in the mechanical properties due to the reprocessing cycles, tensile, flexural and impact tests were carried out in specimens prepared by compression molding of both virgin and three and six times reprocessed composites. The fractured surfaces of chosen tensile tested specimens were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM). Thermal stability of the composites was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), and X-ray diffraction analysis were performed to obtain more information about the crystallinity of the matrix polymer. The influence of reprocessing cycles on materials were also discussed in terms of water absorption, density, dispersion and adhesion of the wood particles in the polymeric matrix, and also, other characteristics such as color and viscosity for both virgin and reprocessed composites. It was noticed that the reprocessed materials presented a better dispersion of the fibers in the matrix, which resulted in the increase in tensile and flexural strength, and in the reduction of the amount of water absorbed by the reprocessed composites in comparison to the virgin materials.

Keywords: Polypropylene. Sawdust. Wood-Plastic Composites. MAPP. Reprocessing.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO REPRESENTANDO COMO O PPMA AJUDA A LIGAR ÀS FIBRAS CELULÓSICAS À MATRIZ DE PP.....	27
FIGURA 2 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DA EXTRUSORA MONOROSCA.....	34
FIGURA 3 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS CONFIGURAÇÕES DAS EXTRUSORAS DE ROSCA DUPLA. (a) CONTRA-ROTANTE. (b) CO-ROTANTE.....	36
FIGURA 4 – ESQUEMA DA EXTRUSORA DE ROSCA DUPLA CO-ROTANTE COM ALIMENTAÇÃO LATERAL E DEGASAGEM ATMOSFÉRICA E A VÁCUO	37
FIGURA 5 – O MECANISMO RESPONSÁVEL PELA PRODUÇÃO DO POLIPROPILENO	39
FIGURA 6 – CONFIGURAÇÕES DE CADEIAS POLIMÉRICAS DE ACORDO COM O ESTEREOISOMERISMO	40
FIGURA 7 – A ESTRUTURA ESFERULÍTICA.....	42
FIGURA 8 – ESTRUTURA ESFERULÍTICA EM PP PURO E PP/FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS. (a) ESFERULITOS MAIORES. (b) ESFERULITOS MENORES.	44
FIGURA 9 – EXTRUSORA DA MARCA TECK TRIL, MODELO EMT 25	51
FIGURA 10 – PLANILHA UTILIZADA NOS CÁLCULOS DAS QUANTIDADES DE MATERIAL DESTINADO À PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO D1 NAS ETAPAS DE RECOBRIMENTO DA SERRAGEM E DA PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FINAL....	53
FIGURA 11 – MATERIAIS CONSTITUINTES DOS COMPÓSITOS PREPARADOS. (a) SERRAGEM. (b) POLIPROPILENO. (c) COMPATIBILIZANTE DO TIPO PPMA. (d) COMPÓSITO FINAL NO ESTADO VIRGEM.....	55
FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS SEGUIDAS NA REALIZAÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL DESTES TRABALHOS.....	56
FIGURA 13 – PLACAS DE MOLDES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS. (a) PLACA PARA CORPOS DE PROVA DE ENSAIOS DE FLEXÃO. (b) PLACA PARA CORPOS DE PROVA DE ENSAIOS DE IMPACTO (E TRAÇÃO). (c) PLACA PARA CORPOS DE PROVA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO. (d) PLACA MACIÇA. (e) DA ESQUERDA PARA A DIREITA, CORPOS DE PROVA DE IMPACTO, FLEXÃO E TRAÇÃO.....	57
FIGURA 14 – MONTAGEM DAS PLACAS. (a) PLACA COM CAVIDADES MONTADA SOBRE PLACA MACIÇA, COM FILME DE POLIÉSTER ENTRE ELAS. (b) COMPÓSITO GRANULADO SOBRE A PLACA COM CAVIDADES, COM FILME DE POLIÉSTER SOBRE O MATERIAL. (c) MONTAGEM FINAL DAS PLACAS. (d) PRENSA DA MARCA SOLAB, MODELO SL099.	58
FIGURA 15 – MATERIAL LOGO APÓS DESMOLDAGEM	59

FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NAS CARACTERÍSTICAS FINAIS DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS DE TRAÇÃO. (a) CORPO DE PROVA COM VISÍVEL DEGRADAÇÃO TÉRMICA. (b) CORPO DE PROVA COM PRESENÇA DE BOLHAS. (c) CORPO DE PROVA COM CARACTERÍSTICAS IDEAIS. (d) DETALHE DA PRESENÇA DE BOLHAS NA SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA TESTADO.	60
FIGURA 17 – FORMAÇÃO DE UMIDADE, DESTACADA EM VERMELHO, NAS BORDAS DOS FILMES EM MOLDE INSERIDO NA PRENSA.....	60
FIGURA 18 – APARATO PARA ENSAIO DE TRAÇÃO. (a) MÁQUINA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO INSTRON, MODELO 5567. (b) DETALHE DAS GARRAS PNEUMÁTICAS. (c) MICRÔMETRO DIGITAL MITUTOYO ABSOLUTE.....	61
FIGURA 19 – MÁQUINA PARA ENSAIO DE FLEXÃO. (a) MÁQUINA UNIVERSAL MODELO EMIC DL 2000. (b) DETALHE DO ENSAIO DE FLEXÃO.	62
FIGURA 20 – MÁQUINA PARA ENSAIO DE IMPACTO. PÊNDULO DE IMPACTO DA MARCA MICROTTEST, MODELO DU-02.....	63
FIGURA 21 – APARATO PARA REALIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV). (a) MICROSCÓPIO DA MARCA TESCAN, MODELO VEGA3. (b) SEÇÃO TRANSVERSAL DE AMOSTRAS TESTADAS POR TRAÇÃO PREPARADAS E METALIZADAS PARA OBSERVAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.	65
FIGURA 22 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS. (a) EQUIPAMENTO DA MARCA SHIMADZU, MODELO DTG-60 UTILIZADO NOS ENSAIOS DE TGA. (b) EQUIPAMENTO DA MARCA SHIMADZU, MODELO DSC-60 UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DSC.	66
FIGURA 23 – EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	67
FIGURA 24 – ÍNDICE DE FLUIDEZ DOS COMPÓSITOS	69
FIGURA 25 – CORPOS DE PROVA DOS COMPÓSITOS PREPARADOS. COMPÓSITOS COM 20% EM PESO DE SERRAGEM, SEM A ADIÇÃO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (a), REPROCESSADO TRÊS VEZES (b) E SEIS VEZES (c). COMPÓSITOS COM 20% EM PESO DE SERRAGEM, E 10% EM PESO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (d), REPROCESSADO TRÊS VEZES (e) E SEIS VEZES (f). AS FLECHAS EM AMARELO INDICAM OS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.	71
FIGURA 26 – CORPOS DE PROVA DOS COMPÓSITOS PREPARADOS. COMPÓSITOS COM 30% EM PESO DE SERRAGEM, SEM A ADIÇÃO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (a), REPROCESSADO TRÊS VEZES (b) E SEIS VEZES (c). COMPÓSITOS COM 30% EM PESO DE SERRAGEM, E 10% EM PESO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (d), REPROCESSADO TRÊS VEZES (e) E SEIS VEZES (f). AS FLECHAS EM AMARELO INDICAM OS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.	71

FIGURA 27 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE CORPOS DE PROVA TESTADOS POR TRAÇÃO (BSE), AMPLIAÇÃO DE 30X. COMPÓSITOS COM 20% EM PESO DE SERRAGEM, SEM A ADIÇÃO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (a), REPROCESSADO TRÊS VEZES (b) E SEIS VEZES (c). COMPÓSITOS COM 20% EM PESO DE SERRAGEM, E 10% EM PESO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (d), REPROCESSADO TRÊS VEZES (e) E SEIS VEZES (f). AS FLECHAS EM BRANCO INDICAM OS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.	73
FIGURA 28 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE CORPOS DE PROVA TESTADOS POR TRAÇÃO (BSE), AMPLIAÇÃO DE 30X. COMPÓSITOS COM 30% EM PESO DE SERRAGEM, SEM A ADIÇÃO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (a), REPROCESSADO TRÊS VEZES (b) E SEIS VEZES (c). COMPÓSITOS COM 30% EM PESO DE SERRAGEM, E 10% EM PESO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (d), REPROCESSADO TRÊS VEZES (e) E SEIS VEZES (f). AS FLECHAS EM BRANCO INDICAM OS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.	74
FIGURA 29 – IMAGENS AMPLIADAS OBTIDAS POR MEV DOS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA (BSE). (a) AMPLIAÇÃO DE 200X DE AMOSTRA COM 20% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM. (b) AMPLIAÇÃO DE 200X DE AMOSTRA COM 30% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM.	77
FIGURA 30– REGIÃO DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DE COMPÓSITO COM 30% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, REPROCESSADO TRÊS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X (BSE). (b) AMPLIAÇÃO DE 300X (SE). (c) AMPLIAÇÃO DE 830X (SE). AS FLECHAS EM BRANCO INDICAM AS FENDAS NA INTERFACE FIBRA/MATRIZ. ..	77
FIGURA 31 – IMAGENS OBTIDAS POR MEV DE COMPÓSITO COM 20% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X. (b) DETALHE DE FIBRA ARRANCADA AO LADO DE CAVIDADE DEIXADA TAMBÉM POR FIBRA ARRANCADA. A SETA EM AMARELO APONTA BAIXA ADESÃO ENTRE FIBRA E MATRIZ. AMPLIAÇÃO DE 700X. (c) AMPLIAÇÃO DE 200X. (d) AMPLIAÇÃO DE 3000X.	78
FIGURA 32 – IMAGEM OBTIDA POR MEV (BSE) DE COMPÓSITO COM 30% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, REPROCESSADO TRÊS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X. (b) DETALHE DE FIBRA SOLTA E FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 700X.	79
FIGURA 33 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DE COMPÓSITO COM 30% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, REPROCESSADO SEIS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X (BSE). (b) AMPLIAÇÃO DE 700X (BSE). (c) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 1000X (SE).	80
FIGURA 34 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DE COMPÓSITO COM 20% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, REPROCESSADO SEIS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X (BSE). (b) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 700X (BSE). (c) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 750X (SE). (d) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 4500X (SE).	80
FIGURA 35 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DE COMPÓSITO COM 30% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, REPROCESSADO SEIS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X (BSE). (b) AMPLIAÇÃO DE 700X (BSE). (c) AMPLIAÇÃO DE 700X (SE). (d) AMPLIAÇÃO DE 1500X (SE).	81

FIGURA 36 – IMAGEM OBTIDA POR MEV (BSE) DE COMPÓSITO COM 20% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, REPROCESSADO TRÊS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X. (b) DETALHE DE FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 700X.	82
FIGURA 37 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DE COMPÓSITO COM 20% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, REPROCESSADO TRÊS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 700X (BSE). (b) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 2000X (SE). (c) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 8000X (SE).....	82
FIGURA 38 – QUANTIDADE DE ÁGUA EM PESO ABSORVIDA PELOS COMPÓSITOS NO PERÍODO DE 24 HORAS	83
FIGURA 39 – DENSIDADE EXPERIMENTAL DOS COMÓSITOS.....	90
FIGURA 40 – TENSÃO MÁXIMA OBTIDA NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	94
FIGURA 41 – TENSÃO DE RUPTURA OBTIDA NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	94
FIGURA 42 – MÓDULO DE YOUNG OBTIDO NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO	98
FIGURA 43 – ALONGAMENTO OBTIDO NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO	100
FIGURA 44 – TENSÃO MÁXIMA OBTIDA NOS ENSAIOS DE FLEXÃO	102
FIGURA 45 – RESISTÊNCIA AO IMPACTO	104
FIGURA 46 – CURVAS REFERENTES AOS ENSAIOS DE TGA PARA COMPÓSITOS VIRGENS E REPROCESSADOS SEIS VEZES.	108
FIGURA 47 – EXEMPLO DE COMO FOI REALIZADA A ANÁLISE DAS CURVAS OBTIDAS NOS ENSAIOS DE TGA	111
FIGURA 48 – CURVAS REFERENTES AOS ENSAIOS DE DSC PARA COMPÓSITOS VIRGENS E REPROCESSADOS SEIS VEZES	114
FIGURA 49 – CURVAS REFERENTES AOS ENSAIOS DE DSC PARA O PP PURO E O COMPATIBILIZANTE PPMA	115
FIGURA 50 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO OBTIDOS PARA O PP, PPMA E PARA A SERRAGEM	118
FIGURA 51 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO OBTIDOS PARA OS COMPÓSITOS NO ESTADO VIRGEM E REPROCESSADOS SEIS VEZES	118
FIGURA 52 – EXEMPLO DE DIFRATOGRAMA DE UMA AMOSTRA DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO, COM A FRAÇÃO AMORFA (SOMBREADA). ACIMA DELA ESTÁ A REGIÃO CRISTALINA.....	122

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES DO PP H 503 – ENSAIOS REALIZADOS EM CORPO DE PROVA MOLDADO POR INJEÇÃO CONFORME ASTM D 4101	49
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DO PPMA FABRICADO	51
TABELA 3 – PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO NA EXTRUSÃO REATIVA PARA O PPMA F5	51
TABELA 4 – COMPÓSITOS PREPARADOS NO ESTADO VIRGEM.....	52
TABELA 5 – TOTALIDADE DOS COMPÓSITOS PREPARADOS	56
TABELA 6 – TOTALIDADE DOS COMPÓSITOS PREPARADOS	109
TABELA 7 – PICOS EM 2θ PARA TODOS OS COMPÓSITOS PREPARADOS.....	119

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – DENSIDADE TEÓRICA COMPARADA À DENSIDADE EXPERIMENTAL	89
QUADRO 2 – DADOS OBTIDOS DOS ENSAIOS DE TGA	112
QUADRO 3 – TEMPERATURAS DE FUSÃO DOS PICOS	116
QUADRO 4 – VALORES DE CRISTALINIDADE OBTIDOS PARA OS MATERIAIS ..	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSE	<i>Backscattering Electron</i> – Elétrons Retroespalhados
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	<i>Melt Flow Index</i> – Índice de Fluidéz
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PP-g-MA	Polipropileno Graftizado com Anidrido Maleico
PPMA	Polipropileno Maleatado
PVC	Poli(cloreto de vinila)
SE	<i>Secondary Electron</i> – Elétrons Secundários
TGA	Análise Termogravimétrica
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
WPC	<i>Wood Plastic Composite</i> – Compósito Plástico Madeira

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 OS COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA	20
3.1.1 Histórico e aplicações.....	20
3.1.2 Aspectos gerais.....	21
3.1.3 A influência do tamanho e da dispersão das partículas e fibras de madeira sobre as propriedades dos compósitos.....	23
3.1.4 A influência do índice de fluidez da matriz sobre as propriedades dos compósitos	24
3.1.5 A influência do teor de madeira sobre as propriedades dos compósitos.....	24
3.1.6 O uso de agentes compatibilizantes em compósitos plástico-madeira.....	26
3.2 REPROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA	28
3.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA.....	31
3.3.1 Etapas na preparação dos compósitos plástico-madeira.....	31
3.3.2 O processo de extrusão.....	33
3.3.3 O processo de extrusão aplicado à preparação de compósitos plástico-madeira	35
3.4 A MATRIZ	39
3.4.1 O Polipropileno	39
3.4.2 Cristalinidade da matriz.....	41
3.4.3 Nucleação	43
3.4.4 Transcristalinidade	45
3.5 A MADEIRA	46
4 METODOLOGIA	48
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	49
4.1.1 Polipropileno	49
4.1.2 Serragem.....	49
4.1.3 Anidrido Maleico	50
4.1.4 Peróxido de Dicumila.....	50
4.2 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DO COMPATIBILIZANTE	50
4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS VIRGENS.....	52
4.4 REPROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS.....	55

4.5	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	57
4.6	ENSAIOS MECÂNICOS	60
4.6.1	Ensaio de Tração.....	60
4.6.2	Ensaio de Flexão.....	61
4.6.3	Ensaio de Impacto.....	62
4.7	ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA E DENSIDADE	63
4.7.1	Testes de Absorção de Água	63
4.7.2	Determinação da Densidade Experimental dos Compósitos.....	64
4.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	65
4.9	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DE TGA E DSC	65
4.10	ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	66
4.11	ACOMPANHAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS DOS COMPÓSITOS FRENTE AOS SEGUIDOS CICLOS DE REPROCESSAMENTO	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1	DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DOS COMPÓSITOS	69
5.2	EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS DOS COMPÓSITOS	70
5.3	OBSERVAÇÃO DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	72
5.3.1	Dispersão das fibras de madeira na matriz polimérica.....	72
5.3.2	Comportamento do material frente à fratura	76
5.3.3	Características morfológicas das fibras de madeira	81
5.4	ABSORÇÃO DE ÁGUA	83
5.5	DENSIDADE DOS COMPÓSITOS	87
5.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS	92
5.6.1	Tensão máxima e de ruptura em tração.....	94
5.6.2	Módulo de Young.....	98
5.6.3	Alongamento em tração.....	99
5.6.4	Resistência à flexão	102
5.6.5	Resistência ao impacto	104
5.6.6	Considerações gerais	106
5.7	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	108
5.7.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	108
5.7.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	113
5.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	117

6 CONCLUSÕES	125
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	128
REFERÊNCIAS	129

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos plástico-madeira recebem este nome por serem constituídos basicamente de uma matriz polimérica, na qual é adicionada madeira ou outros materiais de origem lignocelulósica. São materiais interessantes do ponto de vista ambiental e econômico, pois permitem em sua composição, tanto a utilização de resíduos plásticos quanto de madeira, sendo esta última matéria-prima renovável e biodegradável, amplamente disponível, e de baixo custo (SHAHI et al., 2012; ASHORI, BEHZAD e TARMIAN, 2013; TEUBER, MILITZ e KRAUSE, 2016; GOZDECKI et al., 2015).

Além de possuírem a aparência de madeira, estes compósitos apresentam diversas características desejáveis, como baixa densidade, estabilidade dimensional, e uma boa combinação entre rigidez e resistência, sendo em geral resistentes à absorção de água e ao ataque de fungos. Outro ponto positivo é que o uso de termoplásticos na matriz permite que os compósitos plástico-madeira possam ser processados da mesma maneira que estes polímeros, e ainda, reciclados. Entretanto, a baixa adesão interfacial entre a matriz polimérica, de natureza hidrofóbica, e as fibras vegetais, que por sua vez são hidrofílicas, prejudica o desempenho destes compósitos, e uma das medidas que se fazem necessárias para reduzir os efeitos desta baixa adesão é o uso de agentes compatibilizantes (SOMMERHUBER, WELLING e KRAUSE, 2015; SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015; BEG e PICKERING, 2008; CATTO et al., 2016).

Devido às vantagens apresentadas, é possível entender que exista um grande interesse comercial sobre estes materiais, e de fato, o mercado mundial para os compósitos plástico-madeira tem experimentado um aumento expressivo nos últimos anos, e é esperado que ele continue atrativo, uma vez que é projetado o seu crescimento de 1,05 milhões para 1,73 milhões de toneladas entre os anos de 2014 e 2019, a uma taxa de 10,5% ao ano, e estima-se que no ano de 2021, ele atinja um valor de 5,84 bilhões de dólares. Apesar de os Estados Unidos e China serem os dois maiores mercados mundiais, em países como o Brasil este mercado também experimenta um rápido crescimento devido ao aumento da demanda local por estes materiais. Exemplos de aplicações destes compósitos incluem o ramo automotivo e a construção civil (REINFORCED PLASTICS, 2015; RESEARCH AND MARKETS, 2016).

Com o aumento no consumo e na produção dos compósitos plástico-madeira, torna-se importante também se preocupar com o destino dos produtos manufaturados a partir destes materiais, quando estes chegarem ao final de sua vida útil. Devolvê-los ao ciclo de produção é

uma opção interessante já que leva em conta uma melhor e mais consciente utilização dos recursos produtivos, além de reduzir a quantidade de resíduos gerados. Dessa forma, uma maneira de reciclar estes materiais se dá através do processamento termo-mecânico, originalmente aplicado aos polímeros termoplásticos, e que envolve primeiro a granulação do material, seguido de técnicas como extrusão, ou termoformagem. Entretanto esta opção somente é viável se as propriedades destes compósitos não se deteriorarem ao longo dos ciclos de reprocessamento aos que eles serão submetidos, a ponto de inutilizá-los (SHAHI et al. 2012; BEG e PICKERING, 2008; TABKHPAZ SARABI et al., 2014).

Além disso, dentro de um contexto local, trabalhos anteriores produzidos no projeto de pesquisa de preparação e caracterização de compósitos poliméricos da UFPR (TROMBETTA, 2010; SANTOS, 2011; SANTOS et al., 2015; SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015) alcançaram um significativo avanço no estudo e na produção de compósitos plástico-madeira, e de compatibilizantes do tipo polipropileno maleatado (PPMA). Estes autores verificaram a influência do PPMA, bem como a dos parâmetros de processamento no desempenho dos compósitos de matriz de PP reforçados por serragem de Pinus, e sugeriram, em seus estudos, a reciclagem dos compósitos de PP/serragem a fim de avaliar o seu efeito sobre as propriedades destes materiais e propuseram que isto fosse feito a partir de seguidos ciclos de reprocessamento pelo processo de extrusão (TROMBETTA, 2010; SANTOS, 2011).

Estudos recentes (BEG e PICKERING, 2008; TABKHPAZ SARABI et al., 2014; PETCHWATTANA, COVAVISARUCH e SANETUNTIKUL, 2012; SOCCALINGAME et al., 2015a; SHAHI et al., 2012; DICKSON et al., 2014) mostraram a influência do reprocessamento e da reciclagem de compósitos de matriz termoplástica reforçados por fibra vegetal sobre diversas propriedades destes materiais. Entretanto, a presença de estudos que avaliem os efeitos do reprocessamento sobre as propriedades de compósitos plástico-madeira preparados na presença de agentes compatibilizantes em comparação a compósitos não compatibilizados, e com diferentes teores de madeira, a fim de que estas variáveis sejam analisadas, ainda é escassa. Sendo assim, presente estudo propõe, então, que compósitos de matriz de polipropileno reforçados por diferentes teores de serragem, com e sem a adição do agente compatibilizante do tipo polipropileno maleatado, já produzidos e testados em laboratório, sejam reprocessados através do processo de extrusão por diversos ciclos, com o objetivo de verificar a influência deste reprocessamento sobre as propriedades destes materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e reprocessar compósitos de matriz de polipropileno reforçados por serragem com o propósito de se verificar a influência de três e seis ciclos de extrusão sobre as propriedades finais do material.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar o compatibilizante (PPMA) que, testado em trabalhos anteriores, resultou nas melhores propriedades mecânicas dos compósitos finais.
- Preparar, pelo processo de extrusão, compósitos com matriz de polipropileno e diferentes quantidades de serragem (20 e 30% em peso), mantendo-se fixo o teor do compatibilizante previamente selecionado (10% em peso), bem como compósitos com os mesmos teores de serragem, porém sem a adição de qualquer agente compatibilizante.
- Submeter cada um destes compósitos a seis ciclos de reprocessamento pelo processo de extrusão, gerando diferentes materiais.
- Observar ao longo dos processos de extrusão a evolução da viscosidade através das características dos filamentos de compósito que deixam a extrusora, ainda no estado fundido, para então serem resfriados e granulados.
- Avaliar o índice de fluidez (MFI) dos compósitos virgens, e reprocessados três e seis vezes.
- Preparar, pelo processo de prensagem a quente, corpos de prova com características satisfatórias (sem a presença de bolhas e sem degradação térmica excessiva oriunda deste processo) para compósitos no estado virgem, e reprocessados três e seis vezes.
- Avaliar os compósitos em relação à sua cor e odor, características associadas principalmente à degradação das partículas de madeira.
- Com os corpos de prova preparados, avaliar as propriedades dos compósitos no estado virgem e submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento, através dos ensaios mecânicos de tração, impacto e flexão, além de testes de absorção de água e densidade experimental dos compósitos.
- Para corpos de prova que obtiveram os melhores resultados nos ensaios de tração, avaliar a superfície de fratura através de imagens obtidas por MEV para a verificação da adesão

fibra/matriz e também para a observação da distribuição das partículas de madeira na matriz de PP.

- Realizar a caracterização térmica dos compósitos virgens e reprocessados seis vezes através de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
- Avaliar a cristalinidade da matriz através de ensaios de difração de raios X uma vez que são esperadas alterações na estrutura cristalina do polipropileno ao longo dos sucessivos ciclos de extrusão.
- Com os resultados obtidos, verificar a influência dos ciclos de reprocessamento sobre as propriedades dos compósitos, a dispersão e a adesão das partículas de madeira na matriz de polipropileno, e determinar a influência do teor de serragem e também da presença do agente compatibilizante PPMA nas características dos compósitos reprocessados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 OS COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA

3.1.1 Histórico e aplicações

Os materiais hoje chamados de compósitos plástico-madeira surgiram como compósitos feitos com resinas termofixas nos anos 1960, apesar de o uso da resina baquelite (fenol-formaldeído) combinada a partículas de madeira datar da década de 1920. A utilização de matrizes termoplásticas em compósitos com fibras celulósicas teve início nos anos 1970, porém, as propriedades físicas destes materiais ainda eram precárias, devido à dificuldade de dispersão das fibras na matriz polimérica, tanto no processo de preparação quanto na moldagem destes materiais. No ano de 1983, uma das primeiras aplicações em larga escala dos compósitos plástico-madeira teve início, quando a empresa americana *American Woodstock* começou a produzir revestimentos usados no interior de automóveis através do processo de extrusão de polipropileno combinado a farinha de madeira, numa proporção de aproximadamente 50%. Uma importante inovação na produção destes compósitos se deu na segunda metade da década de 1990, quando empresas passaram a preparar e fornecer estes materiais na forma de *pellets* (ou granulados) constituídos de termoplásticos e fibras vegetais, para outras companhias, não interessadas em preparar seu próprio compósito. Nesta mesma década, ocorreu um crescimento tanto no número de estudos científicos quanto de patentes, aumentando dramaticamente a atividade industrial relacionada aos compósitos plástico-madeira (KLYOSOV, 2007; CLEMONS, 2002; CORREA et al., 2003).

De acordo com Paukszta e Borysiak (2013) e Ratanawilai et al. (2014) estes compósitos, atualmente, possuem diversas aplicações, e algumas delas são citadas abaixo:

- Na construção civil, em produtos como deques, revestimentos e cercas;
- Na indústria automotiva, em painéis internos de portas, revestimentos para o amortecimento de vibração e isolamento sonoro;
- Na produção de mobiliário e outros artigos para o lar.

3.1.2 Aspectos gerais

Quaisquer compósitos que contenham resina termoplástica ou termofixa e madeira podem ser denominados compósitos plástico-madeira. Os WPC (de *wood-plastic composite*), como são conhecidos, são constituídos de uma carga na forma de fibras ou partículas de madeira, incorporado a uma matriz polimérica. Atualmente, a utilização de resinas termofixas é incomum, já que o uso combinado de resinas termoplásticas e fibras naturais pode ser vantajoso. Este último tipo de matriz permite que estes compósitos possam ser processados como termoplásticos, e o uso de fibras de origem lignocelulósica é uma solução econômica frente ao crescente custo dos produtos de madeira, além de serem biodegradáveis, renováveis, e com propriedades específicas aceitáveis, quando comparadas às fibras de vidro (ASHORI, BEHZAD e TARMIAN, 2013; CRUZ-SALGADO et al. 2015; NDIAYE, BADJI e TIDJANI, 2014; BETTINI et al. 2010; BEG e PICKERING, 2008).

Resumidamente, polímeros termoplásticos são aqueles que podem ser submetidos a repetidos ciclos de aquecimento (até amolecerem e se liquefazerm) e resfriamento (até endurecerem). Já os polímeros termofixos, são plásticos que, quando da aplicação de calor (num processo que pode ser denominado de cura) se tornam duros permanentemente, e não amolecem quando submetidos novamente ao aquecimento (CLEMONS, 2002; CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Além das matérias-primas citadas, estes compósitos ainda podem conter diversos aditivos, entre eles, os agentes compatibilizantes (com o objetivo de gerar adesão na interface entre as fibras vegetais e a matriz polimérica), retardantes de chamas, lubrificantes, pigmentos inorgânicos, e até mesmo hidróxidos metálicos para melhorar as propriedades térmicas destes materiais (SANTOS et al., 2015; ARAO et al., 2014; CALVIMONTES et al., 2014; XU et al., 2015; GWON et al., 2014).

As principais matrizes poliméricas utilizadas em compósitos deste tipo são o polipropileno (PP), polietileno (PE) e poli(cloreto de vinila) (PVC). Quanto à madeira, a qual é constituída principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, se usada na forma de fibras, visa principalmente o reforço do material, aprimorando as suas propriedades mecânicas, enquanto que as partículas de madeira são adicionadas como carga, para que seja reduzido o teor de plástico utilizado nos compósitos, resultando num menor custo do produto final (SOCCALINGAME et al., 2015a; TABKHPAZ SARABI et al., 2014; CORDEIRO et al., 2012).

Polímeros reciclados e biopolímeros, bem como uma grande variedade de resíduos e subprodutos de madeira podem ser utilizados como matéria-prima destes compósitos, sendo que os mesmos ainda podem ser reciclados (TEUBER et al., 2016). Dentro deste contexto, diversos trabalhos estudaram o uso de produtos reaproveitados na composição de compósitos de matriz polimérica e fibras naturais, seja do ponto de vista da matriz com o uso de polímeros reciclados (SOMMERHUBER, WELLING e KRAUSE, 2015; KAZEMI NAJAFI, 2013; CARVALHO NETO et al., 2014) ou da carga, (GOZDECKI et al., 2015; SOUCY et al., 2014; SOMMERHUBER, WANG e KRAUSE, 2016).

Neste sentido, merece destaque o estudo realizado por Gozdecki et al. (2015), no qual compósitos com matriz de polipropileno feitos a partir de partículas recicladas de aglomerados de madeira moídos, além de compósitos com partículas de madeira virgens, usadas na fabricação dos mesmos aglomerados foram preparados pelo processo de moldagem por injeção. Foram preparados também compósitos plástico-madeira tradicionais, contendo farinha de madeira (no caso, de Pinus), de forma a comparar as propriedades de todos estes compósitos. Na comparação entre os compósitos preparados com partículas de madeira de aglomerados (tanto recicladas quanto virgens), foi observado que tanto as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e flexão, resistência à tração, à flexão e ao impacto) quanto as propriedades físicas (absorção de água e inchamento da espessura após imersão em água) não diferiram estatisticamente. Ao comparar os compósitos feitos com partículas recicladas aos compósitos tradicionais de farinha de madeira, os autores observaram maiores valores de resistência à tração e à flexão para os compósitos contendo partículas recicladas. Essa diferença foi justificada pela presença da resina ureia-formaldeído (UF), utilizada como ligante na fabricação dos aglomerados, e também pela maior relação comprimento-espessura observada nas partículas recicladas destes aglomerados, em comparação com as partículas da farinha de madeira.

As propriedades mecânicas dos compósitos plástico-madeira são afetadas por diversas variáveis, as quais têm sido estudadas por diferentes autores, e dessa forma, algumas delas, de caráter mais genérico, estão listados abaixo.

- O tamanho das fibras de madeira, bem como a sua dispersão ou distribuição na matriz polimérica;
- O índice de fluidez (viscosidade) da matriz polimérica;
- O teor de madeira no compósito;
- O uso de agentes compatibilizantes;

Outras variáveis também apresentam grande influência sobre as propriedades finais destes materiais, como os parâmetros de processamento do material por extrusão, a cristalinidade da matriz de polipropileno, e a influência do reprocessamento, entre outras. Entretanto, elas serão discutidas posteriormente, ao longo da revisão de literatura e da discussão de resultados deste trabalho, por estarem intrinsecamente relacionadas ao tema deste estudo.

3.1.3 A influência do tamanho e da dispersão das partículas e fibras de madeira sobre as propriedades dos compósitos

Como mencionado anteriormente, a madeira pode estar presente nos compósitos na forma de partículas (em geral usadas como carga) ou de fibras (usadas como reforço), para as quais o tamanho é um fator de grande relevância para as propriedades finais dos compósitos plástico-madeira. De acordo com Shahi et al. (2012) as partículas de madeira apresentam uma razão de aspecto L/D (comprimento/diâmetro da partícula) na faixa de 1/1 até 5/1 enquanto que as fibras de madeira apresentam razão de aspecto maior do que 10/1.

Migneault et al. (2008) estudaram os efeitos do comprimento das fibras sobre o processamento e as propriedades de compósitos plástico-madeira feitos por extrusão. Eles verificaram que fibras mais compridas, apesar de terem um efeito negativo em termos de absorção de água, resultaram em melhores propriedades tanto em tração quanto em flexão. De acordo com os autores, um aumento na relação L/D das fibras resulta numa melhor eficiência na transferência de tensão da matriz para as fibras, a qual ocorre na interface entre essas duas fases.

Quando os compósitos plástico-madeira são preparados adicionando-se a madeira na forma de partículas, o uso de partículas menores resulta em maior resistência para o compósito, o que pode ser atribuído ao fato de que uma melhor dispersão das fibras é obtida para estas partículas, comparando-as com partículas de maiores tamanhos. A dispersão das partículas de madeira desempenha um papel de extrema importância nas propriedades destes compósitos, uma vez que uma melhor dispersão implica numa estrutura mais homogênea e também no maior grau de molhabilidade da madeira pela matriz, ou seja, as partículas ficam mais bem recobertas pelo polímero, permitindo uma melhor e mais uniforme transferência de esforços entre a matriz contínua e as partículas nela dispersas (RATANAWILAI et al., 2014; SHAHI et al., 2012; SANTOS, 2011).

3.1.4 A influência do índice de fluidez da matriz sobre as propriedades dos compósitos

O influência do índice de fluidez da matriz nas propriedades dos compósitos plástico-madeira foi discutida por Tabkhpaz Sarabi et al. (2014), no sentido de que índices de fluidez mais altos (ou seja, plásticos com menor viscosidade quando fundidos) resultam em melhor dispersão e molhabilidade das fibras, entretanto, estas matrizes, que têm cadeias poliméricas mais curtas também apresentam fracas características estruturais em termos de propriedades mecânicas. Por outro lado, o uso de matrizes com baixos índices de fluidez pode resultar em má dispersão e molhabilidade, podendo chegar a prejudicar a interface entre as duas fases. Porém, um menor índice fluidez (ou seja, maior viscosidade) implica, geralmente, em cadeias poliméricas mais longas, o que aumenta a possibilidade de entrelaçamento entre elas, resultando em sua menor mobilidade, e por fim, em maior resistência.

O índice de fluidez da matriz pode ser afetado pelo processamento do compósito, aonde a combinação de temperatura e esforços de cisalhamento (comuns em alguns processos) pode ser responsável pela cisão das cadeias poliméricas, resultando numa menor viscosidade do polímero. Menores cadeias poliméricas podem ser mais facilmente compactadas, o que pode ter influência sobre a cristalinidade da matriz. Entretanto essa discussão será aprofundada ao longo deste trabalho, uma vez está relacionada também ao reprocessamento de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras de origem lignocelulósica.

3.1.5 A influência do teor de madeira sobre as propriedades dos compósitos

As propriedades finais dos compósitos plástico-madeira dependem de sua composição, ou seja, das matérias-primas, bem como de seus teores utilizados. Dessa forma, a quantidade de madeira adicionada afetará diversas características destes materiais. Nesse sentido Leu et al. (2012), investigaram, entre outros parâmetros, a influência do teor de madeira nas propriedades de compósitos com matriz de polipropileno reciclado e farinha de madeira, também reciclada, proveniente de três diferentes espécies de árvores. O polipropileno maleatado (PPMA) foi adicionado como agente compatibilizante, e como lubrificante foi utilizado o estearato de zinco, para melhorar a processabilidade do material por extrusão. Foram preparadas amostras com quatro diferentes proporções mássicas de madeira/plástico (30/70, 40/60, 50/50 e 60/40). Foi verificado que, enquanto o módulo de elasticidade tanto em flexão quanto em tração aumentou com o acréscimo de madeira na

mistura, as resistências à tração e à flexão decresceram, tendo esta última propriedade alcançado seu pico para um teor de madeira de 30%. Com o aumento do teor de madeira de 30% para 40% a resistência decresceu levemente, tendo se mantido constante com o aumento de 40% para 50% e experimentado uma queda mais severa quando o teor foi elevado de 50% para 60% de madeira.

Os efeitos da adição de diferentes teores de materiais lignocelulósicos sobre as propriedades dos compósitos foram também observados por outros estudos. Bahari e Krause (2016) prepararam compósitos de matriz de poli(cloreto de vinila) – PVC e bambu, de diferentes espécies e tamanhos, nas proporções de 25%/75% e 50%/50%, em peso, de partícula de bambu/PVC, nos quais também foram adicionados aditivos, como lubrificantes, estabilizadores e auxiliadores de processamento. Para fins de comparação, ainda foram preparados, sob as mesmas condições, compósitos de PVC puros (sem partículas de bambu, porém com os mesmos aditivos adicionados aos demais compósitos) e compósitos de PVC/farinha de madeira. Foi observado, após ensaios de flexão, que, independentemente das espécies de bambu e do tamanho das partículas, o aumento no teor de madeira resultou num aumento do módulo de elasticidade dos materiais. O módulo de elasticidade dos compósitos com 50% em peso de partículas de bambu foi quase o dobro daquele apresentado pelos compósitos de PVC puros, sem adição de bambu. De acordo com os autores, este resultado indica que a rigidez do compósito provém rigidez da carga (ou seja, das fibras lignocelulósicas adicionadas ao material). Quanto à resistência à flexão e ao impacto, os autores observavam que estas propriedades decresceram quando do aumento o teor de carga, independentemente do tamanho e espécie das partículas. Nos testes de impacto Charpy, verificou-se que os resultados foram muito inferiores para teores de 50% em peso de partículas (até 10 vezes menores) se comparados àqueles obtidos para um teor de 25% em peso. Em termos de absorção de água, foi possível observar que os compósitos com 50% em peso de madeira apresentaram os piores resultados.

A tendência no decréscimo de propriedades mecânicas como resistência à tração, à flexão e ao impacto aliada a um acréscimo no módulo de elasticidade frente ao aumento do teor de madeira também foi observada por Santos, Flores-Sahagun e Satyanarayana (2015). Da mesma maneira que Sommerhuber, Welling e Krause (2015) e Gozdecki et al. (2015), eles atribuíram o aumento do módulo de elasticidade observado ao fato de que as fibras de madeira são mais rígidas do que a matriz polimérica, acarretando num aumento da rigidez do compósito. A propagação da tensão, durante o carregamento do material sob tração é impedida pela presença de microvazios formados na interface entre a fibra e a matriz, devido

à sua baixa adesão, restringindo o escoamento do plástico da matriz polimérica (SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015).

Quanto à redução na resistência à tração e à flexão, Gozdecki et al. (2015), também obtiveram resultados como este e sugeriram que as partículas de madeira não foram capazes de suportar as tensões transferidas pela matriz. Uma possível razão apontada pelos autores para este resultado é que, mesmo na presença do compatibilizante PPMA, tenha sido gerada uma adesão interfacial insuficientemente forte entre as partículas de madeira, hidrofílicas, e a matriz de polipropileno, hidrofóbica. O estudo ainda afirma que, sendo as partículas de madeira uma carga rígida, as mesmas fornecem pontos que atuam como concentradores de tensão. Dessa maneira, uma maior quantidade de madeira resulta numa maior quantidade destes concentradores de tensão e, por conseguinte, numa menor resistência ao impacto.

Segundo Leu et al. (2012), para maiores quantidades de madeira a molhabilidade das fibras fica comprometida, ou seja, a mesma não pode ser completamente embebida pelo polímero fundido, o que compromete a ligação necessária entre as fibras da farinha de madeira e a matriz polimérica, resultando em piores propriedades mecânicas. Isto também justifica um maior teor de umidade absorvida e inchamento de espessura, obtidos em seu estudo, para maiores teores de madeira em testes de absorção de água.

3.1.6 O uso de agentes compatibilizantes em compósitos plástico-madeira

De acordo com Nandi et al. (2013) a eficiência dos compósitos reforçados com fibras naturais depende da interface fibra matriz e da transferência de tensão da matriz para as fibras. A já mencionada baixa adesão interfacial causada pela incompatibilidade entre as fibras vegetais com grupos funcionais hidrofílicos e a matriz polimérica com grupos funcionais hidrofóbicos é apontada por diversos autores como sendo danosa às propriedades mecânicas dos compósitos (LOU et al., 2013; LIN et al., 2015; PETCHWATTANA e COVAVISARUCH, 2013; ALSEWAILEM e BINKHDER, 2014; SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015).

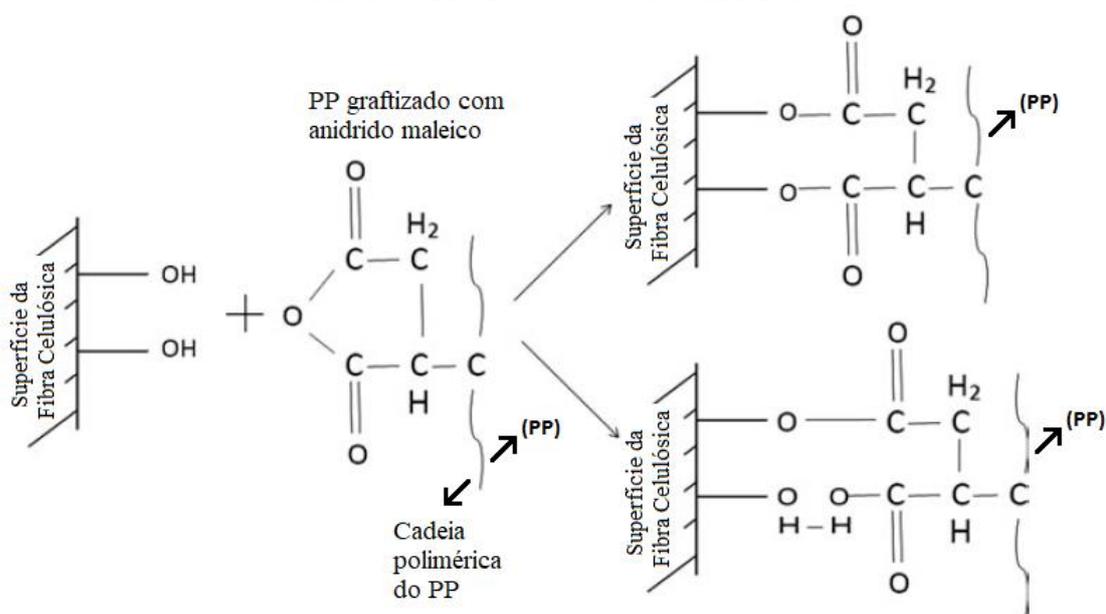
Existem segundo Prasad et al. (2015), dois métodos principais para que este problema possa ser solucionado, ou seja, para melhorar a adesão na interface fibras/matriz: a modificação química das fibras e/ou do uso de agentes compatibilizantes.

O primeiro método consiste em tornar as fibras mais compatíveis com a matriz polimérica, fornecendo a elas um caráter hidrofóbico, através da inserção de grupos não-polares (TROMBETTA, 2010). De acordo com Ou et al. (2014a), a modificação química das

fibras naturais é uma maneira de favorecer a compatibilidade interfacial e a dispersão das fibras na matriz, o que é conseguido através da redução na diferença de polaridade entre as fibras vegetais e os termoplásticos. Além deles, outros autores como Kodal et al. (2015), Li et al. (2007) e Zhang (2014) utilizaram-se, ou estudaram a modificação química das fibras com este objetivo.

Já os compatibilizantes atuam na interface fibra/matriz, garantindo a transferência de tensão entre as fases através do aumento da adesão entre elas (BETTINI et al., 2010). Para este fim, vários autores fizeram uso de polímeros modificados (em especial do polipropileno) com anidrido maleico, como agentes compatibilizantes em compósitos plástico-madeira (CAICEDO et al., 2015; SANTOS et al., 2015; MIJIYAWA et al., 2015; YEH, KIM e GUPTA, 2013). De acordo com Yeh, Kim e Gupta (2013), as partículas da carga se ligam à matriz polimérica, pois os grupos anidridos presentes no PPMA ou PP-g-MA (polipropileno maleatado, ou polipropileno graftizado com anidrido maleico), reagem com os grupos hidroxila na superfície das fibras de madeira, além do fato de que o próprio PPMA é compatível com a matriz de PP. Segundo os autores, maiores resistências à tração e à flexão são obtidas quando a adesão interfacial entre as fibras e a matriz polimérica é melhor. A Figura 1 mostra como ocorre a reação de esterificação da celulose por ligações covalentes, e as interações secundárias entre o anidrido maleico e as hidroxilas da superfície da fibra vegetal por pontes de hidrogênio.

FIGURA 1 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO REPRESENTANDO COMO O PPMA AJUDA A LIGAR ÀS FIBRAS CELULÓSICAS À MATRIZ DE PP



FONTE: Adaptado de Yeh, Kim e Gupta (2013).

3.2 REPROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA

Segundo Tabkhpaz Sarabi et al. (2014) a capacidade de reciclagem dos polímeros termoplásticos representa uma vantagem significativa para estes materiais, o que possibilita o uso de seus resíduos em outras aplicações, como nos compósitos plástico-madeira. Estes compósitos, segundo os autores, permitem ainda que resíduos da indústria madeireira, como a serragem, possam ser adicionados em sua composição, como carga. Petchwattana, Covavisaruch e Sanetuntikul (2012) se referem a esta utilização de recursos, de forma a aproveitá-los ao máximo, como uma importante estratégia na conservação dos recursos naturais. Neste sentido, os autores propõem que a reciclagem dos compósitos plástico-madeira é adequada não somente em termos econômicos como também, é essencial em relação à utilização e gestão dos recursos naturais, pois além de reduzir os custos das matérias-primas, o que pode significar uma vantagem competitiva aos seus fabricantes, preserva o meio-ambiente.

Para Paukszta et al. (2015), o crescente interesse na produção de compósitos com carga, ou reforçados por materiais lignocelulósicos, não se baseia somente na necessidade do uso de materiais biodegradáveis provenientes de fontes renováveis, mas também na maior facilidade destes materiais serem reciclados quando comparados à compósitos reforçados por fibra de vidro. Desta forma, um número crescente de pesquisas vem sendo realizadas a respeito do reprocessamento e da reciclagem de compósitos plástico-madeira (SOCCALINGAME et al., 2015a; DICKSON et al., 2014; PAUKSZTA et al., 2015; TABKHPAZ SARABI et al., 2014; PETCHWATTANA, COVAVISARUCH e SANETUNTIKUL, 2012; SHAHI et al., 2012; BEG e PICKERING, 2008).

Paukszta e Borysiak (2013), que realizaram uma extensa revisão de trabalhos sobre o tema, sustentam que devem ser levadas em consideração as propriedades dos compósitos plástico-madeira quando submetidos a repetidos ciclos de processamento, para os quais, dessa forma, se observam um maior número ciclos de aquecimento combinados a forças de cisalhamento sobre o material. Os autores observaram que as fibras podem se tornar mais curtas, devido às forças de cisalhamento presentes no reprocessamento do material, o que é um ponto importante devido ao fato de que as propriedades mecânicas das fibras são descritas em termos da razão de aspecto L/D (comprimento/diâmetro) das mesmas. Estes repetidos ciclos podem ser prejudiciais também à adesão na interface fibra/matriz por degradarem o agente compatibilizante, e às próprias fibras, pois às mesmas são sensíveis às altas temperaturas. Por outro lado, devido a uma melhor mistura dos componentes em ocasião de

mais ciclos de reprocessamento, uma melhor distribuição das fibras na matriz polimérica pode ser observada, o que é benéfico às propriedades do material.

Beg e Pickering (2008) estudaram os efeitos do reprocessamento sobre as propriedades físicas e mecânicas de compósitos de matriz de polipropileno reforçados por fibras de Pinus (*Pinus radiata*) e compatibilizados com PPMA. Foram realizados, ao todo, oito ciclos de reprocessamento através de sucessivos processos de moldagem por injeção de corpos de prova, seguidos de granulação em compósitos inicialmente fabricados por extrusão com 40% e 50% em peso de fibra e 4% em peso de PPMA em matriz de PP. Foi verificado para os compósitos contendo 40% p/p de fibra, que as propriedades mecânicas de resistência à tração e Módulo de Young apresentaram uma redução de 41 e 4553 MPa para 31 e 3800 MPa, respectivamente, depois de reprocessados oito vezes partindo do material virgem (sem reprocessamento). Também foram obtidos menores valores de resistência ao impacto, resistência à flexão e módulo de flexão para estes compósitos, na média em que eles eram reprocessados. Já para os compósitos com 50% p/p de fibra, a resistência à tração apresentou um aumento de 37 MPa nos compósitos virgens para 42 MPa nos compósitos reprocessados duas vezes, o que foi justificado pela redução na viscosidade do material fundido, resultando numa melhor dispersão das fibras. Também foi observado, para os compósitos com dois ciclos de reprocessamento, um aumento no Módulo de Young de 4830 MPa nos compósitos virgens para 6421 MPa. Entretanto, com os demais ciclos de reprocessamento, foi observada uma redução tanto na resistência à tração, quanto no Módulo de Young em comparação aos compósitos virgens. De acordo com autores, no reprocessamento, tanto a dispersão das fibras na matriz como a deterioração das fibras ocorrem simultaneamente, sendo que com poucos ciclos, o primeiro caso parece ser predominante, o que se inverte quando mais ciclos de reprocessamento são efetuados. Para eles, essa deterioração das fibras verificada através a redução no comprimento médio de 2,36 mm em fibras virgens para 0,37 mm em fibras extraídas dos compósitos reprocessados oito vezes, justifica a redução nas propriedades mecânicas. Foi verificado também que, com mais ciclos de reprocessamento houve um crescimento na estabilidade térmica do material, o que os autores acreditam ser devido à melhora na adesão interfacial e no aumento da cristalinidade do PP, ocasionado pela redução em seu peso molecular, que é um efeito decorrente do reprocessamento deste polímero.

De acordo com Soccalingame et al. (2015a), a degradação térmica relacionada ao processamento do compósito gera consequências à matriz polimérica, levando à formação tanto de ligações cruzadas, que pode ser observada pela redução no índice de fluidez do material, como também a cisão das cadeias da matriz polimérica, o que resulta numa redução

da viscosidade do polímero. Entretanto, baseados em um grande número de estudos, os autores verificaram que, tanto para compósitos com matriz de polietileno e polipropileno como para polímeros puros, sucessivos ciclos de reproprocessamento resultaram na cisão das cadeias dos polímeros. Esta informação é corroborada por Silvano et al. (2013), que observaram a redução do peso molecular causada pela cisão das cadeias de PP, decorrentes do reproprocessamento do material, no caso por extrusão. A redução do peso molecular da matriz no reproprocessamento de compósitos plástico-madeira foi observada também por Petchwattana, Covavisaruch e Sanetuntikul (2012) para compósitos com matriz de PVC e discutida para o polipropileno por autores como Paukszta et al. (2015) e Dickson et al. (2014).

Soccalingame et al. (2015a) estudaram o reproprocessamento de compósitos plástico-madeira de matriz de polipropileno expostos artificialmente à radiação UV (ultravioleta) de forma a simular uma longa exposição ao ambiente externo. Na etapa inicial, os compósitos foram preparados pelo processo de extrusão com teores de madeira de 10% e 30% em peso, e após serem granulados e secos, foram submetidos ao processo de injeção para a produção de amostras. Na segunda etapa, as amostras foram submetidas a ciclos de 120 minutos, de exposição UV e umidade, os quais foram repetidos 168 vezes, gerando uma exposição total de 14 dias. Os ciclos eram divididos em dois estágios. No primeiro, de 102 minutos, as amostras eram expostas à radiação UV, a qual foi fornecida por lâmpadas, e no segundo, de 18 minutos, ocorria a pulverização de água sobre as amostras. De acordo com os autores, estes ciclos corresponderam a um total de 2 a 3 meses de exposição externa natural. Na terceira etapa, então, as amostras foram trituradas e injetadas duas vezes para simular um processo de reciclagem. Ao final de cada uma das três etapas descritas anteriormente, as amostras foram caracterizadas de forma que as propriedades pudessem ser comparadas. Após a exposição simulada ao tempo, os compósitos apresentaram um forte branqueamento e a protrusão da madeira na superfície das amostras, além de muitas rachaduras. De acordo com os autores, ocorreu a degradação da lignina e a foto-oxidação da celulose e da hemicelulose, gerando a descoloração. Entretanto, após o reproprocessamento, no terceiro estágio, o branqueamento das amostras desapareceu, mas a coloração geral das amostras ganhou um tom mais escuro e as amostras recuperaram o aspecto liso em decorrência ao processo de injeção. Através dos resultados, os autores verificaram que maiores teores de madeira no material tornam o mesmo mais estável. Segundo eles, isso se dá devido à presença da lignina, que protege os compósitos da fotodegradação, seja por suas funções estabilizadoras e antioxidantes ou mesmo pelo fato dela tornar o material mais opaco, impedindo a radiação UV de penetrar no polímero. Apesar da cisão das cadeias poliméricas terem ocorrido em decorrência da

exposição à radiação UV, este fenômeno não foi observado para o reprocessamento. De acordo com os autores, este processo simplesmente consistiu em misturar cadeias degradadas e não degradadas, conduzindo a um tamanho intermediário de comprimento de cadeia.

Petchwattana, Covavisaruch e Sanetuntikul (2012) investigaram os efeitos de múltiplos reprocessamentos sobre compósitos plástico-madeira com matriz de PVC e farinha de madeira. Os compósitos foram preparados a partir de restos de compósitos (resíduos do processo produtivo de pisos e deques) e compósitos virgens na proporção de 30:70, a qual foi definida como sendo a melhor em termos de propriedades mecânicas a partir de um estudo prévio analisando diferentes proporções. Os compósitos foram reprocessados sete vezes em uma extrusora industrial de modo a verificar o efeito destes ciclos de processamento sobre as propriedades destes materiais. Já no segundo ciclo de reprocessamento as propriedades de resistência à flexão e módulo de flexão sofreram uma redução significativa, mas pouco variaram nos passes seguintes, chegando aos seus valores mínimos no sétimo ciclo. As energias de impacto também apresentaram valores muito semelhantes para os sete ciclos de reprocessamento. De acordo com os autores, essa pequena deterioração de propriedades mecânicas após cada ciclo sugere que o reprocessamento para os compósitos estudados é bastante factível, mesmo que para vários ciclos. O peso molecular decresceu gradualmente, experimentando uma queda significativa no sétimo ciclo. Os autores atribuíram essa redução no peso molecular às possíveis cisões de cadeia em função das tensões de cisalhamento impostas ao PVC durante cada ciclo de reprocessamento.

3.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA

3.3.1 Etapas na preparação dos compósitos plástico-madeira

Os compósitos plástico-madeira de matriz termoplástica são geralmente produzidos em dois passos. O primeiro comumente chamado de composição envolve a preparação da mistura propriamente dita do compósito. Nesta etapa as partículas de madeira, e também os demais aditivos, como o agente compatibilizante, são misturados ao polímero fundido, gerando o compósito na forma de grânulos, também chamados de *pellets* ou *blendas*. O segundo passo consiste no processo de moldagem, no qual o compósito, obtido no processo anterior, recebe a forma desejada, através de uma operação que envolve temperatura, para fundir o material, e pressão. As formas mais comuns de moldagem são a extrusão, a injeção e

a compressão ou prensagem, sendo a extrusão de perfis o processo de moldagem mais comumente aplicado aos compósitos plástico-madeira (CLEMONS, 2002; LEU et al., 2012).

De acordo com Clemons (2002), existem várias opções para a etapa de composição dos compósitos, que podem envolver misturadores em lote ou contínuos, sendo que o material obtido pode ser imediatamente submetido ao processo de moldagem, ou então ser transformado em *pellets* de forma a serem processados posteriormente.

Petchwattana e Covavisaruch (2013) produziram compósitos utilizando cascas de arroz e PVC em pó (combinado a diversos aditivos). As matérias-primas foram combinadas por um misturador de alta velocidade, a uma razão de 1300 a 1500 rpm. Este material foi então submetido a um processo de extrusão em uma extrusora dupla-rosca industrial, de forma a obter placas de deques.

Mijiyawa et al. (2015) produziram compósitos de matriz de polipropileno com partículas de madeira de álamo e bétula, os quais foram preparados com e sem a adição do compatibilizante PPMA. O processo de composição se deu em um misturador de dois rolos no qual parte do polipropileno era misturado ao PPMA, e fundido a uma temperatura de 190°C. As partículas de madeira e o restante do PP eram então adicionados de forma que todo o material fosse misturado, até que fosse obtida uma folha de compósito uniforme, a qual foi cortada em tiras. Estas tiras foram então submetidas a um processo de moldagem por prensagem a quente, a temperatura de 190°C, de forma que fossem obtidos corpos de prova para ensaio de tração.

Părpăriță et al. (2014) prepararam compósitos de polipropileno com diferentes materiais lignocelulósicos, dentre eles serragem de eucalipto, *Brassica rapa* e pinhas de pinheiro, os quais foram moídos de forma que se fosse obtido um pó. Os compósitos, numa proporção mássica de 70% de PP e 30% de material lignocelulósico, foram preparados em uma câmara misturadora, a uma temperatura de 175°C, por 10 minutos a 60 rpm. Os compósitos fundidos foram então submetidos a um processo de prensagem a quente, de forma que foram obtidas placas.

Apesar dos exemplos citados, aonde o processo de composição ou mistura se dá pelo uso de misturadores, diversos autores se utilizaram de extrusoras para esta preparação, em primeira etapa, dos compósitos plástico-madeira.

Gadioli et al. (2014) prepararam compósitos com matriz de polipropileno com a adição de 30% em peso de fibras de celulose de eucalipto branqueadas (tratamento realizado pelas empresas de papel e celulose para extrair a lignina e outras impurezas de forma a produzir as fibras de celulose branqueadas, usadas para fazer papel de alta qualidade), e semi-

branqueadas, com a adição de 6% em peso de PPMA, que foi misturado ao PP puro. Os compósitos foram preparados em duas etapas, sendo a composição realizada por extrusão, com extrusora de rosca dupla. Os materiais foram inseridos através de alimentadores gravimétricos, sendo que as fibras foram alimentadas lateralmente na extrusora. Após este processamento, os compósitos já granulados e secos foram submetidos a processo de injeção para a produção de corpos de prova.

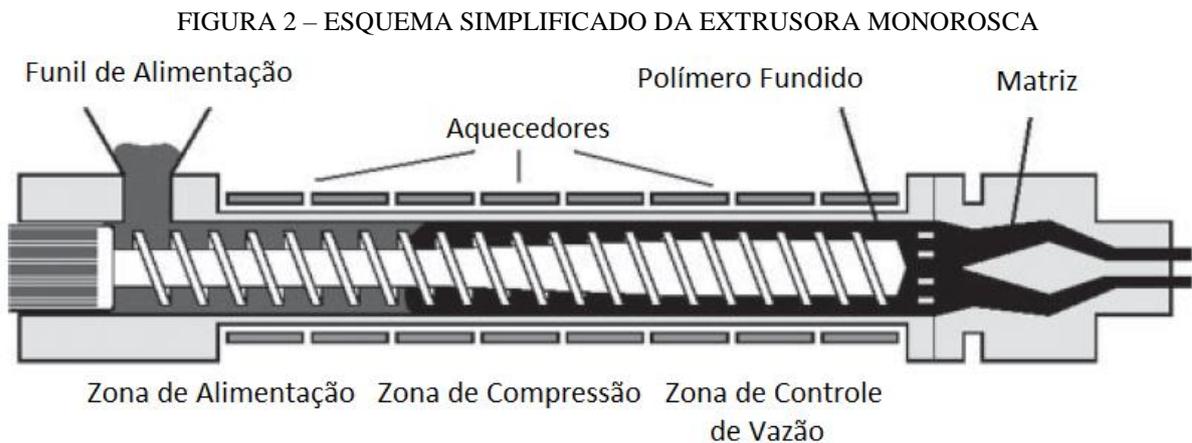
Koivuranta et al. (2017) estudaram o uso de turfa com diferentes graus de decomposição como material lignocelulósico em compósitos de matriz de polipropileno, sem a adição de qualquer agente compatibilizante. A composição dos materiais se deu com uso de uma extrusora de rosca dupla e com alimentação lateral para as fibras lignocelulósicas. A extrusora também contava com dois sistemas de degasagem, um atmosférico e outro a vácuo. Foram produzidos, por este processo, perfis retangulares, os quais foram manualmente quebrados para que fossem produzidos por prensagem a quente os corpos de prova de tração e flexão. O processo de prensagem se deu em três etapas, sendo a primeira, sem a aplicação de pressão, para a fusão do material sobre o molde à temperatura de 180°C, a segunda com a aplicação de pressão, tendo a temperatura sido mantida, e a última etapa, mantendo a pressão, porém resfriando-se o material até 30°C.

3.3.2 O processo de extrusão

Existem duas principais categorias de extrusoras, as monorosca e as extrusoras de rosca dupla. Devido à facilidade de produção e baixo custo, bem como sua capacidade de suportar altos torques quando do processamento dos polímeros, as extrusoras monorosca ainda são o tipo de extrusora mais usado. As extrusoras de rosca dupla foram inicialmente usadas para a mistura e extrusão de polímeros em pó, bem como em processos que envolvessem boa qualidade da mistura e tempos de residência bem definidos, seja por conta do processamento de materiais sensíveis a temperatura, ou ainda, nos quais ocorressem reações de modificação dos polímeros (extrusão reativa). Entretanto, estes equipamentos tiveram a sua capacidade de torque aumentada significativamente, e atualmente, as extrusoras de rosca dupla podem também ser usadas em aplicações de alta capacidade de produção como a extrusão de filmes de poliéster e polipropileno biaxialmente orientado. As extrusoras de rosca dupla ainda se dividem em outras duas subcategorias, de acordo com o sentido de rotação das roscas, as quais podem ser co-rotantes e contra-rotantes (MOUNT, 2017).

No processo de extrusão, o material é aquecido, fundido, pressurizado e forçado contra uma matriz, localizada na extremidade final do equipamento. Na extremidade inicial da extrusora, está situado o funil de alimentação, por onde a matéria-prima é fornecida ao processo. A rosca é a parte mais importante da extrusora, uma vez que ela, através de seu movimento, é a responsável pelo transporte do material. Ela está posicionada dentro de um cilindro, dentro do qual é mantido, com o auxílio de aquecedores e de canais de resfriamento, o perfil de temperatura adequado ao processamento do material. A Figura 2 apresenta um diagrama simplificado de uma extrusora. (SALDÍVAR-GUERRA e VIVALDO-LIMA, 2013; MANRICH, 2005; CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

De acordo com Manrich (2005), nas extrusoras monorosca, 80% da energia térmica e mecânica necessária para processar o material advêm do próprio movimento de rotação da rosca e, por conseguinte, do cisalhamento sobre o polímero. O restante da energia é fornecido pelos aquecedores, já mencionados. Segundo o autor, menores esforços de cisalhamento são produzidos por extrusoras de rosca dupla.



FONTE: Adaptado de Saldívar-Guerra e Vivaldo-Lima (2013).

Segundo Saldívar-Guerra e Vivaldo-Lima (2013), e Manrich (2005), a rosca da extrusora é responsável por:

- Transportar a matéria-prima desde o funil até a matriz.
- Fundir, de forma que seja atingido o estado plástico e, por conseguinte, aumentar a densidade aparente do material;
- Misturar e homogeneizar o material por meio de cisalhamento;
- Elevar a pressão ao longo da rosca, de forma a forçar o material fundido contra a matriz, permitindo que este seja conformado na matriz da extrusora.

No início do processo, o material está na forma granulada, em flocos ou pó, portanto, com baixa densidade aparente. Dessa forma, a zona de alimentação apresenta sulcos mais profundos. Esta região deve ser refrigerada de forma a evitar que o material amoleça e venha a aderir na rosca, impedindo o fluxo. Na zona de compressão os sulcos se tornam mais rasos, o que faz com que o material seja comprimido, compensando o aumento na densidade (e a redução no volume do material). As taxas de compressão da rosca dependem do material, e variam de 1,8:1 até 5,5:1. Elas devem ser iguais ou superiores a mudança na densidade do polímero. Na última seção da rosca, ou seja, na zona de controle e vazão (que recebe este nome pela tarefa que executa), os sulcos, mais rasos, aumentam a pressão, garantindo a mistura eficiente e a própria extrusão do material (MANRICH, 2005; MOUNT, 2017; MICHAELI et al., 1995).

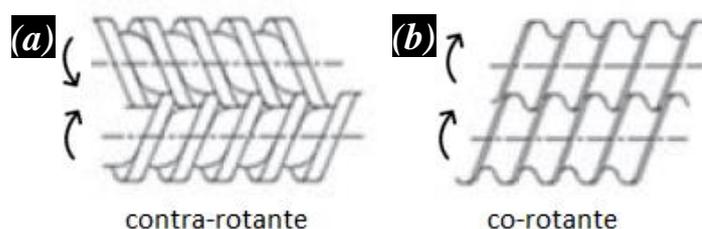
Um importante parâmetro geométrico da extrusora é razão L/D , sendo “L” o comprimento da rosca e “D” o seu diâmetro. A variação de qualquer um desses parâmetros altera a área disponível para o aquecimento, o que irá, por conseguinte, interferir na vazão do material submetido ao processo. Os diâmetros para as roscas em uso se situam na faixa de 2,5 a 30 cm, entretanto, é mais comum o uso de roscas com diâmetros entre 5 e 15 cm, em extrusoras com razão L/D de aproximadamente 24. Através de roscas mais longas, é possível aumentar esta razão para valores situados entre 36 e 42, o que tem sido feito com o objetivo de melhorar a homogeneidade do material fundido. É válido ressaltar que as variáveis como a taxa de compressão e a razão L/D , dependem do material que será submetido ao processo de extrusão. Outros parâmetros envolvidos também devem ser levados em consideração, sendo eles a temperatura, e a rotação, que é responsável pelo cisalhamento, além de gerar calor, por atrito. Temperaturas e trabalho mecânico excessivos podem causar degradação térmica, oxidativa ou mecânica ao material extrudado (MANRICH, 2005; MOUNT, 2017; SALDÍVAR-GUERRA E VIVALDO-LIMA, 2013).

3.3.3 O processo de extrusão aplicado à preparação de compósitos plástico-madeira

O papel fundamental da extrusora, de acordo Kim e Pal (2010), é fundir o polímero e misturá-lo à madeira e aos demais aditivos no processo já descrito anteriormente, e chamado de composição ou mistura, o qual é a base na preparação do compósito. Os autores realizaram uma análise dos tipos de extrusora em relação à produção de compósitos plástico-madeira, a qual está resumida, abaixo.

- Extrusoras monorosca: são apropriadas para a segunda etapa na produção dos compósitos plástico-madeira, ou seja, para o processo de moldagem a partir de material que já tenha passado pelo processo de composição ou mistura, e se encontre na forma de *pellets*. É necessário também que o material tenha sido submetido previamente a processo de secagem. O material é alimentado pelo funil, por ação da gravidade. A principal vantagem é o baixo custo para aquisição do equipamento, porém o processo apresenta desvantagens. Uma delas é o fato de a matéria-prima ser mais cara, uma vez que se trata do compósito preparado. A produção também é menor e o polímero é fundido junto com a fibra, o que pode aumentar a sua degradação térmica.
- Extrusoras de rosca dupla contra-rotantes: são apropriadas para diversos casos, entre eles, misturas em pó que não sofreram processo prévio de composição, materiais cuja alimentação na máquina é dificultada (como materiais envolvendo pós de baixa densidade aparente), processos de extrusão aonde sejam necessários sistema de degasagem, ou que necessitem de temperaturas mais baixas, como no caso que envolve as fibras. Nos compósitos plástico-madeira as partículas de madeira devem estar na mesma dimensão do polímero, geralmente 40 mesh, e apesar de cumprir com a etapa de composição, uma preparação envolvendo a secagem das fibras e intensa mistura delas ao polímero e aditivos deve ser realizada. Geralmente alimentadores com rosca (*crammer feeders*) são utilizados, uma vez que são apropriados para os processos de composição, que envolvem materiais de baixa densidade aparente, como citado acima. A remoção da umidade é realizada por sistema de degasagem a vácuo. Este sistema apresenta vantagens como processo com baixo valor de rpm, e menores esforços de cisalhamento. As desvantagens incluem o alto custo de operação, a secagem previa e a mistura prévia da matéria-prima, já citada. Como ocorre nos sistemas monorosca, o polímero é fundido junto com a fibra, o que aumenta a chance de degradação térmica. A Figura 3(a) mostra um esquema simplificado da configuração da extrusora de rosca dupla contra-rotante.

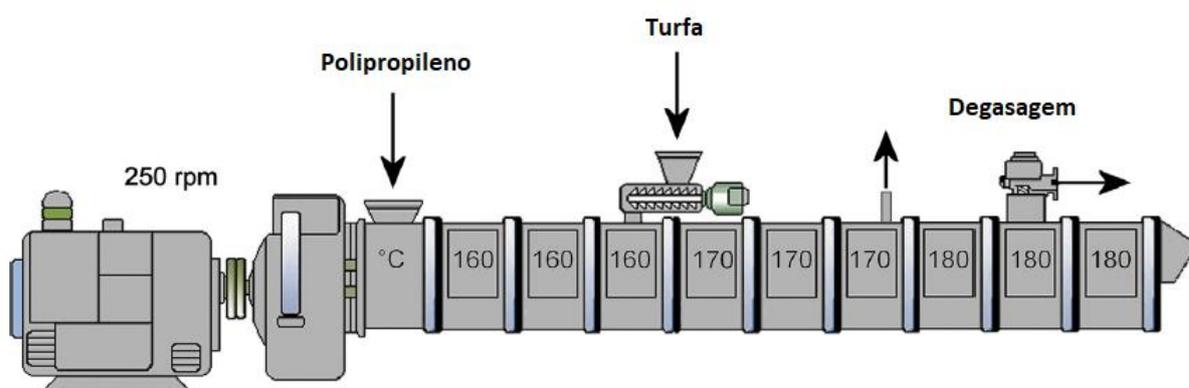
FIGURA 3 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS CONFIGURAÇÕES DAS EXTRUSORAS DE ROSCA DUPLA. (a) CONTRA-ROTANTE. (b) CO-ROTANTE.



FONTE: Adaptado de Saldívar-Guerra e Vivaldo-Lima (2013).

- Extrusoras de rosca dupla co-rotantes: neste sistema, o polímero e aditivos podem estar em seu estado naturais, seja na forma de pó ou *pellets*, e a madeira, na forma de fibra ou particulado, pode estar com a umidade ambiente (de 5 a 8%), uma vez que nenhuma preparação do material é requerida para este caso. Em geral são usados sistemas alimentadores gravimétricos e laterais (que possuem sistema dupla rosca), como observado nos trabalhos envolvendo o processo de composição por extrusão, apresentados na seção 3.3.1 deste trabalho. A remoção da umidade é por degasagem, atmosférica e a vácuo. A principal vantagem deste processo é que a madeira não precisa ser secada antes do processo de extrusão, o que é realizado pela própria extrusora, que também é responsável pelas etapas de mistura das matérias-primas, e da composição do material, além garantir uma boa mistura entre a madeira e a matriz polimérica. As desvantagens incluem os sistemas periféricos de alimentação, altos valores de rpm além de não haver resfriamento para as roscas, aumentando o risco de queima do material. O polímero também é fundido com a fibra, apesar de que geralmente ela é inserida em uma posição mais avançada do processo, reduzindo a sua exposição ao calor. Isto pode ser observado para o digrama apresentando na Figura 4, referente à extrusora usada no estudo realizado por Koivuranta et al. (2017), já apresentado na seção 3.3.1 deste trabalho, no qual a alimentação das fibras lignocelulósicas provenientes de turfa foram inseridas lateralmente na extrusora. O esquema simplificado da configuração da extrusora de rosca dupla co-rotante é a apresentado na Figura 3(b).

FIGURA 4 – ESQUEMA DA EXTRUSORA DE ROSCA DUPLA CO-ROTANTE COM ALIMENTAÇÃO LATERAL E DEGASAGEM ATMOSFÉRICA E A VÁCUO



FONTE: Adaptado de Koivuranta et al. (2017).

Através dos estudos consultados durante a realização da revisão de literatura deste trabalho, fica claro que o uso das extrusoras de rosca dupla é preferido ao invés de extrusoras monorosca, já que praticamente a totalidade dos autores que se utilizaram do processo de extrusão no preparo dos compósitos, o fizeram com modelos de rosca dupla. De acordo com Shahi et al. (2012), estes modelos de extrusora, além permitirem maiores taxas de produção, garantem uma melhor mistura dos componentes. Essa melhor mistura é fundamental uma vez que dessa maneira, uma melhor dispersão das fibras na matriz polimérica é alcançada, resultando também em um compósito final com boas propriedades mecânicas.

Extrusoras com sistema de degasagem também são mais recomendadas para a produção dos compósitos plástico-madeira. De acordo com Tabkhpaz Sarabi et al. (2014), durante o processo de extrusão pode haver a liberação de gases por parte do material, oriunda de fontes como a umidade presente nas partículas de madeira, ou até mesmo a queima das próprias partículas devido as altas temperaturas do processo, o que libera CO₂, e por fim, a decomposição da matriz polimérica, pelo mesmo motivo, que pode liberar compostos orgânicos voláteis. Estes gases, se não liberados adequadamente, podem resultar em porosidade excessiva, reduzindo a densidade do material, e prejudicando as propriedades mecânicas dos compósitos. A preparação de compósitos plástico-madeira com maior densidade é de grande importância, uma vez que o aumento desta propriedade está relacionado a melhores propriedades mecânicas, o que também já foi discutido por autores como Beg e Pickering (2008) e Zimmermann et al. (2014).

O ajuste dos parâmetros do processo de extrusão, dentre os quais se destaca a temperatura, também são de grande importância para as características finais do compósito. As propriedades dos compósitos podem ser prejudicadas pela ação da temperatura, combinada a maior permanência do material dentro da extrusora, uma vez que isto pode resultar em degradação térmica da madeira. De maneira oposta, compósitos submetidos a menores esforços de cisalhamento, combinados a temperaturas mais baixas, durante a sua preparação tendem a apresentar melhores propriedades mecânicas (SHAHI et al., 2012).

Por fim, Ou et al. (2014b) cita alguns métodos que podem melhorar a capacidade de processamento dos compósitos plásticos-madeira, os quais são listados abaixo.

- A adição de agentes compatibilizantes, como as poliolefinas maleatadas (o PPMA descrito anteriormente é um exemplo) que além de melhorarem a compatibilidade entre a madeira e a matriz polimérica, melhora a dispersão das fibras na matriz, o que reduz a viscosidade do compósito, melhorando a processabilidade do material. Além disso, estes

compatibilizantes geralmente apresentam altos índices de fluidez (devido ao menor peso molecular) o que acaba por reduzir a viscosidade do compósito fundido, atuando dessa maneira como um lubrificante interno;

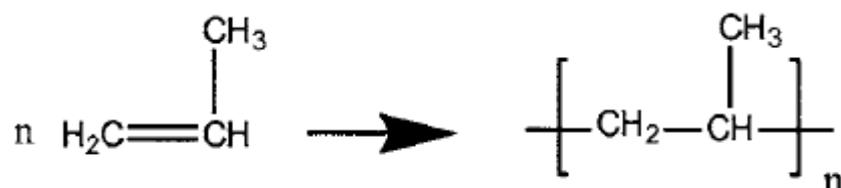
- O uso de lubrificantes internos, que reduzem a viscosidade do material fundido, e externos, que facilita o deslizamento do material fundido no interior da extrusora;
- O aumento da temperatura de processo, que também tende a reduzir a viscosidade do compósito quando fundido, a qual, porém, não deve exceder a temperatura de degradação térmica das fibras de madeira, de cerca de 200°C;
- O aumento da rotação, que pode resultar tanto no alinhamento das partículas de madeira com a direção do escoamento do compósito fundido, reduzindo a colisão entre elas, quanto na migração destas partículas, formando regiões livres de partículas de madeira localizadas próximas à rosca e à parte interna do cilindro, melhorando o deslizamento do polímero no interior da extrusora.
- O uso de roscas e matrizes projetadas especificamente para o processamento de compósitos plástico-madeira.

3.4 A MATRIZ

3.4.1 O Polipropileno

O polipropileno é um polímero termoplástico, que na forma semicristalina combina boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas, sendo dessa forma, um material bastante versátil, com aplicações que vão da produção de filmes até fibras. É produzido através da polimerização de moléculas de propileno (um monômero derivado de produtos do petróleo), as quais são combinadas em longas cadeias poliméricas (BAKER e MEAD, 2006; KISSEL, HAN e MEYER, 1999). A reação que produz o PP é apresentada na Figura 5.

FIGURA 5 – O MECANISMO RESPONSÁVEL PELA PRODUÇÃO DO POLIPROPILENO

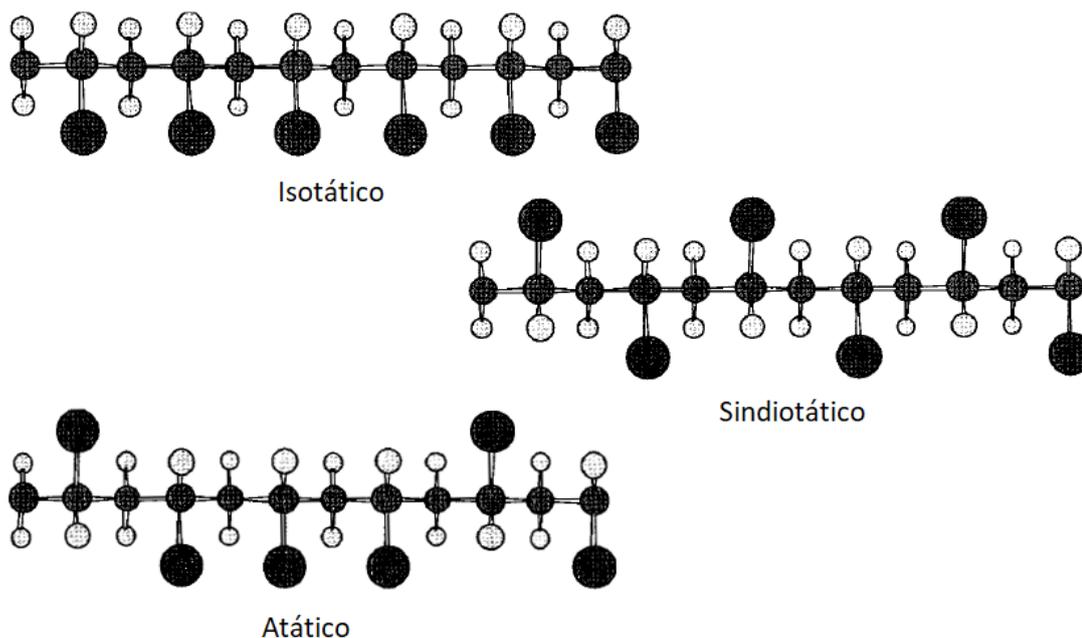


FONTE: Baker e Mead (2006).

Sua produção comercial teve início nos anos 1950, com o advento dos catalisadores Ziegler-Natta, os quais permitiram o controle estrutural durante a polimerização, de maneira que fosse possível a obtenção de duas diferentes configurações de estrutura (o que é chamado de estereoisomerismo) capazes de formar cristais (permitindo assim polipropilenos semicristalinos), sendo elas o polipropileno nas formas isotática, e sindiotática. Estas formas estruturais, chamadas de estereoisômeros, tem relação, no polipropileno, com a posição do grupo metila (CH_3) ao longo da cadeia principal deste polímero. Ainda é permitido um terceiro estereoisômero do polipropileno, denominado atático, incapaz de cristalizar (BAKER e MEAD, 2006; KISSEL, HAN e MEYER, 1999; POSCH, 2017). Neste trabalho, foi usado um PP isotático comercial. Um resumo dos três tipos de estereoisômeros do polipropileno é apresentado abaixo:

- Polipropileno isotático: todos os grupos metila se encontram do mesmo lado da cadeia;
- Polipropileno sindiotático: os grupos metila alternam os lados na cadeia;
- Polipropileno atático: os grupos metila estão distribuídos na cadeia de forma randômica.

FIGURA 6 – CONFIGURAÇÕES DE CADEIAS POLIMÉRICAS DE ACORDO COM O ESTEREOISOMERISMO



FONTE: Adaptado de Barry, Baker e Mead (2006).

A formação de cristais nestes polímeros está relacionada à capacidade de compactação das cadeias poliméricas, e desta forma, quanto mais organizada e regular for a estrutura da cadeia, mais fácil será de se obter essa compactação. Entretanto, é importante ressaltar que estes polímeros não serão totalmente cristalinos. Os tipos de configuração das cadeias poliméricas em relação ao estereoisomerismo, para um caso genérico, pode ser visto na Figura 6. Para o caso do polipropileno ela pode ser interpretada de maneira que as esferas escuras menores, constituindo a “espinha-dorsal” da cadeia, são os átomos de carbono, as esferas escuras maiores são os grupos metila, e todas as demais esferas claras representam os átomos de hidrogênio. Assim, tendo em vista a configuração encontrada em cada estereoisômero de PP, é possível verificar que os polipropilenos isotático e sindiotático terão maior tendência de formar cristais, uma vez que apresentam estruturas mais regulares e, portanto, serão também mais rígidos, quando comparados ao polipropileno atático, o qual apresenta piores propriedades térmicas e mecânicas, sendo produzido em menor volume e usado em produtos como adesivos e selantes. Os polipropilenos comerciais são de 90 a 95% isotáticos. É importante considerar que mais de uma forma de estereoisomerismo pode estar presente no mesmo material, e dessa forma, quanto maior for a fração isotática do material, mais cristalino ele será, resultando em maior rigidez (traduzida no maior módulo de elasticidade) e dureza, bem como em uma maior temperatura de amolecimento. Neste sentido, como mencionado, tanto o polipropileno isotático quanto o sindiotático apresentam tendência de cristalizar, entretanto, o primeiro terá maior temperatura de fusão (BAKER e MEAD, 2006; KISSEL, HAN e MEYER, 1999).

3.4.2 Cristalinidade da matriz

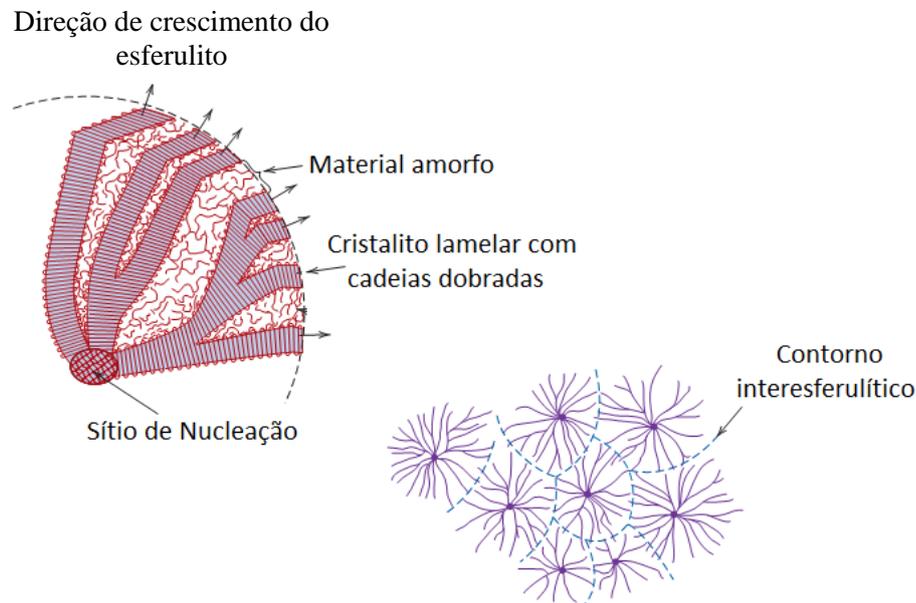
Quando resfriado a partir do estado fundido, polímeros como o PP tendem a formar uma estrutura policristalina e tridimensional denominada esferulito. Esta estrutura consiste de regiões cristalinas, denominadas cristalitos (ou lamelas) com cadeias dobradas os quais irradiam a partir de um centro comum (chamado de sítio de nucleação). Estas regiões cristalinas são separadas entre si pelo material no estado amorfo, e apresentam formato de fita, tendo espessura da ordem de 10 nm. Os esferulitos podem ter dimensões da ordem de milímetros de diâmetro e possuem formato esférico no início de seu crescimento. Quando o processo de crescimento se aproxima do final, passa a existir o contato entre os esferulitos vizinhos, o que limita o seu crescimento em todas as direções (CALLISTER e RETHWISCH,

2012; CANEVAROLO, 2004). Um esquema explicativo da estrutura esferulítica é apresentado na Figura 7.

De acordo com Deanin (2006), a cristalização dos polímeros a partir do estado fundido ocorre em duas etapas:

- Nucleação: formação de pequenas estruturas cristalinas;
- Crescimento: adição sucessiva de camadas de moléculas do polímero à superfície do cristal.

FIGURA 7 – A ESTRUTURA ESFERULÍTICA



FONTE: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012).

De acordo DeArmitt (2017), quando alguma carga é adicionada ao polímero, geralmente, a estrutura do material não se altera. Entretanto, podem existir exceções, resultando em propriedades finais para o compósito diferentes das esperadas. Dessa forma, alguns fatores devem ser examinados, e no contexto deste trabalho, a nucleação e a transcrystalinidade merecem destaque.

3.4.3 Nucleação

Uma maneira de modificar a morfologia dos polímeros é através do uso de agentes nucleantes, que podem ser pequenas partículas sólidas com bordas e cantos afiados, adicionados ao polímero semicristalino como carga. Na medida em que o material fundido resfria, os agentes nucleantes aumentam a quantidade de sítios de nucleação, promovendo o crescimento simultâneo e, portanto, uniforme dos cristais, reduzindo o tamanho dos esferulitos, o que resulta numa estrutura cristalina mais uniforme, além de um maior percentual de cristalinidade para o material, o que traz vantagens, como as citadas abaixo (POSCH, 2017; DEANIN, 2006; ROMANKIEWICZ, STERZYNSKI e BROSTOW, 2004).

- Melhoria nas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade, dureza, resistência;
- Aumento na temperatura de deflexão térmica;
- Aumento na temperatura de cristalização, o que pode gerar, em processos como moldagem por injeção, redução do tempo de ciclo, uma vez que as peças podem ser removidas mais rapidamente do molde;
- Maior transparência.

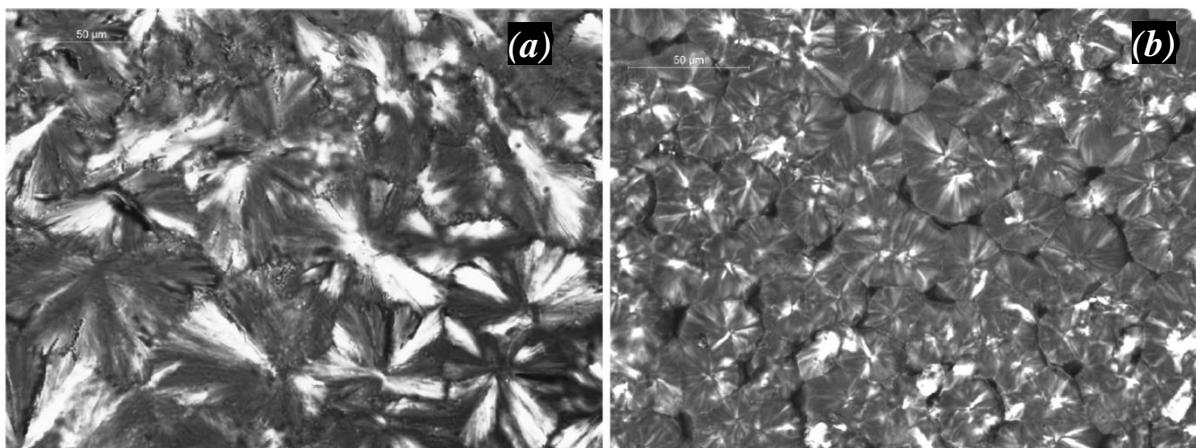
Além disso, de acordo com DeArmitt (2017), os agentes nucleantes podem induzir a formação de diferentes fases cristalinas com diferentes propriedades. Sendo assim faz-se necessária uma discussão sobre as diferentes estruturas cristalinas que o polipropileno, como material polimórfico, pode assumir.

A estrutura cristalina com maior ocorrência para o polipropileno é a fase α , monoclínica, a qual é termodinamicamente estável. Mesmo assim, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e a transparência, agentes nucleantes para a fase α podem ser adicionados. Já a fase trigonal β (por vezes referida como hexagonal, ou pseudo-hexagonal), é bastante incomum, porém, seu aparecimento em maior quantidade pode ser conseguido para condições específicas, como a cristalização ocorrendo para um gradiente de temperatura, a ação de esforços de cisalhamento ou na presença de agentes nucleantes específicos para a fase β . Materiais com a fase β nucleada apresentam maiores tenacidade e estiramento, porém menores rigidez e resistência do que materiais com a fase α (chamada também de α -polipropileno). Ainda é possível uma terceira forma cristalina para o polipropileno, com célula cristalina no sistema triclínico ou ortorrômbico (γ), a qual é mais rara, podendo ser formada com a cristalização do polipropileno em alta pressão (POSCH,

2017; MOTSOENENG, 2012; PAUKSZTA e BORYSIK, 2013; ROMANKIEWICZ, STERZYNSKI e BROSTOW, 2004; GRADYS et al., 2005; BORYSIK, 2010).

Dentro do contexto dos compósitos plástico-madeira, Părpăriță et al. (2014), observaram as propriedades estruturais e morfológicas em compósitos de matriz de polipropileno aos quais foram adicionadas fibras vegetais de diferentes origens (serragem de eucalipto, polpa termomecânica de abeto da Noruega, *enrgy grass*, *Brassica rapa*, pinhas de pinheiro e sementes de uva, que foram moídos de forma a se obter um pó, o qual foi peneirado para que se chegasse a um particulado de tamanho máximo de 160 μm). Os autores estudaram, entre outros fenômenos, variações na cristalinidade da matriz polimérica destes materiais. Através de ensaios de difração de raios X, foi verificado que, com a adição das diferentes cargas de origem lignocelulósica, a cristalinidade da matriz aumentou, para todos os tipos de carga. Este comportamento foi atribuído ao fato de que as partículas lignocelulósicas se assentaram na região amorfa da matriz de polipropileno, atuando como novos sítios de nucleação, especialmente porque a dimensão destas partículas é bastante reduzida (menores do que 160 μm). Estes resultados foram corroborados pela observação realizada por microscopia ótica, na qual foram observados menores cristais em maior número para os compósitos, comparados ao polipropileno puro, tendo sido verificadas, dessa forma, esferulitos maiores para o polipropileno puro, e esferulitos menores e em maior quantidade para os compósitos, como pode ser observado, respectivamente nas Figuras 8(a) e 8(b). Os autores concluíram, dessa maneira, que as fibras atuaram como agentes nucleantes.

FIGURA 8 – ESTRUTURA ESFERULÍTICA EM PP PURO E PP/FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS. (a) ESFERULITOS MAIORES. (b) ESFERULITOS MENORES.



FONTE: Adaptado de Părpăriță et al. (2014).

3.4.4 Transcristalinidade

Normalmente, para o polímero fundido em condição de repouso, a cristalização resulta em uma estrutura esferulítica, enquanto que uma cristalização de um polímero fundido submetido ao carregamento mecânico resulta numa estrutura denominada “cilindritos”. Em casos específicos outras estruturas podem ser formadas, como hedritos, dendritos, quadritos entre outras. O fenômeno que envolve a formação de uma estrutura cristalina gerada pelo crescimento, ou cristalização, orientada a partir de uma superfície heterogênea, é chamado de transcristalinidade (JANCAR, 1999).

Para DeArmitt (2017), a transcristalinidade é um caso de nucleação extremo e ocorre quando o polímero semicristalino fundido é resfriado contra uma superfície de um sólido (que pode ser de uma fibra, no caso da adição de carga ou reforço ao polímero) que gera uma nucleação tão forte que os esferulitos colidem e uma camada cristalina perpendicular à superfície é formada.

A transcristalização ocorre quando a taxa da cristalização é substancialmente maior na superfície do que no resto da matriz polimérica fundida. Uma vez que os esferulitos (poliédricos) não podem se desenvolver, devido à restrição do crescimento lateral ao longo da superfície do sólido, os cristalitos somente podem crescer em camadas, perpendicularmente a esta superfície. Isto se torna complexo no caso do polipropileno, uma vez que este material é polimórfico. Sendo assim uma fase cristalina pode ocorrer para a camada transcristalina, e outra pode ocorrer na matriz do polímero (DEARMITT, 2017; SANTOS, 2011; JANCAR, 1999).

Os principais fatores relacionados à superfície da fibra que afetam a transcristalização incluem (JANCAR, 1999; SANTOS, 2011; BORYSIK, 2013):

- O gradiente de temperatura próximo a superfície da fibra;
- A composição química da superfície da fibra;
- A morfologia da estrutura cristalina na superfície da fibra;
- A energia de superfície da fibra;
- A epitaxia e topografia da fibra.

As propriedades da região transcristalina, altamente anisotrópicas, formada ao redor da fibra, serão muito diferentes daquelas encontradas na matriz de polipropileno, e, uma vez

que o volume dessa região transcristalina pode ser maior que o da fibra, as propriedades do compósito podem ser alteradas de maneira substancial (JANCAR, 1999; DEARMITT, 2017).

3.5 A MADEIRA

De acordo com Kim e Pal (2010), a madeira é um material orgânico, sendo um compósito natural de fibras celulósicas, resistentes a tração, dispersas em uma matriz de lignina, resistente a compressão. Além disso, a madeira é considerada um tecido duro e fibroso encontrado em muitas plantas. Em um nível molecular, as fibras de madeira são basicamente constituídas de polímeros como a celulose, hemicelulose, lignina, pectina, além de uma pequena quantidade de compostos inorgânicos e outros extrativos.

Klyosov (2007) descreveu os principais componentes da madeira em função de sua influência sobre as propriedades dos compósitos plástico-madeira:

- Celulose: garante boas propriedades (inclusive mecânicas) aos compósitos, como baixo coeficiente de expansão e contração térmica;
- Lignina: geralmente torna o material final mais fraco, queima facilmente durante o processamento, liberando CO₂ e outros produtos voláteis, reduzindo a densidade, além de acelerar a degradação quando da exposição do compósito plástico-madeira ao ambiente;
- Extrativos da madeira (terpenos, pinenos, taninos, carbonilas): produzem compostos orgânicos voláteis, reduzindo também a densidade dos compósitos;
- Hemicelulose: se decompõe facilmente em temperaturas nas quais os plásticos se fundem e particularmente, em mudanças bruscas de pressão, formando ácido acético, o que pode causar uma significativa corrosão do equipamento. Este efeito ocorre principalmente na presença da umidade do material lignocelulósico, quando ocorrem as chamadas “explosão de vapor” do material lignocelulósico (como a fibra de madeira). Estas explosões de vapor ocorrem devido à ebulição violenta da água presente na partícula de madeira. A ebulição se dá somente quando o material extrudado atinge regiões aonde a pressão é reduzida bruscamente, uma vez que, mesmo nas altas temperaturas envolvidas no processo extrusão, as altas pressões, comuns a este processo, fazem com que a água continue no estado líquido. Com esta explosão, a hemicelulose é liberada e, uma vez dissolvida na água, se combina com outros resíduos acetilados, produzindo o ácido acético. Este ácido é altamente reativo em altas temperaturas, e mesmo em quantidades pequenas, gera a corrosão do equipamento (KLYOSOV, 2007; SANTOS, 2011).

Nos compósitos plástico-madeira, o significado da palavra “madeira” é bastante geral, podendo se referir a materiais fibrosos de origem vegetal, como serragem, farinha de madeira, ou resíduos de plantas usadas na agricultura (como cascas de arroz), os quais podem ser cortados ou moídos. Este termo ainda pode se referir a outras fibras naturais, como cânhamo, juta ou *kenaf* (*Hibiscus cannabinus*) (KLYOSOV, 2007).

4 METODOLOGIA

Para a realização dos experimentos envolvidos neste trabalho, as seguintes etapas foram cumpridas:

- Apresentação dos materiais utilizados na realização da parte experimental do trabalho.
- Seleção e preparação do compatibilizante do tipo polipropileno maleatado (PPMA) utilizado na produção dos compósitos virgens (compósito sem reprocessamento).
- Preparação dos compósitos virgens, através do processo de extrusão, com diferentes teores de serragem na presença de PPMA, e também sem a adição deste compatibilizante.
- Reprocessamento dos compósitos fabricados previamente (virgens) por seis ciclos via processo de extrusão, gerando quantidade suficiente de material em cada um dos ciclos para preparação de corpos de prova destinados à realização de ensaios.
- Fabricação de corpos de prova via processo de prensagem a quente, dos compósitos submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento, bem como dos compósitos virgens.
- Para os compósitos virgens, bem como para os materiais reprocessados três e seis vezes, realização de ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto.
- Para os mesmos compósitos do item anterior, realização de ensaios para verificar a absorção de água e a densidade experimental dos compósitos.
- Para os corpos de prova que apresentaram os melhores resultados em termos de propriedades mecânicas, avaliação das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de tração através de MEV para verificação da adesão fibra/matriz e para observação da distribuição das fibras de madeira na matriz de PP.
- Realização da caracterização térmica dos compósitos no estado virgem e com todos os ciclos de reprocessamento realizados (reprocessados seis vezes) através de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
- Realização de ensaios de difração de raios X para verificar alterações na cristalinidade da matriz ocasionadas pelo reprocessamento.
- Avaliação dos compósitos reprocessados através do acompanhamento da alteração da cor e odor dos materiais e da viscosidade, características associadas à degradação das fibras de madeira e à diminuição do peso molecular, respectivamente.

Torna-se necessário então desenvolver cada um dos tópicos supracitados a fim de tornar possível a compreensão da metodologia adotada.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Polipropileno

Foi utilizado o polipropileno H-503 fornecido pela empresa Braskem. As propriedades do polímero são apresentadas na tabela abaixo.

TABELA 1 – PROPRIEDADES DO PP H 503 – ENSAIOS REALIZADOS EM CORPO DE PROVA MOLDADO POR INJEÇÃO CONFORME ASTM D 4101

Propriedades de Controle	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230/2,16)	D 1238	g/10 min	3,5
Propriedades Típicas			
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1300
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	35
Alongamento no Escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	97
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	30
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	98
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	55
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	155

FONTE: Adaptado de Braskem (2017).

4.1.2 Serragem

A serragem utilizada na preparação dos compósitos, da espécie *Pinus elliottii*, é a mesma empregada nos trabalhos de Trombetta (2010) e Santos (2011), os quais realizaram a sua análise. Quanto à distribuição granulométrica, os autores verificaram que uma fração de 27% em peso da serragem era composta de partículas maiores do que 40 mesh, 40% em peso delas estava entre 40 e 60 mesh, e 33% em peso das partículas eram menores do que 60 mesh. Os tamanhos das peneiras, de 40 e 60 mesh, correspondem a uma abertura de 0,420 e 0,250 mm, respectivamente. No que diz respeito à composição, foi verificado que a serragem continha aproximadamente 60% de celulose, 29% de lignina e 4,6% de hemicelulose, além de outras substâncias.

Como discutido na revisão de literatura deste trabalho, a madeira pode estar presente nos compósitos, em termos de nomenclatura voltada ao seu tamanho, tanto na forma de fibras quanto de partículas. A serragem utilizada neste trabalho consiste em uma carga na forma de

partículas, entretanto, de maneira geral, não será feita distinção ao longo do texto entre os termos “fibra” e “partícula”, uma vez que a serragem é constituída de fibras de madeira. Será realizada uma diferenciação dos termos somente quando houver relevância em relação às dimensões de fibra e partícula para as propriedades dos compósitos.

4.1.3 Anidrido Maleico

O Anidrido Maleico usado neste trabalho foi o mesmo empregado nos trabalhos de Trobetta (2010) e Santos (2011). O material, com pureza de 99% p/p quando fornecido, foi cedido na forma de pastilhas pela empresa Carbomafra/Esquipar, e por isso teve de ser macerado em gral com pistilo de porcelana para a produção do compatibilizante usado neste trabalho.

4.1.4 Peróxido de Dicumila

Este material, com pureza de 99.9% p/p quando fornecido, foi obtido junto à empresa Avec Rubber, e foi o mesmo peróxido utilizado por Trombetta (2010) e Santos (2011) em seus trabalhos.

4.2 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DO COMPATIBILIZANTE

Neste estudo, foram selecionados previamente dois compatibilizantes já utilizados por Santos (2011) e desenvolvidos no mesmo laboratório e nas mesmas condições no qual o presente experimento foi realizado: o PPMA denominado F5, com um índice de fluidez de 27,8 g/10 min e o PPMA denominado F7, com um índice de fluidez de 149,85 g/10 min (ambos os valores obtidos em 230°C/2,16 kg), os quais resultaram nas melhores propriedades mecânicas dos compósitos, e menores quantidades de água absorvida. A composição destes compatibilizantes está exposta na Tabela 2. Uma vez que o compatibilizante F5 foi aquele que apresentou melhor capacidade de processamento por extrusão devido ao seu índice de fluidez moderado, ele foi o PPMA escolhido para este trabalho.

A experiência adquirida por Trombetta (2010) e Santos (2011) na preparação de compatibilizantes do tipo PPMA em termos de parâmetros de processamento foi aproveitada e dessa maneira, a mesma se deu através do processo de extrusão reativa.

O equipamento utilizado para esta etapa do trabalho foi a extrusora monorosca com razão L/D de 30, do modelo EMT 25, fabricada pela empresa Teck Trill, mostrada na Figura 9. O mesmo equipamento foi utilizado também na preparação e no reprocessamento dos compósitos utilizados neste trabalho. As temperaturas nas três zonas de aquecimento e no cabeçote, bem como a rotação de trabalho são apresentadas na Tabela 3.

FIGURA 9 – EXTRUSORA DA MARCA TECK TRIL, MODELO EMT 25



FONTE: O autor (2017).

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DO PPMA FABRICADO

PPMA	Teor em peso de PP	Teor em peso de Anidrido Maleico	Teor em peso de Peróxido de Dicumila
F5	98,5%	1,0%	0,5%
F7	98,0%	1,0%	1,0%

FONTE: Adaptado de Santos (2011).

TABELA 3 – PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO NA EXTRUSÃO REATIVA PARA O PPMA F5

PPMA	Rotação (rpm)	Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Cabeçote (°C)
F5	30	190	190	190	190

FONTE: Adaptado de Santos (2011).

Devido a uma ruptura do fuso da extrusora e a substituição do mesmo, a rotação da máquina foi reduzida de 53 para 30 rpm. Com o intuito de verificar as características do compatibilizante preparado com uma velocidade de rotação do parafuso menor, uma amostra do material produzido foi caracterizada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios X e ensaio para determinação da densidade experimental do material.

Como somente um tipo do compatibilizante PPMA foi selecionado para este trabalho, o material denominado F5, será então referido ao longo do texto, como PPMA (ou agente compatibilizante).

4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS VIRGENS

Entende-se por compósitos virgens aqueles que não foram submetidos a qualquer ciclo de reprocessamento. Foram produzidos compósitos com teores serragem de 20 e 30% em peso na presença do compatibilizante PPMA em teor fixo de 10% em peso, e também compósitos com os mesmos teores de serragem, porém sem a presença de qualquer compatibilizante. Os compósitos preparados são apresentados abaixo na Tabela 4.

TABELA 4 – COMPÓSITOS PREPARADOS NO ESTADO VIRGEM

Compósito	Teor em peso de PPMA (F5)	Teor em peso de serragem	Teor em peso de PP
B1	0%	20%	80%
B2		30%	70%
D1	10%	20%	70%
D2		30%	60%

FONTE: O autor (2017).

Os compósitos foram preparados via processo de extrusão em duas etapas: a primeira consistiu no recobrimento da serragem e a segunda na preparação dos compósitos propriamente ditos.

O recobrimento da serragem consiste em processar na extrusora uma mistura composta da totalidade da serragem presente no compósito final, de todo o compatibilizante e de certa quantidade de PP. Dessa maneira, a quantidade de serragem deve ser tal que represente 40% em peso dessa mistura, sendo esta, a máxima quantidade de serragem que permite uma operação adequada da extrusora (SANTOS, 2011). As quantidades dos demais componentes são determinadas em função deste teor de serragem de forma que seja utilizado todo o PPMA previsto para o compósito final e uma quantidade suficiente de PP para completar 100% da mistura. É importante ressaltar que a serragem deve ser seca em uma estufa por 24 horas a uma temperatura de 60°C de forma a reduzir a umidade do material. Nesta etapa, os componentes da fibra recoberta (serragem recoberta) são misturados manualmente em uma sacola plástica antes de serem submetidos ao processo de extrusão. Os filamentos de serragem recoberta produzidos são então submetidos ao granulador adjacente à

extrusora. Por fim, a fibra recoberta, agora no estado granulado, é misturada ao restante de PP para que este material seja então novamente submetido ao processo de extrusão, gerando o compósito final com a composição previamente determinada (Tabela 4).

De forma a tornar mais claro este procedimento, é necessário exemplificá-lo: para a produção de 1 kg do compósito denominado D1 (na Tabela 4) deve ser utilizada uma quantidade de 0,1 kg de PPMA, 0,2 kg de serragem, e 0,7 kg de PP. No recobrimento da fibra, a totalidade do PPMA e da serragem deve ser utilizada, bem como uma parte do PP, sendo que a quantidade de 0,2 kg de serragem deverá ser equivalente a um teor em peso de 40% nesta nova mistura (denominada de fibra recoberta). Dessa maneira, a quantidade de 0,1 kg de PPMA será equivalente então a um teor de 20% em peso na fibra recoberta. Sendo assim, deverá ser utilizado um teor de 40% em peso de PP nesta mistura, de forma que o total some 100%, ou seja, a quantidade de 0,2 kg de PP (retirado da quantidade total de 0,7 kg deste polímero) deverá ser adicionada a mistura que constitui a fibra recoberta. Após o seu processamento por extrusão, e sua granulação, a fibra recoberta é então seca em estufa, misturada ao restante de PP (0,5 kg) e novamente processada por extrusão e granulada, resultando então, no compósito final denominado D1. Uma planilha exemplificando os cálculos mencionados está apresentada na Figura 10 e as etapas envolvidas na preparação dos compósitos virgens estão expostas no fluxograma da Figura 12.

FIGURA 10 – PLANILHA UTILIZADA NOS CÁLCULOS DAS QUANTIDADES DE MATERIAL DESTINADO À PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO D1 NAS ETAPAS DE RECOBRIMENTO DA SERRAGEM E DA PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FINAL

Serragem:	20 %	PPMA:	10 %	Quantidade produzida:	1 kg
Quantidade de Serragem		Quantidade de PPMA			
1 kg	→	100 %	1 kg	→	100 %
x kg	→	20 %	x kg	→	10 %
x =		0,2 kg de serragem	x =		0,1 kg de PPMA
Quantidade de PP		Recobrimento da Serragem: teor de PPMA			
1 kg	→	100 %	0,2 kg (serragem)	→	40 %
x	→	70 %	0,1 kg (todo PPMA)	→	x %
x =		0,7 kg de PP	x =		20 % de PPMA
Teor de PP usado no no recobrimento					
100% - teor de PPMA - 40% de serragem =				40 %	
Quantidade de PP usado no recobrimento		Total de material usado no recobrimento			
0,2 kg (serragem)	→	40 %	0,1 kg de PPMA	+	
x	→	40 %	0,2 kg de serragem	+	
x =		0,2 kg de PP usado no recobrimento	0,2 kg de PP	=	
			0,5 kg (total)		
Compósito Final					
0,5 kg de fibra recoberta		+	0,5 kg (restante do PP)		1 kg

FONTE: O autor (2017).

Neste trabalho, os compósitos sem PPMA (série B na Tabela 4) também foram produzidos em duas etapas, utilizando-se, para o recobrimento da serragem, somente a serragem total e parte do PP. Este procedimento foi adotado já que, uma vez que este trabalho trata dos efeitos do reprocessamento dos compósitos, é importante que todos os materiais virgens tenham sofrido o mesmo número de ciclos de processamento.

Os quatro diferentes compósitos virgens foram preparados levando em conta os seis subsequentes ciclos de reprocessamento, sabendo-se que deveria haver material suficiente referente ao compósito virgem e aos demais ciclos para a confecção dos corpos de prova para os ensaios a serem realizados. Outro ponto que foi levado em consideração é que ocorre uma perda de material uma vez que a extrusora deve ser limpa a cada ciclo de trabalho, ou seja, ao final da extrusão do compósito, PP puro sempre deve ser processado na máquina de forma que seu funcionamento adequado seja mantido. No ciclo de trabalho seguinte então, uma quantidade inicial de material processado na extrusora deve ser descartada, pois o mesmo irá se misturar ao PP residual presente no interior da máquina, alterando os teores previamente definidos dos constituintes do compósito. Além disso, devido ao tempo de espera com a rosca da extrusora parada, que é de cerca de uma hora, para que as zonas de aquecimento possam atingir a temperatura de trabalho, ocorre a queima deste material residual, o que facilita a distinção do material que deve ser descartado.

Dessa forma, ficou definido que um total de 8 kg de material seria produzido para cada compósito virgem, tendo em vista que esta quantidade foi suficiente para a obtenção de 1 kg para cada tipo de compósito, virgem e reprocessado (levando em conta os seis ciclos de reprocessamento). Através da realização prévia de testes, a quantidade de 1 kg de material provou-se suficiente para a produção de todos os corpos de prova, somada a uma margem de segurança, que previa possíveis falhas na realização de ensaios (que poderiam ser então realizados novamente), bem como a realização de ensaios complementares que não foram previstos durante o planejamento deste trabalho. A Figura 11 apresenta os principais materiais e produtos finais mencionados anteriormente, juntos a uma moeda, para que se tenha uma noção de escala.

Por fim, o processo de recobrimento da serragem foi utilizado para se conseguir uma melhor dispersão das fibras de madeira na matriz, além de um maior contato do PPMA (no caso dos compósitos preparados com este compatibilizante) com a serragem, afim de que fosse obtida uma melhor adesão interfacial.

FIGURA 11 – MATERIAIS CONSTITUINTES DOS COMPÓSITOS PREPARADOS. (a) SERRAGEM. (b) POLIPROPILENO. (c) COMPATIBILIZANTE DO TIPO PPMA. (d) COMPÓSITO FINAL NO ESTADO VIRGEM.



FONTE: O autor (2017).

4.4 REPROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

O reprocessamento dos compósitos foi realizado através do processo de extrusão e se deu de forma que, após a preparação dos compósitos virgens (8 kg para cada material), uma quantidade suficiente de material (1 kg) foi separada para a confecção de corpos de prova para os ensaios a serem realizados. O restante do material (7 kg) foi então reprocessado gerando os compósitos com um ciclo de reprocessamento. De maneira semelhante aos compósitos virgens, uma quantidade de material (1 kg) foi destinada aos corpos de prova. Estas operações foram repetidas até que os seis ciclos de reprocessamento estivessem completos, sendo então a quantidade total de material processada reduzida a cada ciclo. Mesmo que este trabalho se destine a avaliação dos compósitos no estado virgem e submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento, a mesma quantidade de 1 kg de material foi separada para os demais ciclos. Estes materiais poderão ser utilizados para a preparação de corpos de prova em trabalhos futuros. É importante ressaltar que antes de cada ciclo de reprocessamento os compósitos

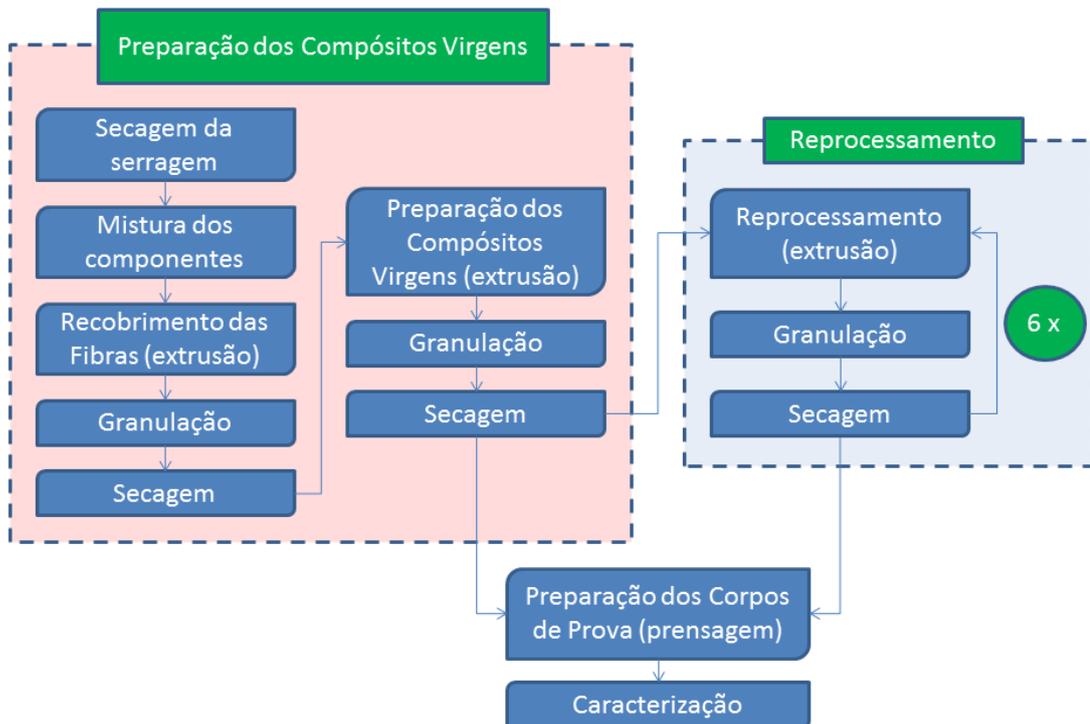
foram secos em estufa pelo período de 24 horas a uma temperatura de 60°C. Estes compósitos estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 – TOTALIDADE DOS COMPÓSITOS PREPARADOS

Compósitos sem compatibilizante			Compósitos com 10% de PPMA		
Teor de serragem	Número de ciclos	Nome	Teor de serragem	Número de ciclos	Nome
20%	0 (virgem)	B1a	20%	0 (virgem)	D1a
	1	B1b		1	D1b
	2	B1c		2	D1c
	3	B1d		3	D1d
	4	B1e		4	D1e
	5	B1f		5	D1f
	6	B1g		6	D1g
30%	0 (virgem)	B2a	30%	0 (virgem)	D2a
	1	B2b		1	D2b
	2	B2c		2	D2c
	3	B2d		3	D2d
	4	B2e		4	D2e
	5	B2f		5	D2f
	6	B2g		6	D2g

FONTE: O autor (2017).

FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS SEGUIDAS NA REALIZAÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL DESTES TRABALHO



FONTE: O autor (2017).

4.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram preparados pelo processo de prensagem a quente e o equipamento utilizado foi uma prensa hidráulica com aquecimento por resistências, modelo SL099, fabricada pela empresa Solab e apresentada na Figura 14(d). Foram utilizados moldes que consistem em uma montagem de três placas de aço inoxidável ABNT 304. Duas dessas placas são maciças e uma placa contém cavidades no formato dos corpos de prova utilizados. Como mostra a Figura 13, existem três tipos de placas com cavidades, destinadas a ensaios mecânicos de tração, impacto e flexão. A montagem básica do molde é constituída de uma placa maciça disposta embaixo de uma placa com cavidades (Figura 14(a)), sobre a qual é colocado o compósito granulado previamente seco em estufa (Figura 14(b)) e, por cima deste, é colocada uma segunda placa maciça, como pode ser visto na Figura 14(c). Esta montagem deve então ser inserida entre as placas de aquecimento da prensa (indicadas pelas setas vermelhas na Figura 14(d)) e submetida a uma temperatura de 180°C pelo tempo de 30 minutos, o qual é dividido em duas etapas.

FIGURA 13 – PLACAS DE MOLDES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS. (a) PLACA PARA CORPOS DE PROVA DE ENSAIOS DE FLEXÃO. (b) PLACA PARA CORPOS DE PROVA DE ENSAIOS DE IMPACTO (E TRAÇÃO). (c) PLACA PARA CORPOS DE PROVA DE ENSAIOS DE TRAÇÃO. (d) PLACA MACIÇA. (e) DA ESQUERDA PARA A DIREITA, CORPOS DE PROVA DE IMPACTO, FLEXÃO E TRAÇÃO.



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 14 – MONTAGEM DAS PLACAS. (a) PLACA COM CAVIDADES MONTADA SOBRE PLACA MACIÇA, COM FILME DE POLIÉSTER ENTRE ELAS. (b) COMPÓSITO GRANULADO SOBRE A PLACA COM CAVIDADES, COM FILME DE POLIÉSTER SOBRE O MATERIAL. (c) MONTAGEM FINAL DAS PLACAS. (d) PRENSA DA MARCA SOLAB, MODELO SL099.



FONTE: O autor (2017).

Na primeira etapa, de 15 minutos, o material entre as placas se funde. A pressão utilizada é a suficiente para manter a montagem fixa, e foi definida experimentalmente como sendo de uma tonelada. Na segunda etapa, também de 15 minutos, é aplicada uma pressão de 4 toneladas, de forma que o material ocupe o molde de maneira homogênea, permitindo também que possíveis bolhas internas ao material, agora no estado fundido, sejam eliminadas. Completada esta etapa, é ativado o modo de resfriamento da prensa com a montagem ainda inserida na mesma, e mantendo-se a pressão de 4 toneladas, até que se atinja a temperatura de 70°C , suficiente para que o material esteja no estado sólido. A montagem é então retirada da prensa de forma que as placas de aço sejam separadas e o material desmoldado, que tem a aparência mostrada na Figura 15. Segue-se então uma etapa de acabamento para que o excesso de material entre os corpos de prova seja removido e as rebarbas eliminadas.

FIGURA 15 – MATERIAL LOGO APÓS DESMOLDAGEM



FONTE: O autor (2017).

Este procedimento foi utilizado nos estudos realizados por Trombetta (2010) e Santos (2011), com resultados satisfatórios. Entretanto, neste trabalho, após o processo de prensagem, foi observada a presença de bolhas ao longo dos corpos de prova, que podem ser observadas nas Figuras 16(b) e 16(d). De forma que estas bolhas pudessem ser eliminadas, as variáveis envolvidas no processo foram modificadas, e para isso, diversas tentativas envolvendo temperaturas, tempo e pressão de trabalho diferentes daquelas definidas anteriormente foram realizadas, porém, sem sucesso. Maiores tempos de trabalho, por exemplo, resultaram em corpos de prova com visível degradação térmica, como mostra a Figura 16(a). Além disso, o tempo de secagem em estufa do compósito granulado foi aumentado, o que também não alterou o resultado.

A solução encontrada foi a utilização de folhas de poliéster Mylar[®], um filme resistente a altas temperaturas, o qual foi disposto de forma a envolver o compósito, sendo posicionado, desta forma, entre a placa maciça inferior e placa com cavidades, e sobre o material granulado, ficando em contato com placa maciça superior, como pode ser observado nas Figuras 14(a), 14(b) e 14(c). A presença destes filmes, inseridos no molde, permitiu que se chegasse à constatação de que as bolhas estavam sendo formadas pela presença de umidade, a qual foi absorvida pelo material a partir do momento em que este foi retirado da estufa, até a montagem dos moldes e seu posicionamento na prensa previamente aquecida. Acredita-se que estes filmes facilitaram a eliminação da umidade, a qual pode ser observada na Figura 17, o que permitiu a preparação de corpos de prova sem a presença de bolhas (Figura 16(c)), utilizando os parâmetros citados anteriormente.

FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NAS CARACTERÍSTICAS FINAIS DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS DE TRAÇÃO. (a) CORPO DE PROVA COM VISÍVEL DEGRADAÇÃO TÉRMICA. (b) CORPO DE PROVA COM PRESENÇA DE BOLHAS. (c) CORPO DE PROVA COM CARACTERÍSTICAS IDEAIS. (d) DETALHE DA PRESENÇA DE BOLHAS NA SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA TESTADO.



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 17 – FORMAÇÃO DE UMIDADE, DESTACADA EM VERMELHO, NAS BORDAS DOS FILMES EM MOLDE INSERIDO NA PRENSA



FONTE: O autor (2017).

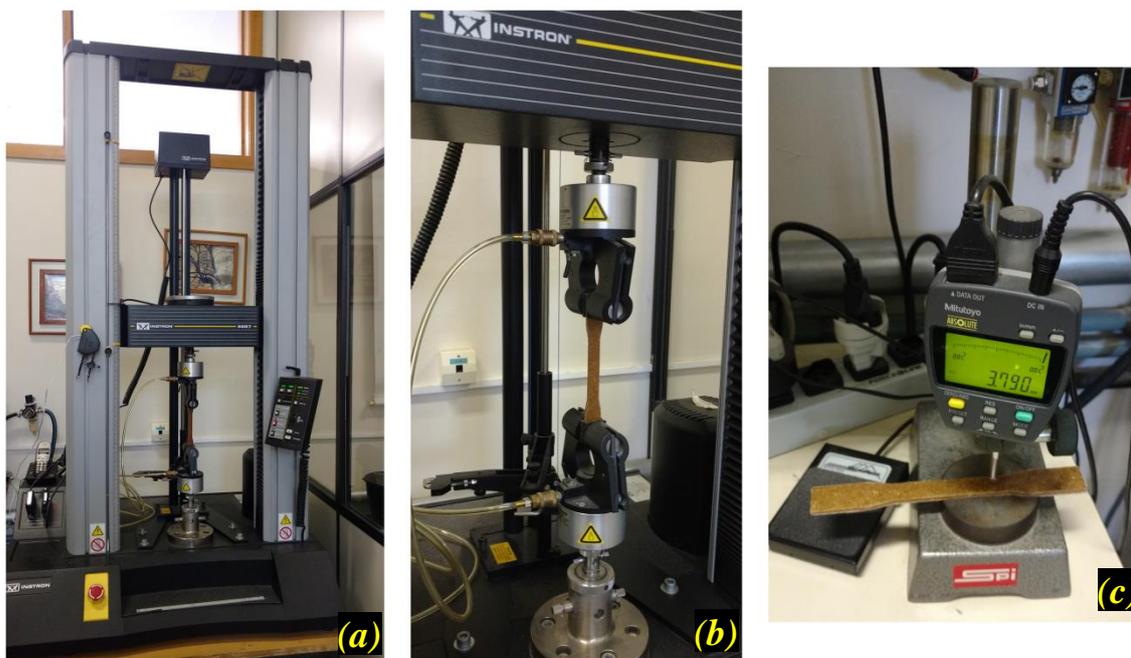
4.6 ENSAIOS MECÂNICOS

4.6.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 – 14, com velocidade de ensaio de 5 mm/min, utilizando-se da máquina da marca Instron, modelo 5567 com célula de carga de 5 kN, mostrada na Figura 18. Foram testados 10 corpos de prova para cada um dos compósitos no estado virgem, e reprocessados três e seis vezes. A fim de se calcular a área da seção transversal dos corpos de prova, seis medições de sua espessura e largura foram realizadas com o auxílio de um micrômetro digital. A metodologia utilizada nesta etapa foi a mesma adotada por Santos (2011), sendo calculada a média e o desvio-

padrão para cada uma das propriedades mecânicas avaliadas (tensão máxima, tensão na ruptura, módulo de Young e percentual de deformação).

FIGURA 18 – APARATO PARA ENSAIO DE TRAÇÃO. (a) MÁQUINA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO INSTRON, MODELO 5567. (b) DETALHE DAS GARRAS PNEUMÁTICAS. (c) MICRÔMETRO DIGITAL MITUTOYO ABSOLUTE.

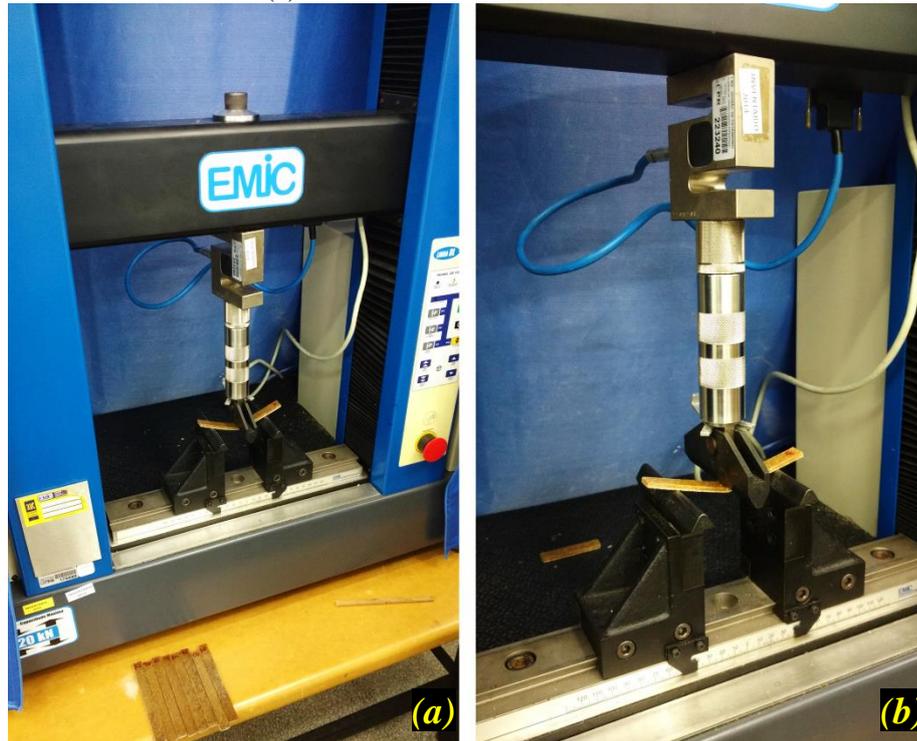


FONTE: O autor (2017).

4.6.2 Ensaios de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a norma ASTM D790 – 10 utilizando flexão em três pontos para compósitos no estado virgem e submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento, utilizando-se do equipamento da marca EMIC, modelo DL – 2000, com célula de carga de 20 kN, apresentado na Figura 19. A metodologia utilizada nesta etapa foi a mesma adotada por Santos (2011), ou seja, com velocidade de ensaio de 15 mm/min, com um total de nove ensaios para cada tipo de compósito testado, e a distância entre os suportes de 80 mm. Por fim, foi calculada a média e o desvio-padrão para a tensão máxima de ruptura. De acordo com Bahari e Krause (2016), a resistência à flexão é um dos fatores mais importantes para se determinar a adequação de compósitos para fins estruturais. Os autores citam como exemplo, que a informação é fundamental para uma futura análise de projeto de uma carga estrutural em produtos tais como deques.

FIGURA 19 – MÁQUINA PARA ENSAIO DE FLEXÃO. (a) MÁQUINA UNIVERSAL MODELO EMIC DL 2000. (b) DETALHE DO ENSAIO DE FLEXÃO.



FONTE: O autor (2017).

4.6.3 Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados de acordo com a norma ISO 179 – 1, utilizando-se do pêndulo de impacto da marca Microtest, modelo DU-02, com martelo de 2 J, apresentado na Figura 20. Foi testado um total de dez corpos de prova para os compósitos no estado virgem, e reprocessados três e seis vezes, os quais não foram entalhados devido à baixa tenacidade dos compósitos (TROMBETTA, 2010). Sobczak et al. (2013) e Nörnberg et al. (2014) também realizaram ensaios Charpy para dez corpos de prova ao menos, de acordo com a norma ISO 179. Previamente a realização dos testes de impacto, foi aferida a largura e a espessura de cada um dos corpos de prova com o auxílio de um micrômetro digital. Através dos ensaios, foram obtidos valores médios de resistência ao impacto, bem como de seus desvios-padrão. A resistência ao impacto foi calculada de acordo com a equação 1, apresentada abaixo.

$$R = \frac{W}{h.b} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo que:

R : resistência ao impacto Charpy em corpos de prova sem entalhe (kJ/m^2);

W : energia absorvida na espessura (J);

h : espessura do corpo de prova (m);

b : largura do corpo de prova (m).

FIGURA 20 – MÁQUINA PARA ENSAIO DE IMPACTO. PÊNDULO DE IMPACTO DA MARCA MICROTTEST, MODELO DU-02.



FONTE: O autor (2017).

4.7 ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA E DENSIDADE

4.7.1 Testes de Absorção de Água

Estes ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D570 – 98, pelo procedimento de imersão por 24 horas. De acordo com a metodologia adotada, as amostras, previamente secas em uma estufa por um período de 24 horas a uma temperatura de 50°C , e resfriadas em um dessecador, foram pesadas em uma balança analítica. Após o procedimento de pesagem, as amostras foram totalmente imersas em um recipiente contendo água destilada à temperatura ambiente, de cerca de 23°C , e mantidas nesta condição por um período de 24

horas. Após este período, as amostras foram removidas do recipiente, e tiveram a superfície seca com o auxílio de papel absorvente, de forma a remover o excesso de água. As amostras então foram novamente pesadas na mesma balança de forma a determinar a quantidade de água absorvida. A metodologia foi a mesma utilizada por Santos (2011) e as análises foram realizadas em triplicata para cada um dos compósitos no estado virgem, e reprocessados três e seis vezes, sendo por fim calculada a média e o desvio-padrão para os compósitos mencionados.

4.7.2 Determinação da Densidade Experimental dos Compósitos

A densidade experimental dos compósitos foi determinada de acordo com a norma ASTM D2395 – 14, utilizando-se do método da determinação do volume pela imersão em água. Cada corpo de prova, após seco e pesado em balança analítica, foi inserido em uma proveta graduada (com resolução de 0,2 ml) contendo um volume conhecido de água destilada, e a variação deste volume, ocasionada pela presença do corpo de prova, foi determinada. Esta variação corresponde ao volume da amostra. É fundamental para os ensaios que o corpo de prova fosse mantido totalmente imerso, e isso foi conseguido com o auxílio de um bastão de vidro, que mantinha o corpo de prova em contato com o fundo da proveta. Para tal, foi determinado o volume da fração do bastão que ficava imersa. Este volume então foi descontado do valor final obtido para o corpo de prova. Os ensaios foram realizados em triplicata para os compósitos virgens, reciclados três e seis vezes, bem como para o polipropileno puro, e para o PPMA. Considerando-se que, à temperatura ambiente, a água destilada tem uma densidade de 1,0 g/ml, os cálculos foram feitos de acordo com a equação 2. Por fim, foi calculada a média e o desvio-padrão da densidade experimental para os compósitos mencionados.

$$\rho_M = \frac{M_M}{V_W} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo que:

ρ_M : densidade experimental do material (g/cm³);

M_M : massa do corpo de prova (g);

V_W : variação do volume de água deslocado na proveta (cm³).

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos a ensaios de tração para os quais foram obtidos os melhores resultados de tensão máxima foram observadas através de fotomicrografias obtidas por MEV. Foram então selecionados corpos de prova para os compósitos no estado virgem, e reprocessados três e seis vezes. Os principais objetivos desta etapa consistiram na observação da adesão na interface fibra/matriz e na dispersão das fibras de madeira na matriz de PP, e para isso, dois tipos distintos de imagens geradas por MEV foram estudadas, sendo elas as imagens geradas por elétrons retroespalhados, obtidas previamente à metalização da superfície de fratura das amostras com ouro, e as imagens geradas por elétrons secundários, obtidas após o processo de metalização, visto na Figura 21(b). O equipamento utilizado foi o microscópio da marca TESCAN, modelo VEGA3, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, o qual pode ser visto na Figura 21(a).

FIGURA 21 – APARATO PARA REALIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV). (a) MICROSCÓPIO DA MARCA TESCAN, MODELO VEGA3. (b) SEÇÃO TRANSVERSAL DE AMOSTRAS TESTADAS POR TRAÇÃO PREPARADAS E METALIZADAS PARA OBSERVAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.



FONTE: O autor (2017).

4.9 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DE TGA E DSC

Foi realizada a caracterização térmica através de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) em compósitos escolhidos com base na quantidade de ciclos de reprocessamento (compósitos no estado virgem e reprocessados seis vezes). Para estes ensaios, corpos de prova referentes às amostras mencionadas acima, e que já haviam sido submetidos a ensaios mecânicos de tração foram triturados em um moinho, de

forma que o material resultante, agora com uma granulometria mais fina, pudesse ser submetido aos ensaios de TGA e DSC. Foram realizados também ensaios de DSC para o polipropileno e o compatibilizante PPMA utilizados neste trabalho.

Os ensaios de TGA foram realizados no equipamento modelo DTG – 60, da marca Shimadzu (Figura 22(a)), na faixa de temperatura de 30 até 600°C, em uma atmosfera de ar sintético (reativo), a uma taxa de 10°C/min. As amostras tinham massa aproximada de 8,5 mg e foram dispostas em cadinho aberto, para a realização dos ensaios. Já os ensaios de DSC foram realizados na faixa de temperatura de 30 até 350°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, no equipamento modelo DSC – 60, da marca Shimadzu (Figura 22(b)). As amostras foram dispostas em cadinho fechado de alumínio, com massas entre 9 e 10 mg. Ambos os equipamentos pertencem a Universidade Positivo.

FIGURA 22 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS.
(a) EQUIPAMENTO DA MARCA SHIMADZU, MODELO DTG-60 UTILIZADO NOS ENSAIOS DE TGA.
(b) EQUIPAMENTO DA MARCA SHIMADZU, MODELO DSC-60 UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DSC.



FONTE: O autor (2017).

4.10 ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados no laboratório de óptica de raios X e instrumentação do departamento de física da UFPR. Foram utilizadas para este ensaio amostras preparadas por prensagem a quente nas mesmas condições das amostras testadas nos ensaios mecânicos (seção 4.5 deste trabalho). As amostras tinham as dimensões de 30 mm x

12 mm, com uma espessura variando entre 3 mm e 4 mm. Foram submetidas ao ensaio amostras referentes ao PP virgem e ao PPMA, bem como de todos os compósitos no estado virgem e reprocessados seis vezes.

Foi utilizado o equipamento D8 Advance da marca Bruker (apresentado na Figura 23), com os seguintes parâmetros:

- Radiação de CuK_α filtrada como fonte ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$);
- Tensão de 40 kV e corrente de 20 mA;
- Faixa de coleta de dados (2θ) de 5 a 60° , com passo de $0,04^\circ$;
- Temperatura da sala de 25°C .

FIGURA 23 – EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X



FONTE: O autor (2017).

4.11 ACOMPANHAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS DOS COMPÓSITOS FRENTE AOS SEGUIDOS CICLOS DE REPROCESSAMENTO

Foi observada a evolução da coloração dos compósitos bem como do odor liberado no processo de extrusão dos materiais para os diferentes ciclos de reprocessamento. O objetivo principal desta etapa foi acompanhar a degradação do material. O efeito do

reprocessamento foi avaliado também através da redução da viscosidade dos compósitos, que foi observada a partir de dois pontos de vista:

- Pelas características do filamento, ao longo dos sucessivos ciclos de extrusão dos compósitos;
- Pelo aumento do índice de fluidez já que o peso molecular dos compósitos tende a reduzir devido à cisão de cadeias do polipropileno.

A escolha das amostras submetidas aos ensaios de índice de fluidez seguiu o mesmo princípio utilizado para os ensaios mecânicos deste trabalho, ou seja, foram escolhidos compósitos com base na quantidade de ciclos de reprocessamento (compósitos no estado virgem e reprocessados três e seis vezes).

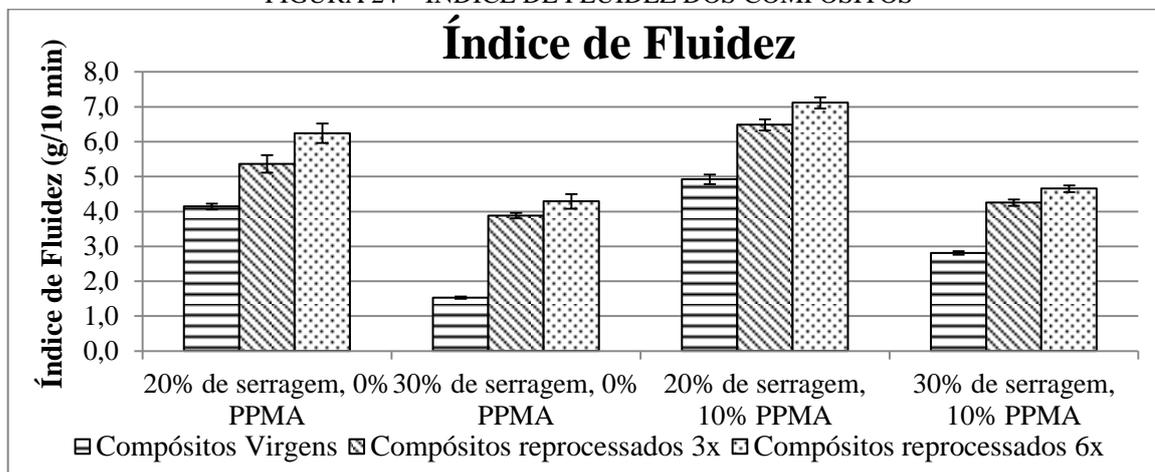
As amostras eram constituídas do mesmo granulado proveniente do processo de extrusão, o qual foi usado na preparação dos corpos de prova, ou seja, é válido levar em consideração que estas amostras não foram submetidas ao processo de prensagem a quente, diferentemente das amostras submetidas aos demais ensaios. Dessa forma, os ensaios de índice de fluidez foram realizados com o objetivo de comparar o efeito do reprocessamento, do teor de madeira e da presença PPMA sobre a viscosidade do material, e de forma a auxiliar em outras discussões que levem em consideração esta propriedade do material.

Os ensaios foram realizados na Universidade de Guadalajara, México, de acordo com a norma ASTM D1238 – 13, e devido às características dos compósitos, os ensaios tiveram de ser realizados com uma temperatura de 210°C com uma carga de 5 kg (diferentemente do que a norma estipula para o polipropileno, com uma temperatura de 230°C com uma carga de 2,16 kg). Dessa forma, os valores obtidos só puderam ser comparados entre si. Os testes de índice de fluidez foram realizados em triplicata, e foram calculadas a média e o desvio padrão, e os valores foram expressos em g/10 min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DOS COMPÓSITOS

FIGURA 24 – ÍNDICE DE FLUIDEZ DOS COMPÓSITOS



FONTE: O autor (2017).

A Figura 24 apresenta os resultados para os ensaios de índice de fluidez dos compósitos no estado virgem e submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento. O índice de fluidez (ou MFI do inglês *Melt Flow Index*) é uma medida de viscosidade do material quando no estado fundido. Quanto maior o índice de fluidez, menor a viscosidade do material.

Analisando estes resultados do ponto de vista do teor de serragem, é possível observar que uma maior quantidade de madeira implica no aumento da viscosidade do material (logo, na redução do MFI do material). Este efeito era esperado, e está de acordo com os resultados observados por Beg e Pickering (2008) e Soleimani et al. (2008). De acordo com Soccalingame et al. (2015b), esse aumento na viscosidade ocorre porque as partículas de madeira restringem a mobilidade das cadeias, além de que podem ocorrer ligações entre estas partículas e a matriz de polipropileno.

Quanto à presença do agente compatibilizante, é possível observar, ao comparar os compósitos para o mesmo teor de serragem, que o PPMA reduz a viscosidade de todos os compósitos em que está presente. Este resultado também era esperado, uma vez que o PPMA apresenta um alto índice de fluidez, de 27,8 g/10 min (TROMBETTA, 2010) contra 3,5 g/10 min do PP puro (BRASKEM, 2017) usado neste trabalho (ambos os valores de índice foram obtidos nas mesmas condições de ensaio – 230°C/2,16 kg).

Por fim, em relação ao reprocessamento, é possível observar um aumento no índice de fluidez dos compósitos ao longo dos sucessivos ciclos de extrusão, para todos os casos.

Este resultado era esperado, e ocorreu devido às cisões de cadeia do PP devido aos ciclos de reprocessamento, acarretando na redução do peso molecular deste polímero, e por fim, na redução da viscosidade do compósito. Este fenômeno foi observado por Kaci et al. (2009). As causas para esta redução na viscosidade dos compósitos é discutida em detalhes na seção 5.3.1 deste trabalho.

5.2 EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS DOS COMPÓSITOS

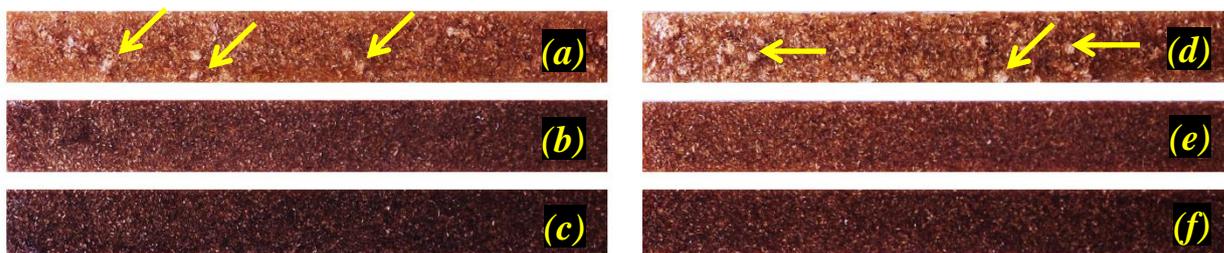
Após a preparação dos corpos de prova pelo processo de prensagem, foi possível a observação de algumas características, sendo elas a cor dos materiais e a distribuição das fibras de madeira nos compósitos, de maneira superficial. Nas Figuras 25 e 26, abaixo, são observadas, respectivamente, as superfícies dos corpos de prova de compósitos com 20 e 30% em peso de serragem, no estado virgem (a), reprocessado três vezes (b) e reprocessado seis vezes (c), sem a adição de PPMA, e com a adição de 10% em peso deste compatibilizante, nos estados virgem (d), reprocessado três vezes (e) e reprocessado seis vezes (f).

Com relação à cor dos compósitos, observando as Figuras 25 e 26, é possível constatar que houve o escurecimento dos materiais na medida em que os compósitos foram reprocessados. Um maior número de ciclos de reprocessamento implica em um maior tempo de exposição da serragem às temperaturas envolvidas no processo de extrusão, dessa forma, causando o escurecimento da serragem. Este mesmo efeito foi observado por Soccalingame et al. (2015b) que, ao estudarem o reprocessamento de compósitos do tipo plástico-madeira com matriz de polipropileno reforçados por farinha de madeira, o atribuíram não somente à degradação da hemicelulose, mas também à migração da lignina, que devido às altas temperaturas envolvidas no processo, pode se fundir, coalescer e migrar das partículas de madeira para a matriz, o que justifica também o escurecimento dos compósitos deste trabalho.

De acordo com Santos (2011), as fibras, por serem polares, tem a tendência de se aglomerar, e nos compósitos virgens é possível notar a presença destes aglomerados de serragem para todos os casos, tornando a superfície destes materiais bastante heterogênea. Alguns destes aglomerados estão indicados, nas Figuras 25 e 26, por setas em amarelo, de forma a facilitar a sua observação. A presença destes aglomerados é um forte indício de má dispersão das fibras de madeira na matriz polimérica. Já nos compósitos submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento, esses aglomerados já não são mais observados, e a superfície dos corpos de prova se torna bastante homogênea, indicando que os ciclos de reprocessamento resultaram, em princípio, em uma melhor distribuição das fibras na matriz.

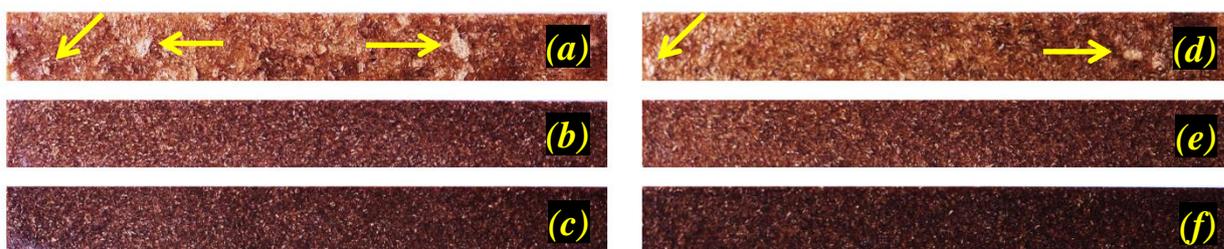
Esta melhor dispersão das fibras de serragem na matriz polimérica, ao longo dos ciclos de reprocessamento, já era esperada, tendo sido discutida por diversos autores (SOCCALINGAME et al., 2015b; BEG e PICKERING, 2008; SHAHI et al., 2012). As causas para esta melhor dispersão serão discutidas posteriormente.

FIGURA 25 – CORPOS DE PROVA DOS COMPÓSITOS PREPARADOS. COMPÓSITOS COM 20% EM PESO DE SERRAGEM, SEM A ADIÇÃO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (a), REPROCESSADO TRÊS VEZES (b) E SEIS VEZES (c). COMPÓSITOS COM 20% EM PESO DE SERRAGEM, E 10% EM PESO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (d), REPROCESSADO TRÊS VEZES (e) E SEIS VEZES (f). AS FLECHAS EM AMARELO INDICAM OS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 26 – CORPOS DE PROVA DOS COMPÓSITOS PREPARADOS. COMPÓSITOS COM 30% EM PESO DE SERRAGEM, SEM A ADIÇÃO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (a), REPROCESSADO TRÊS VEZES (b) E SEIS VEZES (c). COMPÓSITOS COM 30% EM PESO DE SERRAGEM, E 10% EM PESO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (d), REPROCESSADO TRÊS VEZES (e) E SEIS VEZES (f). AS FLECHAS EM AMARELO INDICAM OS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.



FONTE: O autor (2017).

Foi observada também, ao longo dos ciclos de reprocessamento, uma redução na viscosidade de todos os compósitos preparados, a qual ficou evidente após o terceiro ciclo de reprocessamento. Esta observação, apesar de ter caráter subjetivo, foi feita com base nas características de escoamento do material ao deixar a extrusora, o qual passou a formar filamentos mais finos, como os observados para o PPMA, que apresentava um índice de fluidez maior que o dos compósitos no estado virgem. Os resultados dos ensaios de índice de fluidez confirmaram esta tendência.

Além disso, para os ciclos finais de reprocessamento (quinto e sexto ciclos), um odor de madeira queimado pôde ser sentido durante o processamento dos compósitos, evidenciando a degradação térmica das fibras de madeira.

5.3 OBSERVAÇÃO DOS COMPÓSITOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Diversos autores se utilizaram da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a observação de compósitos plástico-madeira, seja para a verificação das fibras (RACHINI et al., 2012), ou das superfícies de fratura de ensaios de impacto Izod (ALSEWAILEM e BINKHDER, 2014), ou das superfícies de fratura de corpos de prova submetidos a ensaios de tração (PRASAD et al., 2015). Neste último caso, os autores observaram, por exemplo, fibras de coco arrancadas da matriz de polietileno de baixa densidade, indicando baixa adesão interfacial. Os autores puderam verificar, em outro caso, uma melhor adesão na interface fibra/matriz, traduzida num menor espaçamento entre as duas fases, com menor formação de vazios entre as fibras e a matriz.

Como mencionado na seção 4.8 deste trabalho, as superfícies dos corpos testados por tração que resultaram nos maiores valores de tensão máxima, tiveram suas superfícies de fratura observadas por microscopia eletrônica de varredura. Esta observação foi realizada tendo em vista finalidades distintas, sendo elas a observação da dispersão das fibras de madeira na matriz polimérica, a verificação do comportamento da matriz e das fibras frente à fratura, e finalmente, a morfologia das fibras. Sendo assim, duas formas distintas de imagem de microscopia eletrônica foram utilizadas.

Para a visualização da distribuição das fibras na matriz, e em outros casos aonde era importante uma distinção clara entre estes materiais, a observação foi realizada por imagens geradas por elétrons retroespalhados (BSE), uma vez que o mecanismo de contraste neste caso é o da composição, e depende do número atômico dos elementos que constituem o material (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007). Para a observação da morfologia das fibras, foram geradas imagens por elétrons secundários (SE), que permitem, de acordo com Dedavid, Gomes e Machado (2007) melhores resoluções.

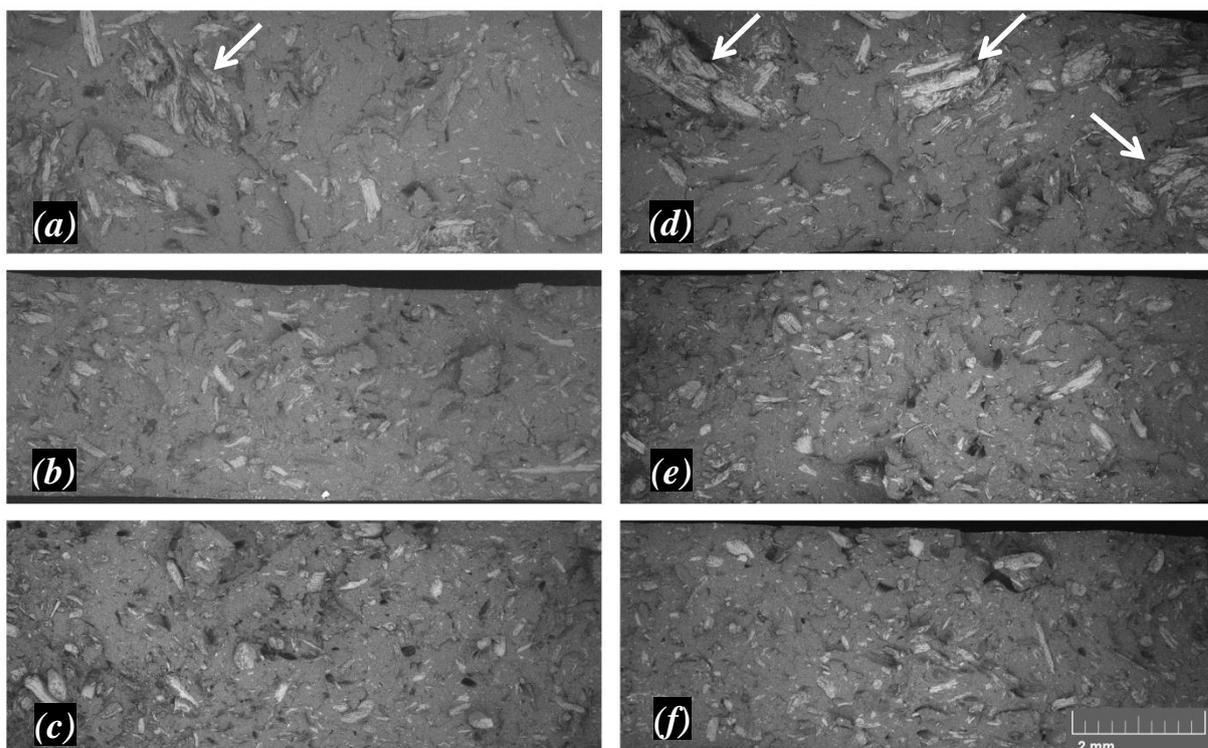
5.3.1 Dispersão das fibras de madeira na matriz polimérica

Nas Figuras 27 e 28, abaixo, são observadas as seções transversais dos corpos de prova testados por tração de compósitos com 20 e 30% em peso de serragem, respectivamente. Ambas as imagens, apresentam os compósitos no estado virgem (a), reprocessado três vezes (b) e reprocessado seis vezes (c), sem a adição de PPMA, bem como os compósitos com a adição de 10% em peso deste compatibilizante, nos estados virgem (d),

reprocessado três vezes (e) e reprocessado seis vezes (f). Estas imagens foram geradas por elétrons retroespalhados, e com esta técnica as fibras de madeira (regiões em tom de cinza claro) podem ser facilmente observadas dispersas na matriz polimérica contínua (regiões em tom de cinza escuro). As regiões em preto, dentro das amostras, constituem os vazios formados pelo arrancamento das fibras de madeira da matriz durante o ensaio.

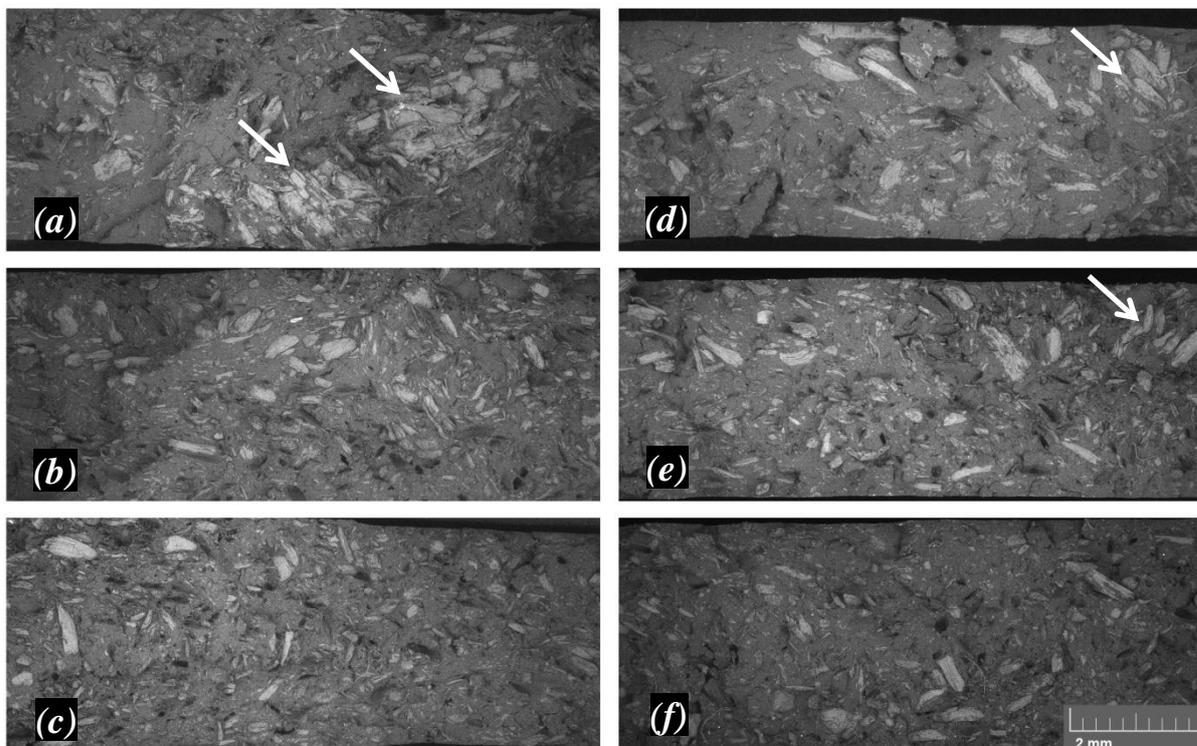
As duas figuras mencionadas no parágrafo anterior permitem a observação tanto dos aglomerados de fibras de madeira formados principalmente nos compósitos virgens (indicadas com setas em branco), bem como da evolução da distribuição das fibras na matriz polimérica, a qual se tornou mais uniforme na medida em que os compósitos foram reprocessados. Outro aspecto que pode ser notado é a redução da presença de partículas de madeira de maior tamanho com o reprocessamento, pois, enquanto que nos compósitos no estado virgem são observadas partículas de diferentes tamanhos, os compósitos reprocessados tendem a apresentar uma estrutura cada vez mais homogênea.

FIGURA 27 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE CORPOS DE PROVA TESTADOS POR TRAÇÃO (BSE), AMPLIAÇÃO DE 30X. COMPÓSITOS COM 20% EM PESO DE SERRAGEM, SEM A ADIÇÃO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (a), REPROCESSADO TRÊS VEZES (b) E SEIS VEZES (c). COMPÓSITOS COM 20% EM PESO DE SERRAGEM, E 10% EM PESO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (d), REPROCESSADO TRÊS VEZES (e) E SEIS VEZES (f). AS FLECHAS EM BRANCO INDICAM OS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 28 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE CORPOS DE PROVA TESTADOS POR TRAÇÃO (BSE), AMPLIAÇÃO DE 30X. COMPÓSITOS COM 30% EM PESO DE SERRAGEM, SEM A ADIÇÃO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (a), REPROCESSADO TRÊS VEZES (b) E SEIS VEZES (c). COMPÓSITOS COM 30% EM PESO DE SERRAGEM, E 10% EM PESO DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM (d), REPROCESSADO TRÊS VEZES (e) E SEIS VEZES (f). AS FLECHAS EM BRANCO INDICAM OS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA.



FONTE: O autor (2017).

Como já mencionado, era esperado que, ao submeter os materiais a seguidos ciclos de reprocessamento, a dispersão das fibras na matriz seria melhorada. Isso ocorreu, provavelmente, por dois motivos. O primeiro, e mais direto, diz respeito ao fato de que o compósito reprocessado é submetido a uma maior quantidade de ciclos de mistura, e, por conseguinte, a mais esforços de cisalhamento, o que leva a uma melhor distribuição das partículas de madeira na matriz, tornando a estrutura do material mais homogênea (SHAHI et al., 2012).

O segundo motivo é a redução na viscosidade da matriz (a qual foi observada durante o reprocessamento dos materiais e através do índice de fluidez dos compósitos), permitindo melhor dispersão e molhabilidade das partículas de madeira. Essa redução na viscosidade é causada pelos seguidos ciclos de reprocessamento, os quais implicam também numa maior exposição do material a ciclos de aquecimento, que combinados aos já mencionados esforços de cisalhamento, presentes no processo de extrusão, leva a cisões nas cadeias de polipropileno. Este fenômeno foi observado também em outros trabalhos (PETCHWATTANA, COVAVISARUCH e SANETUNTIKUL, 2012; PAUKSZTA et al.,

2015; DICKSON et al.; 2014). Portanto, a melhor distribuição da serragem na matriz de polipropileno pôde ser facilmente observada após seis ciclos de reprocessamento, aonde, para nenhum dos compósitos estudados, foi verificada a presença de aglomerados constituídos de partículas de madeira.

Outro fato importante, é que pela observação das amostras relacionadas nas imagens discutidas, a presença do compatibilizante não impediu a formação de aglomerados de partículas de madeira, o que leva, em princípio, à conclusão de que o efeito mecânico do reprocessamento é preponderante no que diz respeito à distribuição das fibras de madeira na matriz, em comparação à presença de PPMA.

Para os compósitos com 20% em peso de serragem, os aglomerados de partículas de madeira já não estavam mais presentes para a condição de três ciclos de reprocessamento. O mesmo não pode ser dito com relação ao teor de 30% em peso de serragem, uma vez que para a amostra com 10% de PPMA, foi verificado um ponto de concentração de partículas de madeira. É importante ressaltar que o modelo de extrusora utilizado neste trabalho, monorosca, não é o mais adequado para garantir uma boa dispersão das partículas de madeira na matriz polimérica, prejudicando a interação entre as fases, principalmente para maiores quantidades de serragem, o que foi discutido por Santos (2011).

Quanto à verificação da redução na presença de partículas grandes, pode-se dizer que, durante o reprocessamento, apesar de ocorrer uma melhor dispersão das fibras na matriz, os repetidos esforços de cisalhamento levam também à degradação da madeira (BEG e PICKERING, 2008; SHAHI et al., 2012). Soccalingame et al. (2015b), também observaram a redução no tamanho das partículas maiores após o reprocessamento, a que foi atribuída, além das forças de cisalhamento presentes na preparação dos corpos de prova por injeção, à granulação das amostras, realizada previamente à injeção. Ao compararem a evolução no tamanho de partículas de madeira maiores e menores, os autores verificaram que as partículas maiores são mais sensíveis ao reprocessamento de compósitos.

Com a redução na quantidade das partículas maiores observada nas Figuras 27 e 28, em decorrência dos seguidos ciclos de extrusão (onde esforços de cisalhamento também estão presentes), bem como de granulação, é possível afirmar que existe uma tendência de que distribuição das partículas e a estrutura do material se tornem cada vez mais homogêneas.

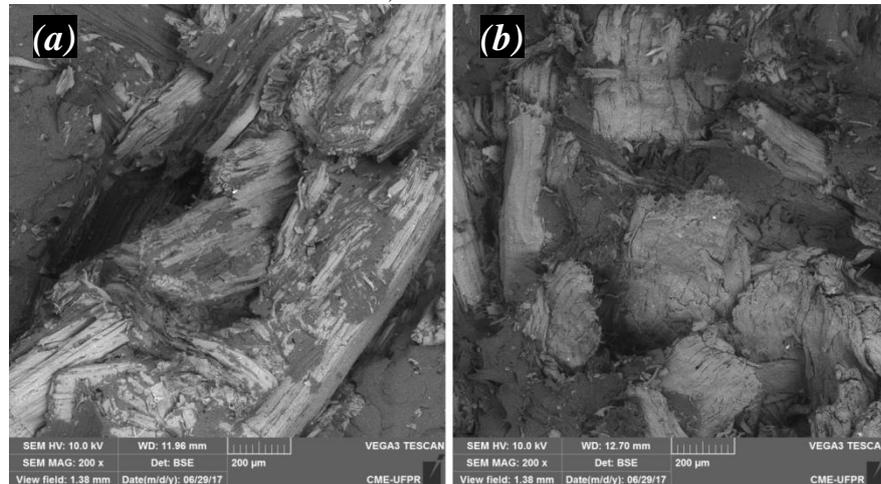
5.3.2 Comportamento do material frente à fratura

A superfície de fraturada do corpo de prova revela informações a respeito da qualidade da adesão na interface fibra/matriz para os compósitos estudados, o que é de grande relevância para o estudo destes materiais, uma vez que suas propriedades dependem em grande parte da interação entre as fibras de madeira e a matriz polimérica. Sendo assim, abaixo estão listadas algumas características que têm sido observadas por diversos autores nas fraturas dos materiais compósitos, e que devem ser levadas em consideração para esta análise (ÅKESSON et al., 2016; HAMMICHE et al., 2016; SHAHI et al., 2012; SANTOS, 2011; TURKU et al., 2017).

- A presença de fibras arrancadas, e de cavidades deixadas por elas na superfície de fratura, bem como de espaços vazios ou fendas entre as fibras e a matriz, indicam a baixa adesão interfacial;
- De maneira oposta, a verificação de fibras rompidas, de um menor espaçamento na interface fibra/matriz e de uma superfície de fratura mais homogênea pode indicar que as fibras de madeira dispersas na matriz polimérica foram capazes de promover reforço mecânico.

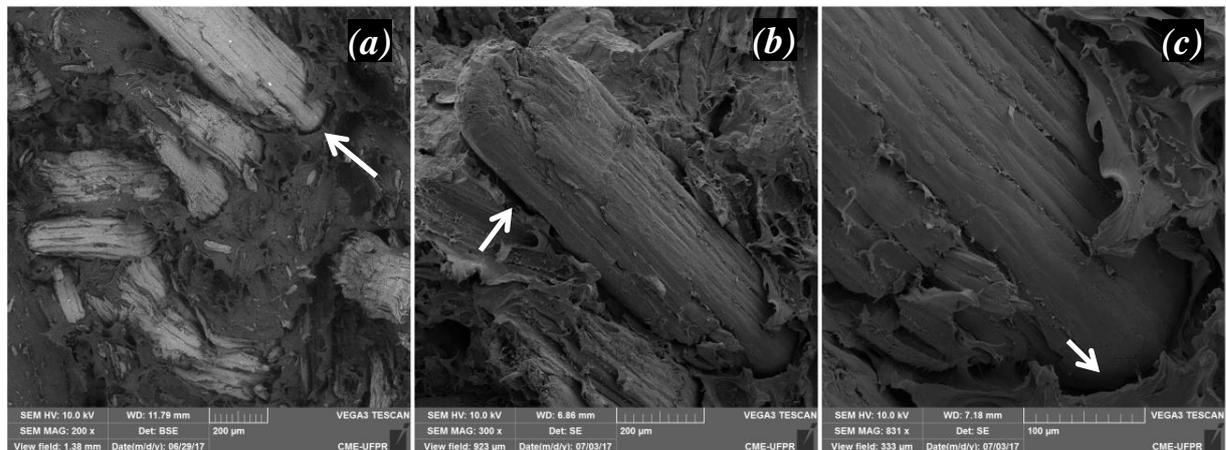
As Figuras 29 e 30 apresentam imagens dos aglomerados de partículas de madeira, e ao observá-las, é possível verificar uma forte presença de vazios entre as fibras, bem como a presença de fibras arrancadas e soltas, o que pode ser constatado através da presença de fendas (facilmente visíveis através das flechas na cor branca nas Figuras 30(a), 30(b) e 30(c)) na interface fibra/matriz. Ou seja, estes aglomerados representam regiões de baixa resistência no material aonde o contato e a aderência entre as fibras de madeira e a matriz são bastante prejudicados. É possível concluir então, que ao serem realizados os ensaios de tração, estas serão as regiões aonde a fratura irá se iniciar, e a presença destes pontos de concentração de serragem irá influenciar negativamente as propriedades mecânicas dos materiais.

FIGURA 29 – IMAGENS AMPLIADAS OBTIDAS POR MEV DOS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA (BSE). (a) AMPLIAÇÃO DE 200X DE AMOSTRA COM 20% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM. (b) AMPLIAÇÃO DE 200X DE AMOSTRA COM 30% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM.



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 30– REGIÃO DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DE COMPOSITO COM 30% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, REPROCESSADO TRÊS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X (BSE). (b) AMPLIAÇÃO DE 300X (SE). (c) AMPLIAÇÃO DE 830X (SE). AS FLECHAS EM BRANCO INDICAM AS FENDAS NA INTERFACE FIBRA/MATRIZ.

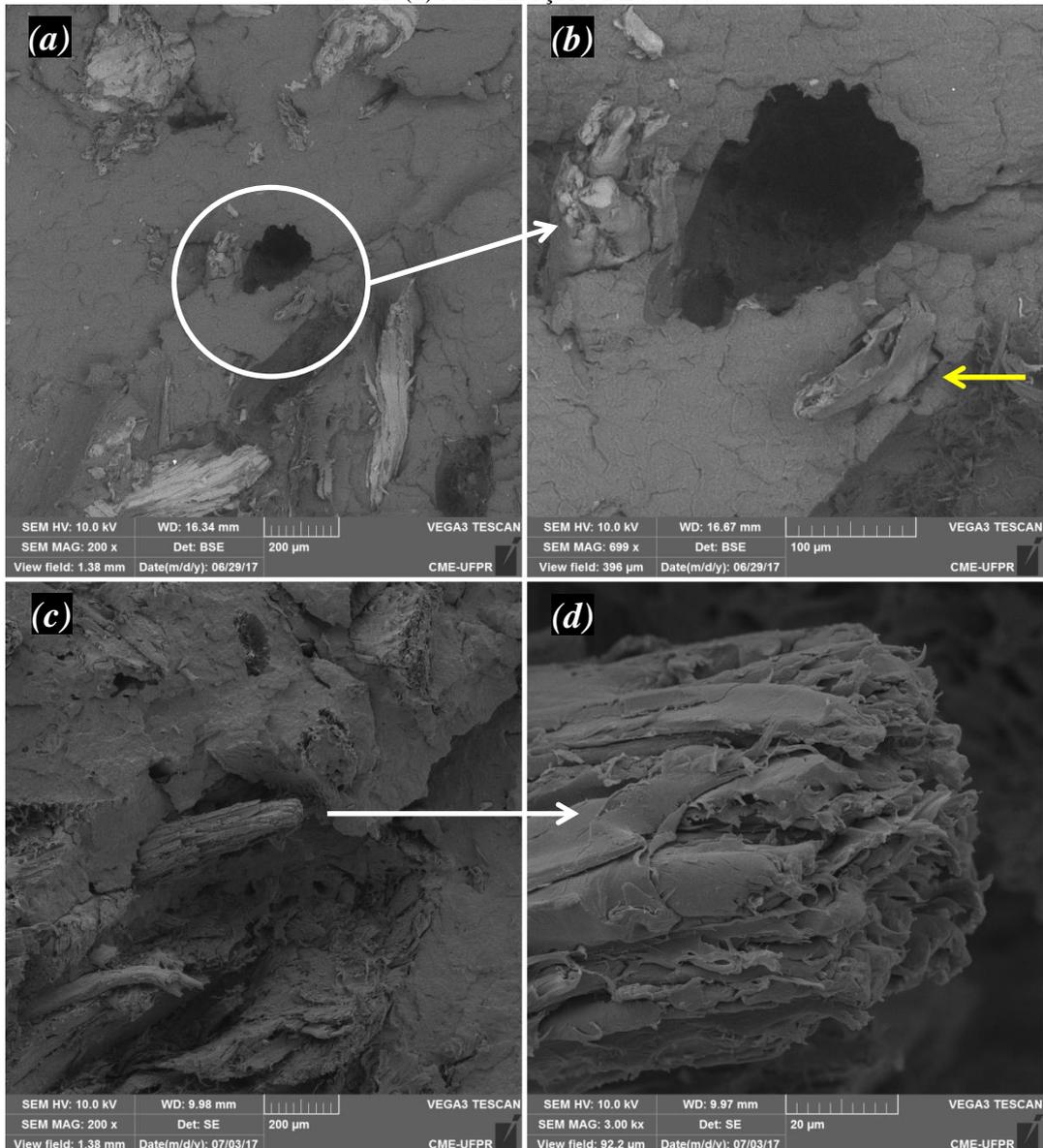


FONTE: O autor (2017).

A Figura 31 apresenta imagens referentes ao compósito com 20% em peso de serragem e sem a adição de PPMA, no estado virgem, apresentando duas regiões distintas desta amostra com ampliações de 200x em (a) e (c) e 700x e 3000x em (b) e (d), respectivamente. É possível observar, para os casos apresentados, exemplos de baixa adesão interfacial. Em ambas as regiões em destaque, é possível notar a presença de partículas arrancadas, e aparentemente soltas. Observa-se também, na Figura 31(b) uma cavidade deixada por uma fibra arrancada durante o ensaio de tração. Uma seta em amarelo na mesma

figura destaca uma fenda existente na interface fibra/matriz, indicando baixa adesão interfacial.

FIGURA 31 – IMAGENS OBTIDAS POR MEV DE COMPÓSITO COM 20% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, NO ESTADO VIRGEM. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X. (b) DETALHE DE FIBRA ARRANCADA AO LADO DE CAVIDADE DEIXADA TAMBÉM POR FIBRA ARRANCADA. A SETA EM AMARELO APONTA BAIXA ADESÃO ENTRE FIBRA E MATRIZ. AMPLIAÇÃO DE 700X. (c) AMPLIAÇÃO DE 200X. (d) AMPLIAÇÃO DE 3000X.

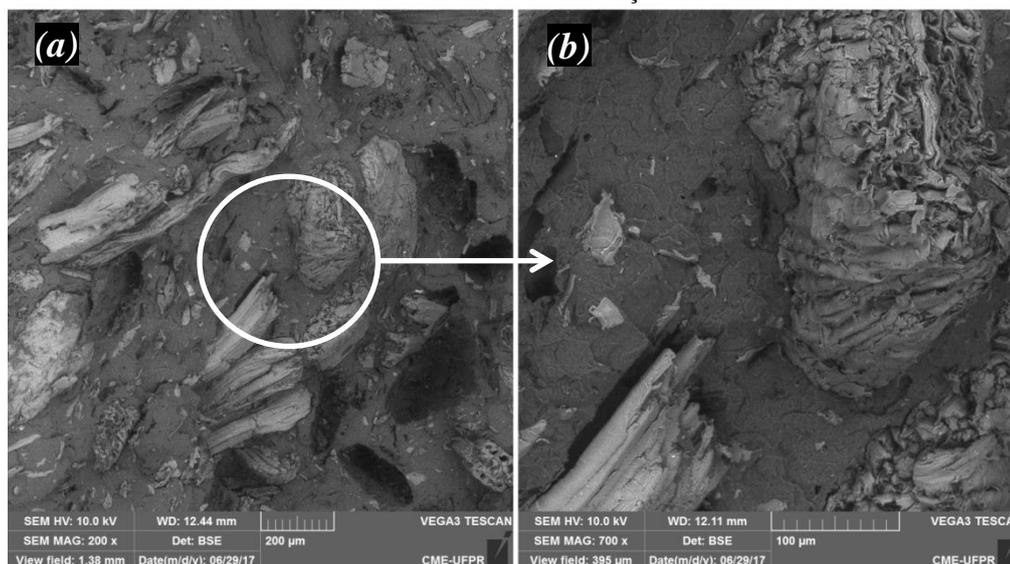


FONTE: O autor (2017).

Apesar do compósito com 30% de serragem, reprocessado três vezes, e preparado sem a adição de PPMA, mostrado na Figura 32, apresentar em sua superfície de fratura diversas cavidades deixadas por fibras arrancadas e a presença de partículas soltas, é possível observar também a presença de fibras rompidas, com um pequeno espaçamento na interface

fibra/matriz. Uma destas fibras rompidas está destacada pelo círculo em branco, e pode ser vista com ampliação de 700x na Figura 32(b).

FIGURA 32 – IMAGEM OBTIDA POR MEV (BSE) DE COMPÓSITO COM 30% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, REPROCESSADO TRÊS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X. (b) DETALHE DE FIBRA SOLTA E FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 700X.

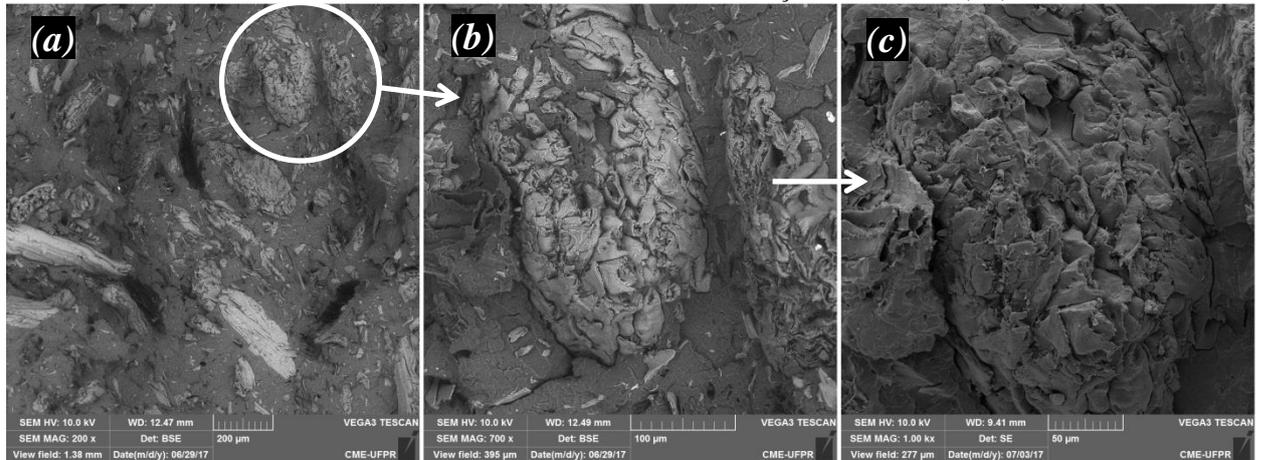


FONTE: O autor (2017).

Santos (2011) relacionou a capacidade de molhabilidade das fibras ao índice de fluidez do PPMA adicionado aos compósitos já na etapa de recobrimento da serragem, tendo observado que um maior grau de molhabilidade era obtido para os compatibilizantes com maior índice de fluidez. No mesmo sentido, Balasuriya, Ye e Mai (2001) sugeriram que uma matriz polimérica com um maior índice de fluidez, ou seja, com baixa viscosidade, garante uma melhor molhabilidade das fibras, resultando em partículas mais bem recobertas.

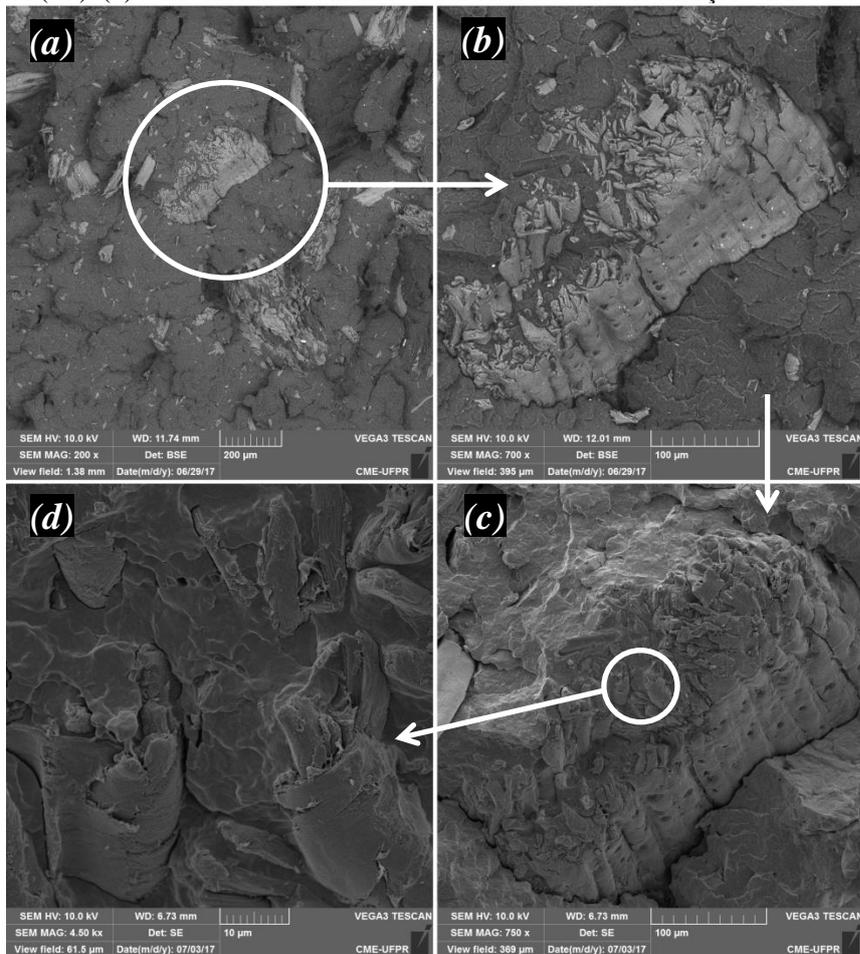
As Figuras 33, 34 e 35 apresentam a estrutura de compósitos submetidos a seis ciclos de reprocessamento, ou seja, aonde é esperada uma matriz com o maior índice de fluidez, ou seja, com menor viscosidade devido às cisões de cadeia ocorridas devido aos sucessivos ciclos de reprocessamento. Em todas as figuras é possível observar que a matriz parece ter fluído melhor ao redor das partículas de madeira, e apesar da presença de pequenas fendas, é possível observar que a matriz recobriu a superfície da fibra, resultando numa maior interação entre estas duas fases. Ao observar as Figuras 34(c) e 35(c) de compósitos com 20 e 30% em peso de serragem, ambos preparados com PPMA, é possível notar a presença da matriz em várias das reentrâncias na superfície das fibras, e com a ruptura dos corpos de prova no ensaio de tração, a matriz deformou-se ao redor da fibra, sendo possível afirmar, nestes casos, que houve uma maior adesão na interfacial.

FIGURA 33 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DE COMPÓSITO COM 30% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, REPROCESSADO SEIS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X (BSE). (b) AMPLIAÇÃO DE 700X (BSE). (c) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 1000X (SE).



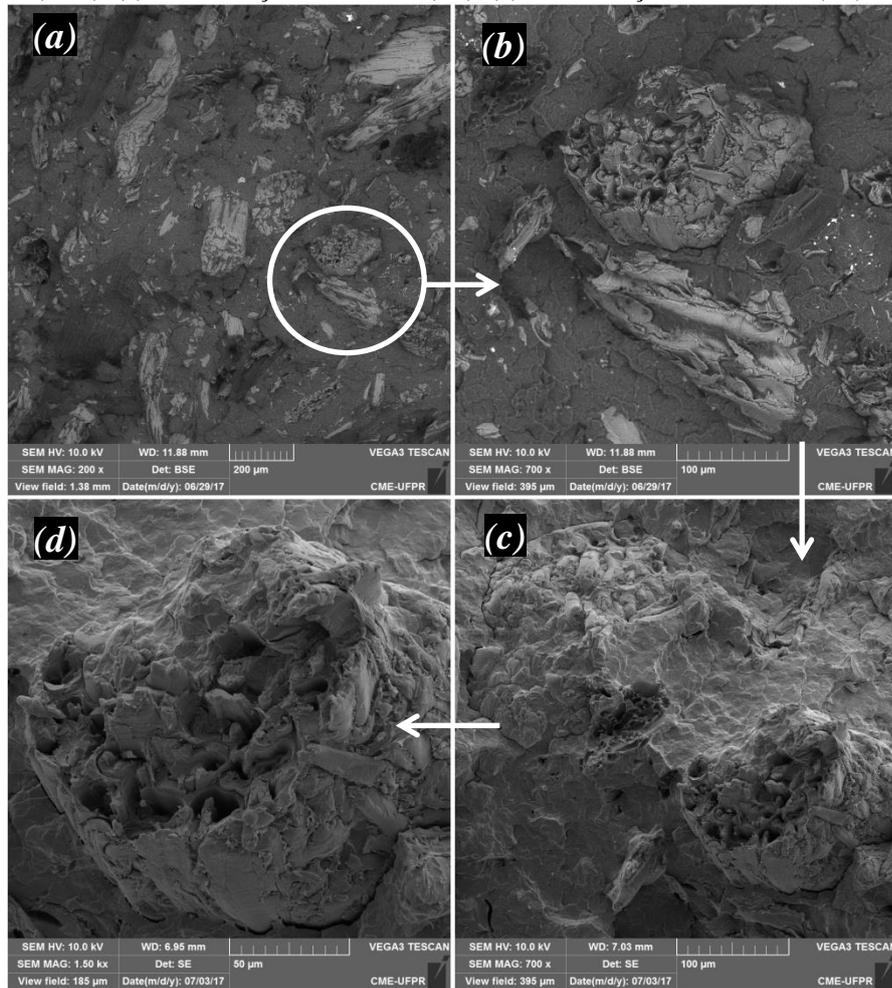
FONTE: O autor (2017).

FIGURA 34 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DE COMPÓSITO COM 20% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, REPROCESSADO SEIS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X (BSE). (b) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 700X (BSE). (c) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 750X (SE). (d) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 4500X (SE).



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 35 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DE COMPÓSITO COM 30% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, REPROCESSADO SEIS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X (BSE). (b) AMPLIAÇÃO DE 700X (BSE). (c) AMPLIAÇÃO DE 700X (SE). (d) AMPLIAÇÃO DE 1500X (SE).

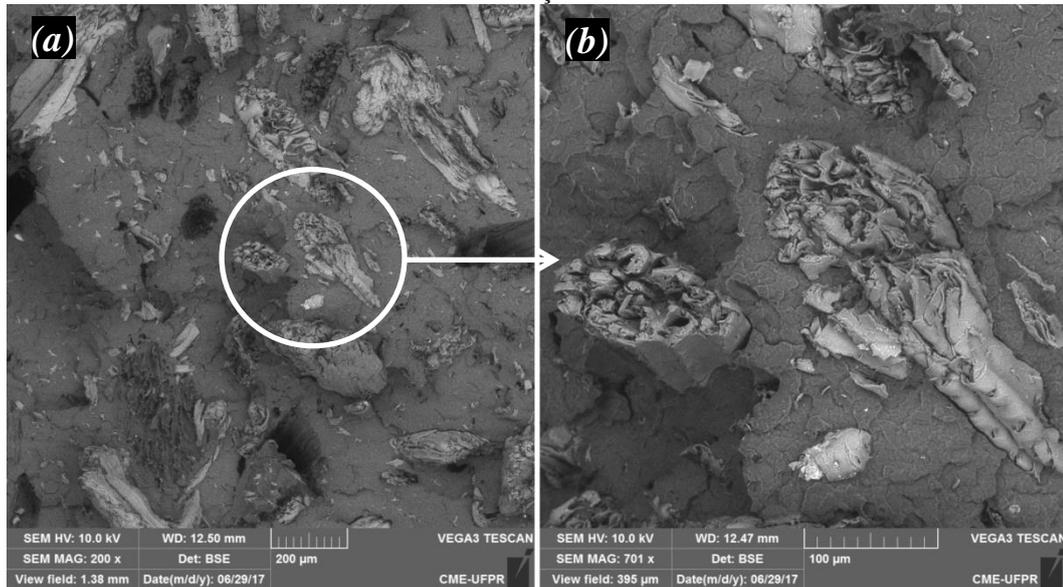


FONTE: O autor (2017).

5.3.3 Características morfológicas das fibras de madeira

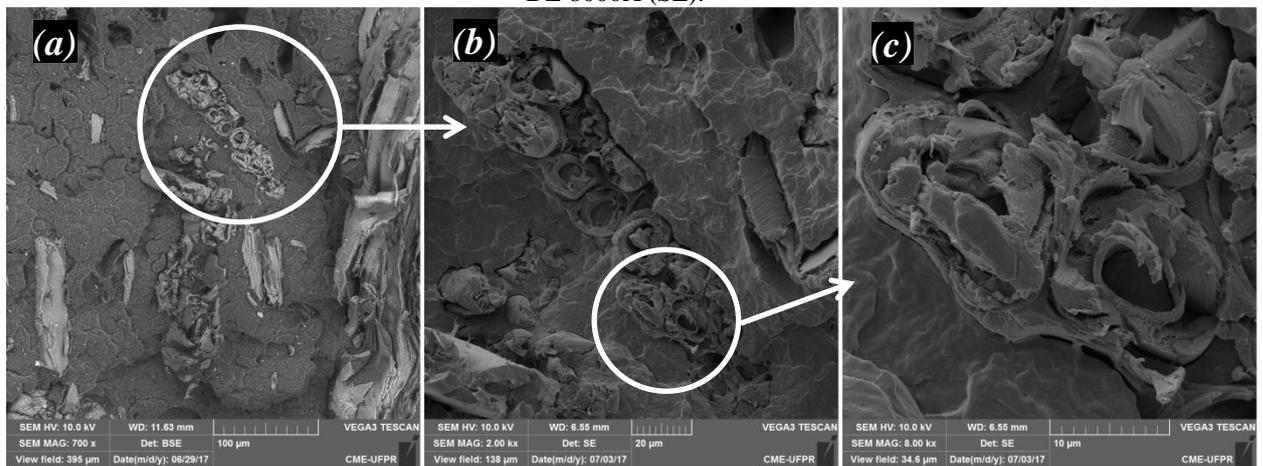
As Figuras 36 e 37 trazem exemplos de fibras rompidas dispostas perpendicularmente à superfície de fratura, sendo que na Figura 37(c) é possível observar claramente a seção transversal da partícula de serragem, já descrita por Santos, Flores-Sahagun e Satyanarayana (2015), que revela a sua estrutura celular com lúmen (cavidade central) grande e de formato irregular, e com uma espessa parede celular. A superfície da fibra pode ser vista nas Figuras 30(b) e 30(c), mostrando uma estrutura constituída de canais longitudinais com defeitos em sua superfície, similar a outras fibras lignocelulósicas (TROMBETTA, 2010; SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015).

FIGURA 36 – IMAGEM OBTIDA POR MEV (BSE) DE COMPÓSITO COM 20% DE SERRAGEM, 0% DE PPMA, REPROCESSADO TRÊS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 200X. (b) DETALHE DE FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 700X.



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 37 – IMAGEM OBTIDA POR MEV DE COMPÓSITO COM 20% DE SERRAGEM, 10% DE PPMA, REPROCESSADO TRÊS VEZES. (a) AMPLIAÇÃO DE 700X (BSE). (b) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 2000X (SE). (c) DETALHE DA FIBRA ROMPIDA COM AMPLIAÇÃO DE 8000X (SE).



FONTE: O autor (2017).

5.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Devido à possibilidade do ataque de fungos e de alterações dimensionais durante o uso, a vulnerabilidade à absorção de água dos compósitos plástico-madeira deve ser motivo de preocupação (YEH, KIM e GUPTA, 2013). Sendo assim, todos os compósitos no estado virgem, e submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento foram submetidos a ensaios de absorção de água. Para isso corpos de prova foram imersos em água destilada pelo período de 24 horas, e os resultados dos ensaios estão expostos no gráfico da Figura 38, que apresenta a porcentagem em peso de água absorvida pelos materiais, calculada de acordo com a equação 3.

$$A_P = \frac{(M_F - M_0)}{M_0} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

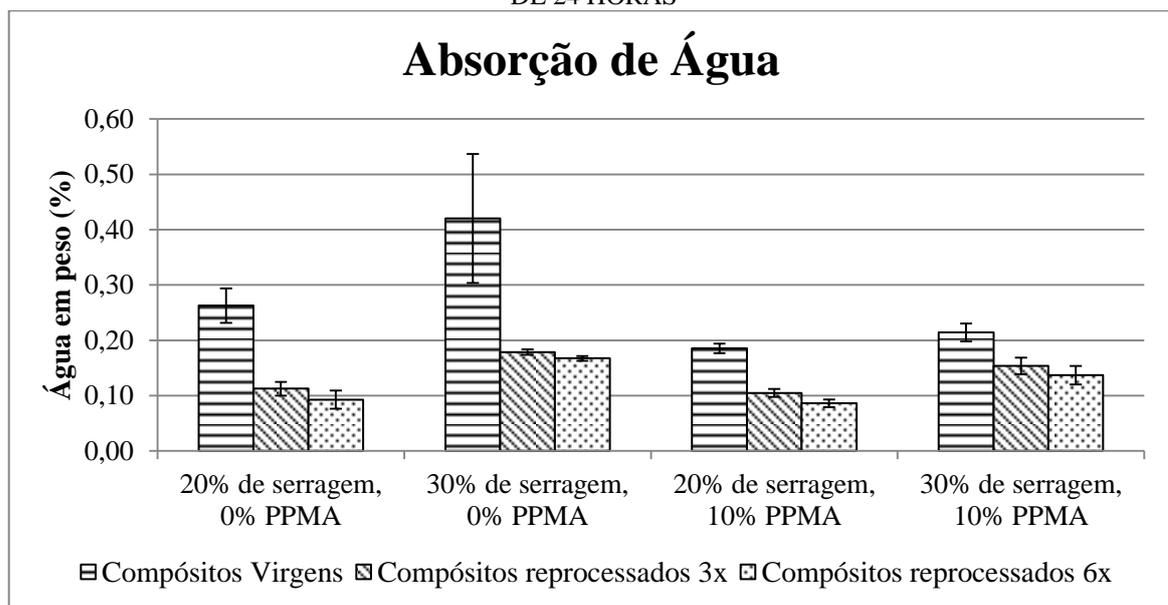
Sendo que:

A_P : porcentagem em peso de água absorvida pelo compósito;

M_0 : massa do corpo de prova antes da imersão em água (g);

M_F : massa do corpo de prova após a imersão em água (g).

FIGURA 38 – QUANTIDADE DE ÁGUA EM PESO ABSORVIDA PELOS COMPÓSITOS NO PERÍODO DE 24 HORAS



FONTE: O autor (2017).

Dessa forma, os resultados podem ser avaliados sob três diferentes pontos de vista:

- A influência do teor de serragem sobre a absorção de água dos compósitos;
- A influência da presença do compatibilizante PPMA sobre a absorção de água dos compósitos;
- A influência do reprocessamento sobre a absorção de água dos compósitos.

Em todos os casos, materiais contendo maior teor de serragem absorveram maior quantidade de água, o que está de acordo com outros estudos (SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015; LEU et al. 2012; BAHARI e KRAUSE, 2016; SOMMERHUBER, WELLING e KRAUSE, 2015; GOZDECKI et al., 2015). Sendo o PP um material hidrofóbico, a absorção de água nos compósitos ocorre devido à presença da madeira. Isso é explicado pelo fato de que a serragem é um material bastante hidrofílico, ou seja, os grupos funcionais hidroxila ($-OH$), presentes na celulose e hemicelulose, atraem as moléculas de água formando ligações de hidrogênio. Além disso, um maior teor de serragem (ou seja, de material lignocelulósico e, portanto, mais grupos $-OH$ livres em contato com água), implica em um aumento na presença de fendas na interface, e de microtrincas na matriz, o que combinado à natureza porosa das fibras de madeira, resulta em uma maior quantidade de água absorvida por estes poros devido à ação capilar (SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015; GOZDECKI et al., 2015).

O efeito da adição do compatibilizante PPMA pode ser verificado ao se observar a quantidade de água absorvida para os compósitos no estado virgem. Realizando a comparação para os mesmos teores de madeira, é possível constatar que a redução foi, em média, de mais de 40% e 95% para os compósitos com 20% e 30% em peso de serragem, respectivamente. As possíveis causas para este resultado, as quais são dependentes entre si, podem ser, segundo outros estudos (SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015; YEH, KIM e GUPTA, 2013), as seguintes:

- A reação de esterificação da celulose com o anidrido maleico (apresentada na Figura 1) causando a redução dos grupos hidroxila ($-OH$) na superfície da madeira, que apresentam caráter hidrofílico;
- O PPMA pode ter levado a uma melhor molhabilidade e dispersão das fibras na matriz, comparadas aos compósitos sem a adição deste compatibilizante. Estes fenômenos podem ter sido causados tanto pela redução do caráter hidrofílico superficial da serragem

(mencionado no item anterior) que é responsável pela formação dos aglomerados de destas partículas, quanto pelo maior índice de fluidez do PPMA (que favorece uma melhor dispersão). Mesmo assim foram observados aglomerados de serragem mesmo para os compósitos preparados com a adição do agente compatibilizante. Dessa maneira, o que pode ter ocorrido, é uma melhor dispersão geral das fibras, com menor quantidade de aglomerados em relação aos compósitos não compatibilizados;

- Esta melhor molhabilidade das fibras, e a maior adesão interfacial entre fibra e matriz proporcionada pelo PPMA, resultaram num melhor recobrimento das fibras, o que pode ter reduzido a presença de fendas (já observadas nas imagens obtidas por MEV), ocasionando numa menor taxa de difusão da água através destes defeitos, dificultando a sua absorção pelo material.

Este resultado, ou seja, de menor absorção de água para os compósitos no estado virgem preparados na presença de PPMA eram esperados, uma vez que outros estudos apontam que o agente compatibilizante torna os compósitos menos vulneráveis à absorção de água (NDIAYE, GUEYE e DIOP, 2013; YEH, KIM e GUPTA, 2013; SOBCZAK et al., 2013).

Quanto ao efeito dos ciclos de reprocessamento, pelo gráfico apresentado na Figura 38 é possível notar que, para todos os casos, a quantidade de água absorvida foi reduzida de forma mais drástica para os compósitos reprocessados três vezes, em relação aos compósitos no estado virgem. Já ao se comparar os materiais reprocessados três e seis vezes, a vulnerabilidade à água foi praticamente mantida, existindo, porém, uma pequena tendência de redução nos valores que se referem a esta propriedade, do terceiro, para o sexto ciclo.

Comparando-se os compósitos no estado virgem aos reprocessados três vezes, a maior redução na absorção de água foi observada para os compósitos preparados sem a adição de PPMA, pois como já mencionado, estes compósitos partiram de maiores valores de percentual em peso de água absorvida. Entretanto, ao comparar entre si os compósitos de mesmo teor de madeira, preparados com e sem a adição de PPMA, e submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento, é possível verificar que estes materiais apresentam valores de absorção de água muito parecidos, sendo então, pouco notada a presença do agente compatibilizante.

Dois fenômenos observados nas imagens obtidas por MEV, ocorridos durante o reprocessamento dos materiais, podem explicar em parte a redução na quantidade de água absorvida pelos compósitos reprocessados, sendo eles:

- A melhor dispersão das fibras na matriz polimérica e;
- A redução no tamanho das fibras.

Ao longo dos ciclos de reprocessamento foi observada uma melhor dispersão das fibras na matriz, que foi causada pelo efeito mecânico dos sucessivos processos de extrusão, responsáveis por misturar melhor os componentes dos compósitos devido à ação das forças de cisalhamento presentes no processo. Estas mesmas forças de cisalhamento, combinadas às temperaturas envolvidas no processo foram responsáveis também por cisões nas cadeias da matriz de polipropileno reduzindo a sua viscosidade. Este fenômeno, além de contribuir positivamente com a distribuição da serragem na matriz polimérica, permitiu a melhor molhabilidade das partículas de madeira, ou seja, que o polímero recobrisse melhor a serragem, deixando-o menos exposto e reduzindo a presença de fendas na interface fibra/matriz, limitando assim a quantidade de água absorvida pelo compósito. Isso está de acordo com as imagens das Figuras 25 e 26, aonde para os materiais reprocessados não foram mais observados aglomerados de serragem na superfície do material. As fotomicrografias obtidas por MEV, apresentadas nas Figuras 27 e 28, também apontam para uma melhor distribuição das fibras de madeira na matriz, e outros autores como Ndiaye, Gueye e Diop (2013) e Peltola et al. (2014) concordam que este fato resulta em menor absorção de água.

Como já discutido, as imagens obtidas por microscopia eletrônica indicaram uma possível redução do tamanho das partículas de madeira frente ao reprocessamento dos compósitos, uma vez que a presença das partículas maiores tornou-se mais escassa para os compósitos reprocessados, como sugerem as Figuras 27 e 28, o que está de acordo com a bibliografia já citada. É fato, de acordo com Tabkhpaz Sarabi et al. (2014), que uma melhor molhabilidade da serragem resulta em menor absorção de água, e ao que indica o estudo produzido por Migneault et al. (2008), fibras menores absorvem menos água, uma vez que estes materiais podem ser recobertos mais facilmente pela matriz, o que reduz a presença de fendas e vazios na interface fibra/matriz, locais suscetíveis à presença de água. Assim, é possível concluir que a redução no tamanho das partículas de madeira melhorou a sua molhabilidade, o que pode ter contribuído para a redução na quantidade de água absorvida, observada para os compósitos reprocessados.

Outro fator relacionado ao reprocessamento dos compósitos que pode ter contribuído para uma menor quantidade de água absorvida é a degradação térmica da madeira, a qual, como já mencionado na revisão de literatura deste trabalho, é constituída principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. De acordo com Shahi et al. (2012), dentre estes

componentes, a hemicelulose é a maior responsável pela absorção de água, além de ser menos estável termicamente, já que a sua decomposição é iniciada em 200°C. Para os autores, a remoção parcial destes componentes menos estáveis pode ocorrer mesmo a temperaturas mais baixas, uma vez que a sua taxa de decomposição é acelerada pela combinação entre as forças de cisalhamento e as temperaturas envolvidas no processo.

Um fato interessante, já mencionado, é que, se comparados para os mesmos teores de madeira, e as mesmas quantidades de ciclos de reprocessamento, as quantidades de água absorvida são bastante semelhantes para os compósitos reprocessados preparados na presença de PPMA e sem a adição deste agente compatibilizante. Isso se dá pelo fato de que o reprocessamento acaba por homogeneizar a microestrutura do material, reduzindo a exposição da madeira à água, o que já foi discutido. Dessa maneira, tendo em vista somente os fatores que afetam à absorção de água, a verificação dos efeitos da presença do agente compatibilizante, se torna restrita aos compósitos no estado virgem.

Outro ponto que deve ser observado é o maior desvio-padrão apresentado pelos compósitos no estado virgem sem a adição de PPMA, o que aponta que estes materiais são menos homogêneos. Esta hipótese faz sentido uma vez que estes valores são reduzidos quando do reprocessamento dos compósitos, pois como já discutido, os seguidos ciclos de extrusão apontam para uma homogeneização microestrutural do material, com a melhor dispersão das fibras de madeira na matriz polimérica.

5.5 DENSIDADE DOS COMPÓSITOS

O estudo da densidade experimental dos compósitos preparados neste trabalho tem dois objetivos principais:

- A comparação da densidade experimental à densidade teórica para avaliar o teor de serragem efetivamente incorporado aos compósitos no estado virgem durante a preparação dos mesmos;
- A verificação do efeito dos sucessivos ciclos de reprocessamento sobre esta propriedade dos materiais.

Este estudo se baseia principalmente na avaliação dos efeitos do reprocessamento sobre as propriedades dos compósitos plástico-madeira. Entretanto, estes efeitos são verificados levando-se em consideração variáveis como a presença do agente compatibilizante

e o teor de serragem dos compósitos. Ou seja, a discussão dos resultados é feita tendo como base, além dos ciclos de reprocessamento e da presença ou não de PPMA, do teor de serragem dos compósitos. Por isso, é de grande importância verificar se o teor de serragem relativo a cada compósito, previamente definido e apresentado na Tabela 4, condiz com o teor de serragem efetivamente incorporado ao material, uma vez que durante o processo de extrusão pode haver perdas, gerando alteração da composição. Se constatada esta alteração, a mesma deve ser levada em conta na discussão dos resultados. Dessa forma, a densidade experimental dos compósitos foi calculada de acordo com a equação 4, fornecida por Santos (2011), apresentada abaixo.

$$\frac{1}{\rho_C} = \frac{W_{PP}}{\rho_{PP}} + \frac{W_{PPMA}}{\rho_{PPMA}} + \frac{W_S}{\rho_S} \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo que:

ρ_C : densidade teórica do compósito (g/cm^3);

W_{PP} : fração em peso de polipropileno (%);

ρ_{PP} : densidade experimental do polipropileno (g/cm^3);

W_{PPMA} : fração em peso de polipropileno maleatado (%);

ρ_{PPMA} : densidade experimental do polipropileno maleatado (g/cm^3);

W_S : fração em peso de serragem (%);

ρ_S : densidade teórica da serragem (g/cm^3).

Dessa maneira, as densidades experimentais, tanto do polipropileno, como do polipropileno maleatado, foram determinadas de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.7.2 deste trabalho. Para Klyosov (2007), o processo de extrusão resulta na compressão das fibras celulósicas, e, portanto a densidade da serragem nos compósitos exibe valores entre 1,3 e 1,5 g/cm^3 o que está de acordo com o valor apresentado por Sommerhuber, Wang e Krause (2016). As densidades teóricas dos compósitos no estado virgem foram então calculadas para os dois valores mencionados (1,3 e 1,5 g/cm^3). Por fim, foi realizado o cálculo da média e do desvio-padrão destes valores, os quais estão expostos no Quadro 1, que exibe também os resultados obtidos para as densidades experimentais do polipropileno e do PPMA, além dos compósitos no estado virgem, e reprocessados três e seis vezes.

QUADRO 1 – DENSIDADE TEÓRICA COMPARADA À DENSIDADE EXPERIMENTAL

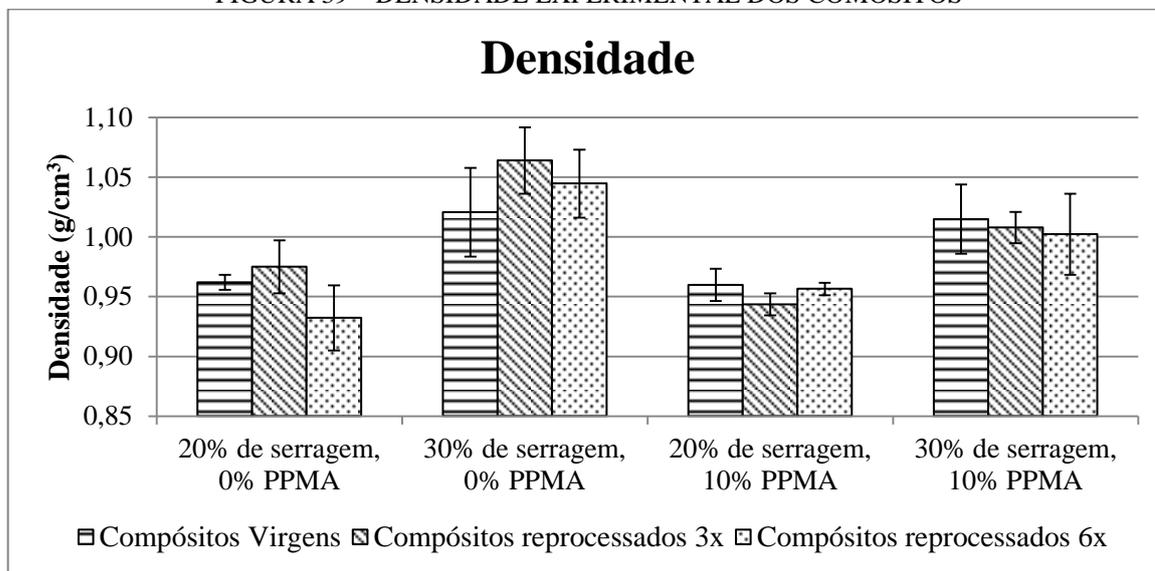
AMOSTRA	ESTADO	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm ³)	DENSIDADE EXPERIMENTAL (g/cm ³)
PP	Virgem	0,905	0,91 ± 0,03
PPMA	Virgem	-	0,88 ± 0,02
20% de serragem, 0% de PPMA	Virgem	0,98 ± 0,01	0,96 ± 0,01
	Reprocessado três vezes	-	0,98 ± 0,02
	Reprocessado seis vezes	-	0,93 ± 0,03
30% de serragem, 0% de PPMA	Virgem	1,02 ± 0,02	1,02 ± 0,04
	Reprocessado três vezes	-	1,06 ± 0,03
	Reprocessado seis vezes	-	1,04 ± 0,03
20% de serragem, 10% de PPMA	Virgem	0,97 ± 0,01	0,96 ± 0,01
	Reprocessado três vezes	-	0,94 ± 0,01
	Reprocessado seis vezes	-	0,96 ± 0,01
30% de serragem, 10% de PPMA	Virgem	1,01 ± 0,02	1,01 ± 0,03
	Reprocessado três vezes	-	1,01 ± 0,01
	Reprocessado seis vezes	-	1,00 ± 0,03

FONTE: O autor (2017).

Os resultados exibidos no Quadro 1 apontam que os valores obtidos experimentalmente para a densidade dos compósitos no estado virgem estão muito próximos dos teóricos, calculados pela equação 4. Isso indica que a quantidade de serragem previamente determinada foi efetivamente incorporada aos compósitos em todos os casos, e também que os corpos de prova preparados por compressão a quente não apresentaram quantidade significativa de poros ou vazios, os quais não foram observados nos corpos de prova rompidos nos ensaios mecânicos. A presença destes defeitos, bem como de um teor de serragem abaixo daquele estipulado para o material, implicaria na menor densidade do compósito quando comparada aos valores teóricos. É possível observar também que a densidade experimental do polipropileno está de acordo com o valor fornecido pelo

fabricante, de $0,905 \text{ g/cm}^3$ exposto na Tabela 1 e no quadro acima, como o valor teórico de densidade para este polímero. Tal resultado demonstra que a metodologia adotada para a determinação da densidade experimental dos compósitos é coerente.

FIGURA 39 – DENSIDADE EXPERIMENTAL DOS COMÓSITOS



FONTE: O autor (2017).

Sendo a madeira o componente com maior densidade, é possível verificar pelo Quadro 1, que a adição da serragem ao polipropileno resultou num aumento da densidade do material. Dessa maneira é possível esperar que quanto maior a quantidade de madeira, maior a densidade do compósito, o que é confirmado através do gráfico apresentado na Figura 39, que apresenta as densidades experimentais dos compósitos estudados. Pelo gráfico, fica claro que os compósitos com mais serragem apresentaram maior densidade, o que está de acordo com outros estudos (SOMMERHUBER, WANG e KRAUSE, 2016; SOLEIMANI et al., 2008; SANTOS, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2015).

Os ciclos de reprocessamento não tiveram efeitos claros sobre a densidade dos materiais e, uma vez que a pequena variação dos resultados é menor do que os valores de desvio-padrão torna-se difícil tirar conclusões a respeito deles. Entretanto é possível discutir algumas tendências observadas para os compósitos preparados sem a adição de PPMA, aonde para ambos os teores de serragem ocorre um pequeno aumento da densidade, no terceiro ciclo de reprocessamento, seguido de uma queda para este valor após o sexto ciclo.

Beg e Pickering (2008) observaram um aumento na densidade dos compósitos, que foi atribuída à redução na quantidade de microvazios com o reprocessamento de seus compósitos. Esta redução na quantidade de vazios e fendas também foi observada como um

efeito do reprocessamento neste trabalho, e provavelmente justifica o ligeiro aumento na densidade após o terceiro ciclo. Pode-se presumir que este fenômeno foi causado pela melhor molhabilidade das fibras, seja pelo aumento do índice de fluidez da matriz (ou seja, pela sua menor viscosidade) ou pela redução no tamanho das fibras, ou ainda pela combinação destes fatores, o que já foi discutido como uma causa para a menor absorção de água pelos compósitos reprocessados. Um fato interessante é que para os compósitos preparados com a adição do agente compatibilizante, não foi verificada a tendência de aumento da densidade, talvez pelo PPMA ter proporcionado um melhor recobrimento das fibras já nos compósitos virgens, reduzindo a presença de fendas na interface fibra/matriz. Essa hipótese é reforçada pelo fato de que estes compósitos, no estado virgem, absorveram menor quantidade de água, quando comparados aos compósitos preparados sem a adição de PPMA, o que já foi discutido na seção 5.4 deste trabalho.

Já a tendência de redução na densidade após o sexto ciclo de reprocessamento (dos compósitos sem a adição de PPMA), pode ser justificada pela degradação das partículas de madeira, já discutida anteriormente, e que certamente foi mais grave nos ciclos finais de reprocessamento. Este fato pode ser comprovado pela coloração mais escura observada nas Figuras 25 e 26 para os compósitos reprocessados seis vezes, e pode ter resultado no surgimento de vazios na estrutura do material. Este fenômeno também foi citado por Shahi et al. (2012) para justificar a redução na densidade dos compósitos plástico-madeira após o reprocessamento.

Como já mencionado, é importante ressaltar que estas variações na densidade dos compósitos foram bastante pequenas, quando realizadas comparações para os mesmos teores de madeira. Tabkhpaz Sarabi et al. (2014) também não encontraram diferença significativa nas densidades de compósitos plástico-madeira nos estado virgem e reprocessados. Para os autores, isto era esperado uma vez que as matrizes, as quais tinham diferentes índices de fluidez, apresentavam densidades bastante similares, e os teores de madeira eram os mesmos. Estas afirmações podem certamente ser aplicadas também ao presente estudo, aonde somente um tipo de matriz foi utilizado, e a variação de densidade mais relevante foi em função do teor de madeira.

O estudo da densidade é de suma importância para os compósitos plástico-madeira, uma vez que esta propriedade influencia o comportamento mecânico e físico destes materiais, podendo a maior densidade ser traduzida em maior deformação na ruptura, como observado por Beg e Pickering (2008), ou em maior resistência, como discutido por Shahi et al. (2012)

que também observaram que, para os mesmos teores de madeira, compósitos mais densos absorvem menos água.

5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foram realizados ensaios de tração, flexão e impacto nos compósitos no estado virgem, e reprocessados três e seis vezes a fim de que fossem avaliadas as propriedades mecânicas destes materiais. Através dos ensaios de tração foram calculadas as tensões máxima e de ruptura, bem como o módulo de Young e o alongamento. Já pelos os ensaios de flexão e impacto, foram verificadas a tensão máxima em flexão e a energia de impacto, respectivamente.

De forma que estes resultados sejam interpretados, é necessário discuti-los em termos dos seguintes fatores:

- Presença do agente compatibilizante PPMA;
- Teor de madeira nos compósitos;
- Efeitos dos ciclos de reprocessamento.

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem em grande parte da qualidade da adesão na interface fibra/matriz, uma vez que a transferência de tensão ocorre da matriz para fibra, quando do carregamento do compósito. Para que ocorra uma boa adesão interfacial, é necessário primeiramente que as fibras possam ser corretamente embebidas pela matriz, o que é chamado também de molhabilidade das fibras, e para que isto seja alcançado, é necessária uma boa dispersão das partículas de madeira na matriz polimérica. Quando a adesão é ruim, podem ser originadas fendas e microvazios que irão atuar como concentradores de tensão e propagadores de trincas (SANTOS, 2011; SHAHI et al., 2012).

Os três fatores citados acima já foram discutidos neste trabalho em tópicos anteriores, entretanto, a sua relação com as propriedades mecânicas dos compósitos pode ser resumida da seguinte maneira:

- O agente compatibilizante tende a melhorar a dispersão e molhabilidade das partículas de madeira na matriz (seja pela redução do caráter hidrofílico da madeira, uma vez que parte dos grupos –OH são consumidos na reação de esterificação, o que reduz a probabilidade da formação dos aglomerados de madeira, ou pelo seu maior índice de fluidez, de 27,8

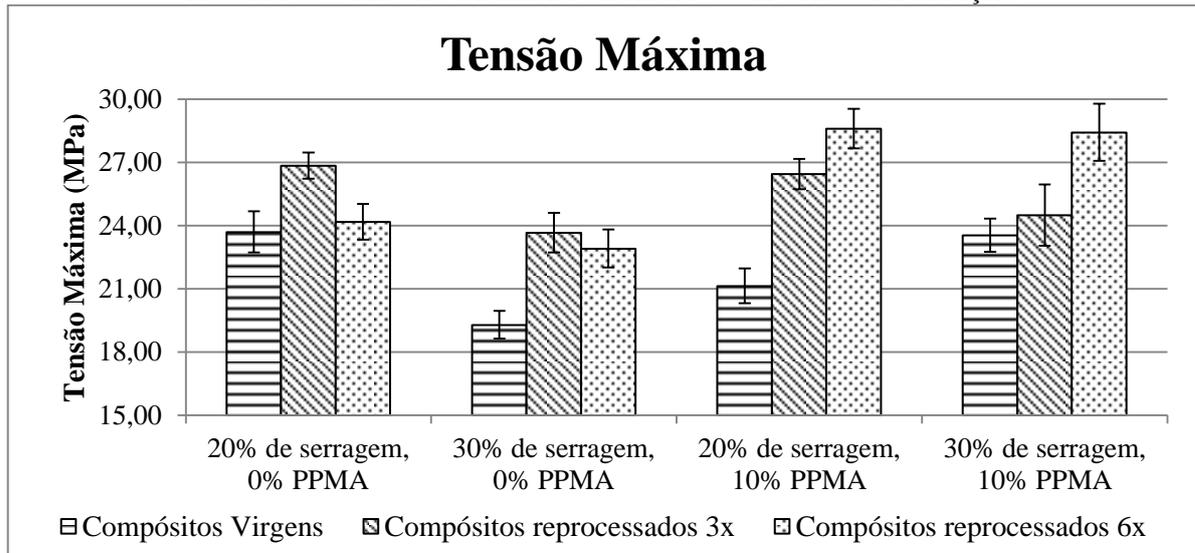
g/10 min contra 3,5 g/10 min do PP utilizado – ambos os valores obtidos em 230°C/2,16 kg). Além disso, o PPMA tende a gerar melhor adesão na interface fibra/matriz, uma vez que ele aumenta a compatibilidade com a madeira, já que os grupos anidridos reagem com os grupos –OH na superfície das fibras vegetais, através da reação de esterificação. Dessa forma, um melhor recobrimento das fibras pode ser alcançado, reduzindo a presença de fendas e microvazios, e por fim, melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos. Os efeitos positivos do PPMA puderam ser observados para os compósitos no estado virgem, no que diz respeito à sua vulnerabilidade frente absorção de água.

- O aumento do teor de madeira tende a resultar em um compósito menos resistente tanto em tração quanto flexão, uma vez que mais madeira implica, geralmente, em pior dispersão e molhabilidade das partículas, o que prejudica a adesão interfacial, e por fim, a transferência de tensão na interface. Entretanto, o compósito pode se tornar mais rígido quando do aumento do teor de serragem, já que, de acordo com Shahi et al. (2012), no campo elástico, aonde as deformações são pequenas, fatores como as propriedades individuais dos componentes (a madeira é mais rígida que o PP) e a homogeneidade da estrutura, são mais influentes do que a adesão interfacial. Reduções no alongamento e na resistência ao impacto também podem ser observadas com o aumento no teor de madeira, pelo mesmo motivo que as resistências à tração e à flexão decrescem.
- O reprocessamento tende a melhorar a dispersão da serragem na matriz, o que já foi observado. Esta melhor dispersão se deu pelo efeito mecânico do processo de extrusão, e também pela redução na viscosidade da matriz (traduzida no maior índice de fluidez dos compósitos reprocessados), em decorrência dos esforços de cisalhamento e temperaturas presentes neste processo, o que já foi amplamente discutido. Os seguidos ciclos de extrusão resultaram, também, em uma distribuição mais uniforme do tamanho das partículas (com a redução na quantidade de partículas grandes), o que, somado à melhor dispersão, tende a ser positivo em termos de propriedades mecânicas. Entretanto, essa redução na viscosidade da matriz, ocasionada pela cisão das moléculas de polipropileno pode também prejudicar as propriedades mecânicas, pois, como discutido na revisão de literatura deste trabalho, cadeias menores, implicam em uma menor capacidade de entrelaçamento das moléculas, por fim reduzindo a resistência dos materiais.

5.6.1 Tensão máxima e de ruptura em tração

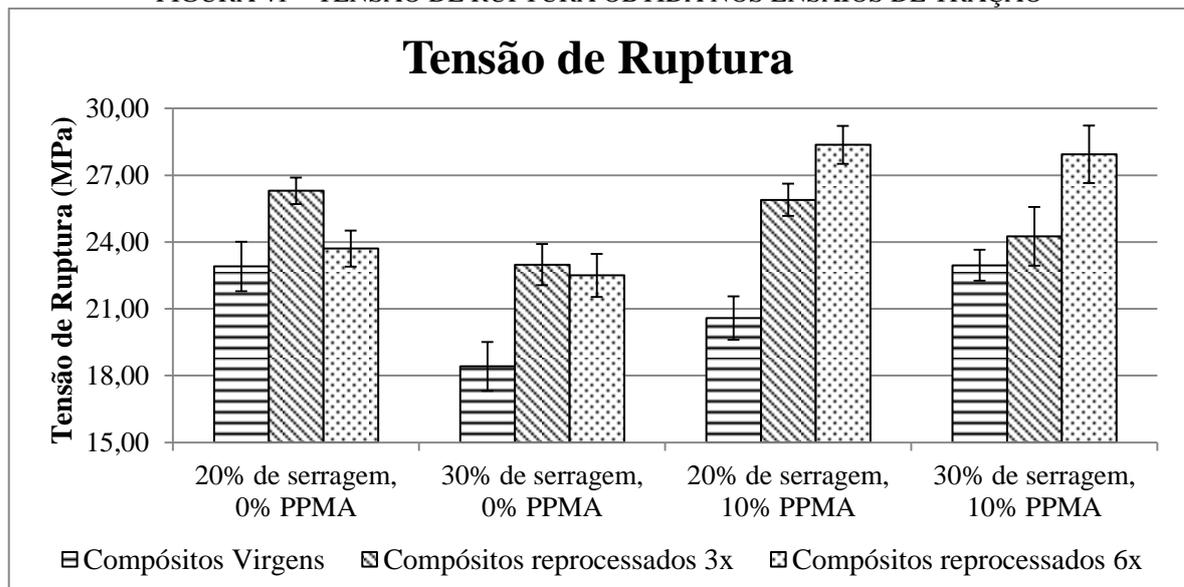
As Figuras 40 e 41 apresentam, respectivamente, os gráficos contendo os resultados de tensão máxima e de tensão de ruptura obtidos nos ensaios de tração para os compósitos estudados, no estado virgem e reprocessados três e seis vezes.

FIGURA 40 – TENSÃO MÁXIMA OBTIDA NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 41 – TENSÃO DE RUPTURA OBTIDA NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO



FONTE: O autor (2017).

O primeiro ponto a ser levado em consideração é que, de maneira geral, o reprocessamento foi positivo, elevando a resistência dos materiais. Nos compósitos sem a

presença de PPMA, é possível observar que houve uma melhora destas propriedades no terceiro ciclo de reprocessamento, seguida pela tendência de queda das mesmas, após o sexto ciclo. Já para os compósitos preparados na presença do agente compatibilizante, verificou-se uma melhora progressiva das propriedades mecânicas até o sexto ciclo de reprocessamento. Os maiores valores para estas propriedades foram obtidos para os compósitos com 20 e 30% em peso de serragem, preparados com PPMA e reprocessados seis vezes. Por outro lado, para o compósito com 30% em peso de serragem, sem o agente compatibilizante e no estado virgem, foram observados os menores valores de tensão máxima e de ruptura.

Além disso, os resultados obtidos de tensão de ruptura acompanharam os resultados de tensão máxima, tendo os valores desta propriedade sido ligeiramente maiores que os obtidos para a tensão de ruptura. Isso pode ser atribuído ao fato de que os materiais pouco se deformaram após terem atingido o valor de tensão máxima.

O aprimoramento na dispersão das partículas de serragem na matriz de polipropileno ao longo dos ciclos de reprocessamento pôde ser constatado através dos resultados dos ensaios de absorção de água e pelas imagens obtidas por MEV. Sendo assim, eram esperadas melhores propriedades mecânicas dos materiais, em decorrência da melhor dispersão, ao longo dos ciclos de reprocessamento. Além disso, outro ponto discutido, o qual também foi relacionado ao reprocessamento, é a redução do tamanho das partículas de madeira. Todos estes fatores apontam para a obtenção de uma estrutura cada vez mais homogênea ao longo do reprocessamento, e os seus efeitos podem ser assim resumidos:

- Devido aos seguidos ciclos de extrusão, as partículas de serragem maiores se tornaram mais escassas, devido à quebra, que pode ter ocorrido tanto no comprimento quanto no diâmetro das fibras, de forma que fosse obtida uma distribuição mais homogênea em termos do tamanho das partículas, até porque, partículas menores são menos suscetíveis à quebra e, portanto, à redução no tamanho (SOCCALINGAME et al., 2015b);
- A menor viscosidade da matriz, combinada ao efeito mecânico do reprocessamento, além da própria redução no tamanho das partículas facilitou a dispersão da serragem na matriz polimérica;
- Foi obtido, dessa maneira, uma estrutura mais homogênea, além de uma melhor molhabilidade das fibras de madeira pela matriz polimérica, o que está de acordo com as imagens obtidas por MEV nas Figuras 27 e 28 (a respeito da distribuição e do tamanho das partículas de madeira), e 34 e 35 (que apresentam casos para os quais foi observada uma melhor adesão interfacial);

- O maior contato entre as fibras e a matriz propiciou uma melhor transferência de esforços na interface entre estas duas fases, resultando em melhores propriedades mecânicas, o que está de acordo com o que foi discutido na revisão de literatura deste trabalho (ao longo da seção 3.1.3).

Ainda, sobre o reprocessamento, é possível observar que a dispersão das fibras tem um efeito muito grande sobre as propriedades finais dos compósitos. Ao se comparar os compósitos reprocessados três vezes com o mesmo teor de madeira, nota-se que as propriedades de tensão máxima e tensão de ruptura dos compósitos sem compatibilizante atingiram valores muito similares daqueles obtidos para os compósitos feitos com PPMA. Para os compósitos com 20% de serragem, sem a adição de PPMA, as tensões máxima e de ruptura obtidas foram de 26,8 MPa e 26,3 MPa, respectivamente, contra 26,4 MPa e 25,9 MPa para os compósitos com a adição do compatibilizante. Nos compósitos com 30% de serragem sem PPMA, estes valores foram de 23,7 MPa e 23,0 MPa contra 24,5 MPa e 24,2 MPa para os compósitos preparados na presença do agente compatibilizante.

Sendo assim, a presença do PPMA resultou em propriedades ligeiramente maiores para 30% de serragem, o que pode ser atribuído ao fato de que, para maiores teores de madeira, o compatibilizante permite uma melhor dispersão e adesão entre a serragem e a matriz, enquanto que para o teor de 20% isto não é percebido. Mesmo assim, pelas diferenças entre as propriedades serem pequenas, e estarem compreendidas dentro dos intervalos de desvio-padrão, o efeito da melhor dispersão obtida pelo reprocessamento no terceiro ciclo sobre as propriedades dos compósitos é preponderante sobre o do compatibilizante.

Outro ponto importante a ser discutido a respeito dos compósitos reprocessados três vezes, é o efeito do teor de madeira. Pode-se ser observado que tanto para compósitos com a adição de PPMA, quanto para os compósitos sem este compatibilizante, mais madeira resultou em menor resistência (traduzida em menores valores de tensão máxima e de ruptura) que está em concordância com o que foi apresentado no início deste capítulo.

Quanto aos compósitos no estado virgem, é difícil distinguir, para alguns casos, a verdadeira influência do teor de madeira e do PPMA sobre as propriedades dos materiais. Enquanto que, nos compósitos preparados sem a presença de PPMA, o maior teor de madeira resultou em menor resistência, o que está de acordo com o esperado, isto não foi observado para os compósitos preparados na presença do agente compatibilizante, aonde o oposto ocorreu. Além disso, o efeito do PPMA é percebido para o teor de 30% de serragem, aonde o compósito sem compatibilizante obteve piores propriedades em comparação ao compósito

feito na presença do PPMA. Entretanto, para o teor de 20% de madeira, o compósito sem PPMA resultou em propriedades superiores ao compósito preparado com este compatibilizante. Estas discrepâncias podem ser atribuídas à má dispersão obtida nos compósitos no estado virgem, o que explica uma maior aleatoriedade nos resultados, devido à estrutura heterogênea, que pôde ser observada para as imagens obtidas por MEV (Figuras 27 e 28).

O efeito da presença do agente compatibilizante fica mais claro ao se comparar as tensões máxima e de ruptura para todos os compósitos reprocessados seis vezes. Como já mencionado, para os compósitos preparados na presença de PPMA estas propriedades melhoraram do terceiro para o sexto ciclo. Já para os materiais sem a adição deste compatibilizante, estas propriedades decresceram no caso dos compósitos com 20% em peso de serragem, e praticamente se mantiveram (porém com uma pequena tendência de queda) para o teor de serragem de 30%.

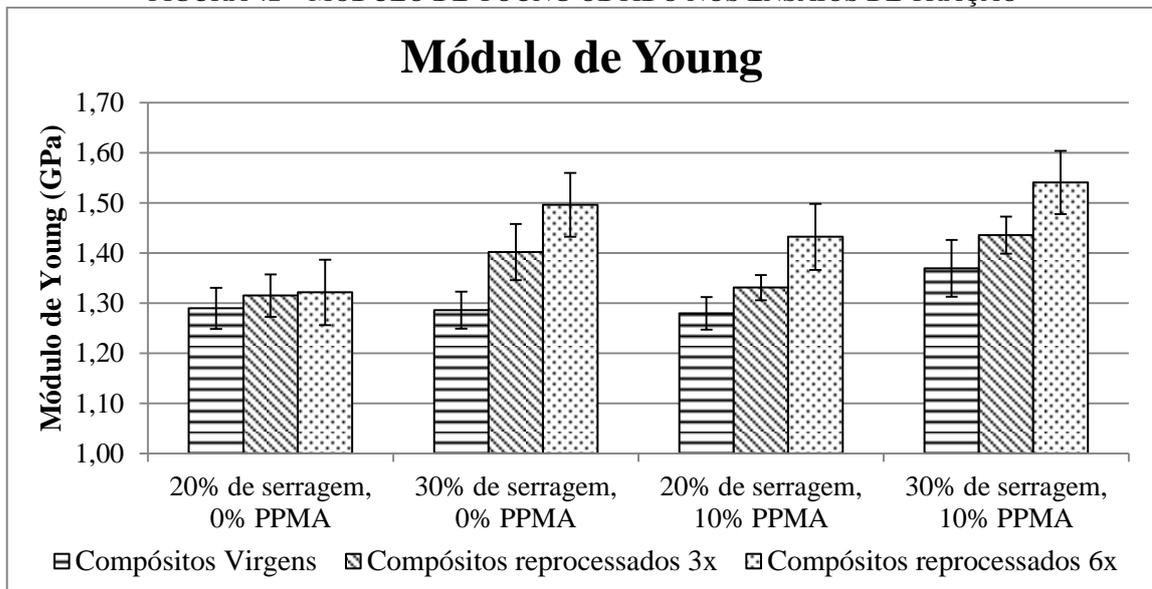
Dois possíveis fenômenos, ligados ao PPMA, podem justificar a variação nestas propriedades:

- O primeiro está relacionado à degradação térmica da madeira ao longo dos ciclos de reprocessamento. Os resultados para os ensaios de absorção de água dos compósitos virgens demonstraram que, de fato, o agente compatibilizante proporcionou um melhor recobrimento da serragem. Este melhor recobrimento da serragem pode ter levado a uma maior proteção das partículas de madeira durante os ciclos iniciais de reprocessamento, reduzindo a degradação das mesmas. Dessa forma, as partículas de madeira dos compósitos produzidos com o PPMA chegariam ao sexto ciclo de reprocessamento com um menor grau de degradação térmica, em comparação com as partículas dos compósitos produzidos sem o agente compatibilizante, aonde a maior degradação pode ter afetado a adesão interfacial e gerado vazios na estrutura. Os resultados obtidos nos ensaios de densidade podem ajudar a confirmar esta hipótese, uma vez que os compósitos sem PPMA experimentaram, após o sexto ciclo, uma redução na densidade, enquanto que nos compósitos preparados com o agente compatibilizante, a densidade pouco variou.
- O segundo fenômeno pode estar simplesmente relacionado à maior adesão interfacial gerada pelo PPMA. A maior dispersão permitiu que mais grupos anidrido do PPMA entrassem em contato com a superfície da madeira, permitindo a reação com os grupos hidroxila ($-OH$) das fibras vegetais em mais pontos.

De fato, ao se comparar as superfícies dos compósitos fraturados em tração das Figuras 27 e 28, para os compósitos reprocessados seis vezes, é possível observar vários pontos pretos, resultantes de cavidades deixadas pelas fibras arrancadas, os que estão presentes em maior número para os compósitos sem PPMA. Este fato reforça que, para estes materiais, a adesão interfacial foi baixa. Entretanto, para comprovar esta teoria seria necessária a observação de mais corpos de prova para estes casos, além de uma análise mais cuidadosa da superfície, com a utilização de programas de computador indicados para análise de imagens.

5.6.2 Módulo de Young

FIGURA 42 – MÓDULO DE YOUNG OBTIDO NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO



FONTE: O autor (2017).

A Figura 42 apresenta os resultados obtidos para o módulo de Young dos compósitos no estado virgem, e reprocessados três e seis vezes. É possível observar que existe uma tendência, em todos os casos, de aumento no módulo com o reprocessamento, apesar de que para os compósitos com 20% de serragem sem a adição PPMA, os valores praticamente se mantêm iguais. Como discutido, a rigidez do material depende do teor de madeira, e também da homogeneidade do material, sendo assim, este aumento no módulo pode ser atribuído à melhor dispersão das partículas de madeira na matriz, conseguida no reprocessamento, o que melhorou o desempenho do material em pequenas deformações (que é o caso da deformação no regime elástico).

Quanto ao teor de madeira, para os compósitos no estado virgem e sem PPMA, não existe diferença no valor do módulo. Entretanto com o reprocessamento, a diferença nesta propriedade para os diferentes teores de madeira aumenta, sendo obtidos maiores valores de módulo para o compósito com 30% de serragem (o que está de acordo com a teoria, uma vez que mais madeira, em geral, implica na maior rigidez do material), reforçando a hipótese de que o reprocessamento, ao homogeneizar a estrutura do material (em termos de tamanho de partícula e dispersão), torna o compósito mais rígido, pois permite que a madeira atue efetivamente como reforço. Quanto aos compósitos preparados na presença do agente compatibilizante, dois aspectos da presença do PPMA, que influenciaram o módulo de Young, devem ser destacados:

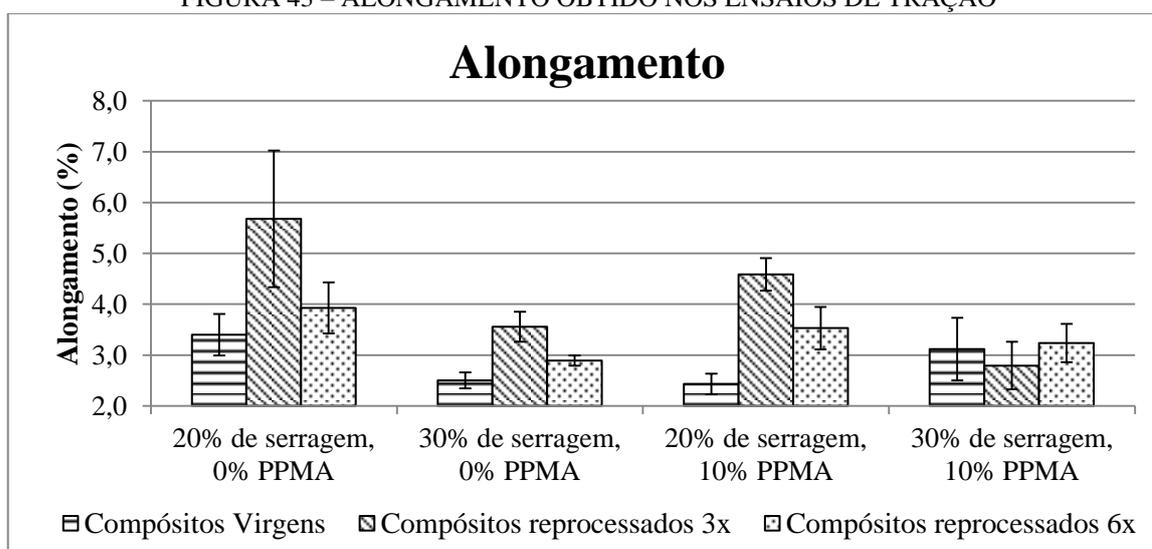
- A observação das propriedades de absorção de água, tensão máxima de ruptura e módulo de Young, indica que o PPMA de fato é responsável por garantir, nos compósitos virgens uma melhor dispersão das partículas de madeira na matriz, e que isto é mais perceptível para maiores teores de madeira, no caso, dos compósitos com 30% em peso de serragem. Ao comparar o efeito da presença do agente compatibilizante nestes compósitos, no estado virgem, verifica-se que enquanto o módulo para o compósito sem PPMA foi de 1,29 GPa, o resultado obtido para o compósito preparado com este compatibilizante foi de 1,37 GPa.
- Apesar de ambos os compósitos com 20% de serragem, no estado virgem, terem partido de valores semelhantes, após o sexto ciclo, o compósito preparado na presença de PPMA obteve um módulo de Young de 1,43 GPa contra 1,32 GPa para o compósito sem a adição deste compatibilizante. A mesma tendência também pôde ser observada para os compósitos com 30% de serragem, entretanto a diferença foi menor (4 GPa a mais para o material preparado com PPMA), ficando dentro do intervalo de valores do desvio padrão. Mesmo assim, este fato (maiores módulos para os compósitos preparados com PPMA e reprocessados seis vezes) pode reforçar a hipótese de que o PPMA reduziu a degradação das partículas de madeira, devido ao recobrimento mais eficiente já nos primeiros ciclos de reprocessamento.

5.6.3 Alongamento em tração

A Figura 43 apresenta os resultados obtidos para o alongamento, ou seja, a ductilidade dos compósitos no estado virgem, e submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento, através dos ensaios de tração. Para todos os casos, à exceção dos

compósitos com 30% de serragem e 10% de PPMA, a tendência verificada é a de um aumento no alongamento para os compósitos reprocessados três vezes, em relação aos compósitos no estado virgem, seguido de um decréscimo nesta propriedade após o sexto ciclo de reprocessamento. Quanto aos compósitos com 30% em peso de serragem e 10% de PPMA, o percentual de deformação se manteve praticamente constante ao longo dos ciclos de reprocessamento.

FIGURA 43 – ALONGAMENTO OBTIDO NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO



FONTE: O autor (2017).

Esta tendência de aumento na deformação após o terceiro ciclo seguido da redução após o reprocessamento dos compósitos por seis vezes pode ser justificada da seguinte maneira:

- Uma melhor dispersão e homogeneidade estrutural foram conseguidas no terceiro ciclo de reprocessamento, o que permitiu uma melhor molhabilidade das partículas de madeira, permitindo uma melhor adesão interfacial, reduzindo a presença de microvazios e dos aglomerados de serragem, o que permitiu que o material sofresse maiores deformações. A redução dos microvazios foi uma das causas citadas por Beg e Pickering (2008) para justificar o aumento no alongamento experimentado pelos compósitos reprocessados. Além disso, a redução no tamanho das partículas pode ter contribuído para um maior alongamento, uma vez que, de acordo com Soccalingame et al. (2015b), que também observaram um aumento na ductilidade dos compósitos após o reprocessamento, partículas menores reduzem a propagação de trincas.

- Já a redução no alongamento pode ser explicada através da redução do peso molecular da matriz de polipropileno, ocorrida devido às cisões de cadeia em decorrência dos ciclos de reprocessamento. Faz sentido que um menor peso molecular tenha sido obtido para maior quantidade de ciclos de reprocessamento. Como discutido, o entrelaçamento em moléculas menores tem menor chance de ocorrer, reduzindo a resistência da matriz, o que, por fim, reduz a capacidade de deformação do material.

Quanto ao maior teor de madeira, se em relação ao módulo de elasticidade são esperados maiores valores para esta propriedade, para o alongamento ocorre o oposto, o que pode ser observado para os compósitos sem a adição de PPMA. Essa mesma tendência não é verificada para compósitos preparados na presença do agente compatibilizante, uma vez que, da mesma maneira que o compósito com 20% de serragem partiu de baixos valores de resistência à tração (tensão máxima), no estado virgem, o mesmo aconteceu para o alongamento, aonde o valor obtido foi ainda menor do que o do compósito com o mesmo teor de madeira sem compatibilizante (2,4% contra 3,4%), e isso se deve, provavelmente, a uma baixa dispersão das fibras na matriz. Entretanto, após o terceiro ciclo a ductilidade do material aumenta, sendo observada a tendência de queda para o sexto ciclo.

Em relação ao compósito com 30% de serragem e 10% de PPMA (apesar do fato de que os valores de desvio-padrão são maiores do que as variações das propriedades), no lugar de uma maior deformação para o terceiro ciclo de reprocessamento, foi observada uma tendência de redução nesta propriedade, o que poderia ser explicado pela maior rigidez o material. Entretanto, esta redução não foi verificada para o compósito com o mesmo teor de madeira, porém sem a adição de PPMA, e mesmo que este compósito tenha partido de um valor de deformação muito baixo, o valor desta propriedade para o terceiro ciclo ainda é maior que o valor apresentado para o compósito preparado na presença de PPMA. Uma vez que ambos os materiais apresentaram praticamente o mesmo valor de módulo para o terceiro ciclo de reprocessamento, esta hipótese tende a ser descartada, e mais investigações são necessárias. Para o sexto ciclo, no entanto, foi verificado uma pequena tendência de aumento para o alongamento, o que reforça a hipótese de que o resultado obtido para o terceiro ciclo é anômalo.

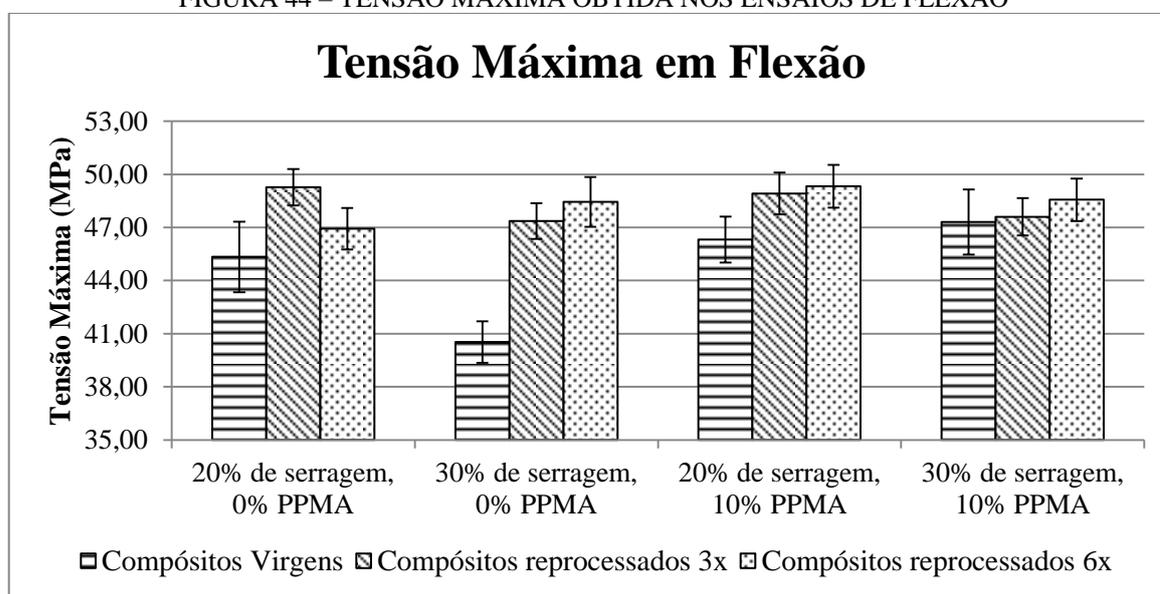
Devido aos altos valores de desvio-padrão, a influência do PPMA sobre estes resultados deve ser discutida somente em termos de tendências nas variações do alongamento. Nos compósitos virgens, a deformação máxima para os compósitos com 30% de serragem, foi de 2,5% para o compósito sem PPMA contra 3,1% para o material preparado com este

compatibilizante. Este aumento no alongamento para o compósito feito com PPMA reforça o que já havia sido discutido, ou seja, de que a presença deste agente compatibilizante melhora a dispersão das partículas de madeira nos compósitos virgens para maiores teores de madeira. Entretanto, ao se realizar a mesma comparação para os compósitos com 20% de serragem, a mesma tendência não é observada, talvez pela baixa dispersão obtida especialmente para o compósito com este teor de madeira, no estado virgem, o que já foi discutido.

5.6.4 Resistência à flexão

A Figura 44 apresenta os resultados obtidos de tensão máxima em flexão para os compósitos no estado virgem e reprocessados três e seis vezes. É possível observar que, de maneira geral, o reprocessamento melhorou a resistência à flexão dos materiais, e isso se deu pela melhor dispersão e adesão das fibras de madeira na matriz de PP, além do fato da estrutura ter se tornado mais uniforme com a redução no tamanho das partículas maiores de serragem. Dessa maneira, uma melhor transferência de esforços na interface fibra/matriz foi conseguida, resultando na maior resistência do material.

FIGURA 44 – TENSÃO MÁXIMA OBTIDA NOS ENSAIOS DE FLEXÃO



FONTE: O autor (2017).

A presença do agente compatibilizante pode ser novamente notada para os compósitos com 30% em peso de serragem, no estado virgem, aonde o compósito preparado na presença do PPMA obteve um valor de tensão máxima de 47 MPa contra menos de 41 MPa para o compósito sem a adição do agente compatibilizante, reforçando que o efeito do

PPMA, de melhorar a dispersão das partículas de madeira na matriz, é mais evidente para maiores teores de madeira, o que já foi observado para os outros resultados discutidos até agora. Entretanto a importância do reprocessamento para a dispersão das fibras na matriz também pode ser novamente comprovada, uma vez que após o terceiro ciclo de reprocessamento, as propriedades de ambos estes compósitos atingem valores muito parecidos, de aproximadamente 48 MPa e 47 MPa, para os compósitos com PPMA e sem a adição deste compatibilizante, respectivamente. Após o sexto ciclo as propriedades para estes compósitos continua bastante parecida.

Quanto aos compósitos com 20% de serragem a diferença da presença do agente compatibilizante pode estar na diferença verificada para os compósitos reprocessados seis vezes, onde o material preparado na presença do PPMA atingiu um valor ligeiramente maior do que aquele do compósito preparado sem a adição deste compatibilizante. Além disso, existe uma tendência de queda da resistência à flexão, do terceiro para o sexto ciclo de reprocessamento para o compósito sem PPMA. Resultados similares foram observados para as propriedades de tensão máxima e de ruptura, sendo que dois fenômenos ligados ao PPMA foram citados para explicar esta tendência, sendo eles:

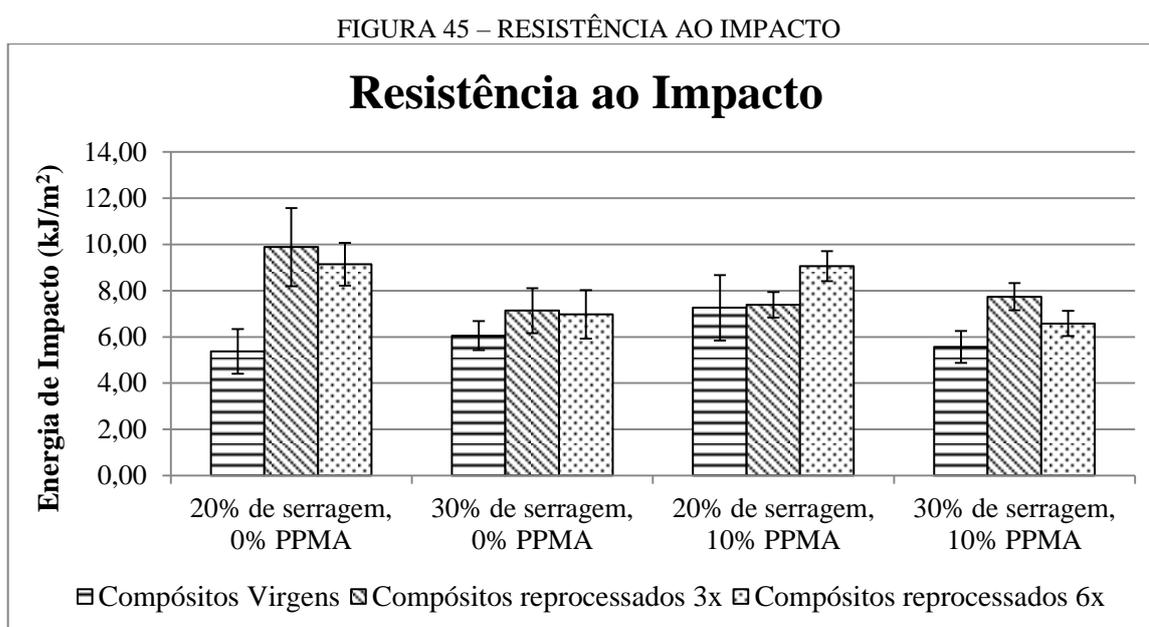
- A menor degradação térmica sofrida pelas fibras de madeira nos ciclos iniciais de reprocessamento nos compósitos preparados na presença do agente compatibilizante;
- A melhor adesão fibra/matriz gerada pelo PPMA.

Entretanto, para este caso, esta discussão pode ser descartada, já que a variação das propriedades é menor do que o intervalo de valores do desvio-padrão, e esta tendência de redução só foi verificada para os compósitos com 20% de serragem. Por fim, para os compósitos no estado virgem e reprocessados três vezes, os valores obtidos para a resistência à flexão para os compósitos com este teor de madeira, com e sem a adição de PPMA, foram bastante similares.

Os efeitos do aumento do teor de madeira foram menos perceptíveis nos ensaios de flexão, exceto para os compósitos sem a adição de PPMA no estado virgem, aonde a tensão máxima em flexão para o compósito com 30% de serragem foi visivelmente inferior àquela calculada para o compósito com o teor de 20% de carga. Entretanto existe uma tendência de melhores propriedades para menores teores de madeira em todos os compósitos reprocessados três vezes, e também para os compósitos preparados com o agente compatibilizante e reprocessados seis vezes.

Como explicado, a piora na resistência dos compósitos quando de maiores teores de madeira é causada principalmente pela pior dispersão das fibras na matriz. A pior dispersão, como já mencionado, resulta em microvazios e fendas na interface que atuam como concentradores de tensão. Entretanto, o efeito dos concentradores de tensão é percebido efetivamente quando o material é submetido a esforços de tração. Já nos ensaios de flexão, existem esforços de tração (na superfície inferior do corpo de prova) e também de compressão (na face superior do corpo de prova), e assim, o efeito dos concentradores de tensão é menos visível, tanto que em materiais muito frágeis, como os cerâmicos, o comportamento tensão-deformação é normalmente observado através de ensaios de flexão ao invés de ensaios de tração (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

5.6.5 Resistência ao impacto



FONTE: O autor (2017).

A Figura 45 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de impacto referente aos compósitos no estado virgem e submetidos a três e seis ciclos de reprocessamento. Da mesma forma que para os outros resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados, convém discutir o efeito da presença do agente compatibilizante, do teor de madeira e do reprocessamento sobre a resistência ao impacto dos materiais.

Diversos autores relatam que o uso de agentes compatibilizantes melhora a resistência ao impacto dos materiais (YEH, KIM e GUPTA, 2013; NDIAYE, GUEYE e

DIOP, 2013; SOBCZAK et al.,2013; ZHANG, 2014). Entretanto, a presença do PPMA parece ter surtido efeito positivo somente quando comparados os compósitos no estado virgem com 20% de serragem e mesmo assim, devido ao intervalo de valores do desvio padrão, existe somente uma tendência de que o compósito com PPMA tenha obtido maior valor de resistência ao impacto quando comparado ao material sem a presença do compatibilizante. Quanto aos compósitos no estado virgem, era esperado que o compósito com 30% em peso de serragem preparado com o agente compatibilizante obtivesse melhor resultado do que o compósito com o mesmo teor de madeira sem a adição do PPMA, uma vez que foi observada esta tendência para outras propriedades, mas este efeito não foi verificado para a resistência ao impacto.

A maior resistência ao impacto, comparando os compósitos no estado virgem e com 20% de serragem, para o material preparado com o PPMA, pode estar no fato de que o compatibilizante pode ter melhorado a dispersão e adesão na interface fibra/matriz, o que é reforçado pelos resultados de absorção de água. Sendo assim, mais energia foi necessária para romper o corpo de prova, devido a melhor ligação entre as partículas de madeira e a matriz polimérica (ZHANG, 2014). Esta teoria, no entanto, não está em concordância com os resultados obtidos para os ensaios de tração, aonde estes compósitos (com 20% de serragem com PPMA) obtiveram piores resultados tanto de tensão máxima e de ruptura, quanto no alongamento, em comparação aos compósitos com o mesmo teor de serragem e sem a presença de PPMA. Entretanto, a comparação entre estes ensaios deve ser cuidadosa, uma vez que as taxas de deformação envolvidas são muito diferentes, o que pode explicar diferentes comportamentos ou tendência para os mesmos materiais.

Neste sentido, diferentemente dos resultados para os ensaios de tração e flexão, o compósito com 30% de serragem, no estado virgem, e com PPMA obteve uma resistência ao impacto muito semelhante àquela do compósito nas mesmas condições, porém sem a adição do agente compatibilizante, o que foi comentado anteriormente. Acontece que o teor de madeira exerce grande influência no comportamento dos materiais testados pelo ensaio de impacto. De acordo com Zhang (2014), a adição de fibras de madeira ao material termoplástico aumenta a quantidade de concentradores de tensão, na forma de fendas e microtrincas, e menos energia é necessária para fraturar o compósito. Além disso, de acordo com o autor, a carga reduz a mobilidade das cadeias e, por conseguinte, a sua capacidade de absorver energia durante a propagação da trinca. É provável, então, que para os compósitos com 30% de serragem no estado virgem, a melhor dispersão e adesão obtida para o compósito com PPMA (e verificada através dos ensaios de absorção de água, tração e flexão) não foi

suficiente, devido ao justamente ao alto teor de madeira, para trazer melhores resultados também nos ensaios de impacto, frente às altas taxas de deformação envolvidas. A influência do teor de madeira pode também ser observada para os outros compósitos aonde os maiores valores de resistência ao impacto foram alcançados para os compósitos com 20% em peso de serragem.

A influência do reprocessamento pode ser notada para todos os compósitos, sendo menos visível para o compósito com 30% de serragem sem a adição de PPMA, aonde, apesar de existir uma pequena tendência de melhora na resistência ao impacto, a variação está dentro do intervalo de valores de desvio padrão. Os compósitos com 20% de serragem e sem a adição de PPMA apresentaram o maior aumento na resistência ao impacto, de $5,4 \text{ kJ/m}^2$ para o material no estado virgem contra $9,9 \text{ kJ/m}^2$ para o compósito reprocessado três vezes. Nos compósitos com o mesmo teor de serragem, preparados com PPMA, o aumento foi de $7,3 \text{ kJ/m}^2$ no estado virgem para $9,1 \text{ kJ/m}^2$ nos compósitos reprocessados seis vezes. Por fim, nos compósitos com 30% em peso de serragem, preparados com o agente compatibilizante, o aumento foi de $5,6 \text{ kJ/m}^2$ para o compósito no estado virgem para $7,8 \text{ kJ/m}^2$ nos compósitos reprocessados seis vezes. É provável que esse aumento na resistência ao impacto esteja relacionado à obtenção de uma estrutura mais uniforme do material, tanto pela melhor dispersão e molhabilidade das partículas de serragem na matriz polimérica, e também pela redução na quantidade de partículas grandes.

Ainda existe uma tendência de redução na resistência ao impacto, no sexto ciclo, para os compósitos com 20% de serragem sem PPMA, e com o teor de 30% de serragem, preparado com o agente compatibilizante. Esta redução, apesar de pequena, e dentro do intervalo de desvio padrão, pode estar relacionada à redução no tamanho das moléculas de PP devido às já mencionadas cisões de cadeia. Beg e Pickering (2008) também observaram a redução da resistência ao impacto no reprocessamento de compósitos plástico-madeira, a que foi atribuída também à redução do peso molecular do PP.

5.6.6 Considerações gerais

Em relação às propriedades mecânicas, alguns cuidados devem ser tomados quando da comparação dos efeitos do reprocessamento verificados neste trabalho, com os efeitos do reprocessamento observados por outros autores. Neste sentido, no trabalho de Beg e Pickering (2008), já descrito na revisão de literatura deste trabalho, foi verificada uma redução gradativa na resistência à tração de compósitos com 40% em peso de fibra de pinus, enquanto que para

teores de madeira de 50%, uma pequena melhora nesta propriedade foi observada para até dois ciclos de reprocessamento, a que foi seguida também de um decréscimo para os ciclos de reprocessamento subsequentes. De acordo com os autores, este decréscimo nas propriedades foi devido à redução no comprimento nas fibras de madeira (de 2,36 mm para 0,37 mm). Este é um ponto muito importante, e deve ser levado em consideração na comparação com este estudo. Quando a madeira é utilizada na forma de fibras, o maior comprimento resulta em melhores propriedades mecânicas, o que foi discutido na revisão de literatura deste trabalho.

É importante ressaltar que a madeira utilizada no presente estudo, diferentemente do trabalho citado acima, encontra-se na forma de partículas e não na forma de fibras. Em compósitos reforçados por partículas de madeira, melhores propriedades mecânicas são obtidas para partículas menores, o que já foi discutido por Shahi et al. (2012) e Soccalingame et al. (2015b). Diferenças como o tipo de carga podem explicar as diferentes tendências em relação à tensão máxima observadas para os dois trabalhos, em relação aos efeitos do reprocessamento.

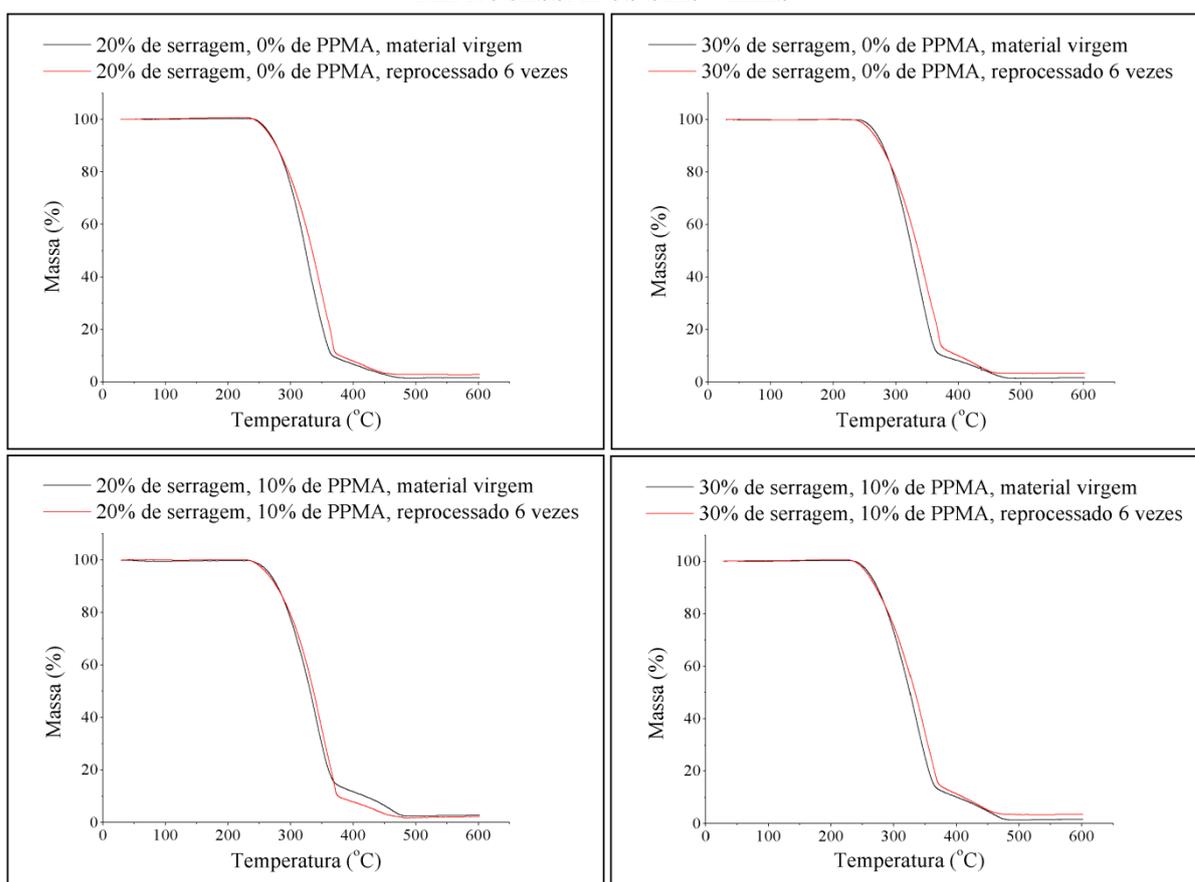
Outra diferença importante ao se comparar trabalhos que estudam os efeitos do reprocessamento sobre as propriedades dos compósitos é a maneira com a qual os compósitos foram preparados. A maior parte destes trabalhos se utilizou de extrusoras de rosca dupla na preparação de seus compósitos, ou seja, os compósitos partiram de condições muito mais favoráveis de dispersão das fibras de madeira na matriz polimérica em comparação com este estudo, no qual foi utilizada uma extrusora monorosca. Dessa maneira, com o reprocessamento, autores como Shahi et al. (2012) e Petchwattana, Covavisaruch e Sanetuntikul (2012) observaram redução nas propriedades mecânicas de resistência à flexão, e Soccalingame et al. (2015b) verificaram que a resistência à tração praticamente se manteve constante, enquanto que neste trabalho houve, em alguns casos, melhoras sensíveis nestas propriedades.

5.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

5.7.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os efeitos do reprocessamento foram verificados em termos da estabilidade térmica dos compósitos preparados. Para isso foram realizados ensaios de análise termogravimétrica (TGA) para os compósitos no estado virgem e reprocessados seis vezes. A Figura 46 apresenta as curvas (da porcentagem da perda de massa em função da temperatura) obtidas para cada material, sendo as curvas em preto e vermelho referentes aos materiais no estado virgem e reprocessados seis vezes, respectivamente.

FIGURA 46 – CURVAS REFERENTES AOS ENSAIOS DE TGA PARA COMPÓSITOS VIRGENS E REPROCESSADOS SEIS VEZES.



FONTE: O autor (2017).

A primeira análise das curvas se deu de acordo com a mesma metodologia utilizada por Ratanawilai et al. (2014) e Bouza et al. (2011) que verificaram a temperatura para valores específicos de perda de massa. Dessa maneira, na Tabela 6 estão expostas as temperaturas

para as perdas de massa de 10, 20, 30, 40 e 50%, além da temperatura na qual a perda de massa efetivamente se inicia (ponto que marca o final do primeiro patamar da curva de perda de massa aonde a massa se mantém em cerca de 100%), denominada T_0 , e da temperatura aonde a curva da perda de massa se estabiliza ($T_{MÁX}$).

TABELA 6 – TOTALIDADE DOS COMPÓSITOS PREPARADOS

Compósito	Temperaturas em diferentes perdas de massa (°C)						
	T_0	T_{10}	T_{20}	T_{30}	T_{40}	T_{50}	$T_{MÁX}$
20% de serragem, 0% de PPMA, material virgem	240	277	294	306	316	324	471
20% de serragem, 0% de PPMA, reprocessado seis vezes	235	277	297	312	324	335	454
30% de serragem, 0% de PPMA, material virgem	243	280	295	307	317	326	473
30% de serragem, 0% de PPMA, reprocessado seis vezes	236	276	297	312	325	336	459
20% de serragem, 10% de PPMA, material virgem	235	279	297	310	321	331	479
20% de serragem, 10% de PPMA, reprocessado seis vezes	231	277	299	314	326	337	469
30% de serragem, 10% de PPMA, material virgem	235	274	291	304	315	326	475
30% de serragem, 10% de PPMA, reprocessado seis vezes	233	271	292	309	322	334	468

FONTE: O autor (2017).

Pelos resultados mostrados na Figura 46 e os valores da Tabela 6 é possível observar que as suas curvas são gradualmente deslocadas para maiores temperaturas (a partir de T_{20}), o que de acordo com Beg e Pickering (2008), sugere maior estabilidade térmica para os compósitos reprocessados. Os autores propõem que isto foi causado pelo aumento da cristalinidade da matriz de polipropileno e também pela melhor adesão interfacial a qual foi observada através das superfícies de fratura de corpos de prova rompidos. No presente estudo, tanto as imagens obtidas por MEV quanto os resultados dos ensaios mecânicos sugerem melhor dispersão e adesão interfacial, o que poderia justificar o aumento da estabilidade térmica. Ratanawilai et al. (2014) também mencionam que a maior adesão interfacial entre as partículas de madeira e a matriz polimérica resultam em menor porcentagem de perda de massa e maior estabilidade térmica.

No entanto, é importante observar que os compósitos reprocessados iniciam a decomposição térmica em menores temperaturas (menores valores de T_0) quando comparados aos compósitos no estado virgem. O mesmo fenômeno é observado ao se comparar os

compósitos em relação à presença do agente compatibilizante, já que para os dois teores de madeira, tanto nos compósitos virgens quanto nos reprocessados, o PPMA reduziu a temperatura de início de decomposição (realizando a comparação para os mesmos teores de madeira). Em ambos os casos, este fato (da decomposição térmica ter início em menores temperaturas), pode estar relacionado à redução do peso molecular, uma vez que, tanto os compósitos preparados com PPMA, quanto os compósitos reprocessados, apresentaram maiores índices de fluidez em comparação aos compósitos sem a presença do agente compatibilizante, e aos compósitos no estado virgem, respectivamente.

Como já mencionado, o maior índice de fluidez do compósito (ou seja, a menor viscosidade) reflete (quando a comparação é realizada entre teores iguais de madeira) o menor peso molecular da matriz. De acordo com Santos et al. (2015), dois processos opostos, relacionados ao menor peso molecular dos polímeros, podem ocorrer: em primeiro lugar, pode-se esperar uma redução na resistência térmica, devido a redução no peso molecular, entretanto, ao mesmo tempo, a redução no peso molecular pode ser acompanhada de um aumento na cristalinidade da matriz (uma vez que a compactação das moléculas é facilitada pela redução do peso molecular, ou seja, do tamanho das moléculas), resultando no aumento da resistência térmica do material.

Como será discutido posteriormente, o percentual de cristalinidade dos compósitos pouco se alterou com o reprocessamento e, além disso, o PPMA, com seu menor índice de fluidez, também não resultou de maneira geral, no aumento da cristalinidade geral da matriz. Isto reforça a hipótese de que a redução na temperatura de início de decomposição (T_0) para os compósitos reprocessados em comparação aos materiais no estado virgem, e também para os compósitos preparados na presença do agente compatibilizante, em relação aos compósitos sem o PPMA, está relacionada à redução no peso molecular destes materiais. Touati et al. (2011) também observaram uma redução na temperatura de início de degradação térmica (para 5% de perda de massa) para nanocompósitos de PP/Cloisite 15A (nome comercial para um tipo de argila organofílica utilizada como “nano carga”) preparados com PPMA, em relação aos mesmos compósitos sem este compatibilizante. Um dos motivos para esta redução de temperatura foi o baixo peso molecular do compatibilizante utilizado.

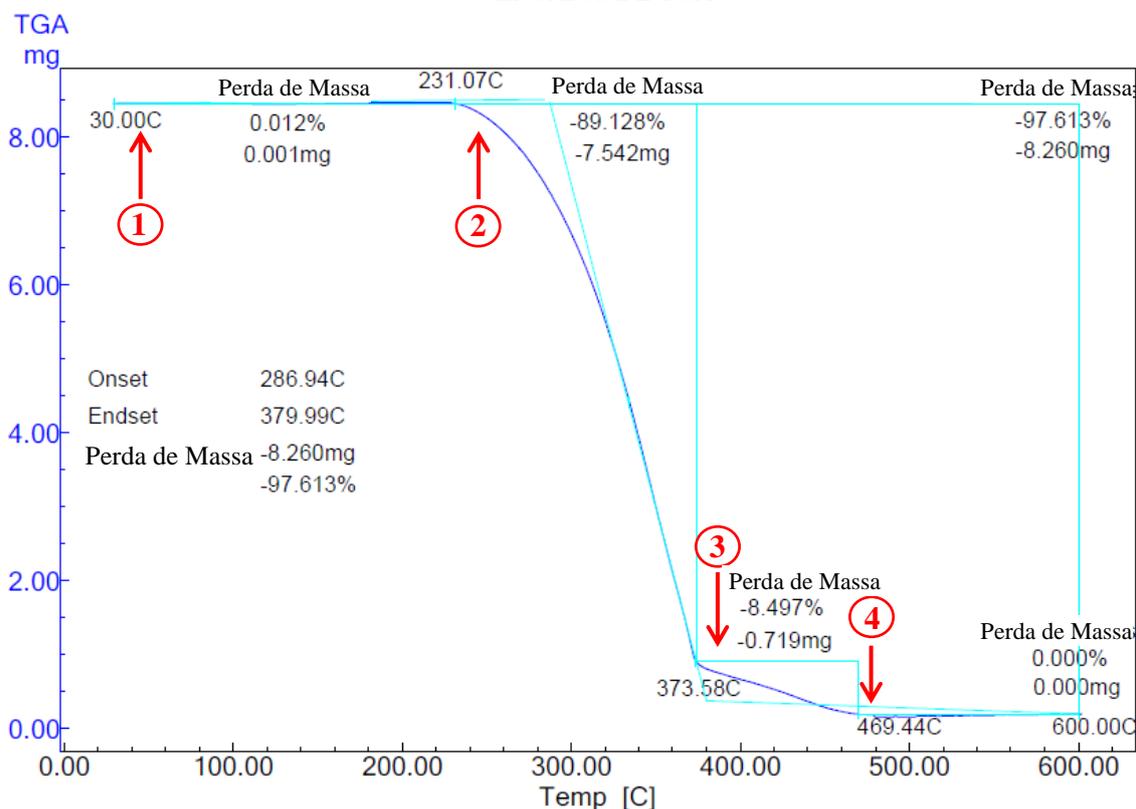
É importante verificar também que estas diferenças entre os resultados de TGA são muito pequenas, e que essencialmente, a estabilidade térmica dos compósitos não se alterou de maneira significativa com os ciclos de reprocessamento, ou com a adição do agente compatibilizante. Da mesma maneira, a diferença nos teores de madeira também não trouxe efeitos significativos e claros com relação a estes resultados.

Outro ponto a ser discutido em relação às curvas da Figura 46, é que três diferentes regiões (ou estágios) podem ser identificadas (BEG e PICKERING, 2008):

- O primeiro estágio representa a eliminação de umidade e a decomposição de componentes voláteis a baixas temperaturas;
- O segundo estágio apresenta uma perda de massa abrupta, relativa à decomposição oxidativa do material.
- Por fim, com o aumento da temperatura, tem início o último estágio, com uma decomposição mais lenta, que pode corresponder à formação de cinzas.

De forma a facilitar a sua identificação, a Figura 47 apresenta, através de um exemplo (para o compósito com 20% de serragem, 10% de PPMA e reprocessado seis vezes), os três estágios mencionados, os quais estão indicados por setas em vermelho, numeradas de 1 a 4. As setas 1 e 2 delimitam o primeiro estágio. Entre as setas 2 e 3 encontra-se o segundo estágio e, por fim, o terceiro estágio está localizando entre as setas 3 e 4. As temperaturas T_0 e $T_{MÁX}$, apresentadas na Tabela 6, estão indicadas na Figura 47 pelas setas 2 e 4.

FIGURA 47 – EXEMPLO DE COMO FOI REALIZADA A ANÁLISE DAS CURVAS OBTIDAS NOS ENSAIOS DE TGA



FONTE: O autor (2017).

Através do software TA-60WS da Shimadzu, foram determinadas as perdas de massa relativas a cada estágio de decomposição, e os valores estão apresentados no Quadro 2. No primeiro estágio a perda de massa é praticamente nula, uma vez que os materiais continham um baixo teor de umidade e, portanto, o valor foi de aproximadamente zero. Entretanto, ao comparar os demais estágios para os mesmos compósitos no estado virgem e reprocessados, as porcentagens de perda de massa são bastante similares, o que reforça que a estabilidade térmica dos materiais pouco se alterou com o reprocessamento. Pelo mesmo software foram determinadas também as temperaturas de “*onset*” para cada compósito, que é um parâmetro que indica o início da degradação térmica dos materiais. No entanto, estas temperaturas não foram utilizadas uma vez que se optou por realizar a análise das curvas obtidas dos ensaios de TGA para vários pontos de decomposição (Tabela 6).

Além disso, de acordo com Jeske, Schirp e Cornelius (2012), a degradação da celulose e hemicelulose ocorre entre 200 e 300°C (ou seja, no segundo estágio principalmente uma vez que no primeiro a perda foi quase nula), enquanto que a decomposição da lignina ocorre entre 250 e 500°C, podendo então estar relacionada ao segundo e terceiro estágios.

QUADRO 2 – DADOS OBTIDOS DOS ENSAIOS DE TGA

AMOSTRA	ESTADO	ESTÁGIO	PERDA DE MASSA (%)	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)
20% de serragem, 0% de PPMA	Virgem	1	0	30 – 240
		2	89	240 – 365
		3	9	365 – 471
	Reprocessado seis vezes	1	0	30 – 235
		2	89	235 – 370
		3	9	370 – 454
30% de serragem, 0% de PPMA	Virgem	1	0	30 – 243
		2	88	243 – 364
		3	10	364 – 473
	Reprocessado seis vezes	1	0	30 – 236
		2	86	236 – 372
		3	11	372 – 459
20% de serragem, 10% de PPMA	Virgem	1	0	30 – 235
		2	83	235 – 369
		3	13	369 – 479
	Reprocessado seis vezes	1	0	30 – 231
		2	89	231 – 374
		3	8	374 – 469
30% de serragem, 10% de PPMA	Virgem	1	0	30 – 235
		2	85	235 – 366
		3	12	366 – 475
	Reprocessado seis vezes	1	0	30 – 233
		2	85	233 – 371
		3	12	371 – 468

FONTE: O autor (2017).

5.7.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Apesar de estar classificado como um tipo de caracterização térmica, os ensaios de calorimetria diferencial de varredura neste trabalho se destinam principalmente para o estudo qualitativo da cristalinidade dos compósitos preparados. Para isso foram realizados ensaios em amostras dos compósitos no estado virgem e reprocessados seis vezes, e também do polipropileno e polipropileno maleatado, ambos no estado virgem.

Através dos ensaios de DSC foram observados os picos de fusão da porção cristalina da matriz de PP dos compósitos, sendo que a temperatura do pico corresponde aproximadamente à temperatura de fusão, ou seja, a temperatura na qual a porção cristalina deixa de existir por completo. A área do pico é equivalente ao calor de fusão do material, e o mesmo é proporcional à cristalinidade da amostra (quanto maior o calor de fusão, maior a cristalinidade do material), o que permite que seja então calculado o percentual de cristalinidade das amostras, de acordo com a equação 5 (CANEVAROLO, 2004; SHAHI et al., 2012; BEG e PICKERING, 2008):

$$X = \frac{\Delta_H}{\Delta_C} \times \frac{100}{W_{PP}} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo que:

X : percentual de cristalinidade (%);

Δ_H : calor de fusão da amostra (J/g);

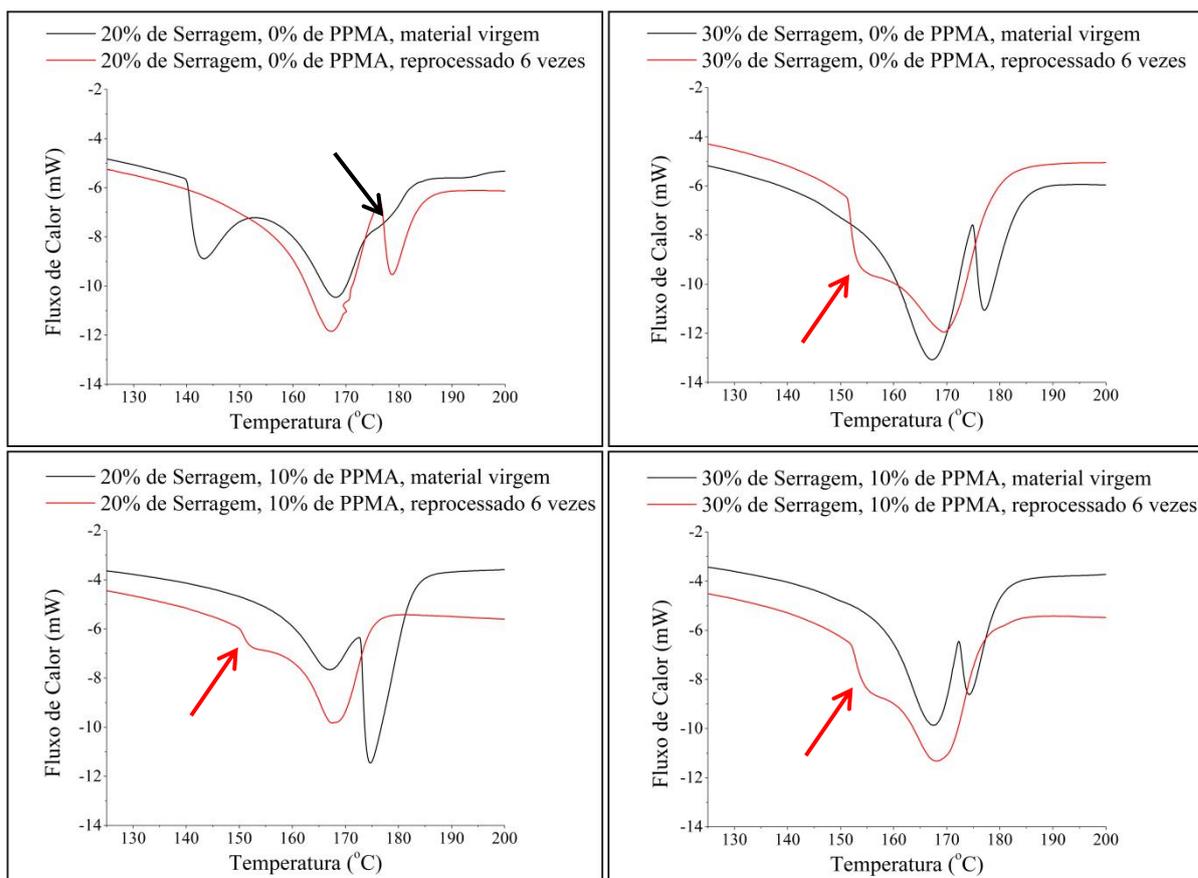
Δ_C : calor de fusão do PP 100% cristalino (J/g);

W_{PP} : fração em peso de PP no compósito.

Entretanto, como a cristalinidade foi obtida através dos resultados dos ensaios de difração de raios X, a equação 5, acima, não foi utilizada, e por isso, como mencionado, esta caracterização teve um caráter qualitativo. Mesmo assim, os termogramas (do fluxo de calor em função da temperatura) estão expostos nas Figuras 48 (para os compósitos no estado virgem e reprocessados seis vezes) e 49 (para o PP e o PPMA), e alguns detalhes devem ser observados e discutidos, como a presença de ao menos dois picos de fusão para os compósitos, além das temperaturas de fusão (expostas no Quadro 3).

Na Figura 48 é possível observar a presença de dois picos de fusão para todos os compósitos no estado virgem e também reprocessados, por mais que um dos picos esteja sobreposto ao outro (os picos sobrepostos estão indicados por flechas). Ainda, para o compósito com 20% de serragem, sem a adição de PPMA e no estado virgem, parece haver a presença de um terceiro pico, indicado por uma flecha na cor preta. Como relatam alguns autores (BOUZA et al., 2009; LI, WANG e GUO, 2012; ROMANKIEWICZ, STERZYNSKI e BROSTOW, 2004; MOTSOENENG, 2012; WANG et al. 2013), a presença de mais de um pico de fusão se dá pelo fato de ter sido formada uma nova fase cristalina para o PP, o qual, como discutido na revisão de literatura deste trabalho, é um material polimórfico, e pode assumir três diferentes fases cristalinas (α , β e γ). Essa discussão será aprofundada na próxima seção deste trabalho (5.8) quando da análise dos padrões de difração obtidos a partir dos ensaios de difração de raios X.

FIGURA 48 – CURVAS REFERENTES AOS ENSAIOS DE DSC PARA COMPÓSITOS VIRGENS E REPROCESSADOS SEIS VEZES

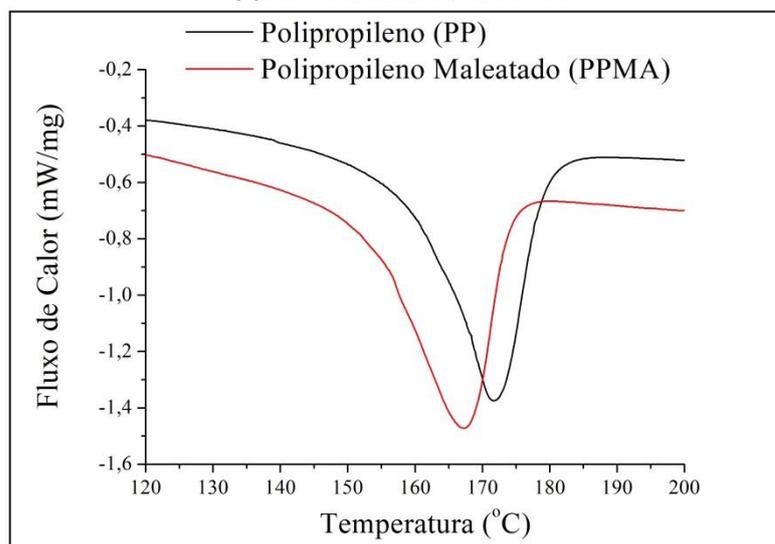


FONTE: O autor (2017).

Na Figura 49 são observados os termogramas para o PP e o PPMA utilizados neste trabalho (ambos no estado virgem), nos quais, apenas um pico de fusão pode ser observado para cada caso. No entanto, isto não quer dizer que somente uma fase esteja presente, devido ao fato de que pode ter havido a sobreposição de algum pico.

Outro fato a ser mencionado, é a maneira pela qual as curvas foram expostas. Na Figura 48, em todos os termogramas, o fluxo de calor está exposto em mW, enquanto que na Figura 49, o fluxo de calor leva em conta a massa das amostras e, por isso, está exposto em mW/mg. Isso se deu pelo fato de que as amostras dos compósitos da Figura 48 continham massas similares. Entretanto, na Figura 49, a massa testada na amostra de PPMA era de 6,9 mg contra 8,7 mg para o PP, resultando (quando o fluxo de calor era exposto somente em mW) num pico para o compatibilizante com uma área proporcionalmente muito menor àquela obtida para o PP. Isto poderia dar a impressão errada de que a cristalinidade do polímero puro era muito maior do que a do PPMA, o que não é verdade. No entanto, isto foi somente uma solução estética, uma vez que, como mencionado, estes ensaios não se destinaram ao cálculo do calor de fusão nem da cristalinidade do material.

FIGURA 49 – CURVAS REFERENTES AOS ENSAIOS DE DSC PARA O PP PURO E O COMPATIBILIZANTE PPMA



FONTE: O autor (2017).

As temperaturas para os picos de fusão estão apresentadas no Quadro 3. Entre aspas, estão as temperaturas aproximadas dos picos sobrepostos, indicados por flechas na Figura 48. Para a discussão a respeito da variação da temperatura de fusão com o reprocessamento, e

também de sua comparação com o PP, será utilizada a maior temperatura (referente ao último pico para cada caso).

QUADRO 3 – TEMPERATURAS DE FUSÃO DOS PICOS

AMOSTRA	ESTADO	Temperatura de Fusão dos Picos (°C)
PP	Virgem	172
PPMA	Virgem	167
20% de serragem, 0% de PPMA	Virgem	143 / 168 / “177”
	Reprocessado seis vezes	167 / 179
30% de serragem, 0% de PPMA	Virgem	168 / 178
	Reprocessado seis vezes	“156” / 169
20% de serragem, 10% de PPMA	Virgem	167 / 175
	Reprocessado seis vezes	“153,13” / 168
30% de serragem, 10% de PPMA	Virgem	168 / 174
	Reprocessado seis vezes	“157” / 168

FONTE: O autor (2017).

O primeiro ponto a ser observado é que a temperatura de fusão do PPMA é menor em relação à temperatura de fusão do PP puro, provavelmente devido ao menor peso molecular do agente compatibilizante, o que pode ser confirmado pelo seu maior índice de fluidez em relação ao polipropileno. Beg e Pickering (2008) também atribuíram a menor temperatura de fusão (no caso, para o PP puro e reprocessado por extrusão) à redução no peso molecular deste material ocasionada pelo reprocessamento.

Quanto aos efeitos do reprocessamento, em todos os casos, à exceção do compósito com 20% de serragem, preparado sem a adição do PPMA, a temperatura de fusão da matriz reduziu com o reprocessamento, o que foi devido à redução no peso molecular, devido às cisões de cadeia. Esta hipótese pode ser confirmada pelos resultados nos ensaios de índice de fluidez. Além disso, o PPMA, por ter um menor peso molecular também fez com que a temperatura de fusão do PP nos compósitos com este compatibilizante fosse reduzida, em comparação aos compósitos sem PPMA. Já, para o compósito com 20% serragem sem o

agente compatibilizante, a melhor dispersão das fibras, obtida com o reprocessamento pode ter facilitado a ação delas como agentes nucleantes, resultando na maior quantidade de sítios de nucleação, o que foi proposto por Shahi et al. (2012). Entretanto, o aumento na cristalinidade obtida para este caso, com o reprocessamento, foi muito pequeno, da mesma maneira que a variação encontrada para a temperatura de fusão.

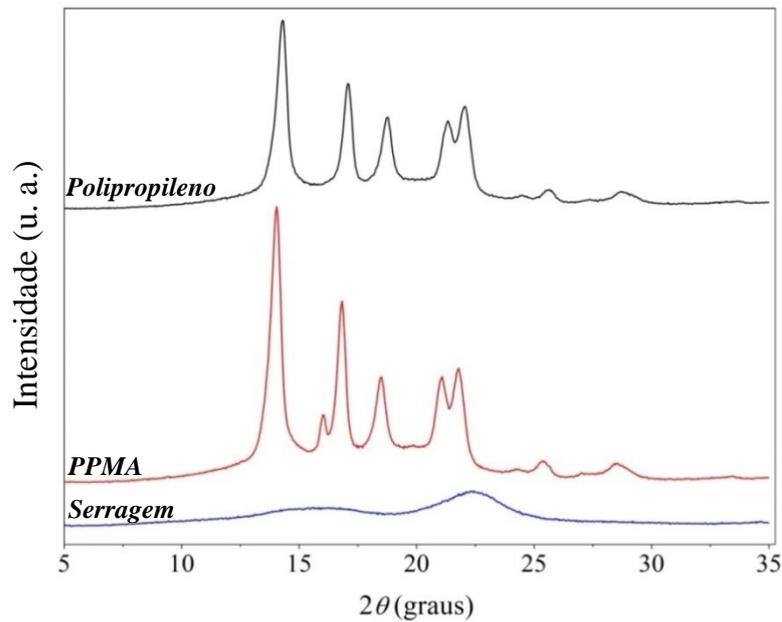
A presença da madeira fez com que a temperatura de fusão da matriz em todos os compósitos no estado virgem fosse maior do que àquela encontrada para o PP. Outros autores (BEG e PICKERING, 2008; LI, WANG e GUO, 2012; LIN et al., 2015; PĂRPĂRIȚĂ et al., 2014; BOUZA et al., 2011; BOUZA et al., 2009) relacionaram este fenômeno, quando da adição de fibras vegetais, ao fato delas agirem como agentes nucleantes e, dessa forma, aumentarem a cristalinidade da matriz, o que aumenta a temperatura de fusão. No entanto, neste trabalho, o aumento na cristalinidade só foi observado para os compósitos contendo 20% de serragem (confirmando essa hipótese ao menos para estes materiais), enquanto que para o teor de 30%, o percentual de cristalinidade do PP no compósito sofreu uma redução. Mesmo assim, neste último caso, o aumento da temperatura de fusão destes compósitos, em relação à temperatura do PP puro, pode ter sido ocasionado pela alta viscosidade verificada para estes compósitos através dos ensaios de índice de fluidez. Esta alta viscosidade pode ter sido em decorrência das partículas de madeira terem se ligado à matriz de polipropileno (aumentando o peso molecular), e também, pelo efeito restritivo à mobilidade das moléculas, ocasionada pela presença destas partículas.

Quanto ao aumento da cristalinidade da matriz dos compósitos em relação àquela observada para o PP puro, o papel das partículas de madeira como agentes nucleantes será discutido na próxima seção deste trabalho.

5.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

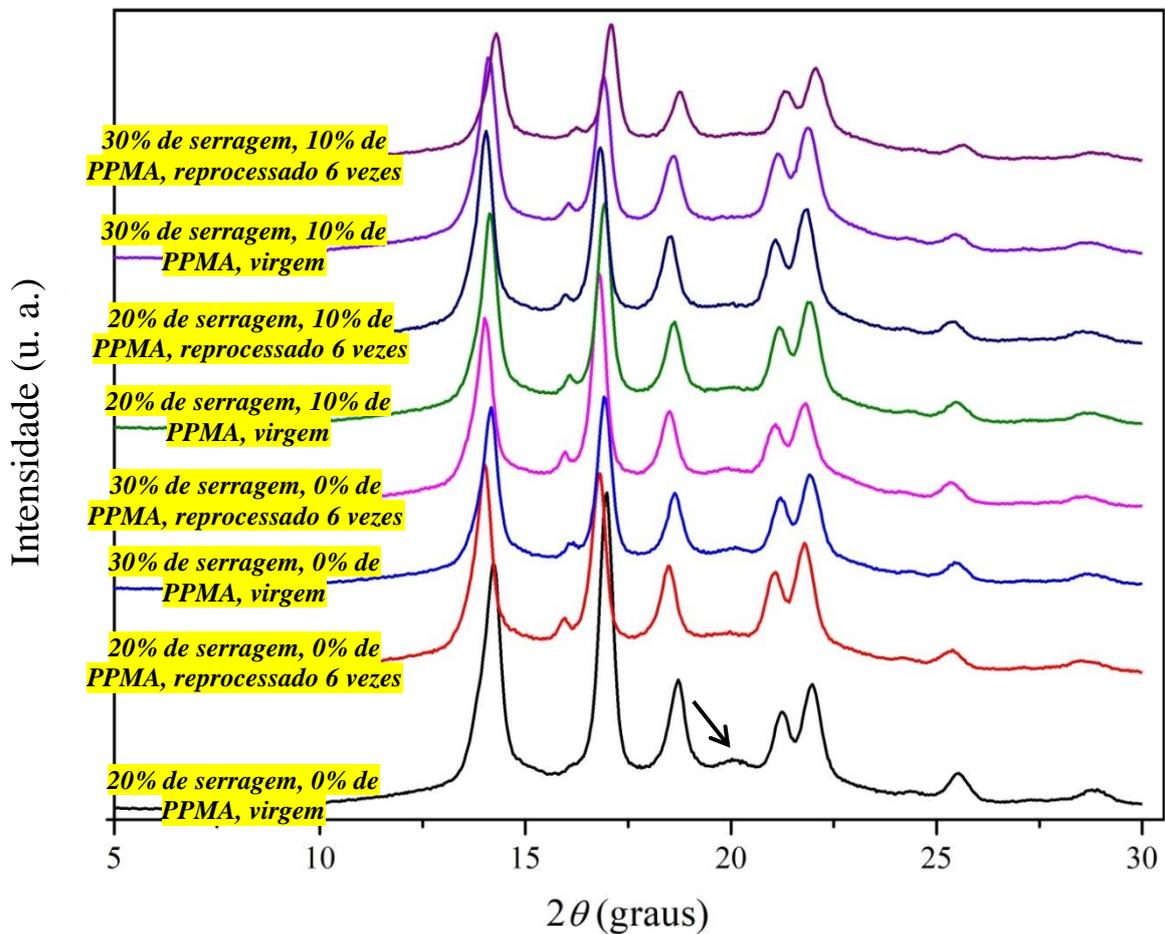
Ensaio de difração de raios X foram realizados para que fossem obtidas mais informações a cerca da cristalinidade do polipropileno nos compósitos preparados, e os difratogramas da intensidade dos raios X espalhados (em unidades arbitrárias) em função do ângulo 2θ são apresentados nas Figuras 50 (para o polipropileno, o PPMA e a serragem, no estado virgem) e 51 (para os compósitos no estado virgem e reprocessados seis vezes).

FIGURA 50 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO OBTIDOS PARA O PP, PPMA E PARA A SERRAGEM



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 51 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO OBTIDOS PARA OS COMPÓSITOS NO ESTADO VIRGEM E REPROCESSADOS SEIS VEZES



FONTE: O autor (2017).

A Tabela 7 apresenta os seis picos em 2θ (de I a VI, na ordem em que aparecem) de maior intensidade observados nas Figuras 50 e 51 (e por isso com mais clara visualização), e também os de maior interesse para esta discussão, observados para todos os difratogramas obtidos, à exceção da serragem. Como mencionado na revisão de literatura deste trabalho, o polipropileno pode apresentar diferentes formas cristalinas (α , β e γ) e cada uma apresentará um padrão específico de picos nos difratogramas (FORESTA, PICCAROLO e GOLDBECK-WOOD, 2001).

TABELA 7 – PICOS EM 2θ PARA TODOS OS COMPÓSITOS PREPARADOS

Materiais	2θ (graus)					
	I	II	III	IV	V	VI
PP	14,29	x	17,08	18,75	21,33	22,07
PPMA	14,05	16,01	16,83	18,51	21,09	21,78
20% de serragem, 0% de PPMA, material virgem	14,21	16,09	16,99	18,71	21,25	21,99
20% de serragem, 0% de PPMA, reprocessado seis vezes	14,01	15,97	16,83	18,47	21,09	21,78
30% de serragem, 0% de PPMA, material virgem	14,17	16,11	16,91	18,63	21,21	21,91
30% de serragem, 0% de PPMA, reprocessado seis vezes	14,01	15,98	16,79	18,51	21,09	21,82
20% de serragem, 10% de PPMA, material virgem	14,13	16,09	16,95	18,63	21,17	21,86
20% de serragem, 10% de PPMA, reprocessado seis vezes	14,05	15,98	16,83	18,55	21,09	21,86
30% de serragem, 10% de PPMA, material virgem	14,09	16,07	16,91	18,59	21,13	21,86
30% de serragem, 10% de PPMA, reprocessado seis vezes	14,29	16,25	17,08	18,75	21,29	22,07

FONTE: O autor (2017).

Para o polipropileno puro no estado virgem, os cinco principais picos correspondem aos valores 2θ de $14,29^\circ$, $17,08^\circ$, $18,75^\circ$, $21,33^\circ$ e $22,07^\circ$, que são muito parecidos com os encontrados por Bouza et al. (2011) e Lin et al. (2015), e que representam, de acordo com os autores, os planos cristalográficos (110), (040), (130), (111) e (041) respectivamente, que estão associados à fase α , monoclinica. Entretanto, ao observar os picos do PPMA e de todos os compósitos, é possível notar a presença de um pico de baixa intensidade de reflexão (inclusive, para o compósito com 20% de serragem, preparado sem a adição de PPMA e no estado virgem, mesmo que pouco perceptível) em torno de $2\theta = 16^\circ$ (pico de número II na Tabela 7, e que está ausente no caso do PP puro). Este pico, corresponde, de acordo com

Bouza et al. (2011), ao plano cristalográfico (300) associado à forma polimórfica β , trigonal. A fase cristalina β também foi observada em outros trabalhos envolvendo compósitos plástico-madeira com matriz de polipropileno (BOUZA et al., 2009; BORYSIK, 2010; LI, WANG e GUO, 2012).

A nucleação da fase β nestes materiais (além da fase α) pode explicar o surgimento de um segundo pico de fusão nos ensaios de DSC. Entretanto, para o compósito com 20% de serragem, sem a presença de PPMA e no estado virgem, os termogramas do ensaio de DSC apresentaram ainda a presença de um terceiro pico, como discutido, indicando a presença de uma terceira fase cristalina. De acordo com Foresta, Piccarolo e Goldbeck-Wood (2001), a nucleação da fase γ , no polipropileno isotático, está relacionada, entre outros fatores, à cristalização do polímero submetido à alta pressão, ao baixo peso molecular, à presença de defeitos na cadeia polimérica ou heterogeneidade química causada por ataticidade, e pela presença de comônômeros de etileno ligados às cadeias do PP (formando copolímeros). Os autores informam que nos padrões típicos obtidos por difração de raios X para a fase α , o segundo pico é sempre menor que o primeiro (o que está de acordo com o difratogramas da Figura 50 obtido para o PP puro). Já para amostras contendo a fase γ os difratogramas são caracterizados por um segundo pico maior que o primeiro (uma vez que esta fase apresenta um pico de forte intensidade de reflexão para $2\theta = 15,05^\circ$), e já que os picos das fases α e γ em torno desta região ($2\theta = 15^\circ$) são muito próximos, a identificação da fase γ é confirmada através do pico em $2\theta = 20,07^\circ$.

De fato, para diversas amostras na Figura 51, entre elas o compósito com 20% de serragem, sem PPMA e no estado virgem, o segundo pico, no difratograma, é maior que o primeiro, e para essa amostra, é possível ver um pico de baixa intensidade de reflexão em torno de $20,06^\circ$ (indicado com uma flecha da cor preta na figura). O fato das amostras de DSC serem constituídas de pedaços triturados de corpos de prova preparados por prensagem a quente (sendo que a pressão foi mantida durante o resfriamento do material fundido), além das amostras submetidas aos ensaios de DRX terem sido preparadas pelo mesmo processo dos demais corpos de prova, pode explicar o aparecimento da fase γ e justificar o terceiro pico nos termogramas obtidos nos ensaios de DSC, sendo os picos referentes às fases cristalinas α , β e γ do polipropileno.

A presença de somente dois picos de fusão para as demais amostras de compósitos nos ensaios de DSC não significa necessariamente que a fase γ não tenha se formado, uma vez que um pico pode estar sobreposto ao outro. Isto pode ser comprovado pelo fato de que o difratograma obtido para o PPMA aponta para a presença da fase cristalina β , enquanto, que

seu termograma apresenta somente um pico de fusão. Além disso, deve ser acrescentado que as amostras de PP e PPMA submetidas ao ensaio de difração de raios X também foram preparadas por prensagem a quente nos mesmos parâmetros utilizados para as amostras de compósitos, e mesmo assim, não há qualquer indício claro nos difratogramas da presença da fase γ para estes materiais. Sendo assim, a observação da fase γ nos compósitos pode estar relacionada também à presença das partículas de madeira da serragem.

Quanto à formação da fase cristalina β para todos os compósitos, autores têm relacionado o seu aparecimento à presença de esforços de cisalhamento na preparação do material (BOUZA et al., 2011; BORYSIK, 2010). É sabido que no processo de extrusão, utilizado na preparação dos compósitos deste trabalho, esforços de cisalhamento estão presentes, entretanto, os materiais foram novamente fundidos no processo de prensagem a quente. Dessa forma, é possível que esforços de cisalhamento foram gerados entre as fibras de madeira e o polímero durante a compressão do material, o que possibilitou a nucleação da fase β durante o resfriamento do molde. Ainda, de acordo com Bouza et al. (2009), nos compósitos com matriz de polipropileno, a presença da carga pode provocar a nucleação da fase cristalina β no polipropileno isotático, o que irá depender do teor de carga, da sua dispersão na matriz e das taxas de resfriamento.

Ryu, Gogos e Xanthos (1991) observaram a presença da fase β para o polipropileno modificado pela ação de peróxido (para a promoção da degradação controlada do polímero, reduzindo o peso molecular do material), a qual não foi observada para o polímero comercial não modificado. Os autores atribuíram a presença da fase β ao resfriamento rápido das amostras do estado fundido para a temperatura de cristalização. O mesmo fenômeno pode explicar o aparecimento da fase β na amostra de PPMA (produzido com a adição de peróxido de dicumila) submetida ao ensaio de difração de raios X, sendo que o rápido resfriamento do molde pode ter contribuído para a formação desta fase.

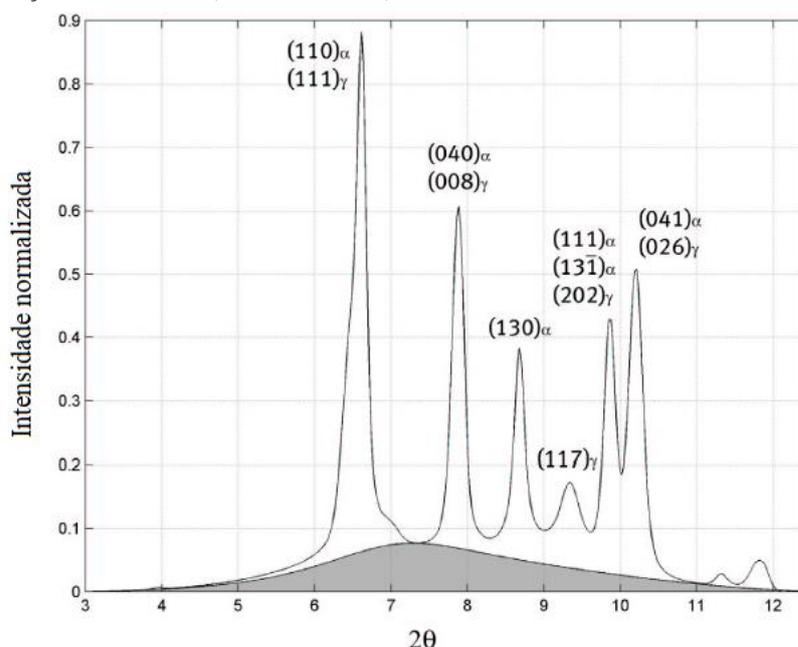
A nucleação das diferentes fases cristalinas no polipropileno, mencionadas anteriormente, parece não ter sofrido grande influência do reprocessamento, nem da variação do teor de madeira, ou da presença do PPMA, apesar de que para o compósito reprocessado seis vezes, com 20% de serragem sem PPMA, o pico referente à fase β em 2θ em torno de 16° tenha se tornado mais intenso. Mesmo assim, para os demais compósitos, a presença das fases β e γ parece depender mais da presença da madeira (independentemente de seu teor) e do processamento (independentemente do número de ciclos).

O difratograma da serragem, apresentado na Figura 50, é muito semelhante àqueles obtidos por Lin et al. (2015), para farinha de madeira e Borysik (2013), para partículas de

madeira da espécie *Pinus silvestres* não modificadas. De acordo com este último autor, a celulose é um material cristalino, e os picos (observados neste trabalho para $2\theta = 16^\circ$ e $22,5^\circ$) são referentes à forma cristalina I da celulose.

Os ensaios de difração de raios X forneceram, também, o percentual de cristalinidade das amostras, o qual foi calculado com o auxílio do próprio software atrelado ao equipamento de raios X. Este cálculo baseia-se na determinação, por integração, das áreas sob o difratograma que correspondem às porções amorfa (definida como o halo amorfo, localizado sob os picos) e cristalina. A região cristalina é quantificada através da determinação do halo amorfo que é então subtraído da área total do difratograma (BURGT, 2002). A região sombreada sob os picos na Figura 52 representa o halo amorfo.

FIGURA 52 – EXEMPLO DE DIFRATOGRAMA DE UMA AMOSTRA DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO, COM A FRAÇÃO AMORFA (SOMBREADA). ACIMA DELA ESTÁ A REGIÃO CRISTALINA



FONTE: Adaptado de Burt (2002).

Os percentuais de cristalinidade da serragem, do PP, do PPMA, e dos compósitos no estado virgem e reprocessados seis vezes são apresentados no Quadro 4. O percentual de cristalinidade da serragem se deve à celulose, que como mencionado anteriormente, é um material cristalino. Quanto ao percentual de cristalinidade do polipropileno, o resultado foi muito similar ao encontrado por Părpăriță et al. (2014), que obtiveram o valor de 62,8%, também calculado através de difratogramas obtidos por DRX.

QUADRO 4 – VALORES DE CRISTALINIDADE OBTIDOS PARA OS MATERIAIS

AMOSTRA	ESTADO	CRISTALINIDADE (%)
SERRAGEM	Virgem	36,7
PP	Virgem	62,5
PPMA	Virgem	66,4
20% de serragem, 0% de PPMA	Virgem	64,5
	Reprocessado seis vezes	64,7
30% de serragem, 0% de PPMA	Virgem	60,6
	Reprocessado seis vezes	61,5
20% de serragem, 10% de PPMA	Virgem	62,7
	Reprocessado seis vezes	62,8
30% de serragem, 10% de PPMA	Virgem	61,8
	Reprocessado seis vezes	57,5

FONTE: O autor (2017).

Como era esperado, o percentual de cristalinidade do PPMA é maior do que aquele observado para o PP. Isso pode ser explicado pelo fato de que o PPMA utilizado neste trabalho foi produzido com a adição de peróxido de dicumila. De acordo com Santos (2011), a adição do peróxido, neste caso, tem a função de gerar radicais livres para a reação de graftização, ou seja, para que o anidrido maleico (que permite a ligação com as hidroxilas na superfície das fibras vegetais) possa se ligar à cadeia de PP no processo de extrusão reativa. Uma maior concentração de peróxido faz com que a quantidade de radicais peróxi aumente, tornando mais provável o ataque ao hidrogênio ligado no carbono terciário do PP (produzindo então os radicais livres) e a ocorrência de cisões de cadeia no polímero, resultando no aumento do índice de fluidez do material. Para o autor, essa degradação controlada gerada pela adição do peróxido, resulta numa alta taxa de cristalização, uma vez que são geradas ramificações e estruturas micro entrelaçadas que atuam como agentes nucleantes, além do fato que cadeias menores têm maior mobilidade, facilitando o seu arranjo na célula cristalina, o que também acelera a cristalização.

Como já discutido na seção 5.7.2 deste trabalho, diversos autores concordam que as partículas de madeira atuam como agentes nucleantes, aumentando o percentual de cristalinidade da matriz. De acordo com Bouza et al. (2009), a cristalização no polipropileno isotático é controlada pelo estágio de nucleação. A nucleação homogênea é causada por flutuações estatísticas das cadeias no estado fundido. Entretanto, o processo de formação dos núcleos de cristalização pode ser acelerado pela presença de heterogeneidades, como cristais poliméricos residuais, impurezas específicas, ou, no caso dos compósitos, pela presença da carga, que pode atuar como agente nucleante. Este processo é denominado nucleação heterogênea, e pode-se dizer que as partículas de madeira, no caso dos compósitos plástico-madeira, atuam como agentes nucleantes dentro deste processo.

Ao observar os percentuais de cristalinidade para os compósitos apresentados no Quadro 4, é possível notar que para os teores de 20% de serragem, a cristalinidade da matriz aumentou tanto nos compósitos virgens quanto para os reprocessados. Isso se deu pelo fato de que as partículas provavelmente, ao se assentarem na região amorfa da matriz, atuaram como novos centros de nucleação, como sugerido por Părpăriță et al. (2014), e já apresentado na revisão de literatura deste trabalho. Entretanto, para o teor de 30% de serragem, pode ser observada a redução na cristalinidade, em comparação àquela encontrada para o PP puro. Neste caso, provavelmente houve um aumento na taxa de cristalização, produzindo uma estrutura cristalina com mais imperfeições, com poucos, e também menores cristais, como sugerido por Bouza et al. (2009) que também encontraram uma redução no percentual de cristalinidade quando de maiores teores de madeira.

Quanto ao reprocessamento, as variações nos percentuais de cristalinidade foram muito pequenas, sendo a maior variação encontrada para os compósitos com 30% de serragem, preparados na presença do PPMA. Neste caso, aonde houve uma redução de cerca de 4% na cristalinidade do compósito reprocessado seis vezes, a melhor dispersão pode ter aumentado a quantidade de sítios de nucleação, resultando numa taxa de cristalização muito alta, repetindo o fenômeno observado para maiores teores de madeira, e explicado no parágrafo anterior. Talvez este fenômeno também possa explicar o fato de que, para os compósitos preparados na presença do agente compatibilizante, a cristalinidade da matriz foi menor que a encontrada para os compósitos sem a adição do PPMA, uma vez que ele atuou melhorando a dispersão das partículas de madeira na matriz, aumentando demasiadamente a taxa de nucleação.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho se destinou a avaliação dos efeitos de sucessivos ciclos de reprocessamento sobre as propriedades de compósitos plástico-madeira, levando em conta ainda diferentes teores de madeira, e a presença do agente compatibilizante PPMA. É importante ressaltar que a verificação da viabilidade da reciclagem destes compósitos, bem como a de qualquer outro material, envolve estudos muito mais aprofundados e complexos, entre eles, a análise do ciclo de vida. Entretanto, o conhecimento da evolução das propriedades destes compósitos ao longo de sucessivos ciclos de reprocessamento pode servir de base para futuros estudos, uma vez que é fundamental que ele não cause perdas a ponto de comprometer criticamente o desempenho destes materiais, quando se tem o objetivo de reutilizá-los.

Outro ponto que deve ser destacado, é que a extrusora utilizada na preparação (ou seja, na etapa de composição) dos compósitos não se mostrou adequada, ao menos para as condições definidas neste trabalho (teores de serragem, tamanho das partículas de madeira, baixo índice de fluidez da matriz no estado virgem), uma vez que mesmo com o processo tendo sido realizado em duas etapas (recobrimento da serragem e preparação dos compósitos propriamente ditos) a dispersão das fibras de madeira na matriz polimérica obtida para os compósitos virgens se mostrou bastante precária, o que ficou claro através da observação de aglomerados de partículas da serragem nas fotografias das superfícies de corpos de prova e nas imagens obtidas por MEV. Essa má dispersão ficou clara quando os compósitos foram reprocessados, uma vez que uma melhora expressiva foi observada de maneira geral em termos de absorção de água e em relação às propriedades mecânicas, principalmente em tração. Neste sentido, as imagens obtidas por MEV permitiram concluir que uma melhor dispersão foi obtida com o reprocessamento dos compósitos.

Com relação ao PPMA, de maneira geral, a sua presença foi mais bem percebida nos compósitos no estado virgem, tanto em termos de absorção de água (aonde melhores resultados foram obtidos para os dois teores de madeira), quanto de propriedades mecânicas, porém, somente para os compósitos preparados com 30% de serragem. Estes resultados apontam que, para maiores teores de madeira, a adição do agente compatibilizante é fundamental para o material, uma vez que tanto a resistência à tração quanto à flexão obtidas para os compósitos preparados com o PPMA, neste caso, foram muito superiores em relação aos compósitos sem compatibilizante.

A presença do PPMA, entretanto, é pouco notada para os compósitos reprocessados três vezes, uma vez que tanto a absorção de água, quanto as resistências à tração e à flexão apresentam valores muito parecidos, quando comparados os compósitos preparados com e sem a adição do agente compatibilizante, para os mesmos teores de serragem. Isso demonstra a grande dependência destas propriedades em relação à dispersão das fibras na matriz polimérica, e também, que o reprocessamento foi fundamental para que essa boa dispersão fosse obtida, possibilitando que as partículas de madeira fossem efetivamente embebidas pela matriz polimérica, garantindo uma melhor adesão interfacial, e por fim permitindo que a madeira atuasse como reforço mecânico ao compósito.

Um dos efeitos negativos, esperado em relação ao reprocessamento, era a degradação das partículas de madeira, e de fato, foi observado um significativo escurecimento dos compósitos após três e seis ciclos de extrusão. Entretanto, essa degradação foi positiva em termos de absorção de água, como discutido, e foi pouco notada em relação às propriedades mecânicas, exceto para os compósitos preparados sem a adição do agente compatibilizante e reprocessados seis vezes, em relação à resistência à tração. Neste caso, o PPMA pode ter protegido melhor as fibras de madeira da degradação térmica ao longo dos primeiros ciclos de reprocessamento, uma vez que enquanto uma melhora foi observada nas propriedades dos compósitos preparados com o agente compatibilizante no sexto ciclo, um decréscimo foi observado para os compósitos sem o PPMA.

Outro efeito negativo esperado era a redução excessiva do peso molecular da matriz. Foi verificada, através dos ensaios de índice de fluidez, uma redução na viscosidade dos compósitos ao longo do reprocessamento, a qual foi proveniente das cisões de cadeia do polipropileno. Se num primeiro momento, essa redução na viscosidade permitiu uma melhor dispersão das partículas de madeira na matriz (resultando em melhores propriedades mecânicas), era esperado que, após certo ponto, ela seria prejudicial às propriedades dos materiais. De fato, os compósitos reprocessados seis vezes, apresentaram de maneira geral, menores valores de alongamento, o que foi atribuído à redução no peso molecular do PP, entretanto, a resistência à tração e à flexão, bem como o módulo de Young, aparentemente não foram prejudicados por este fenômeno.

A estabilidade térmica dos compósitos, observada pelos ensaios de TGA, pouco foi afetada pelos sucessivos ciclos reprocessamento aos que os materiais foram submetidos. No entanto, a redução do peso molecular, observada por MFI, fez com que fosse reduzida, para quase todos os casos, temperatura de fusão do PP nos compósitos. A relação entre temperatura de fusão e índice de fluidez fica clara, no sentido de que os compósitos

preparados na presença do PPMA (e por isso com maiores valores de MFI), apresentaram menores temperaturas de fusão, em comparação aos compósitos sem a presença deste agente compatibilizante.

Quanto à cristalinidade, foi observado o papel das partículas de madeira como agentes nucleantes, uma vez que a cristalinidade do PP nos compósitos com 20% de serragem foi maior do que aquela encontrada para o PP puro. Para os compósitos com o teor de 30% de madeira, no entanto, a cristalinidade foi reduzida, provavelmente devido ao aumento excessivo na taxa de cristalização, como foi discutido. Já o reprocessamento não trouxe grandes variações à cristalinidade da matriz. Foi observada também, através dos difratogramas obtidos para os compósitos, a formação de diferentes fases cristalinas (β e γ) na matriz de PP, em relação ao polímero puro (que somente apresentava a fase α), as quais provavelmente foram induzidas pela presença da serragem, e pelo processamento dos materiais, no entanto, o reprocessamento parece não ter tido influência sobre este fenômeno.

Quanto ao processo de prensagem a quente, este se mostrou bastante eficiente, uma vez que os corpos de prova preparados não apresentaram a presença de bolhas ou porosidade significativa. Os ensaios de densidade comprovam estas afirmações uma vez que os valores obtidos experimentalmente da densidade dos compósitos foram muito similares aos valores teóricos.

Por fim, é possível afirmar que este trabalho demonstrou que para as condições de processo utilizadas, o reprocessamento dos compósitos não só se mostrou factível, como fundamental em termos da obtenção de melhores propriedades para os compósitos. Entretanto, é importante ressaltar que as características finais dos compósitos irão depender em grande parte dos equipamentos utilizados nas etapas de preparação e moldagem dos compósitos. Mesmo assim, como estas etapas envolvem, de maneira geral, ciclos de aquecimento, resfriamento, e forças de cisalhamento, os resultados aqui obtidos podem ser úteis a outros pesquisadores.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao longo deste trabalho, diversos questionamentos foram levantados, os quais não puderam ser respondidos ou realizados por limitações estruturais ou de tempo disponível. Sendo assim, as seguintes sugestões são propostas para trabalhos futuros que envolvam os compósitos plástico-madeira.

- A determinação da influência da cristalinidade da matriz sobre as propriedades mecânicas dos compósitos.
- A quantificação das diferentes fases cristalinas do polipropileno que podem ser formadas, e como elas afetam as propriedades dos compósitos.
- Como controlar a nucleação destas fases, uma vez que neste trabalho, só foi verificado o seu surgimento.
- Verificar as demais características da estrutura da matriz semicristalina, como o tamanho dos esferulitos, de forma a verificar seus efeitos sobre as propriedades mecânicas dos compósitos.
- Uma vez verificado o efeito nucleante das partículas madeira, verificar e estudar o surgimento de possíveis camadas transcristalinas ao redor das partículas de madeira, e verificar a influência tanto das características da fibra sobre a camada transcristalina, quanto dessa camada, em relação às propriedades dos compósitos.
- Produzir e reprocessar compósitos com a mesma espécie de serragem, porém com maior controle da dimensão das partículas, além da realização de tratamentos químicos nas fibras de madeira para melhorar a sua compatibilidade com a matriz polimérica.
- Comparar a degradação térmica dos compósitos preparados com outros materiais, de matriz de PP, PPMA e reforçados por outras fibras vegetais para avaliação do comportamento da lignina, celulose e hemicelulose em relação às temperaturas de degradação e efeito do PPMA nos materiais.

REFERÊNCIAS

- ÅKESSON, D.; FAZELINEJAD, S.; SKRIFVARS, V. V.; SKRIFVARS, M. Mechanical recycling of polylactic acid composites reinforced with wood fibres by multiple extrusion and hydrothermal ageing. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 16, p. 1248–1259, 2016.
- ALSEWAILEM, F. D.; BINKHDER, Y. A. Effect of Coupling Agent on the Properties of Polymer/Date Pits Composites. **Journal of Composites**, v. 2014, p. 1-7, 2014.
- ARAO, Y.; NAKAMURA, S.; TOMITA, Y.; TAKAKUWA, K.; UMEMURA, T.; TANAKA, T. Improvement on fire retardancy of wood flour/polypropylene composites using various fire retardants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 100, p. 79-85, 2014.
- ASHORI, A.; BEHZAD, A. M.; TARMIAN, A. Effects of chemical preservative treatments on durability of wood flour/HDPE composites. **Composites: Part B**, v. 47, p. 308-313, 2013.
- ASTM D570 – 98. **Standard Test Method for Water Absorption of Plastics**. ASTM.
- ASTM D638 – 14. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. ASTM.
- ASTM D790 – 10. **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. ASTM.
- ASTM D1238 – 13. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**. ASTM.
- ASTM D2395 – 14. **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Wood and Wood-Based Materials**. ASTM.
- ASTM D 4101. **Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials**. ASTM.
- BAHARI, S. A.; KRAUSE, A. Utilizing Malaysian bamboo for use in thermoplastic composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 110, p. 16-24, 2016.
- BAKER, A. M.; MEAD, J. L. Thermoplastics. In: HARPER, C. A. (Ed.) **Handbook of plastics technologies: the complete guide to properties and performance**. Estados Unidos da América: McGraw-Hill Companies, Inc., 2006. p. 2.1-2.58.
- BALASURIYA, P. W.; YE, L.; MAI, Y.W. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behaviour. **Composites: Part A: applied science and manufacturing**, v. 32, p. 619–629, 2001.
- BARRY, C. M. F.; BAKER, A. M.; MEAD, J. L. Introduction to polymers and plastics. In: HARPER, C. A. (Ed.) **Handbook of plastics technologies: the complete guide to properties and performance**. Estados Unidos da América: McGraw-Hill Companies, Inc., 2006. p. 2.1-2.58.

BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing. **Composites: Part A**, v. 39, p. 1748–1755, 2008.

BETTINI, S. H. P.; BONSE, B. C.; MELO, E. A.; MUÑOZ, P. A. R. Effect of Sawdust Surface Treatment and Compatibilizer Addition on Mechanical Behavior, Morphology, and Moisture Uptake of Polypropylene/Sawdust Composites. **Polymer Engineering And Science**, v. 50, p. 978-985, 2010.

BORYSIK, S. Fundamental Studies on Lignocellulose/Polypropylene Composites: Effects of Wood Treatment on the Transcrystalline Morphology and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 1309-1322, 2013.

BORYSIK, S. Supermolecular structure of wood/polypropylene composites: I. The influence of processing parameters and chemical treatment of the filler. **Polymer Bulletin**, v. 64, p. 275–290, 2010.

BOUZA, R.; MARCO, C.; NAFFAKH, M.; BARRAL, L.; ELLIS, G. Effect of particle size and a processing aid on the crystallization and melting behavior of iPP/red pine wood flour composites. **Composites: Part A**, v. 42, p. 935–949, 2011.

BOUZA, R.; PARDO, S. G.; BARRAL, L.; ABAD, M. J. Design of New Polypropylene–Woodflour Composites: Processing and Physical Characterization. **Polymer Composites**, p. 880-886, 2009.

BRASKEM. Polipropileno H 503. Disponível em: < <https://goo.gl/sq1yCZ> > Acesso em: 11 mai. 2017.

BURGT, F. P. T. J. van der. Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2002.

CAICEDO, C.; ARCE, A. V.; CRESPO, L. M.; CRUZ, H. C.; OSSA, O. H. Material compuesto de matriz polipropileno (PP) y fibra de cedro: influencia del compatibilizante PP-g-MA. **Informador Técnico (Colombia)**, v. 79, n. 2, p. 118-126, 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CALVIMONTES, A.; BELLMANN, C.; SCHIRP, C.; SCHIRP, A. A conceptual model to understand the correlation between topography and wetting of polypropylene - and polyethylene - based wood–plastic composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 1–17, 2014.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CARVALHO, A. R. Utilização de glicerol na reciclagem química de PET visando a produção de poliésteres sulfonados. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2011.

- CARVALHO NETO, A. G. V.; GANZERLI, T. A.; CARDOZO, A. L.; FÁVARO, S. L.; PEREIRA, A. G. B.; GIROTTI, E. M.; RADOVANOVIC, E. Development of Composites Based on Recycled Polyethylene/Sugarcane Bagasse Fibers. **Polymer Composites**, p. 768-774, 2014.
- CATTO, A. L.; MONTAGNA, L. S.; ALMEIDA, S. H., SILVEIRA, R. M. B.; SANTANA, R. M. C. Wood plastic composites weathering: Effects of compatibilization on biodegradation in soil and fungal decay. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 109, p. 11-22, 2016.
- CORDEIRO, N.; ORNELAS, M.; ASHORI, A.; SHESHMANI, S.; NOROUZI, H. Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2367–2375, 2012.
- CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.
- CLEMONS, C. Wood-plastic composites in the United States - the interfacing of two industries. **Forest Products Journal**, v. 52, n. 6, p. 10-18, 2002.
- CRUZ-SALGADO, J.; ALONSO-ROMERO, S.; DOMÍNGUEZ-DOMÍNGUEZ, J., ZITZUMBO-GUZMÁN, R. Optimization of the Tensile and Flexural Strength of a Wood-PET Composite. **Ingeniería Investigación y Tecnología**, v. 16, n. 1, p. 105-112, 2015.
- DEANIN, R. D. Plastic Additives. In: HARPER, C. A. (Ed.) **Handbook of plastics technologies: the complete guide to properties and performance**. Estados Unidos da América: McGraw-Hill Companies, Inc., 2006. p. 1.1-1.43.
- DEARMITT, C. Functional Fillers for Plastics. In: KUTZ, M (Ed.). **Applied plastics engineering handbook: processing, materials, and applications**. Oxford, Reino Unido: Elsevier, 2017. p. 217-264. p. 517-532.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DICKSON, A. R.; EVEN, D.; WARNES, J. M.; FERNYHOUGH, A. The effect of reprocessing on the mechanical properties of polypropylene reinforced with wood pulp, flax or glass fibre. **Composites: Part A**. v. 61, p. 258–267, 2014.
- FORESTA, T.; PICCAROLO, S.; GOLDBECK-WOOD, G. Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. **Polymer**, v. 42, p. 1167-1176, 2001.
- GADIOLI, R.; MORAIS, J. A.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: Mechanical properties and its activity as antioxidant. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 23-34, 2014.

GOZDECKI, C.; WILCZYNSKI, A.; KOCISZEWSKI, M.; ZAJCHOWSKI, S. Properties of wood–plastic composites made of milled particleboard and polypropylene. **Eur. J. Wood Prod.** v. 73, p. 87–95, 2015.

GRADYS, A.; SAJKIEWICZ, P.; MINAKOV, A. A.; ADAMOVSKY, S.; SCHICK, C.; HASHIMOTO, T.; SAIJO, K. Crystallization of polypropylene at various cooling rates. **Materials Science and Engineering A**, v. 413–414, p. 442–446, 2005.

GWON, J. G.; LEE, S. Y.; KIM, J. H. Thermal Degradation Behavior of Polypropylene Base Wood Plastic Composites Hybridized with Metal (Aluminum, Magnesium) Hydroxides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40120, p. 1-7, 2014.

HAMMICHE, D.; BOURMAUD, A.; BOUKERROU, A.; DJIDJELLI, H.; GROHENS, Y. Number of processing cycle effect on the properties of the composites based on alfa fiber. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 29, n. 9, p. 1176–1193, 2014.

JANCAR, J. Engineered Interphases in Polypropylene Composites. In: KARIAN, H. G. (Ed.). **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. Nova Iorque, Estados Unidos da América: Marcel Dekker, Inc., 1999. p. 367-419.

JESKE, H.; SCHIRP, A.; CORNELIUS, F. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC). **Thermochemica Acta**, v. 543, p. 165-171, 2012.

KACI, M.; HAMMA, A.; PILLIN, I.; GROHENS, Y. Effect of Reprocessing Cycles on the Morphology and Properties of Poly(propylene)/Wood Flour Composites Compatibilized with EBAGMA Terpolymer. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, p. 532–540, 2009.

KAJAKS, J.; ZAGORSKA, A.; MEŽINSKIS, A. Some Exploitation Properties of Wood Plastic Composites (WPC), Based on High Density Polyethylene and Timber Industry Waste. **Materials Science (Medžiagotyra)**, v. 21, n. 3, p. 396-399, 2015.

KAZEMI-NAJAFI, S. Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review. **Waste Management**, v. 33, p. 1898–1905, 2013.

KIM, J. K.; PAL, K. Recent Advances in the Processing of Wood–Plastic Composites. Berlin, Alemanha: Springer, 2010.

KISSEL, W. J.; HAN, J. H.; MEYER, J. A. Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications. In: KARIAN, H. G. (Ed.). **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. Nova Iorque, Estados Unidos da América: Marcel Dekker, Inc., 1999. p. 15-37.

KLYOSOV, A. A. Wood-Plastic Composites. Hoboken, New Jersey: Wiley Interscience, John Wiley & Sons Inc., 2007.

KODAL, M.; TOPUK, Z. D.; OZKOC, G. Dual effect of chemical modification and polymer precoating of flax fibers on the properties of short flax fiber/poly(lactic acid) composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 42564, p. 1-13, 2015.

LEU, S. Y.; YANG, T. H.; LO, S. F.; YANG, T. H. Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded wood–plastic composites (WPCs). **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 120–127, 2012.

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

LI, L.; WANG, Q.; GUO, C. The influence of wood flour and compatibilizer (*m*-TMI-g-PP) on crystallization and melting behavior of polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, p. 717–723, 2012.

LIN, J. H.; HUANG, C. L.; LIN, Z. I.; LOU, C. W. Far-infrared emissive polypropylene/wood flour wood plastic composites: Manufacturing technique and property evaluations. **Journal of Composite Materials**, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2015.

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

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. J. **Tecnologia dos plásticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.

MIGNEAULT, S.; KOUBAA, A.; ERCHIQUI, F.; CHAALA, A.; ENGLUND, K.; KRAUSE, C.; WOLCOTT, M. Effect of Fiber Length on Processing and Properties of Extruded Wood-Fiber/HDPE Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1085–1092, 2008.

MIJIYAWA, F.; KOFFI, D.; KOKTA, B. V.; ERCHIQUI, F. Formulation and tensile characterization of wood–plastic composites: Polypropylene reinforced by birch and aspen fibers for gear applications. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**. v. 28, n. 12, p. 1675–1692, 2015.

MOTSOENENG, T. S. The effect of crystalline phase morphology on the structure and properties of polypropylene impact copolymers. *Dissertação (Master of Science)*, Department of Chemistry, Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of the Free State (Qwaqwa Campus), South Africa, 2012.

MOUNT, E. M. Extrusion Processes. In: KUTZ, M (Ed.). **Applied plastics engineering handbook**: processing, materials, and applications. Oxford, Reino Unido: Elsevier, 2017. p. 217–264.

NANDI, A.; KALE, A.; RAGHU, N.; AGGARWAL, P. K.; CHAUHAN, S. S. Effect of concentration of coupling agent on mechanical properties of coir–polypropylene composite. **J. Indian Acad. Wood Sci.**, v. 10, n. 1, p. 62–67, 2013.

NDIAYE, D.; BADJI, A. M.; TIDJANI, A. Physical changes associated with gamma doses on wood/polypropylene composites. **Journal of Composite Materials**, v. 48, n. 25, p. 3063–3071, 2014.

NDIAYE, D.; GUEYE, M.; DIOP, B. Characterization, Physical and Mechanical Properties of Polypropylene/Wood-Flour Composites. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 38, p. 59-68, 2013.

NÖRNBERG, B.; BORCHARDT, E.; LUINSTRA, G. A.; FROMM, J. Wood plastic composites from poly(propylene carbonate) and poplar wood flour – Mechanical, thermal and morphological properties. **European Polymer Journal**, v. 51, p. 167–176, 2014.

OU, R.; WANG, Q.; WOLCOTT, M. P.; SUI, S.; XIE, Y.; SONG, Y. Effects of Chemical Modification of Wood Flour on the Rheological Properties of High-Density Polyethylene Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 41200, p. 1-7, 2014a.

OU, R.; XIE, Y.; WOLCOTT, M. P.; YUAN, F.; WANG, Q. Effect of wood cell wall composition on the rheological properties of wood particle/high density polyethylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 93, p. 68-75, 2014b.

PĂRPĂRIȚĂ, E.; DARIE, R. N.; POPESCU, C. M.; UDDIN, MD. A.; VASILE, C. Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. **Materials and Design**, v. 56, p. 763-772, 2014.

PAUKSZTA, D.; BORYSIK, S. The Influence of Processing and the Polymorphism of Lignocellulosic Fillers on the Structure and Properties of Composite Materials—A Review. **Materials**, v. 6, p. 2747-2767, 2013.

PAUKSZTA, D.; MARKIEWICZ, E.; OSTROWSKI, A.; DOCZEKALSKA, B.; BRZYSKA, M.; SZOSTAK, M.; BORYSIK, S. Recycling of lignocellulosics filled polypropylene composites. I. Analysis of thermal properties, morphology, and amount of free radicals. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 41693, p. 1-9, 2015.

PELTOLA, H.; PÄÄKKÖNEN, E.; JETSU, P.; HEINEMANN, S. Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. **Composites: Part A**, v. 61, p. 13–22, 2014.

PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S. Effects of Rice Hull Particle Size and Content on the Mechanical Properties and Visual Appearance of Wood Plastic Composites Prepared from Poly(vinyl chloride). **Journal of Bionic Engineering**, v. 10, p. 110–117, 2013.

PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S.; SANETUNTIKUL, J. Recycling of wood–plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and wood flour. **Construction and Building Materials**, v. 28, p. 557–560, 2012.

POSCH, W. Polyolefins. In: KUTZ, M (Ed.). **Applied plastics engineering handbook: processing, materials, and applications**. Oxford, Reino Unido: Elsevier, 2017. p. 27-53.

PRASAD, N.; AGARWAL, V. K.; SINHA, S. Physico-mechanical properties of coir fiber/LDPE composites: Effect of chemical treatment and compatibilizer. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 12, 2015.

RATANAWILAI, T.; NAKAWIROT, K.; DEACHSRIJAN, A.; HOMKHIEW1, C. Influence of Wood Species and Particle Size on Mechanical and Thermal Properties of Wood Polypropylene Composites. **Fibers and Polymers**, v. 15, n.10, p. 2160-2168, 2014.

RACHINI, A.; LE TROEDEC, M.; PEYRATOUT, C.; SMITH, A. Chemical Modification of Hemp Fibers by Silane Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, p. 601–610, 2012.

REINFORCED PLASTICS. Wood-plastic composite market to reach 1728.9 kilotons. Reino Unido: Elsevier, v. 59, n. 2, p. 72, mar/abr. 2015.

RESEARCH AND MARKETS. Wood Plastic Composite Market by Type, Application and Region – Global Trends & Forecast to 2021, abril de 2016. Disponível em: <<https://goo.gl/JCVMuA>>. Acesso em: 09 set. 2017.

ROMANKIEWICZ, A.; STERZYNSKI, T.; BROSTOW, W. Structural characterization of α - and β -nucleated isotactic polypropylene. **Polymer International**, v. 53, p. 2086–2091, 2004.

RYU, S. H.; GOGOS, C. G.; XANTHOS, M. Melting behaviour of controlled rheology polypropylene. **Polymer**, v. 32, n.13, p. 2449-2455, 1991.

SALDÍVAR-GUERRA, E; VIVALDO-LIMA, E. **Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing**. Hoboken, Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

SANTOS, L. P. Otimização da preparação de polipropileno maleatado via extrusão reativa para reforço mecânico em compósitos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PG-MEC), Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2011.

SANTOS, L. P.; FLORES-SAHAGUN, T. S.; SATYANARAYANA, K. G. Effect of processing parameters on the properties of polypropylene–sawdust composites. **Journal of Composite Materials**. v. 49, n. 30, p. 3727–3740, 2015.

SANTOS, L. P.; TROMBETTA, E.; FLORES-SAHAGUN, T. S.; SATYANARAYANA, K. G. Effect of domestic compatibilizer on the performance of polypropylene-sawdust composites. **Journal of Composite Materials**, v. 0, n. 0, p. 1–13, 2015.

SARABI, M. T.; BEHRAVESH, A. H.; SHAHI, P.; DARYABARI, Y. Effect of polymeric matrix melt flow index in reprocessing extruded wood–plastic composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 7, p. 881–894, 2014.

SHAHI, P.; BEHRAVESH, A. H.; DARYABARI, S. Y.; LOTFI, M. Experimental Investigation on Reprocessing of Extruded Wood Flour/HDPE Composites. **Polymer Composites**, v. 33, p. 753–763, 2012.

SILVANO, J. R.; RODRIGUES, S. A.; MARINI, J.; BRETAS, R. E. S.; CANEVAROLO, S. V.; CARVALHO, B. M.; PINHEIRO, L. A. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 801-808, 2013.

SOBCZAK, L.; LANG, R. W.; REIF, M.; HAIDER, A. Polypropylene-Based Wood Polymer Composites—Effect of a Maleated Polypropylene Coupling Agent Under Dry and Wet Conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, p. 3687–3695, 2013.

SOCCALINGAME, L.; PERRIN, D.; BÉNÉZET, J. C.; MANI, S.; COIFFIER, F.; RICHAUD, E.; BERGERET, A. Reprocessing of artificial UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 313-327, 2015a.

SOCCALINGAME, L.; BOURMAUD, A.; PERRIN, D.; BÉNÉZET, J. C.; BERGERET, A. Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 113, p. 72-85, 2015b.

SOLEIMANI, M.; TABIL, L.; PANIGRAHI, S.; OPOKU, A. The Effect of Fiber Pretreatment and Compatibilizer on Mechanical and Physical Properties of Flax Fiber-Polypropylene Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 16, p. 74-82, 2008.

SOMMERHUBER, P. F.; WANG, T.; KRAUSE, A. Wood-plastic composites as potential applications of recycled plastics of electronic waste and recycled particleboard. **Journal of Cleaner Production**, v. 121, p. 176-185, 2016.

SOMMERHUBER, P. F.; WELLING, J.; KRAUSE, A. Substitution potentials of recycled HDPE and wood particles from post-consumer packaging waste in Wood–Plastic Composites. **Waste Management**, v. 46, p. 76–85, 2015.

SOUICY, J.; KOUBAA, A.; MIGNEAULT, S.; RIEDL, B. The potential of paper mill sludge for wood–plastic composites. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 248–256, 2014.

TABKHPAZ SARABI, M.; BEHRAVESH, A. H.; SHAHI, P.; DARYABARI, Y. Effect of polymeric matrix melt flow index in reprocessing extruded wood–plastic composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 7, p. 881-894, 2014.

TEUBER, L.; OSBURG, V. S.; TOPOROWSKI, W.; MILITZ, H.; KRAUSE, A. Wood polymer composites and their contribution to cascading utilisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 110, p. 9-15, 2016.

TEUBER, L.; MILITZ, H.; KRAUSE, A. Processing of wood plastic composites: The influence of feeding method and polymer melt flow rate on particle degradation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43231, p. 1-9, 2016.

TOUATI, N.; KACI, M.; BRUZAUD, S.; GROHENS, Y. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1064-1073, 2011.

TROMBETTA, E. Utilização de fibra natural de Pinus (Serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Fabricação), Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PG-MEC), Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2010.

TURKU, I.; KESKISAARI, A.; KÄRKI, T.; PUURTINEN, A.; MARTTILA, P. Characterization of wood plastic composites manufactured from recycled plastic blends. **Composite Structures**, v. 161, p. 469-476, 2017.

WANG, C.; ZHANG, Z.; DING, Q.; JIANG, J.; LI, G.; MAI, K. β -Crystallization of isotactic polypropylene in the presence of β -nucleating agent and different crystallinity poly(ethylene terephthalate). **Thermochimica Acta**, v. 559, p. 17–22, 2013.

XU, C.; XING, C.; PAN, H.; MATUANA, L. M.; ZHOU, H. Hygrothermal Aging Properties of Wood Plastic Composites Made of Recycled High Density Polypropylene as Affected by Inorganic Pigments. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, p. 2127–2132, 2015.

YEH, S. K.; KIM, K. J.; GUPTA, R. K. Synergistic Effect of Coupling Agents on Polypropylene-Based Wood–Plastic Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 1047–1053, 2013.

ZHANG, H. Effect of a novel coupling agent, alkyl ketene dimer, on the mechanical properties of wood–plastic composites. **Materials and Design**, v. 59, p. 130-134, 2014.

ZIMMERMANN, A.; JAERGER, S.; WYPYCH, F. Nanocompósitos Poliméricos de Polietileno de Alta Densidade Contendo Hidróxidos Duplos Lamelares Intercalados com Ânions Derivados de Corantes Azo. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 332-343, 2014.

ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; SANTANA, R. M. C.; ZATTERA, A. J. The influence of wood flour particle size and content on the rheological, physical, mechanical and morphological properties of EVA/wood cellular composites. **Materials and Design**, v. 57, p. 660-666, 2014.