

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS
MESTRADO

GISELE STASIEVSKI

COMPORTAMENTO TÉRMICO, MECÂNICO E MORFOLÓGICO DO COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E PÓ DE MADEIRA ACETILADA POR ANIDRIDO ACÉTICO E ÁCIDO ACÉTICO.

PONTA GROSSA
2016

GISELE STASIEVSKI

COMPORTAMENTO TÉRMICO, MECÂNICO E MORFOLÓGICO DO COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E PÓ DE MADEIRA ACETILADA POR ANIDRIDO ACÉTICO E ÁCIDO ACÉTICO

Dissertação apresentada como requisito principal para obtenção de título de mestre na área de desenvolvimento e caracterização de materiais do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador:
Dr. Luís Antonio Pinheiro

PONTA GROSSA
2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S775 Stasievski, Gisele
Comportamento térmico, mecânico e morfológico do compósito de polipropileno e pó de madeira acetilada por anidrido acético e ácido acético/ Gisele Stasievski. Ponta Grossa, 2016.
87f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.

1. Compósitos poliméricos.
2. Compatibilização. 3. Acetilação.
I. Pinheiro, Luís Antonio. II.
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 620.192

GISELE STASIEVSKI

MESTRADO

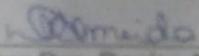
COMPORTAMENTO TÉRMICO, MECÂNICO E MORFOLÓGICO DE COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E PÓ DE MADEIRA ACETILADA POR ANIDRIDO ACÉTICO E ÁCIDO ACÉTICO.

Dissertação apresentada como requisito principal para obtenção de título de mestre na área de desenvolvimento e caracterização de materiais do programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ponta Grossa, 30 de agosto de 2016.


Orientador: Professor Dr. Luís Antonio Pinheiro
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa


Professor Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa


Professora Dra. Denise Milléo Almeida
Doutora em Processos Biotecnológicos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo equilíbrio e inspiração em toda minha trajetória.

Aos meus pais Suzy e Paulo pelo dom da vida e o carinho e amor incondicionais.

Aos amigos e colegas que me incentivaram.

Ao Professor Dr. Luís Antonio Pinheiro pela orientação e dedicação nesse trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais pelo ensino e dedicação a esse curso.

Ao Complexo de Laboratório Multiusuário C-LABMU/PROPESP por ceder os equipamentos para análises desse trabalho.

EPÍGRAFE

Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.

(Charles Chaplin)

RESUMO

Os compósitos com carga de madeira vêm ganhando espaço dentre os materiais dessa classe devido suas boas propriedades mecânicas, estabilidade dimensional, baixo custo, e por contribuírem com o fator ambiental. Para que a adesão das partículas de madeira seja adequada em matriz polimérica se faz necessário um processo de compatibilização, isso porque a madeira possui característica polar e os polímeros grupos apolares. O processo usado no presente estudo trata-se de um tratamento químico por acetilação, onde o objetivo é reduzir a polaridade da madeira e garantir adesão forte entre os componentes. Uma mistura de igual proporção entre ácido acético e anidrido acético catalisada por ácido sulfúrico são os reagentes para a acetilação da madeira de pinus. A madeira tratada foi processada com polipropileno e espectroscopia por infravermelho foi utilizada para analisar a efetiva modificação química do compósito. As propriedades térmicas e mecânicas foram comparadas ao polímero virgem e a adesão fibra-matriz foi verificada através de análise microscópica.

Palavras-chave: Compósitos poliméricos, compatibilização, acetilação.

ABSTRACT

The composites with wood load have been gaining space among the materials of this class because their good mechanical properties, dimensional stability, low cost, and contribute for the environmental factor. For a good adhesion of wood particles in polymeric matrix, a compatibility process are required, because wood have polar characteristic meanwhile polymers have a-polar groups. The process used in this study is a chemical treatment by acetylation, where the purpose is to reduce the polarity of wood and ensure strong adhesion between components. A mixture of equal proportions of acetic acid and acetic anhydride catalyzed by sulfuric acid are the reagents of the pine wood acetylation. The treated wood was processed with polypropylene and infrared spectroscopy was used to analyze composite effective chemical modification. The thermal and mechanical properties were compared to virgin polymer and adhesion between fiber-matrix was verified by microscopic analysis.

Keywords: polymeric composites, compatibility, acetylation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – POLIPROPILENO ISOTÁTICO.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.7
FIGURA 2 – POLIPROPILENO SINDIOTÁTICO.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 3 – POLIPROPILENO ATÁTICO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 4 - MOLÉCULA DE CELULOSE.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.0
FIGURA 5 - MOLÉCULA DE LIGNINA.....	20
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DAS DIVERSAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS E ESPACIAIS DAS PARTÍCULAS DA FASE DISPERSA QUEM PODEM INFLUENCIAR AS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS: (A) CONCENTRAÇÃO, (B) TAMANHO, (C) FORMA, (D) DISTRIBUIÇÃO E (E) ORIENTAÇÃO (13).....	21
FIGURA 7 - DISTRIBUIÇÃO DA APLICABILIDADE DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR SETOR (25)	22
FIGURA 8 - REAÇÃO DE ACETILAÇÃO COM ANDRIDO ACÉTICO (45).	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 9 - ELEMENTO MISTURADOR COM PINOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 10 – RAO X PARA AMOSTRAS DE PÓ DE MADEIRA PURO E PÓ DE MADEIRA COM 1, 2 E 4H DE ACETILAÇÃO.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 11 - PERCENTUAL DO GRAU DE CRISTALINIDADE RELATIVO PELO TRATAMENTO DA MADEIRA.	42
FIGURA 12 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA AMOSTRA DE PÓ DE MADEIRA PURA.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 13 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA AMOSTRA DE PÓ DE MADEIRA ACETILADA POR 1HORA.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 14 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA AMOSTRA DE PÓ DE MADEIRA ACETILADA POR 2HORAS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 15 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA AMOSTRA DE PÓ DE MADEIRA ACETILADA POR 4HORAS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 16 - RELAÇÃO ENTRE GRUPOS ÉSTERES FORMADOS POR HIDROXILA	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 17 - ANÁLISE DE DSC DO POLIPROPILENO COM 10% DE PÓ DE MADEIRA COM 1 HORA DE TRATAMENTO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.7
FIGURA 18 - RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA DE FUSÃO E O TEMPO DE TRATAMENTO DAS AMOSTRAS NAS COMPOSIÇÕES DE 5, 10 E 20% DE PÓ DE MADEIRA	49
FIGURA 19 - RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO E O TEMPO DE TRATAMENTO DAS AMOSTRAS NAS COMPOSIÇÕES DE 5, 10 E 20% DE PÓ DE MADEIRA	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

FIGURA 20 - RELAÇÃO ENTRE O GRAU DE CRISTALINIDADE E O TEMPO DE TRATAMENTO DAS AMOSTRAS NAS COMPOSIÇÕES DE 5, 10 E 20% DE PÓ DE MADEIRA.....	
	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 21 - RELAÇÃO ENTRE O GRAU DE CRISTALINIDADE E A COMPOSIÇÃO NAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO E TRATADAS...	
	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 22 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS COM 5% DE PÓ DE MADEIRA: (A) SEM TRATAMENTO, (B) 1H DE ACETILAÇÃO, (C) 2H DE ACETILAÇÃO, (D) 4H DE ACETILAÇÃO, COM AUMENTO DE 240X.	53
FIGURA 23 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS COM 10% DE PÓ DE MADEIRA: (A) SEM TRATAMENTO, (B) 1H DE ACETILAÇÃO, (C) 2H DE ACETILAÇÃO, (D) 4H DE ACETILAÇÃO, COM AUMENTO DE 240X.....	54
FIGURA 24 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS COM 20% DE PÓ DE MADEIRA: (A) SEM TRATAMENTO, (B) 1H DE ACETILAÇÃO, (C) 2H DE ACETILAÇÃO, (D) 4H DE ACETILAÇÃO, COM AUMENTO DE 240X.....	
	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 25 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO (A) COM 5% DE PÓ DE MADEIRA, (B) COM 10% DE PÓ DE MADEIRA, (C) COM 20% DE PÓ DE MADEIRA, COM AUMENTO DE 500X.....	56
FIGURA 26 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO DE 1 HORA DE ACETILAÇÃO (A) COM 5% DE PÓ DE MADEIRA, (B) COM 10% DE PÓ DE MADEIRA, (C) COM 20% DE PÓ DE MADEIRA, COM AUMENTO DE 500X.....	57
FIGURA 27 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO DE 2 HORA DE ACETILAÇÃO (A) COM 5% DE PÓ DE MADEIRA, (B) COM 10% DE PÓ DE MADEIRA, (C) COM 20% DE PÓ DE MADEIRA, COM AUMENTO DE 500X.....	59
FIGURA 28 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO DE 4 HORA DE ACETILAÇÃO (A) COM 5% DE PÓ DE MADEIRA, (B) COM 10% DE PÓ DE MADEIRA, (C) COM 20% DE PÓ DE MADEIRA, COM AUMENTO DE 500X.	59
FIGURA 29 - GRÁFICO TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO PARA TDAS AS COMPOSIÇÕES DE AMOSTRAS COM 2H DE ACETILAÇÃO	
	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

FIGURA 30 - VALORES DE MÓDULO ELÁSTICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PÓ DE MADEIRA	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 31 - VALORES DE TENSÃO DE ESCOAMENTO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PÓ DE MADEIRA	62
FIGURA 32 - VALORES DE TENSÃO MÁXIMA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PÓ DE MADEIRA.....	63
FIGURA 33 - GRÁFICO TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO PARA TODAS AS COMPOSIÇÕES DE AMOSTRAS COM 2H DE ACETILAÇÃO	65
FIGURA 34 - VALORES DE MÓDULO ELÁSTICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PÓ DE MADEIRA.....	66
FIGURA 35 - VALORES DE TENSÃO MÁXIMA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PÓ DE MADEIRA.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

WPCs	(Wood-Plastic Composites) - Compósitos Poliméricos de Madeira
PP	Polipropileno
MDF	Medium-Density Fiberboard
PVC	Poli cloreto de vinila
PE	Polietileno
PS	Poliestireno
DSC	Differential Scanning Calorimetry
PSAI	Poliestireno de Alto Impacto
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PHB	Poli-3-Hidroxi-butirato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
	2.1 GERAL	15
	2.2 ESPECÍFICOS	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
	3.1 POLIPROPILENO	16
	3.2 PÓ DE MADEIRA DE PINUS	19
	3.3 COMPÓSITOS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
	3.4 COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS	21
	3.5 COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COM RESÍDUO DE MADEIRA.....	244
	3.6 COMPATIBILIZAÇÃO	26
	3.7 ACETILAÇÃO	29
4	METODOLOGIA	34
	4.1 MATERIAIS.....	34
	4.2 ACETILAÇÃO DA MADEIRA.....	34
	4.3 EXTRUSÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
	4.4 INJEÇÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
	4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	367
	4.5.1 RAO X	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
	4.5.2 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO.....	37
	4.5.3 DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)	37
	4.5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	39
	4.5.5 ENSAIO DE TRAÇÃO	39
	4.5.6 ENSAIO DE FLEXÃO	39
5	RESULTADOS	34
	5.1 CARACTERIZAÇÃO POR RAO X	34
	5.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO	42
	5.3 ENSAIO DE DSC	45
	5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	52

5.5	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	59
5.6	ENSAIO DE FLEXÃO	65
6	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos compreendem uma classe de materiais que a cada dia ganha mais importância tecnológica. Quando um material é preparado usando materiais de natureza distinta é denominado compósito, logo, podem ser encontrados na natureza ou sintetizados. A partir dessa definição fica evidente a infinidade de estruturas e instrumentos que podem ser desenvolvidas com compósitos.

A preparação de compósitos de madeira com polímeros é uma prática antiga, particularmente quanto ao uso de resinas termofixas como uréia-, fenol-, ou melamina-formaldeído e isocianatos na produção de painéis MDF. Da mesma forma, a utilização de farinha ou fibra de madeira como carga em termoplásticos, também conhecida desde a década de 70 pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno com farinha de madeira, conhecidos no mercado, como *woodstock*.(1)

A tecnologia dos chamados compósitos termoplásticos com madeira envolve conceitos de compatibilidade e processabilidade e apresenta grandes desafios tecnológicos para a formulação e estabilização da mistura. Devido à baixa estabilidade térmica da celulose, a grande maioria das resinas termoplásticas utilizadas na preparação desses compósitos está restrita às resinas poliolefinicas, estirênicas e ao poli(cloreto de vinila). (1)

O resíduo de madeira substitui com vantagens as cargas e reforços tradicionalmente empregados em compostos e compósitos poliméricos, particularmente os de origem mineral, como talco, CaCO_3 e fibra de vidro. Muitos dos avanços tecnológicos em *Wood-Plastic Composites* (Compósitos Poliméricos de Madeira) dependem de uma análise criteriosa das características físicas de seus componentes e das condições de processamento do sistema, particularmente aspectos relacionados à sua compatibilização. (2) Também são de grande interesse devido seu baixo custo, biodegradabilidade, baixo peso específico e resistência à tração. (3)

Os compósitos de fibras naturais possuem uma imagem ecológica. O uso de fibras naturais, derivados de recursos renováveis, como fibras de reforço,

tanto em matriz termoplástica e termofixos proporcionam benefícios ambientais positivos com relação à descartabilidade final e a matéria-prima utilizada. (4)

Estudos realizados nos EUA e na Europa sobre o uso de fibras celulósicas ou farinha de madeira como carga e reforço em termoplásticos revelam que a substituição da madeira convencional por compósitos termoplásticos apresenta uma alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos, com inúmeras vantagens:

- Maior resistência à umidade e deterioração ambiental;
- Resistência a pragas e insetos;
- Podem ser extrudados em perfis com formatos diversificados;
- Apresentam melhor estabilidade dimensional;
- Resistência ao empenamento e trincas;
- Possuem menor custo de manutenção de rotina;
- Maior durabilidade em ambientes agressivos como marinas e piscinas;
- São totalmente recicláveis e imitam em aspecto a madeira;
- Dispensam o uso de proteção superficial como tintas e vernizes. (2)

A formação de um compósito envolvendo matriz polimérica e madeira no presente estudo visa análise quantitativa do material quanto suas propriedades morfológica, mecânica e térmica.

Para melhorar compatibilização dos dois materiais a técnica de acetilação emprega conceitos de polaridade nos materiais.

Para reduzir a polaridade da madeira e aumentar a sua compatibilidade com matrizes de polímeros para a produção de compósitos, as reações de acetilação com concentrações variáveis de ácido acético e anidrido demonstram conversão de grupos hidroxila em grupos carbonila, significando uma redução da polaridade. (5)

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Produzir e caracterizar o compósito de polipropileno com farinha de madeira acetilada.

2.2 Específicos

- Realizar processo de acetilação para diminuir polaridade da madeira.
- Verificar a influência do tempo no processo de acetilação.
- Caracterizar o compósito quanto suas propriedades morfológica, mecânica e térmica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) está entre os mais importantes polímero em vendas, é um dos que possui menor custo, uma vez que pode ser produzido com materiais petroquímicos de baixo custo utilizando um catalisador Ziegler-Natta ou metallocênicos. (6)

O PP é um polímero termoplástico da classe das poliolefinas, essencialmente linear e altamente cristalino. Devido excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas tem sido amplamente explorado numa variedade de aplicações que, combinada com condições favoráveis econômicas, encorajou uma rápida expansão no uso deste material. Pode ser modificado para uma variedade de aplicações, por meio de copolimerização, orientação e outras técnicas. As características físicas do polímero podem ser variadas para conseguir uma larga faixa de propriedades térmicas e mecânicas. (7)

Os polímeros podem ser inicialmente classificados em homopolímeros e copolímeros. Homopolímeros quando são provenientes de uma única unidade repetitiva monomérica, e copolímeros quando possuem duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes, ou seja, são obtidos usando dois ou mais co-mônômeros. Os homopolímeros podem ser lineares ou ramificados. A presença da ramificação implica na existência de átomos de carbono terciário na cadeia polimérica principal, ou seja, átomos de carbono que estão ligados a três outros átomos de carbono. A energia da ligação química C-H é menor em átomos de carbono terciário do que nos secundários. (8)

O átomo de carbono terciário proporciona um local para a oxidação de modo que o polipropileno é menos estável do que o polietileno para a influência do oxigênio.

A influência mais significativa do grupo metila é que ele pode levar a produtos de taticidade diferentes, que vão desde completamente isotática e sindiotática para moléculas atáticas. A forma isotática é o mais regular desde que os grupos metila estão todos dispostos de um lado da molécula. (9)



Figura 1 - Polipropileno Isotático. (10)

Tais moléculas não podem cristalizar numa forma plana em ziguezague como fazem os de polietileno devido ao impedimento estereoquímico dos grupos metila, mas cristalizar numa hélice, com três moléculas sendo necessária uma volta da hélice. Polímeros comerciais são geralmente isotáticos.

Estruturas sindiotáticas e atáticas podem estar presentes em toda molécula ou como blocos de tamanhos variados. (11)



Figura 2 - Polipropileno Sindiotático (10)



Figura 3 - Polipropileno Atático (10)

A cristalização raramente é perfeita nos polímeros porque apenas as forças de van der Waals, de baixa intensidade atuam no sentido de alinhar as moléculas e um número muito grande de átomos deve ser posicionado corretamente. Muitas vezes a cristalinidade é ausente. (12) A cristalinidade é facilitada no caso dos polímeros que são quimicamente simples e possuem estruturas de cadeias regulares e simétricas. (13)

As propriedades do polímero irão depender do tamanho e do tipo de estrutura cristalina formada e estas são dependentes das taxas relativas de nucleação para o crescimento dos cristais. O razão entre estes dois níveis pode ser controlado por variação da velocidade de resfriamento e pela a incorporação de agentes de nucleação. Em geral, quanto menor as estruturas do cristal maior a transparência e resistência à flexão e a menor a rigidez e resistência ao calor. (14)

O polipropileno (PP) se enquadra entre os termoplásticos de menor peso específico ($0,91 \text{ g.cm}^{-3}$), especialmente quando orientado, e com maior resistência química. Apresentam baixa permeabilidade a líquidos e gases, é resistentes a muitos solventes. Também apresentam mínima absorção de água o que lhe concedem boa estabilidade dimensional. Outras propriedades fazem deste polímero um produto de grande interesse, como sua alta rigidez, boa resistência ao impacto à temperatura ambiente, resistência às altas temperaturas, elevada resistência à fadiga por flexão, alta dureza superficial e baixíssima condutividade elétrica, além de ser 100% reciclável. (15)

Estudos das propriedades de fluidez a quente de polipropileno indicam que ele é mais não - Newtoniano que o polietileno onde a viscosidade aparente diminui mais rapidamente com o aumento da taxa de cisalhamento. Aditivos podem ser incorporados ao PP como os enchimentos, borrachas, pigmentos, negro de fumo, absorvedores ultravioleta, antioxidantes e agentes de nucleação. (15)

Mais recentemente tem havido um interesse crescente no uso de carbonato de cálcio para melhor resistência ao impacto, cor mais clara, maior estabilidade térmica, resistência à fadiga, porém menor resistência à tração é observada com esse material. (16)

As fibras de vidro também são utilizados para conferir maior resistência e rigidez ao polipropileno assim como as borrachas são incorporadas ao polipropileno, particularmente butil borracha, para reduzir a fragilidade de polipropileno. O negro de fumo para melhorar a resistência às radiações ultravioletas e antioxidantes sendo utilizados para melhor estabilidade do material. (16)

3.2 Pó de madeira de pinus

O uso de fibras naturais de origem vegetal em compósitos envolve atualmente aspectos ambientais, sociais e econômicos. As principais vantagens das fibras vegetais são a baixa massa específica; maciez e abrasividade reduzida; recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis; baixo custo. Como desvantagens e limitações há a baixa temperatura de processamento; variabilidade nas propriedades mecânicas, alta sensibilidade a efeitos ambientais como temperatura e umidade. (17)

O Pinus apresenta 42% \pm 2% de celulose e 28% \pm 2% de lignina na constituição de suas fibras, sendo usada principalmente na produção de papéis. (18)

A celulose se classifica como um polissacarídeo cuja estrutura é composta pela repetição da molécula de glucose. Como esta molécula tem alta polaridade devido aos grupos hidroxilo na sua constituição, existe uma forte ligação intermolecular. Com isso muitos reagentes estão sendo testados para modificar os componentes da parede celular e melhorar a adesão, com diferentes graus de sucesso, incluindo cloreto de ácido, isocianatos, aldeídos, halogenetos de alquilo, anidridos, lactonas, nitrilos, etc. Dentre estes reagentes, o anidrido acético se apresenta como mais simples, seguro e barato método para melhorar a resistência, dimensional, estabilidade e resistência à degradação de farinha de madeira, muito pelo fato de favorecer a conversão do grupo hidroxila hidrofílico das paredes da madeira e regiões intercelulares em grupos hidrofóbicos. É usada há muitos anos principalmente em produções de papéis. Possui baixo custo de manufatura e fácil processabilidade em larga escala de produção. (5, 19, 20, 21)

A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede celular e atua como um composto de ligação da celulose e polioses, gerando uma estrutura resistente a impacto, compressão e dobra. (22)

A representação das moléculas de celulose e lignina são mostradas nas Figuras 4 e 5. A unidade repetitiva da celulose possui seis grupos hidroxilas com interações do tipo ligações de hidrogênio inter e intramolecular.

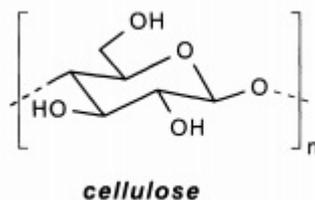


Figura 4 - Molécula de celulose (19)

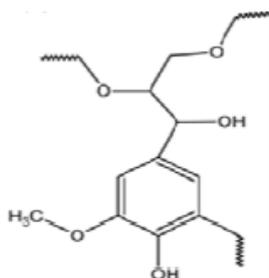


Figura 5 – Molécula de Lignina (18)

3.3 Compósitos

Os materiais compósitos são projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais. São formados por duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. (23, 13)

A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica, o mesmo vale para o reforço que pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou placas. (23) As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto de geometria de fase dispersa subentende a forma das partículas, e seu tamanho, sua distribuição e sua orientação, representadas na Figura 6. (23)

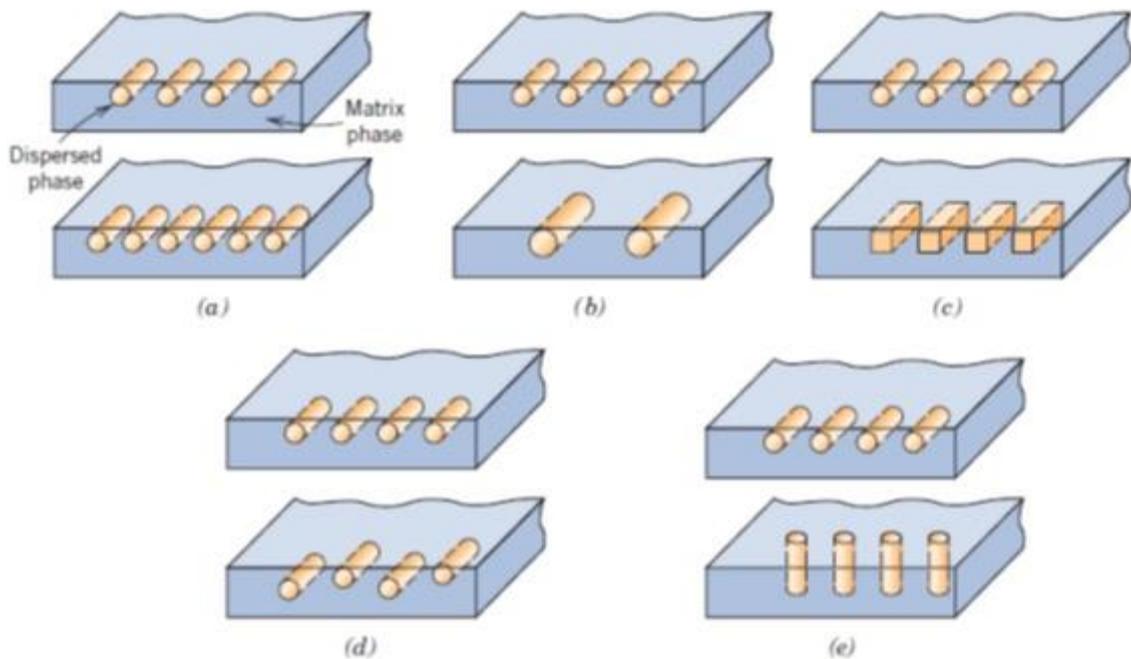


Figura 6 - Representações esquemáticas das diversas características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa quem podem influenciar as propriedades dos compósitos: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação. (13)

3.4 Compósitos termoplásticos

Um dos principais fatores que tornam os plásticos atraentes para aplicações de engenharia está na possibilidade de valorização da propriedade através do reforço de fibra. (24)

Compósitos produzidos desta forma permitiram aos plásticos se tornar aceitável em, por exemplo, indústrias aeroespaciais e de automóveis. Atualmente nos EUA estas indústrias utilizam mais de 100 mil toneladas de plásticos reforçados. Os termoplásticos apresentam como vantagem a dureza, os estudos têm sido concentrados nas fibras curtas, com alta produtividade na indústria de moldagem. (24)

Os compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma descontínua. A fase contínua é um polímero responsável pela transferência de esforços e denominada matriz polimérica. A fase descontínua é chamada de carga. (8)

A carga que entra na formulação do material com o principal objetivo de reduzir custos, se chama carga de enchimento ou carga “inerte”. Estas cargas usadas com o principal objetivo de reduzir custos, também alteram as propriedades finais do material polimérico. Carga de reforço ou agente de reforço, será responsável pelo aumento da resistência a esforços mecânicos, sendo um componente estrutural. As propriedades mecânicas dos compósitos serão decorrentes do tipo de interação entre a matriz e o agente de reforço. Nos dois casos teremos um material heterogêneo multifásico. (8)

Diversos setores vêm crescendo com o uso de compósitos poliméricos nos últimos anos, como mostrado na Figura 7.

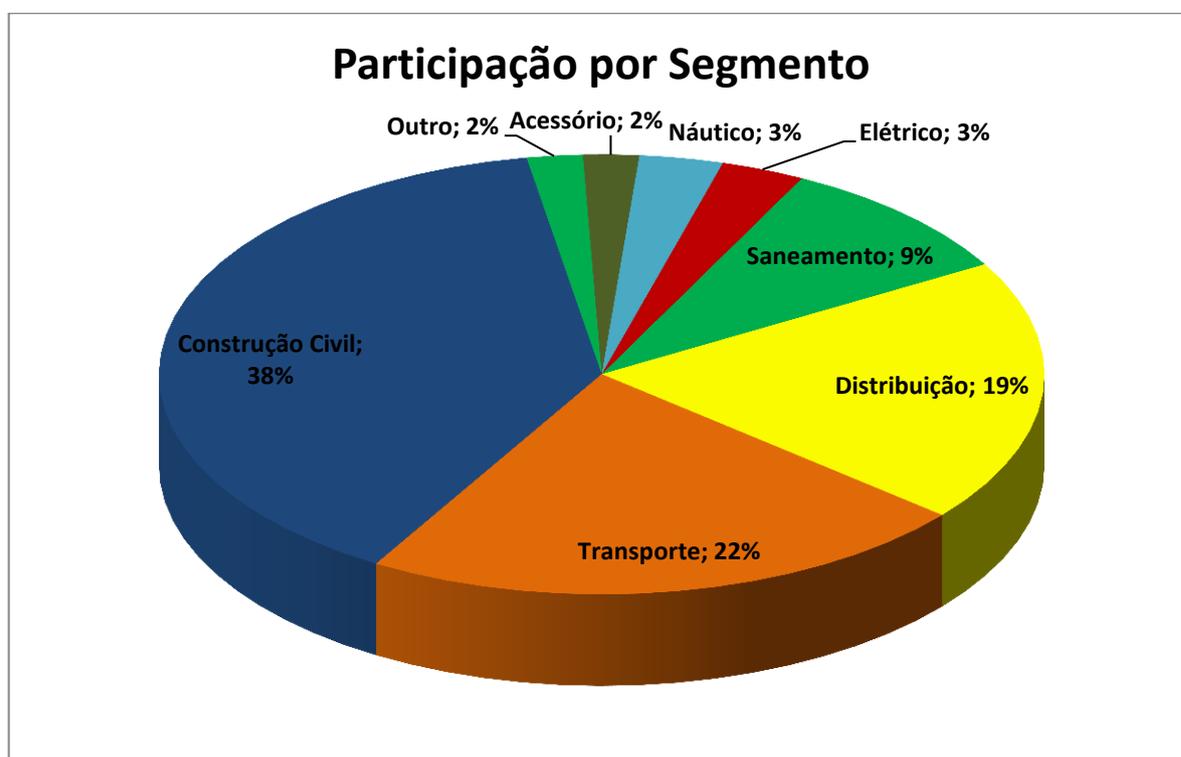


Figura 7 - Distribuição da aplicabilidade de compósitos poliméricos por setor (25)

Embora os polímeros termorrígidos sejam responsáveis pela maior demanda de matrizes para materiais compósitos, os polímeros termoplásticos tem se tornado uma alternativa importante de aplicação devido sua maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos em relação aos termorrígidos.

Matrizes de poliamida e polipropileno têm sido utilizadas já há algum tempo, o tipo de processamento desse compósito é por processos convencionais como extrusão e injeção, tendo como ponto de partida uma composição definida de reforço/matriz. (17)

Também costumam apresentar baixo peso específico, boa resistência química e mecânica quando combinadas características dos materiais, e durabilidade. (26)

Vários reforços são usados dependendo da necessidade desejada. Os mais comumente observados são fibras de vidro, fibras de carbono, fibras poliméricas, fibras cerâmicas, whiskers e fibras naturais. (17)

Compósitos poliméricos com fibras de vidro demonstram boa resistência à tração e módulo de elasticidade quanto menor for o tamanho da fibra. (27)

Argilas do tipo atapulgita também apresentam aumento de propriedades com polipropileno em relação a módulo de resistência a flexão e tração. Um fator negativo é que esse tipo de reforço pode acelerar o processo de degradação por termo-oxidação do polímero devido a impurezas de ferro. (28)

Fibras de basalto e madeira com polietileno de alta densidade mostraram quando após processo da grafitização de anidrido maleico aumento da tensão específica e módulo de flexão. (29)

Fibras de bananeira em matriz de polipropileno proporcionaram aumento na estabilidade térmica e absorção de água nos compósitos, além de redução do grau de cristalinidade e propriedades mecânicas. Quando adicionado anidrido maleico como agente de acoplamento observou-se redução da absorção de água e melhora na resistência ao impacto e módulo de elasticidade. (30)

Fibras de coco verde quando incorporadas a matriz de polipropileno demonstraram maior desempenho quanto à resistência a flexão se comparados ao polímero puro. (31)

3.5 Compósitos termoplásticos com resíduo de madeira

A utilização de derivados da madeira como reforço para termoplásticos tornou-se mais aceita pelas indústrias de plásticos nos últimos anos. Reforços derivados de madeira têm várias vantagens sobre os seus homólogos inorgânicos tal como uma menor densidade e menor custo volumétrico. Eles também são menos abrasivos para equipamentos de processamento e são derivados de um recurso renovável (2). Em um estudo de pesquisa de polipropileno preenchido com três cargas inorgânicas vulgarmente utilizadas pelas indústrias de plásticos (talco, carbonato de cálcio, e fibra de vidro) foi comparada com a de polipropileno preenchido com farinha de madeira ou fibra de madeira derivada de demolição madeira. Os resultados sugerem que cargas de madeira têm um lugar no mercado. (5) O desempenho e características de plásticos com cargas de madeira foram geralmente similares às do plástico com carga de talco. (32)

Os compósitos termoplásticos reforçados com fibras de madeira, também conhecidos como WPC (*wood plastic composites*), apresentam inúmeras vantagens competitivas em relação aos compósitos convencionais de polipropileno reforçados com fibra de vidro, carbonato de cálcio e talco. Entre essas estão temperaturas de processamento mais baixas (economia de energia); redução de ciclos de moldagem em produtos injetados (maior produtividade); aumento da resistência à tração e flexão; menor peso específico, assim uma menor quantidade de resina utilizada por componente e redução de custos de transporte por tonelada; redução de desgastes de ferramentas (baixa abrasividade). (2, 33)

Tais materiais também trazem benefícios ambientais e econômicos e estão sendo desenvolvidos pela indústria para aplicação nas áreas da construção civil, moveleira, automobilística e de embalagens. (32)

A preparação de compósitos de madeira com polímeros é uma prática antiga, particularmente quanto ao uso de resinas termofixas como uréia, fenol, ou melamina-formaldeído e isocianatos na produção de painéis MDF (medium-density fiberboard). Da mesma forma, a utilização de farinha ou fibra de madeira como carga em termoplásticos, também já é conhecida desde a década de 70 pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno com farinha de madeira, conhecidos no mercado, como woodstock®.

Esses compósitos são extrudados e laminados em chapas para revestimento interno de portas e porta-malas de veículos. (1, 5)

Estudos relacionados ao tamanho de partícula de madeira demonstram variações de propriedades, índice de fluidez, temperatura de deflexão térmica e energia de impacto aumentou com o aumento do tamanho das partículas, enquanto que a energia do impacto sem entalhe diminuiu. Resistência à flexão e módulo à tração aumentou com o aumento do tamanho das partículas. (32)

Vianna et al. observaram que alguns fatores devem ser analisados durante o processamento desses compósitos. Os reforçados com materiais lignocelulósicos devem garantir técnicas de processamento que garantam a extração da umidade remanescente na carga e a correta dispersão e homogeneização das fibras ou partículas na matriz polimérica. As principais limitações para polímeros carregados com reforços lignocelulósicos em temperaturas demasiadamente elevadas, por exemplo acima de 200°C por longos períodos, devido à susceptibilidade da carga lignocelulósica pode sofrer degradação térmica. Esta limitação define os tipos de termoplásticos que podem ser utilizados como matrizes poliméricas: termoplásticos ditos *commodities* tais como o PVC, os polietilenos (PE), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS), dentre outros, polímeros estes processáveis a temperaturas compatíveis com os limites impostos pelo reforço lignocelulósico. Uma segunda limitação é a elevada capacidade de absorção de umidade do reforço lignocelulósico, a qual resulta em inchamento das partículas e perda de estabilidade dimensional. Esta capacidade de absorção de umidade pode ser limitada através do correto encapsulamento das partículas pela matriz polimérica, sendo que este encapsulamento é mais efetivo quanto melhor a capacidade de adesão da matriz polimérica à superfície das mesmas. A elevada capacidade de absorção de umidade também traz dificuldades no processamento do compósito, tornando necessária a secagem prévia do reforço lignocelulósico e uma série de cuidados para a manutenção dos baixos níveis de umidade conseguidos com esta operação, tais como o tratamento das partículas com lubrificantes ou ceras, as quais reduzem a tendência de reabsorção de umidade, desde que obedecidas condições de armazenamento adequadas. (1,9) A umidade e a granulometria devem ser rigidamente controladas, uma vez que esta produz descontinuidades de processo e peças com características inaceitáveis

devido à presença de bolhas ou manchas superficiais causadas por processos termo - oxidativos. (1, 2)

O tempo de residência em extrusoras também deve ser bem avaliado em misturas, visto os mecanismos de degradação. Para baixas temperaturas, 180 e 200°C, o mecanismo de degradação do polipropileno é preferencialmente por cisão de cadeia com alguma ramificação e/ou reticulação. Entretanto, nas temperaturas de extrusão mais altas, 220 e 240 °C, o mecanismo de degradação envolve exclusivamente cisão de cadeia e do tipo preferencial, ou seja, o número de cisões aumenta com o aumento da massa molar inicial da cadeia polimérica original (34,35).

Outro fator importante é a compatibilidade entre os materiais. A madeira possui propriedades intrínsecas, tais como a sua hidrofiliidade e a relativamente baixa estabilidade dimensional dos componentes lignocelulósicos, para tanto agentes compatibilizadores se tornam necessários. (5)

3.6 Compatibilização

Para que os compósitos apresentem boa adesão na interface reforço/matriz alguns fatores precisam ser observados:

- Presença de grupos funcionais superficiais da fibra produzidas por algum tipo de tratamento superficial;
- Orientação, arranjo atômico, cristalinidade e propriedades químicas do reforço;
- Conformação molecular e constituição química da matriz;
- Difusividade dos elementos de cada constituinte;
- Arranjo geométrico das fibras.

Alguns tipos de modelos descrevem os mecanismos de adesão em compósitos; interdifusão, ligação química, adesão mecânica e atração eletrostática.(17)

Na interdifusão a adesão depende do entrelaçamento molecular, número de moléculas envolvidas e da resistência da ligação molecular. A interdifusão pode ser promovida pela presença de solventes e quantidade de difusão depen-

derá da conformação molecular dos constituintes envolvidos e da facilidade do movimento molecular. (17)

Na ligação química uma ligação é formada entre um grupamento químico na superfície da fibra e um grupo químico da matriz. A resistência adesiva dependerá do número e tipo de ligações, cuja formação é por meio de reações químicas termicamente ativadas. É o mais difundido por ser possível incorporação de agentes de ligação entre as estruturas. (17)

Na adesão mecânica a ligação formada envolve um ancoramento mecânico na interface. Esse tipo de interface não oferece grande resistência quando submetido à tensão transversal. (17)

Na atração eletrostática a diferença de carga eletrostática entre constituintes na interface pode contribuir para adesão, devido à força de atração entre estas cargas. A resistência da interface dependerá da densidade de carga. Embora esta atração possa não ter uma contribuição significativa à resistência da interface, pode ser importante quando a superfície da fibra é tratada com agentes de ligação. (17)

Para que exista um desempenho mecânico satisfatório de WPC é necessária a integridade da interface polímero-madeira. Em algumas situações, esta só pode ser conseguida com agentes de compatibilização, que reagem com ambas as fases e os liga fortemente. Esta união é o fator chave para uma boa transferência de energia entre polímero e carga, aumentando a resistência mecânica do compósito. A presença de agente de compatibilização na interface polímero / carga diminui a tensão interfacial entre a madeira e o polímero, aumentando a aderência entre eles, e também fornece a molhabilidade, evitando assim aglomeração (36).

Vários estudos realizados com relação à compatibilização demonstram a importância e eficiência dessa técnica. Cada tipo de madeira possui suas peculiaridades e agentes de compatibilização mais eficazes. Yamaji e Banduelle estudaram a mistura de serragem com polietileno de baixa densidade reciclado demonstrou dificuldades na adesão dos materiais, limitando as análises em um percentual máximo de 20% de madeira. (37)

Batistelle et al. também estudaram uma mistura sem compatibilizantes entre pó de madeira polipropileno reciclado, nesse estudo mostraram maior eficiência de adesão. Propriedades correlacionadas a tensão e deformação foram

satisfatórias com 10% de pó de madeira, já o índice de fluidez diminuiu à medida que se incorporou a madeira. Isso pode estar associado ao fato do polímero reciclado poder conter, em seu processamento primário, a adição de tais elementos compatibilizantes. (38)

Carashi e Leão utilizaram de análise parecida, usando polipropileno virgem e pó de madeira. Observaram que as propriedades mecânicas e índices de fluidez diminuíram com o aumento de pó de madeira, enquanto a elasticidade, dureza e densidade aumentaram. Apesar das propriedades de resistência à tração diminuírem são muito superiores a compósitos de cargas orgânicas. (39)

Farinha de madeira comercial também foi estudada por Stark e Rowland, onde observaram que os efeitos das propriedades mecânicas são superiores com agentes de compatibilização, do que sem os mesmos. (40)

Rashed et al. observaram que em fibras de juta o tratamento alcalino se mostrou o melhor para a ligação interfacial matriz termoplástica / fibra. (4) Essas fibras em matriz termofixas de epóxi também quando modificadas a partir de solução de hidróxido de sódio, evidenciam que o tratamento alcalino promove a remoção parcial da hemicelulose e modifica a morfologia das fibras de juta. Compósitos com fibras tratadas apresentaram propriedades mecânicas e módulo de armazenamento maiores do que as da resina epóxi sem reforço e compósitos com fibras sem tratamento, além de fibras tratadas possuírem menor quantidade de vazios sugerindo maior adesão com a matriz polimérica do que os compósitos com fibras sem tratamento.(41)

Fibras de sisal sem nenhuma compatibilização foram estudadas observando sua interação em matrizes recicladas, e o resultado é que os compósitos com os resíduos de sisal apresentaram melhor desempenho em relação à matriz reciclada sem fibra, no que se refere à resistência à tração, módulo de Young e especialmente resistência ao impacto (aumento de 140%). Porém a única propriedade mecânica que foi afetada acentuadamente de forma negativa, quando se adiciona a fibra como reforço, foi a deformação na ruptura. (7) Quando esses compósitos são previamente tratados apresentam um aumento significativo na resistência ao impacto, quando comparados com a matriz termofixa. (42)

Madeira de curauá também já foi testado em matrizes termofixas com todas suas fibras contínuas e alinhadas e seus resultados mostram resistência superior à obtida por outros pesquisadores em compósitos com fibras curtas e

não orientadas. A adesão dessas fibras à matriz é satisfatória o que contribuiu para o desempenho mecânico desse compósito. (43 Quando são submetidas a um tratamento adicional com NaOH 10% apresentam resistência ao impacto superior ao da matriz fenólica não reforçada. (42)

O bagaço e a palha de cana são materiais renováveis e por isso tornam o compósitos com baixo custo, baixa densidade e interessantes propriedades mecânicas. Ambos materiais, assim como estudado em fibras de juta reagem melhor à compatibilização alcalina. Nesses compósitos a resistência à tração diminui com o aumento de reforço e os módulos de elasticidade em tração e flexão aumentam influenciados pelo alto módulo das fibras inseridas dentro da matriz polimérica. (44)

A distribuição granulométrica das cargas particuladas de madeira também devem ser analisadas. Materiais com estreitas distribuições granulométricas mostram diferenças para distribuições mais largas. Propriedades como índice de fluidez, temperatura de deflexão térmica, e resistência ao impacto, resistência à tração aumenta com o aumento do tamanho das partículas. (32)

3.7 Acetilação

Como a interação das partículas de madeira não é satisfatória com polímeros, os tratamentos de compatibilização se tornam necessários nessa interface (5, 45)

Vários métodos podem ser empregados para melhorar a qualidade da ligação ou de compatibilidade materiais lignocelulósicos com uma matriz hidrofóbica. Dois métodos são mais observados, a utilização de compatibilizantes na matriz polimérica (silanos, isocianatos, polietileno modificado com anidrido maleico) e modificação química do material lignocelulósico (acetilação, modificação com epóxido). Para melhorar a adesão entre a matriz e o material de reforço, agentes de ligação tais como os isocianatos e silanos podem ser usados porque possuem propriedades tanto a matriz e o reforço de uma molécula. (45)

A compatibilização diretamente na matriz polimérica é muito estudada. A técnica comumente usada é funcionalização do polímero com anidrido maleico. A eficácia do polímero tratado com anidrido maleico tem sido atribuída à habili-

dade de molhamento e dispersão da fibra de madeira de forma eficiente. Primeiramente observa-se a formação de grupos ésteres entre os grupos hidroxila da madeira e os grupos carbonila-anidrido junto ao polímero. O segundo sugere a formação de uma ponte adesiva entre a fibra de madeira tratada e a matriz de polipropileno, assim aumentando a adesão interfacial entre a fibra de madeira e a matriz polimérica. (3)

Alterações nas propriedades desses compósitos foram observadas em alguns estudos. Polipropilenos maleados preenchidos com serragem preparados sob condições de processamento fixas (mistura de temperatura, tempo e velocidade de rotação de mistura) quando submetidos à fratura indicam falhas primeiramente nas fibras acompanhada pela ruptura da matriz. (46)

Estudos de reometria de torque indicam que a farinha de madeira tende a reduzir a viscosidade do polipropileno, sendo acentuada pela presença do compatibilizante maleico. Os resultados dos testes de tração evidenciam a ação positiva do compatibilizante maleico em PP através do aumento do módulo de rigidez e resistência à tração das misturas compatibilizadas de polipropileno e farinha de madeira. Os ganhos de rigidez são significativos para quantidades de até 30% em peso de farinha de madeira na mistura. A tenacidade à fratura dos compósitos apresentaram reduções significativas na presença do compatibilizante independente da granulometria da farinha de madeira. (2, 47)

Análises de DSC mostram que embora ocorra reforço da matriz termoplástica, a cristalinidade da resina sofre queda acentuada na presença de carga celulósica. O ácido acrílico como compatibilizantes intensifica fortemente a adesão na interface madeira-polipropileno, afetando diretamente na curva de cristalização desse compósito. (2,48)

Também observa-se diferenças de aspecto em relação a um maior escurecimento das misturas com a farinha de madeira não-beneficiada o que sugere que a presença de uma maior quantidade de partículas finas pode acelerar o processo de degradação do compósito durante o processamento. Quando fraturados por análise de microscopia eletrônica de varredura observa-se o aumento da capacidade de molhamento fibra celulósica pela resina polimérica na presença do agente compatibilizante. (2)

O polietileno de baixa densidade reciclado maleado em mistura com madeira de eucalipto mostra aumento das propriedades mecânicas dos compósi-

tos, em relação aos compósitos contendo partículas sem tratamento. Entretanto, as propriedades mecânicas de tração desses compósitos são reduzidas depois de longo tempo de imersão em água. (49)

Além de compósitos de madeira outras cargas já foram testadas, como a com fibra de vidro. Essas foram tratadas com aminosilanos enquanto o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico. As superiores propriedades de tração e impacto obtidas nestes compósitos podem ser atribuídas ao tipo de adesão fibra-polímero alcançado por uma interfase espessa e deformável formada pela concentração anidrido acético nesta região. (50)

A outra técnica já comentada é a acetilação, sendo esta menos estudada em literatura. A acetilação é um método eficaz para melhorar a estabilidade e durabilidade da madeira. A excelente estabilidade dimensional conseguida pela acetilação permite aplicações mais amplas de madeira, e a maior durabilidade da madeira acetilada amplia a vida útil de produtos de madeira. O uso mais amplo e vida útil prolongada são especialmente importantes para a utilização de madeira, como o armazenamento de carbono. (51,52)

A acetilação é realizada para reduzir a polaridade da madeira e aumentar a sua compatibilidade com matrizes de polímeros para a produção de compósitos. A modificação química de madeira ou de fibras naturais pode ser definida como uma reação entre uma parte reativa de um componente de madeira ou de fibra, com ou sem um catalisador. Todos os métodos investigados envolveram a reação química entre um reagente e o polímero da parede celular dos grupos hidroxila. (5)

Os grupos hidroxila são os locais mais abundantes e reativos para polímeros da parede celular de materiais lignocelulósicos. A reação destes grupos hidroxila com anidrido acético formam ligações éster nas paredes celulares da madeira e em regiões intercelulares, criando grupos acetatos estáveis (Figura 8) que reduzem a hidrofiliabilidade dos componentes da parede celular, diminui a polaridade da madeira e melhora a adesão interfacial com o polímero, o aumento da resistência à degradação e durabilidade de WPC (5, 45)

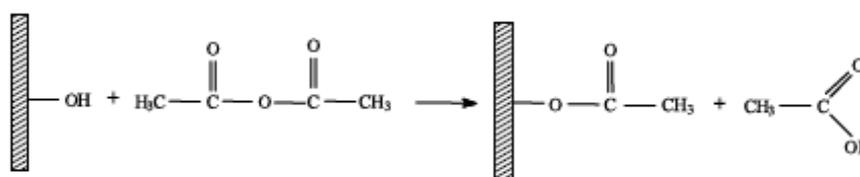


Figura 8 - Reação de acetilação com anidrido acético (45)

Nesta reação, o átomo de hidrogênio que pertence à hidroxila da celulose é substituído por um grupo acético a partir de anidrido acético, obtendo-se um ácido carboxílico e um grupo éster na madeira, os quais são menos polares que a hidroxila. Isso torna a madeira mais compatível com polímeros apolares, tais como poliolefinas. (5)

Misturas com diferentes concentrações de ácido acético e anidrido catalisados por ácido sulfúrico para acetilação de madeira foram estudadas. A concentração de 50% / 50% (v / v) de ácido acético e anidrido foi que mostrou a maior taxa de conversão entre os grupos funcionais. A cinética da reação também foi verificada por vários tempos e temperaturas sendo o tempo o parâmetro mais relevante para determinar a conversão de hidroxila em grupos carbonila. (5)

É possível também que a molécula de anidrido acético hidrolise dependendo da quantidade de água que possa existir no meio, isso faz com sua molécula seja dividida ao meio devido atração por ionização dos íons da água, gerando duas moléculas de ácido acético que é uma molécula mais estável. No final da reação os ácidos acéticos formados e do meio reacional, também chamados de subprodutos precisam ser eliminados do sistema para não alterarem as características da reação. Essa remoção é feita por lavagem com tolueno, etanol ou acetona. (45)

Compósitos de polietileno de alta densidade com tratamento de farinha de madeira de pinheiro silvestre com acetilação com anidrido acético e acetato de vinila tiveram seus resultados comparados com compósitos não modificados. Ambas acetilações tiveram porcentagem de ganho em peso desejados. A acetilação em uma matriz polimérica em resultados gerais melhora da resistência à tração e módulo de flexão, bem como propriedades de resistência à flexão em relação ao polímero puro. O acetato de vinila exibe melhores propriedades me-

cânicas do que os compósitos com anidrido acético. (3). A adição de farinha de madeira ou farinha de madeira acetilada reduz significativamente o a força de impacto em comparação com compósitos puros, como também apresenta melhor estabilidade térmica. (45)

Kurimoto e Sasaki fizeram um tratamento de acetilação e estudaram através de processamento mecanoquímico uma vibração de alta velocidade moinho de barras. Madeira com anidrido acético e piridina como um catalisador, foram misturados em um moinho de alta velocidade em temperatura ambiente. Um dos fatores analisados foi a porcentagem de ganho de peso da madeira quimicamente modificada. Até 38% de aumento de peso pôde ser observado, demonstrando que esse tipo de técnica de mistura favorece essa condição. A modificação dos grupos hidroxila da madeira para grupos acetil foi confirmada pelo teor de acetil das amostras de madeira acetiladas por mudanças nos espectros de infravermelho antes e depois da modificação. (53)

O mesmo processamento mecanoquímico foi usada com matriz de polipropileno e tratamento com anidrido maleico e com madeira acetilada. A porcentagem de ganho de peso da madeira variou entre 7,0 e 35,5%. Compósitos de madeiras sem acetilação foram testados e o resultado encontrado está na resistência à flexão e à tensão desses materiais que se mostra muito inferior aos acetilados, com 19% a menos de resistência à flexão e 24% resistência à tração foram encontrados. A técnica mecanoquímica também apresenta uma melhor estabilidade dimensional aos compósitos. (54)

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Foi utilizada farinha de madeira cedida pela empresa Pinhopó – Moagem de Madeiras LTDA. A interação foi feita entre madeira e os reagentes Anidrido acético ($C_4H_6O_3$) e Ácido acético ($C_2H_4O_2$), ambos concentrados na proporção de 50% cada. A reação foi catalisada por ácido sulfúrico (H_2SO_4) na proporção de 2% da solução. Os reagentes são da empresa Biotec Reagentes Analíticos.

O polipropileno utilizado foi um PP homopolímero H301 da Braskem S.A., com densidade de $0,905g/cm^3$ e índice de fluidez ($230C^{\circ}/2,16Kg$) de 10g/10min, indicado para moldagem de injeção por possuir boa estabilidade de fundido.

4.2 Acetilação da madeira

Na acetilação primeiramente foi feita a secagem da farinha de madeira em estufa a $50^{\circ}C$ para retirada de umidade do material. Na sequencia foi tratada quimicamente em mistura de 5 gramas de farinha em 100 mL de uma mistura de reagentes (ácido acético e anidrido acético), ambos com 50% em volume e 2 ml de ácido sulfúrico. O fator que mais influencia no processo de cinética da reação é o tempo conforme descrito por Nadal et.al. (5), nesse caso para o tratamento químico são variados tempos e mantida mesma temperatura para identificar a melhor condição de transformação de grupos hidroxila em carbonila. Os tempos variaram em 1, 2 e 4 horas na temperatura de $80^{\circ}C$ sob agitação em béquer de vidro. Nadal et al. também utilizou em seu estudo 4 variações de percentuais entre os reagentes utilizados, sendo que o percentual de 50% de ácido acético e 50% de anidrido acético foram a que promoveram maior taxa de conversão dos grupos funcionais. (5)

Após essa etapa, a farinha de madeira foi lavada em etanol para remover o excesso de produtos químicos, filtrada com filtro de papel e seca em estufa a $105^{\circ}C$ durante 2 horas.

4.3 Extrusão

A mistura entre farinha de madeira tratada e o polímero (PP) foi feita nas proporções 5, 10 e 20% de farinha de madeira no polímero.

As condições de tratamento e percentuais dos materiais são mostrados no quadro abaixo.

Tempo de acetilação (h)	Pó de madeira (%)	PP (%)
1	5	95
2	5	95
4	5	95
1	10	90
2	10	90
4	10	90
1	20	80
2	20	80
4	20	80
-	-	100

Para a mistura desejada os materiais foram processados em extrusora simples rosca, com cinco zonas de aquecimento, sendo quatro zonas do cilindro e uma no cabeçote, sendo controlado o tempo de residência para evitar assim degradação dos materiais. A máxima temperatura foi mantida em 190°C conforme descrito por Stark et. al. (32) para não haver degradabilidade do composto.

O perfil de rosca usado foi com elemento misturador com pinos, o que permitiu uma mistura homogênea, conforme Figura 9.



Figura 9 - Elemento misturador com pinos

A extrusão do material foi realizada duas vezes para cada composição, na primeira extrusão para haver mistura do pó de madeira com o polímero e na segunda extrusão para haver melhor dispersão entre ambos. O polipropileno virgem também foi extrudado duas vezes para devidas comparações nas análises. Após extrusão o material foi granulado em um picotador.

4.4 Injeção

As composições granuladas foram moldadas na injetora Boy 55M em temperaturas de 180, 190, 190, 200°C, na primeira, segunda, terceira e quarta zona, respectivamente.

4.5 Técnicas de Caracterização

Técnicas de verificação de modificação químicas, análises térmica e mecânicas foram estudadas para caracterização do compósito.

4.5.1 Raio x

As amostras foram caracterizadas por difração de raio-x em equipamento Rigaku modelo Ultima IV, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e varredura 2θ de 2° até 60° a uma taxa de 1°min^{-1} .

4.5.2 Espectroscopia por Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é o método mais sensível e versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico. Este método detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado. Como cada grupo químico absorve a energia vibracional de um valor específico, é possível diferenciá-los pelo espectro de infravermelho. Além disso a técnica fornece informações sobre as interações entre esses grupos químicos. (8)

As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet 4700 espectrômetro) para determinar as concentrações de carbonilas e hidroxilas.

A farinha de madeira tratada foi misturada com brometo de potássio a 1% em peso e compactado. Foram usadas quatro condições do material, pó de madeira sem tratamento, pó de madeira acetilado por 1, 2 e 4 horas.

Foram coletados espectros de absorvância na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 40 varreduras.

4.5.3 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

A análise por DSC foi feita em equipamento Shimadzu DSC60. Todas as condições foram analisadas em duplicata.

Para a realização dos ensaios as amostras dos materiais injetados foram cortadas em pequenos pedaços com massa mínima de $5,5\text{ mg}$ e colocadas em um cadinho de alumínio para que fossem analisadas no equipamento. Os cadinhos utilizados eram de alumínio, uma vez que o material não sofre interações com o mesmo nestas condições. Dessa forma foram obtidas as curvas de cada material.

Todos os testes foram feitos sob atmosfera dinâmica, com gás nitrogênio fluente sobre a amostra numa vazão de 50 mL/min.

Para cada amostra, foi programado no equipamento os seguintes ciclos térmicos:

- Aquecimento da temperatura ambiente até 210°C com taxa de aquecimento de 10°C/minuto;
- Temperatura de 210°C mantida por 3 minutos;
- A temperatura diminui até os 40°C através de taxa de resfriamento de 10°C/minuto.
- Novo aquecimento e resfriamento nas mesmas condições.

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi realizada fratura criogênica nas amostras para análise microscópica da parte interior. As amostras foram cortadas em pedaços menores, imersas em nitrogênio líquido por cerca de 20 minutos e com auxílio de pinças fraturadas ao meio.

As análises foram realizadas no microscópio Shimadzu, modelo SSX-550, onde as amostras foram fixadas em porta amostra e recobertas com ouro (ouro 24K / ouro paládio), com finalidade de aumentar condutividade da superfície e possibilitar análise com elétrons secundários.

A análise por microscopia eletrônica de varredura permite mostrar o quanto efetivo se mostra a compatibilização através do processo de acetilação, destacando a interface carga-matriz.

4.5.5 Ensaio de tração

Para a realização de ensaios de tração, os corpos de prova foram testados em uma máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu, com célula de carga de 10kN e velocidade constante de 50mm/min conforme norma ASTM D 638.

Foram realizados 15 ensaios por composição.

4.5.6 Ensaio de Flexão

Para a realização de ensaios de flexão, foram usados corpos de prova de ensaio de impacto. Mesmo não sendo comum seu uso para ensaio de flexão o objetivo principal foi fazer a comparação das amostras. O equipamento usado foi a maquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu, com célula de carga de 10kN.

O ensaio de flexão em três pontos foi feito com velocidade constante de 0,1mm/min conforme norma ASTM D 790-03. Os parâmetros de dimensões usadas para todas as amostras foram para espessura de 4mm, largura de 12mm e distancia entre apoios de 20mm.

Foram realizados 15 ensaios por composição.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização por Raio x

Na Figura 10 estão apresentados os picos de raio-x para as amostras do pó de madeira de pinus. Foi utilizada velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ devido ao fato que em menor velocidade de varredura pode-se obter um espectro com resolução maior, facilitando a observação e comparação dos picos de raio-x.

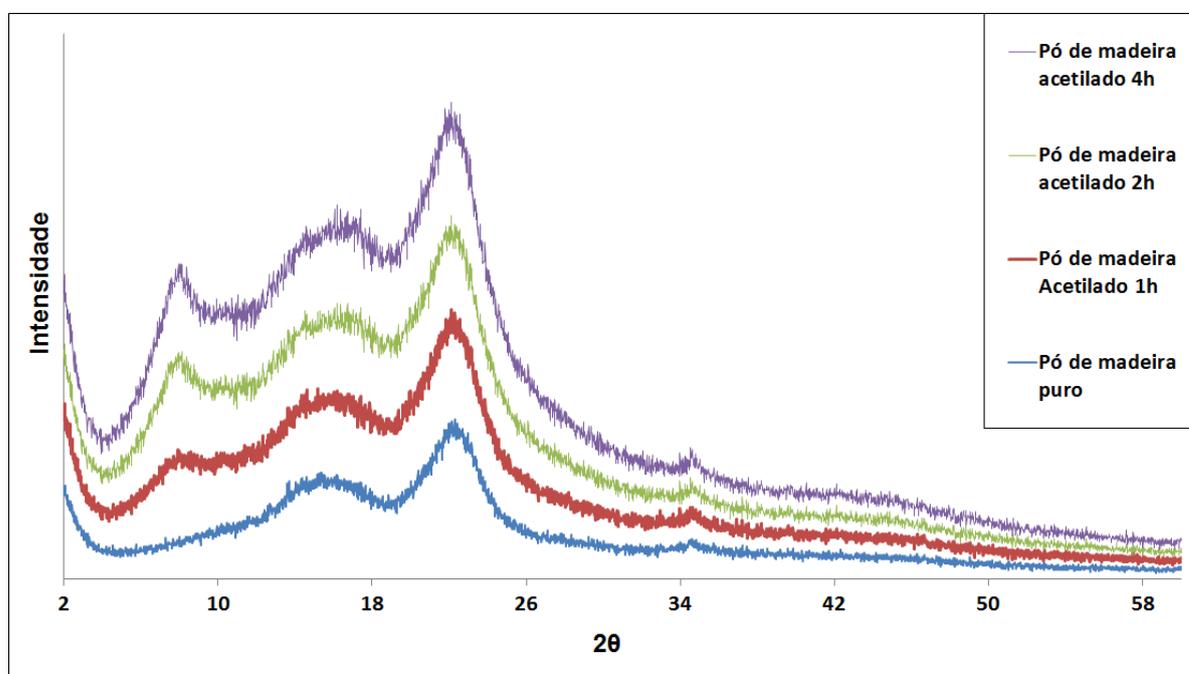


Figura 10 – Raio x para amostras de pó de madeira puro e pó de madeira com 1, 2 e 4h de acetilação.

Os picos formados no pó de madeira de pinus sem acetilação são da constituição da celulose do material.

Os picos em $14,6^\circ$, $16,6^\circ$ e $22,5^\circ$ correspondem aos planos atômicos $(1\bar{1}0)$, (110) e (200) . (55) Em $34,5^\circ$ o pico corresponde ao plano (040) . (56)

Os valores de 2θ dos picos de difração podem variar um pouco, devido à fatores como a qualidade da instrumentação, montagens experimentais, razão de mistura entre os polimorfos de celulose e a origem biológica das amostras analisadas. (55)

As amostras com pó de madeira acetilada mantiveram os picos em 14,6°, 16,6°, 22,5° e 34,5°, referentes à celulose da madeira de pinus. O pico em 7,4° formado deve-se à adesão dos reagentes químicos do ácido acético e anidrido acético onde os componentes fazem a abertura da matriz celulósica se incorporando à estrutura.

Carvalho et al também verificou esse pico como indicando a produção de uma desordem quando a celulose é acetilada. Esta desordem é causada pela projeção dos grupos substituintes ao longo do eixo e é associada com o aumento na distância interfibrilar e também é associada com a quebra das estruturas microfibrilares. (57)

Fato parecido foi observado por Ziglio, onde fungos incorporados à madeira de pinus provocavam abertura na matriz à medida que consumia material para seu crescimento, alterando o pico de 22°. (58)

Segal et al estudaram as modificações referente à cristalinidade da celulose através de análise empírica, onde observaram que o vale formado em $2\theta = 18^\circ$ corresponde à fase amorfa do material e o pico em $2\theta = 22,5^\circ$ corresponde à fase cristalina da celulose referente plano 200. Para caracterizar o grau de cristalinidade deve-se usar a seguinte equação:

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

Onde IC corresponde ao grau de cristalinidade relativo, I_{am} a intensidade de difração em $2\theta = 18^\circ$ e I_{200} a máxima intensidade de difração do plano 200 em $2\theta = 22,5^\circ$. (59)

O índice de cristalinidade encontrado para a amostra sem tratamento foi de 34,61%. Para as amostras acetiladas os índices de cristalinidade foram maiores, com 54,05% para 1h de tratamento de acetilação, 55% para a 2h de tratamento de acetilação e 57,14% para 4h de tratamento de acetilação. Os dados são representados na Figura 11.

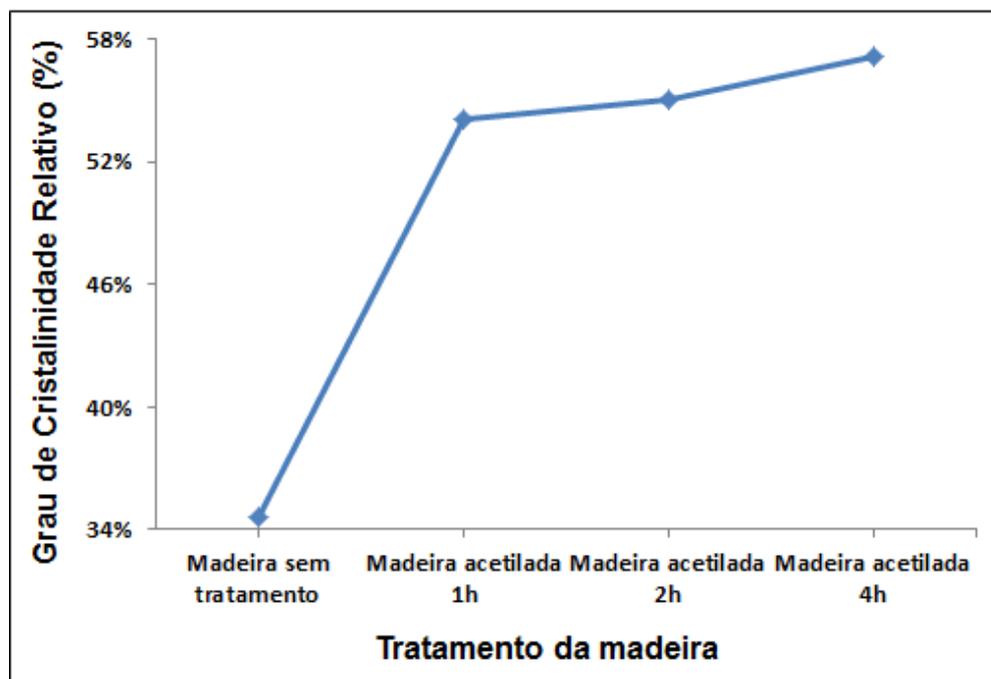


Figura 11 – Percentual do grau de cristalinidade relativo pelo tratamento da madeira

O grau de cristalinidade maior para as amostras acetiladas são devido menor quantidade de fase amorfa após esse tratamento. Isso porque o tratamento de acetilação favorece a retirada de lignina, que é amorfa, devido à interação com ácido acético. Com isso a celulose será predominante, fazendo com que essa estrutura seja mais cristalina a medida em o tempo de tratamento aumenta.

Um ponto importante da difração apresentada na Figura 10 que caracteriza a retirada de lignina está no vale formado em aproximadamente $2\theta=10^\circ$, justamente nas amostras acetiladas, indicando maior cristalinidade nessas amostras.

5.2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de pó de madeira pura mostra claramente a banda de absorção referente ao grupo hidroxila na região de 3200 cm^{-1} conforme Figura 12.

Os espectros das amostras tratadas por acetilação com tempos de 1, 2 e 4 horas são mostradas nas Figuras 13,14 e 15 respectivamente. Observa-se a

formação do pico de absorvância entre 1750 e 1760 cm^{-1} . Esse pico corresponde à formação do grupo éster devido ligação gerada pela reação com anidrido acético. (60)

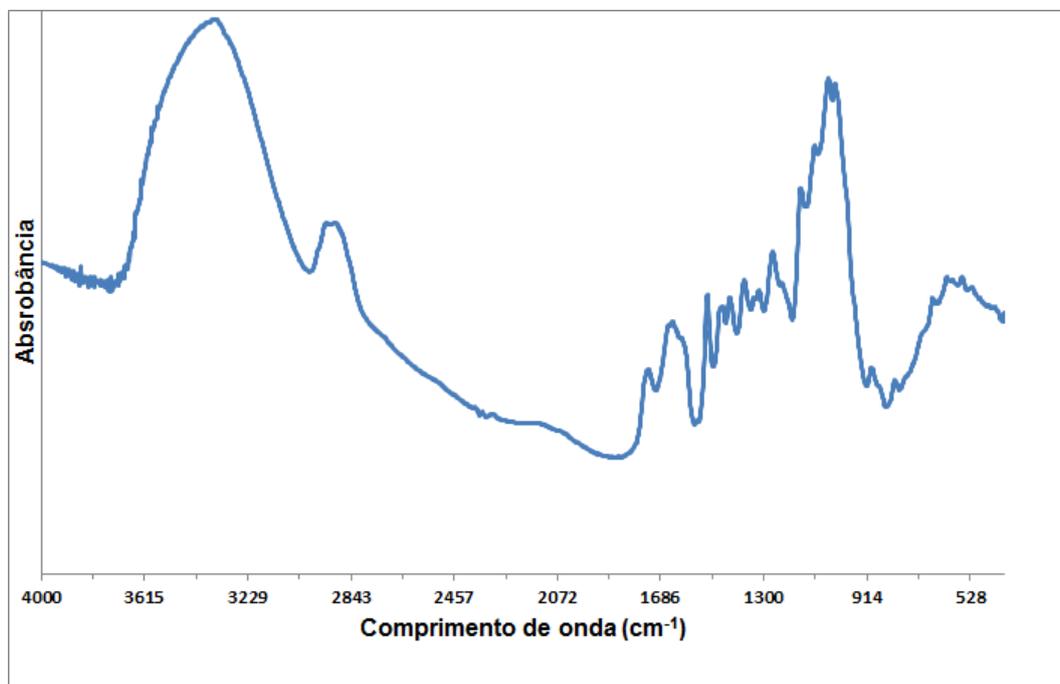


Figura 12 – Espectro de infravermelho para amostra de pó de madeira pura

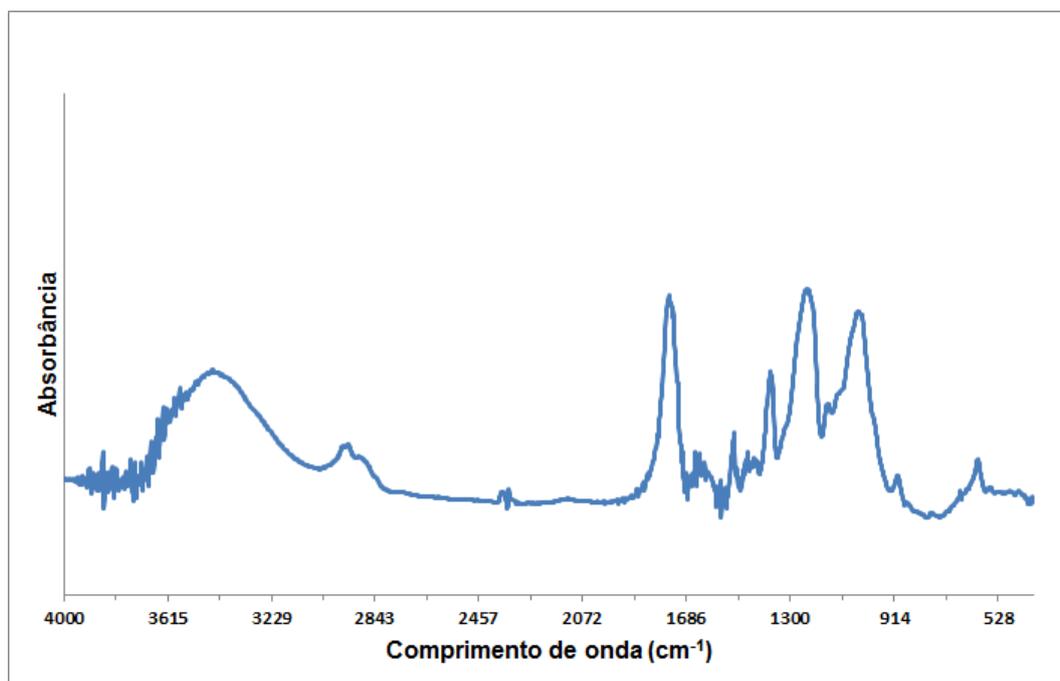


Figura 13 - Espectro de infravermelho para amostra de pó de madeira acetilada por 1 hora

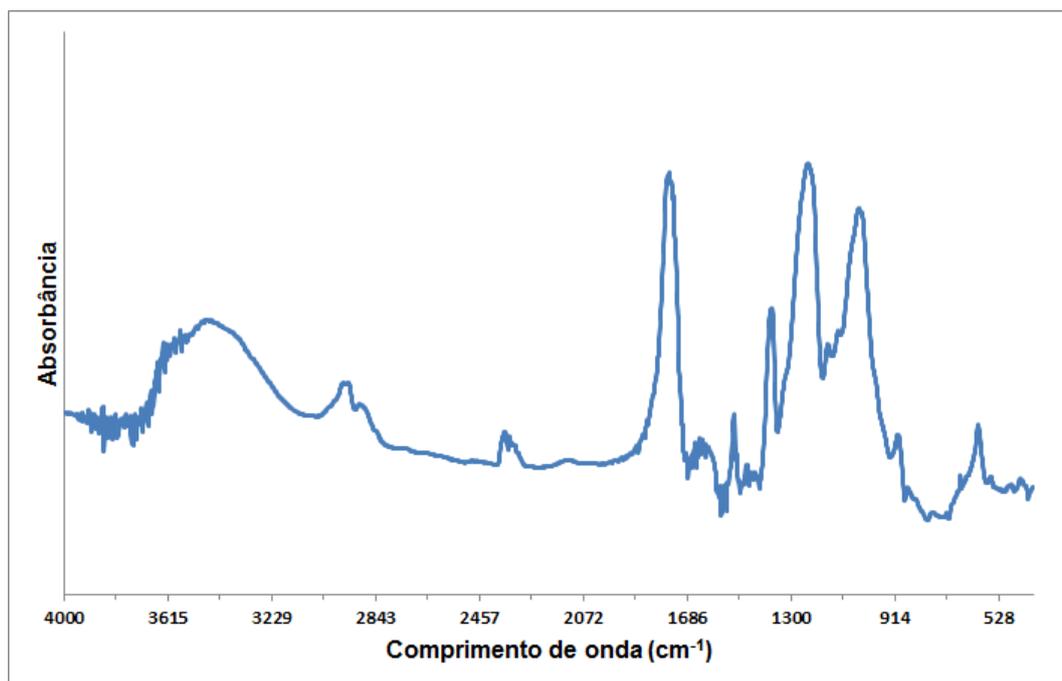


Figura 14 – Espectro de infravermelho para amostra de pó de madeira acetilada por 2 horas

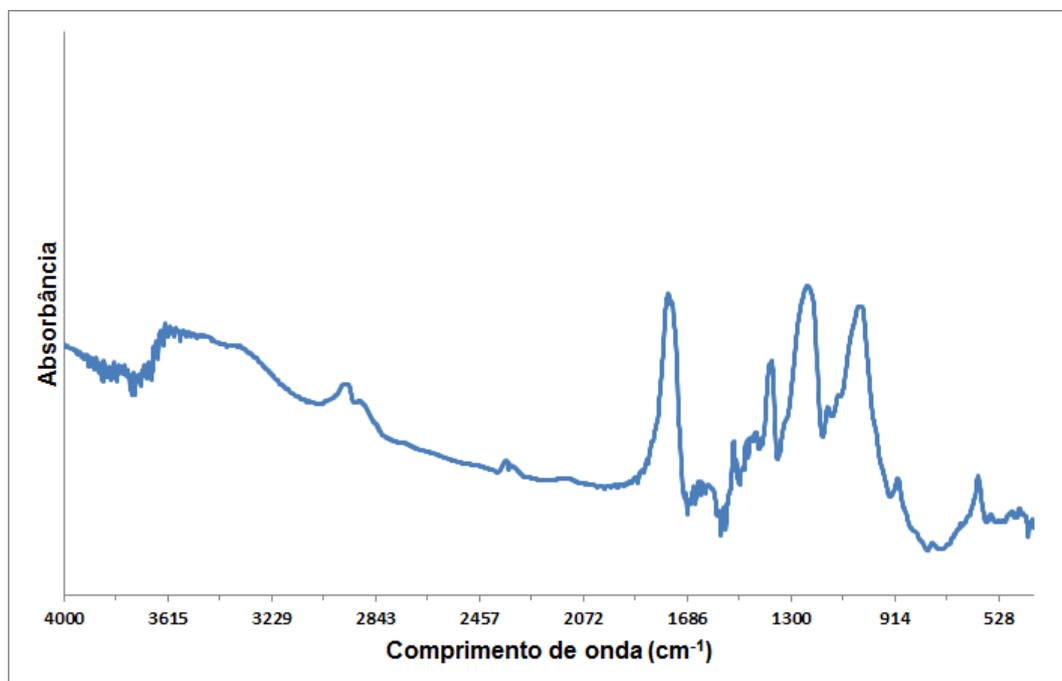


Figura 15 – Espectro de infravermelho para amostra de pó de madeira acetilada por 4 horas

Para entender a correlação de aumento dos grupos ésteres formados com os grupos hidroxilas existentes na madeira pura foi realizada a análise quantitativa da medida das intensidades dos picos e feita a razão entre eles, apresentado na Figura 16. A medição para cada amostra foi feita em triplicata e realizada uma média dos valores.

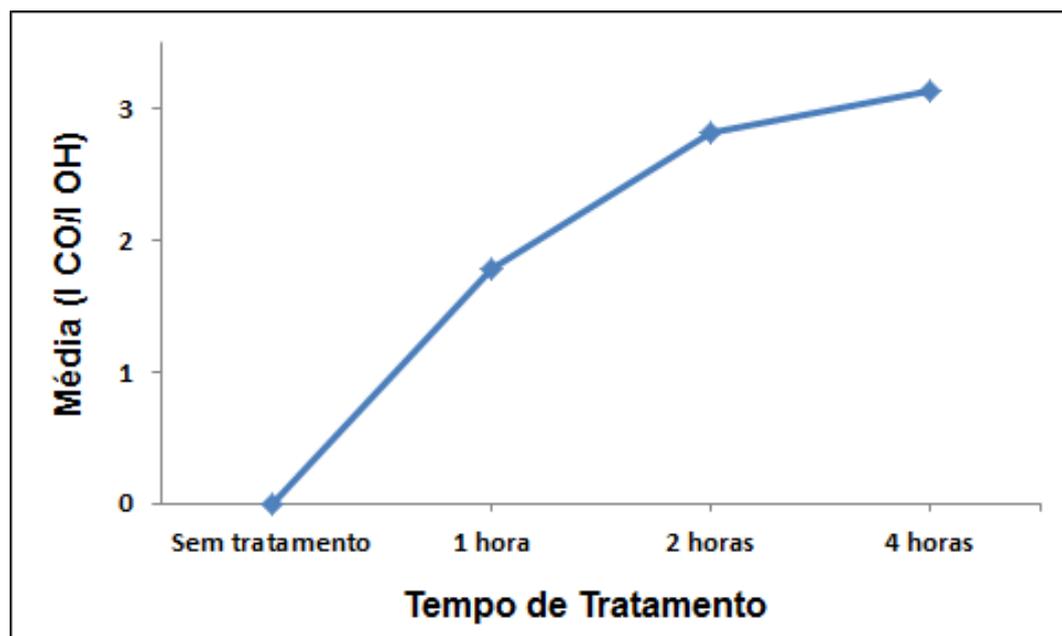


Figura 16 - Relação entre grupos ésteres formados por hidroxila

Os dados indicam que quanto maior o tempo de tratamento do pó de madeira no processo de acetilação, maior a formação dos grupos ésteres na madeira se comparados às hidroxilas, ou seja, o tempo é um agente catalisador do processo de acetilação.

5.3 Ensaio de DSC

A análise de DSC é uma técnica de caracterização de materiais na qual são medidas diferenças de fluxo de calor em uma amostra em um material de referencia, enquanto ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado. Em um instrumento de DSC por fluxo de calor, registra-se a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente. A energia dirigida aos aquece-

dores é ajustada continuamente em resposta aos efeitos térmicos da amostra, mantendo assim amostra e referencia à mesma temperatura. Assim, a área do pico fornece a medida exata da energia elétrica necessária para manter ambas à mesma temperatura, independentemente das constantes térmicas do instrumento ou mudanças no comportamento térmico da amostra. (14)

A fusão acontece sempre em uma faixa de temperatura, sendo o momento onde a cristalinidade desaparece totalmente, vista no máximo do pico de fusão da curva, em um pico endotérmico. O fenômeno de cristalização acontece com a liberação de calor latente, resultando em um pico exotérmico bastante característico da curva.

Dois fatores que influem para a cristalização de polímeros são a regularidade com que os grupos químicos do polímero se empacotam nas cadeias e as forças intermoleculares da cadeia polimérica, o que deve superar a desorganização natural das cadeias. (61)

Quando resfriados a partir do estado fundido, a estrutura encontrada nos polímeros é a de esferulitos. Os esferulitos são estruturas esféricas cristalinas que crescem à medida que a cristalização acontece. Quando esferulitos são nucleados, eles crescem radialmente e interagem com seus vizinhos em suas extremidades através das fronteiras. Em geral, estes esferulitos são nucleados sob diferentes tempos, possuindo dimensões diferentes quando interagem entre si.

A estrutura dos esferulitos é composta por lamelas na forma de feixes, que crescem radialmente a partir de um núcleo central interligados pela fase amorfa. As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas no crescimento divergem, se torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas. (14)

A Figura 17 mostra um exemplo do comportamento da curva do polipropileno para a amostra com tratamento de 1 hora e 10% de pó de madeira. Em todas as amostras utilizadas para a análise foram realizados 2 ciclos, sendo o primeiro ciclo desconsiderado, pois se faz necessário destruir a historia térmica do material, evitando a presença de tamanhos diferentes de lamelas. Assim, no 2º ciclo as lamelas do material conseguem se agrupar de maneira ordenada, gerando resultados mais confiáveis.

As temperaturas médias de fusão e cristalização e o desvio padrão das amostras do segundo ciclo térmico são dados em Anexo na Tabela 1.

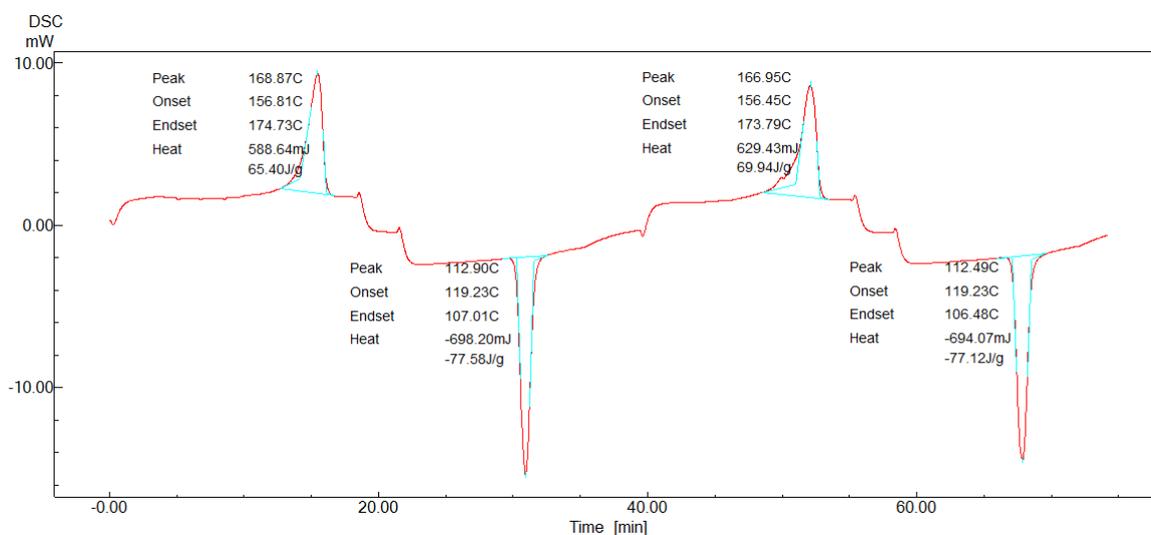


Figura 17 – Análise de DSC do polipropileno com 10% de pó de madeira com 1 hora de tratamento.

Na análise do polipropileno puro pôde-se verificar seu pico endotérmico correspondente ao ponto de fusão do material em 163,26°C, com entalpia de fusão de 60,83J/g e seu pico exotérmico correspondente ao ponto de cristalização em 113,9°C entalpia de cristalização de 80,21J/g.

A Figura18 mostra as temperaturas de fusão em relação ao polímero puro, amostras sem tratamento de acetilação e as amostras acetiladas em tempos diferentes.

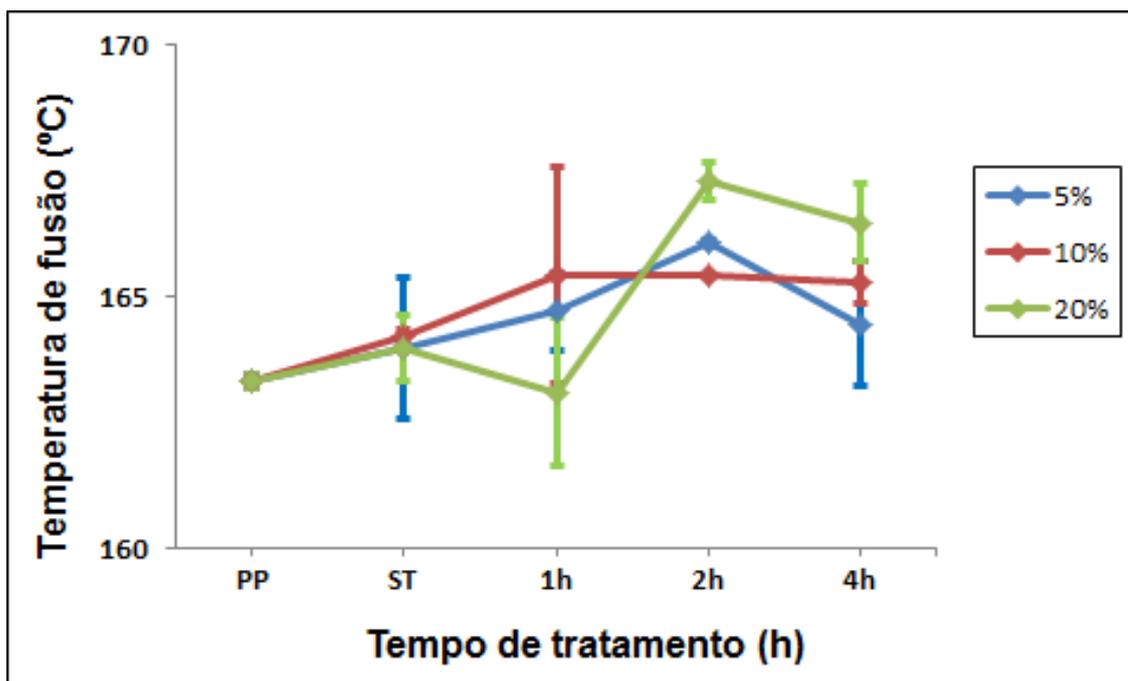


Figura 18 – Relação entre temperatura de fusão e o tempo de tratamento das amostras nas composições de 5, 10 e 20% de pó de madeira.

Em todas as amostras o valor de temperatura de fusão ficou muito próximo ao do polipropileno puro (163,32°C). As maiores variações foram das amostras com 20% de pó de madeira com 2 e 4 horas de tratamento com 167,27°C e 166,47°C respectivamente.

A inserção de pó de madeira dificulta a movimentação das moléculas menores, necessitando maior energia para sua movimentação gerando aumento da temperatura de fusão.

Correa et al também não observou grande variação em relação a temperatura de fusão em seu compósito de PP grafiteado com anidrido maleico e pó de madeira.(2) Hillig et al também observou pequeno aumento na temperatura de fusão de seu compósito de pó de pinus com PEAD grafiteado com anidrido maleico, a variação ficou em torno de 3°C, o qual interpreta como decorrente de uma pequena alteração da estrutura cristalina do PEAD . (62)

Machado et al em seu compósito de PHB com pó de madeira sem tratamento de compatibilização observou pequena queda na temperatura de fusão em suas composições de 20 e 30% de madeira de 3 e 5°C respectivamente. (63)

É possível dizer que a diferença de temperatura de fusão não apresenta grande relevância entre as composições e os tempos de tratamentos realizados.

A Figura 19 mostra as temperaturas de cristalização em relação ao polímero puro, amostras sem tratamento de acetilação e as amostras acetiladas em tempos diferentes.

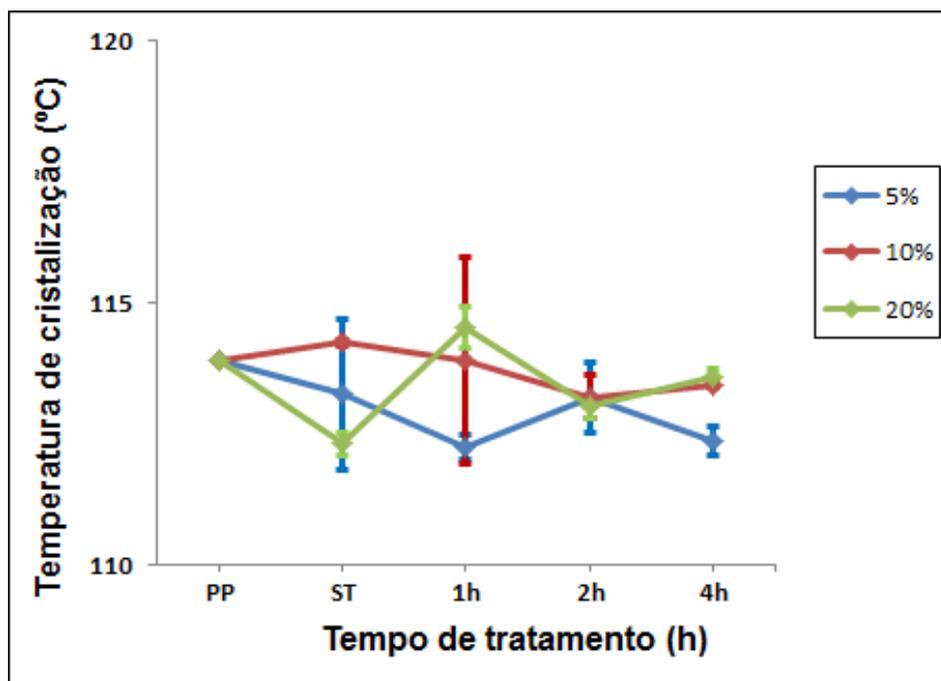


Figura 19 – Relação entre temperatura de cristalização e o tempo de tratamento das amostras nas composições de 5, 10 e 20% de pó de madeira.

As temperaturas de cristalização das amostras também tiveram pequena dispersão se relacionadas com o polipropileno puro (113,89°C), os valores de maior dispersão foram das amostras com 1 hora de tratamento e 5% de pó de madeira e a amostra sem tratamento com 20% de pó de madeira com 112,23°C e 112,31°C respectivamente.

Hillig et al também observaram diminuição quanto a temperatura de cristalização de seu compósito. Relaciona esse fato ao pó de pinus agir como agente nucleante nessa transformação. (62) Entretanto Correa et al observaram aumento de 2 a 5°C no pico de cristalização.

A diminuição mesmo que pequena da temperatura de cristalização pode estar associada à inserção da madeira, visto que sua estrutura celulósica pode

gerar pontos preferenciais de formação de esferulitos devido à concentração de energia nesses pontos.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado através da seguinte fórmula:

$$GC = \frac{\Delta H \cdot 100}{\Delta H_c \cdot wPP}$$

Onde ΔH corresponde à entalpia de fusão da amostra, ΔH_c à entalpia do polipropileno 100% cristalino, e wPP o percentual em peso de polipropileno da amostra. (63)

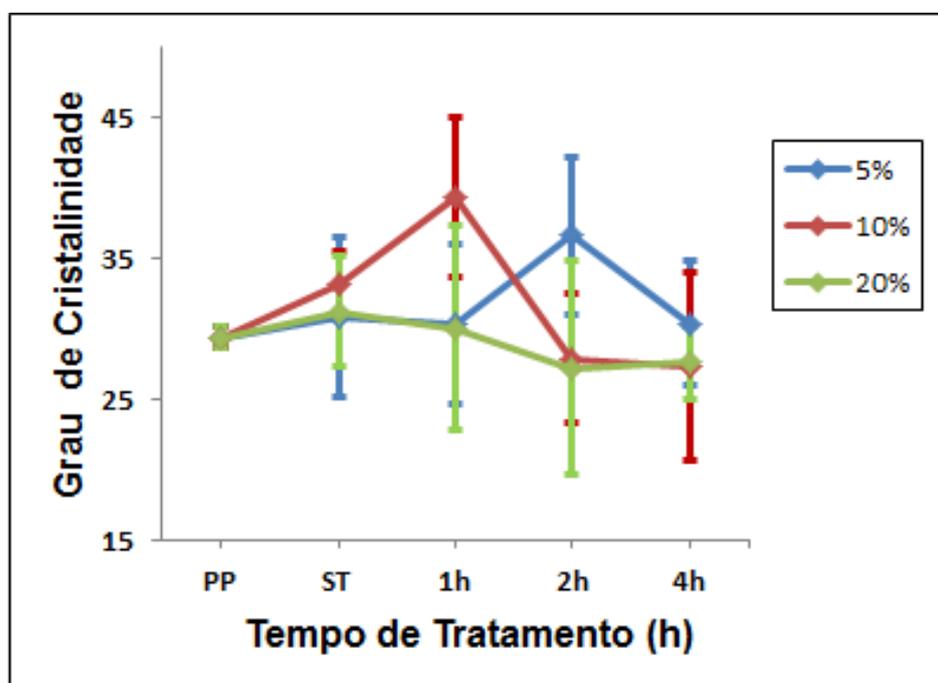


Figura 20 – Relação entre o grau de cristalinidade e o tempo de tratamento das amostras nas composições de 5, 10 e 20% de pó de madeira.

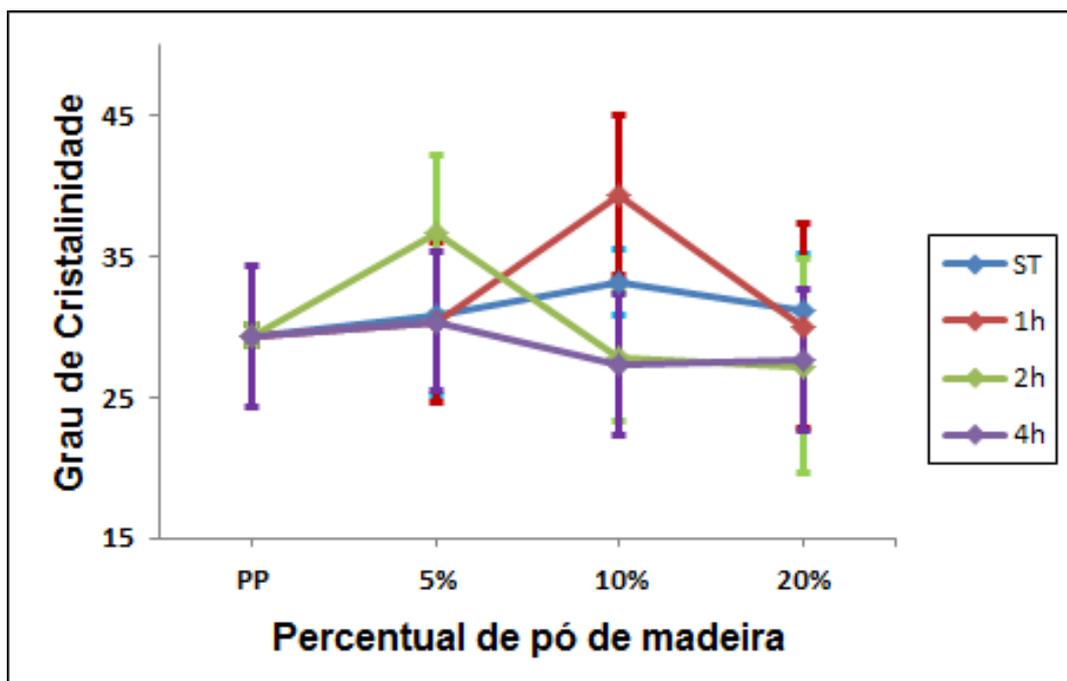


Figura 21 – Relação entre o grau de cristalinidade e a composição nas amostras sem tratamento e tratadas.

O grau de cristalinidade aumentou para as composições, exceto para as amostras de 2 horas de acetilação com 10 e 20% de madeira, e 4 horas de acetilação com 10 e 20% onde foi menor, porém com máxima variação de 2,16% se comparada ao PP puro.

Não houve alterações significativas nos valores das temperaturas de fusão contudo os valores de grau de cristalinidade foram superiores ao PP puro, onde pode-se relacionar que as cargas atuaram como agentes nucleantes, o que aumentou a cristalinidade da matriz.

É importante observar que o fato da análise ter sido feita em duplicada gerou em algumas condições um desvio padrão superior a 10% do valor encontrado colocando as todas as amostras em valores muito próximos ao PP puro.

Machado et al também observaram pequeno aumento de grau de cristalinidade nas amostras, em torno de 3% se comparado ao polímero puro PHB. (63)

Lopes e Sousa observaram em seu compósito de PP com fibra de vidro funcionalizado com anidrido maleico uma variação máxima de 2,6% no grau de cristalinidade se comparado ao PP. (50) Grison também não observou variação significativa de seu compósito de PEAD com pinus e alumina em relação ao

PEAD, indicando que o acréscimo das cargas não alterou a temperatura para a fusão do compósito. O grau de cristalinidade dos compósitos ficaram abaixo do PEAD, podendo ser um indicio de que as cargas utilizadas não atuaram como agentes nucleantes. (18)

Entretanto Correa et al. observaram redução de aproximadamente 50% no grau de cristalinidade de compósitos poliméricos com 30% de madeira utilizando farinha de madeira em polipropileno. (2)

De forma geral os valores encontrados na análise por DSC não apresentaram valores substancialmente diferentes ao relacionado com o PP puro, mesma situação observada por outros autores.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra a superfície das amostras com a madeira em forma de pequenas fibras dispersas na matriz polimérica. Nas amostras é observada boa adesão entre fibra-matriz, o que pôde ser verificado através do aumento do módulo elástico em todas as composições.

A Figura 22 representa a análise em escala de 50 μ m das amostras com 5% de pó de madeira sem tratamento, com 1, 2 e 4 horas de acetilação.

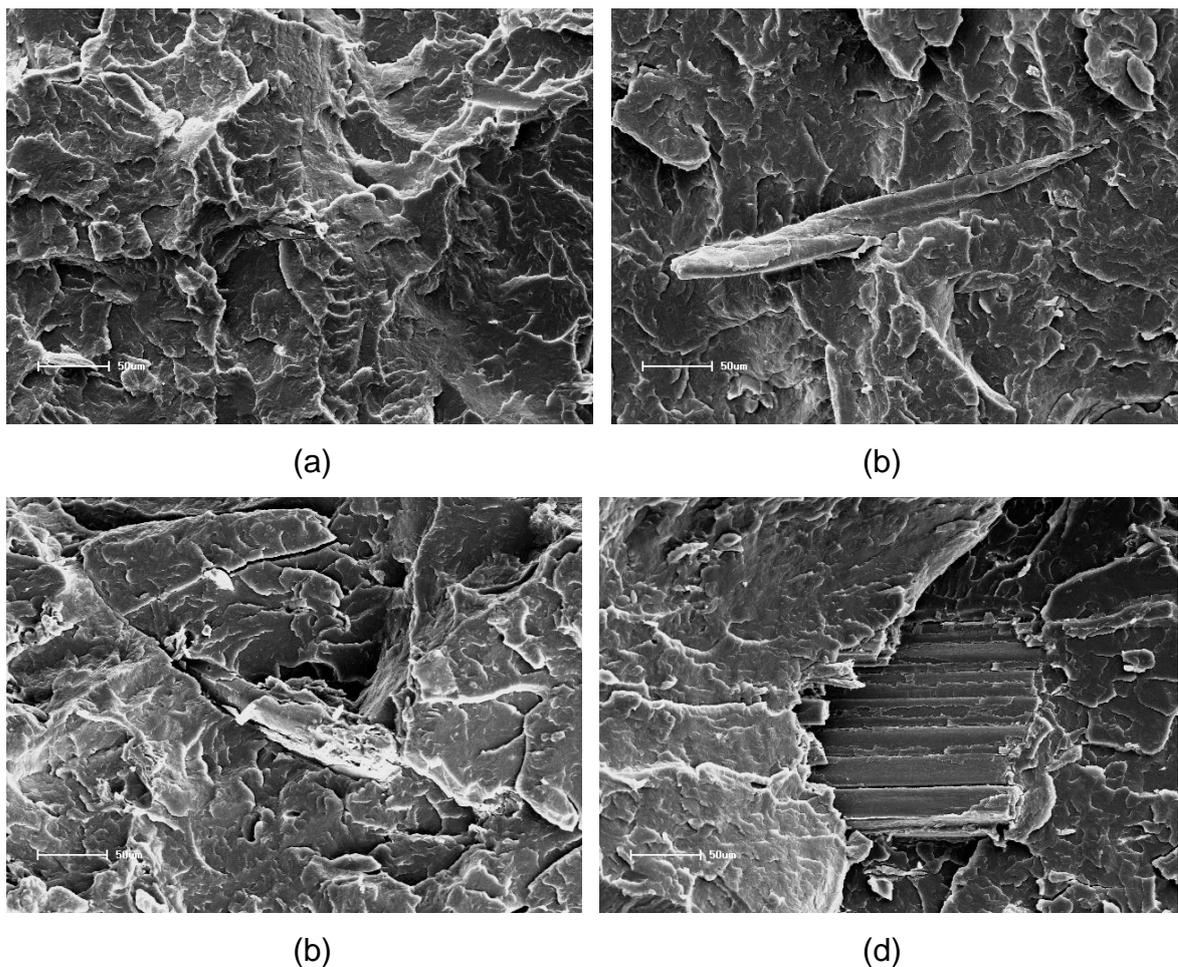


Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 5% de pó de madeira: (a) sem tratamento, (b) 1h de acetilação, (c) 2h de acetilação, (d) 4h de acetilação, com aumento de 240x. Fonte: A autora

A Figura 23 representa a análise em escala de 50µm das amostras com 10% de pó de madeira sem tratamento, com 1, 2 e 4 horas de acetilação.

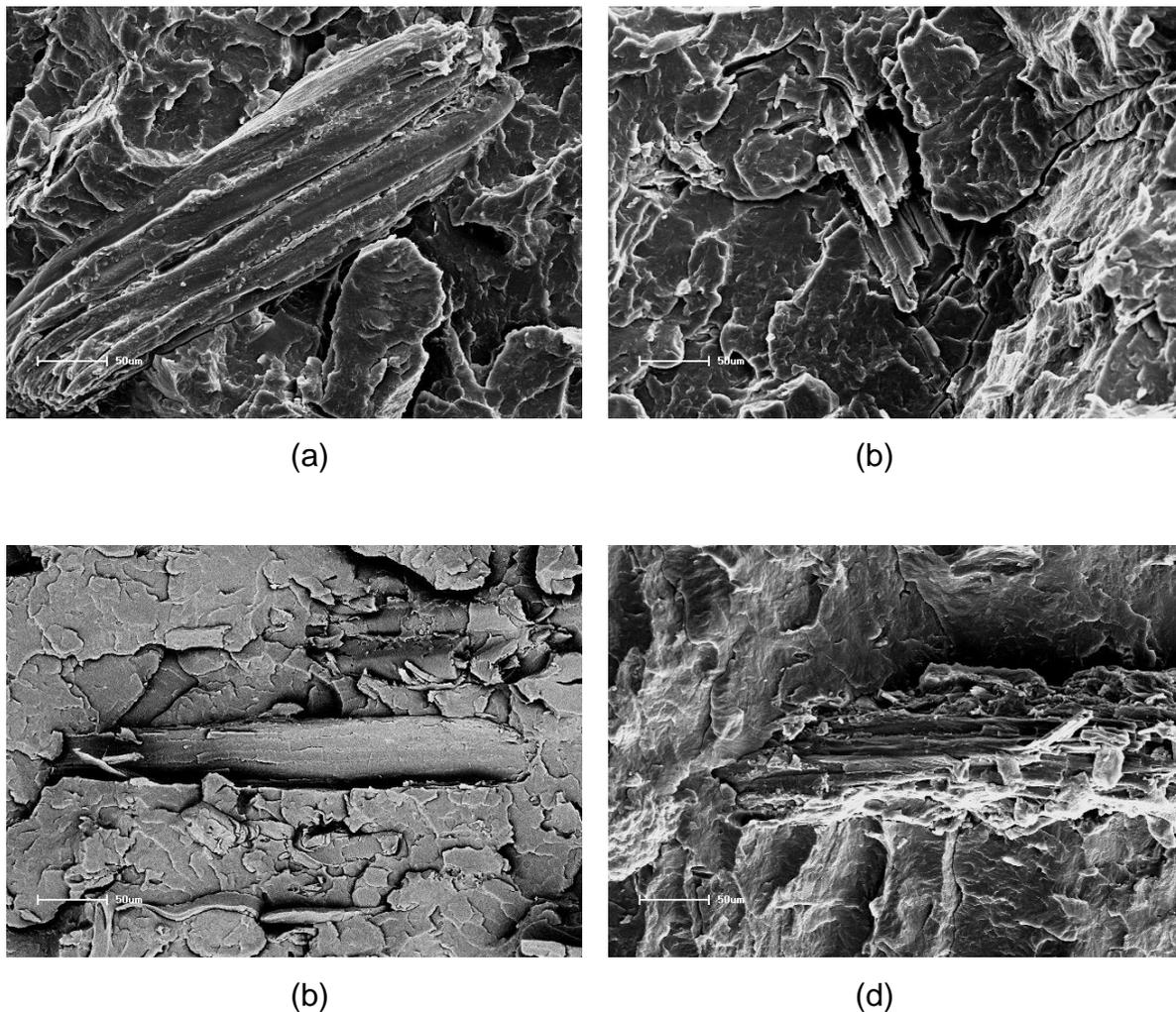


Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 10% de pó de madeira: (a) sem tratamento, (b) 1h de acetilação, (c) 2h de acetilação, (d) 4h de acetilação, com aumento de 240x. Fonte: A autora

A Figura 24 representa a análise em escala de 50µm das amostras com 20% de pó de madeira sem tratamento, com 1, 2 e 4 horas de acetilação.

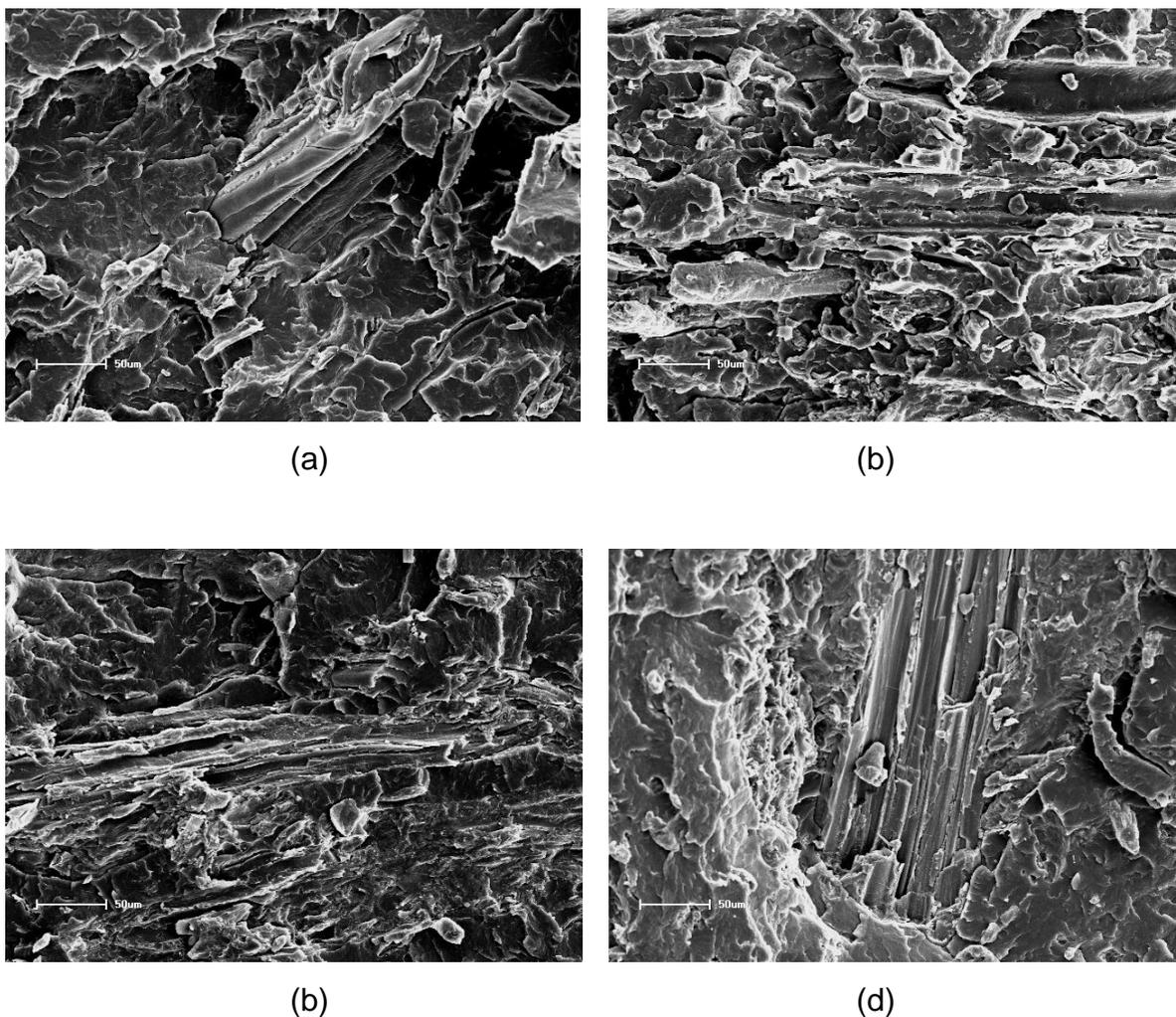


Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 20% de pó de madeira: (a) sem tratamento, (b) 1h de acetilação, (c) 2h de acetilação, (d) 4h de acetilação, com aumento de 240x. Fonte: A autora

É possível observar que independente do percentual de pó de madeira em todas existe a clara presença da fibra de madeira incorporada a matriz. O molhamento da matriz na fibra permite dizer que houve boa adesão entre as duas.

Para as amostras tratadas essa adesão pode estar associada às ligações químicas geradas pelo processo de compatibilização, onde os grupamentos químicos de fibra e matriz fornece maior resistência adesiva.

Comparando os tratamentos as imagens são mostradas a seguir. A Figura 25 representa as amostras sem tratamento com aumento de 20µm.

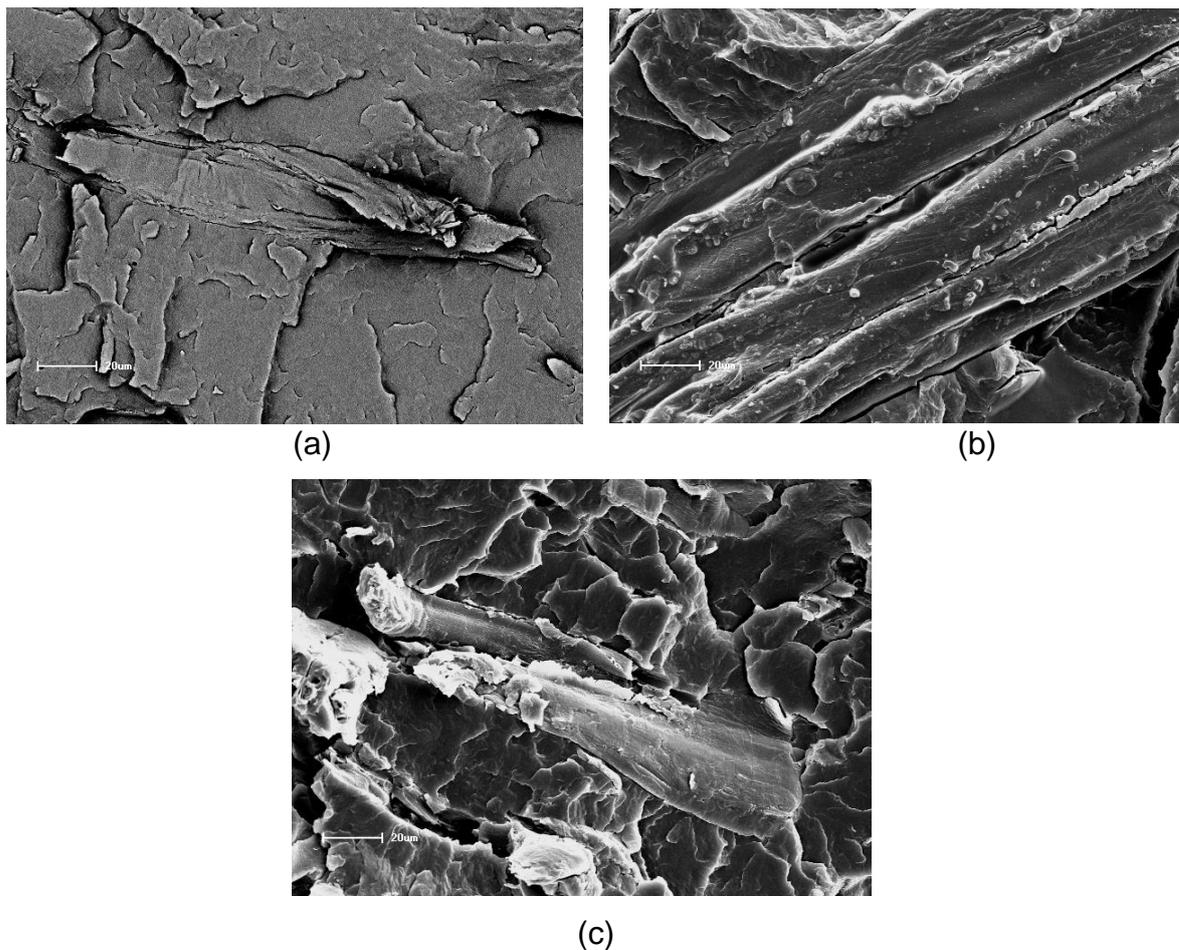


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura das amostras sem tratamento (a) com 5% de pó de madeira, (b) com 10% de pó de madeira, (c) com 20% de pó de madeira, com aumento de 500x. Fonte: A autora

A Figura 26 representa as amostras com 1 hora de acetilação com aumento de 20µm.

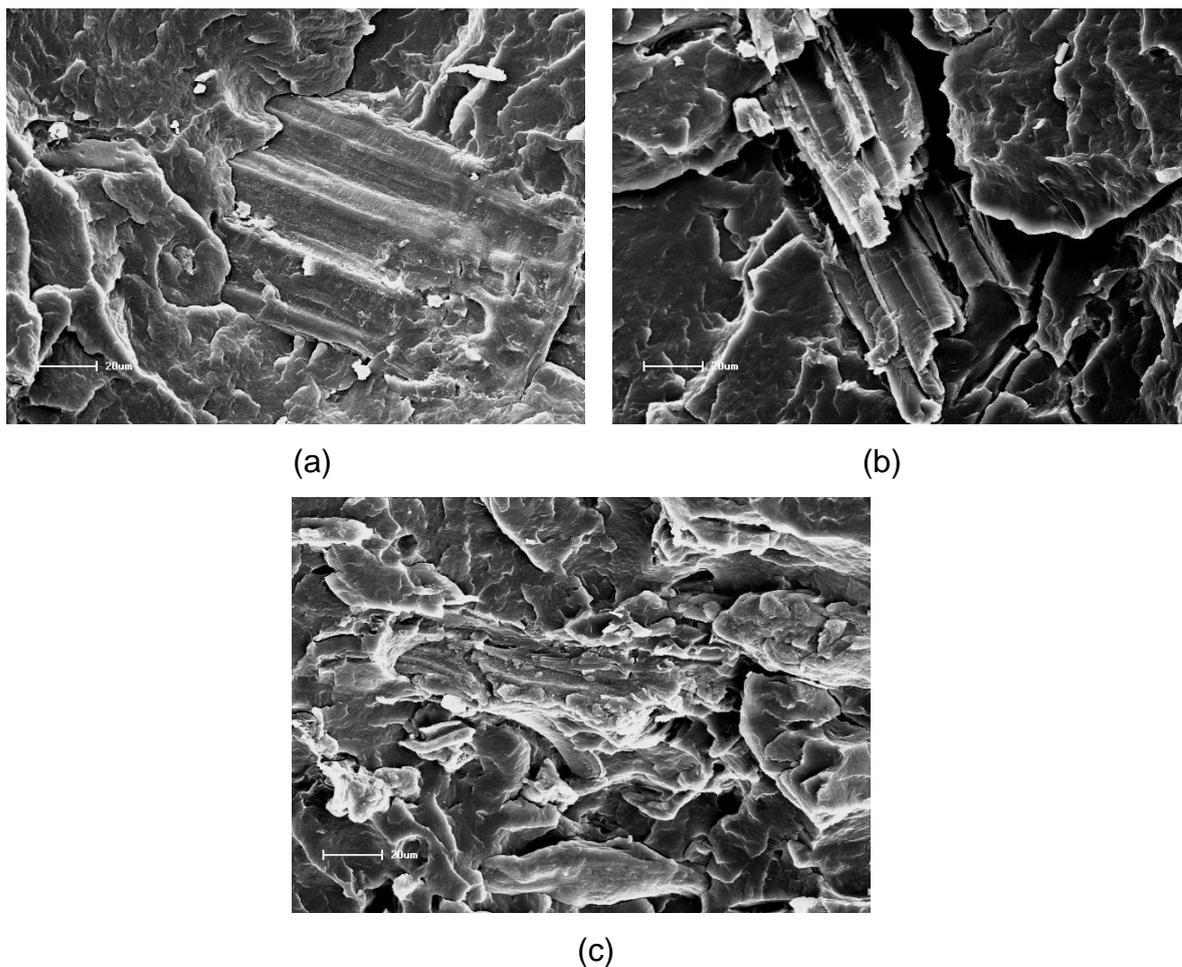


Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura das amostras com tratamento de 1 hora de acetilação (a) com 5% de pó de madeira, (b) com 10% de pó de madeira, (c) com 20% de pó de madeira, com aumento de 500x. Fonte: A autora

A Figura 27 representa as amostras com 2 horas de acetilação com aumento de 20µm.

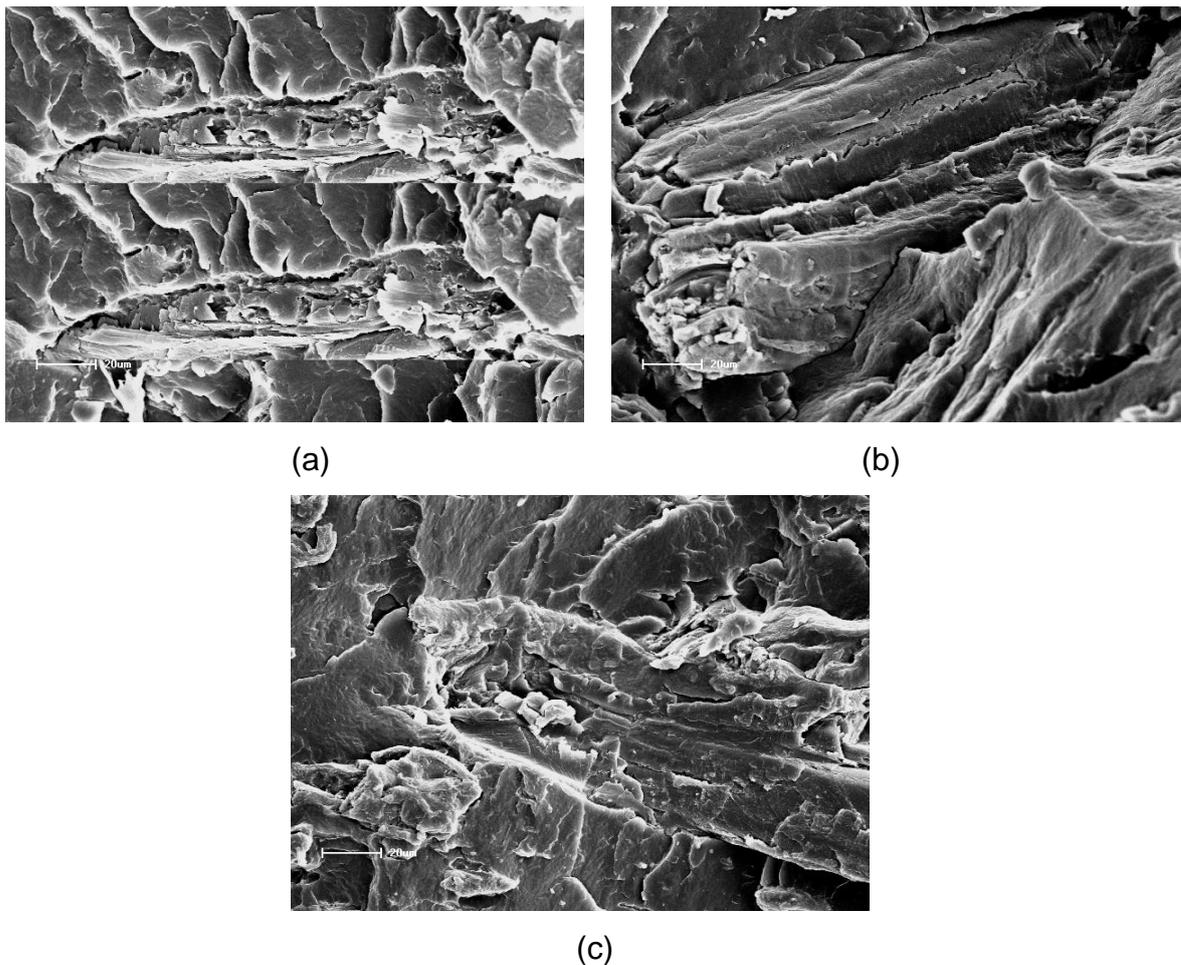


Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura das amostras com tratamento de 2 horas de acetilação (a) com 5% de pó de madeira, (b) com 10% de pó de madeira, (c) com 20% de pó de madeira, com aumento de 500x. Fonte: A autora

A Figura 28 representa as amostras com 4 horas de acetilação com aumento de 20µm.

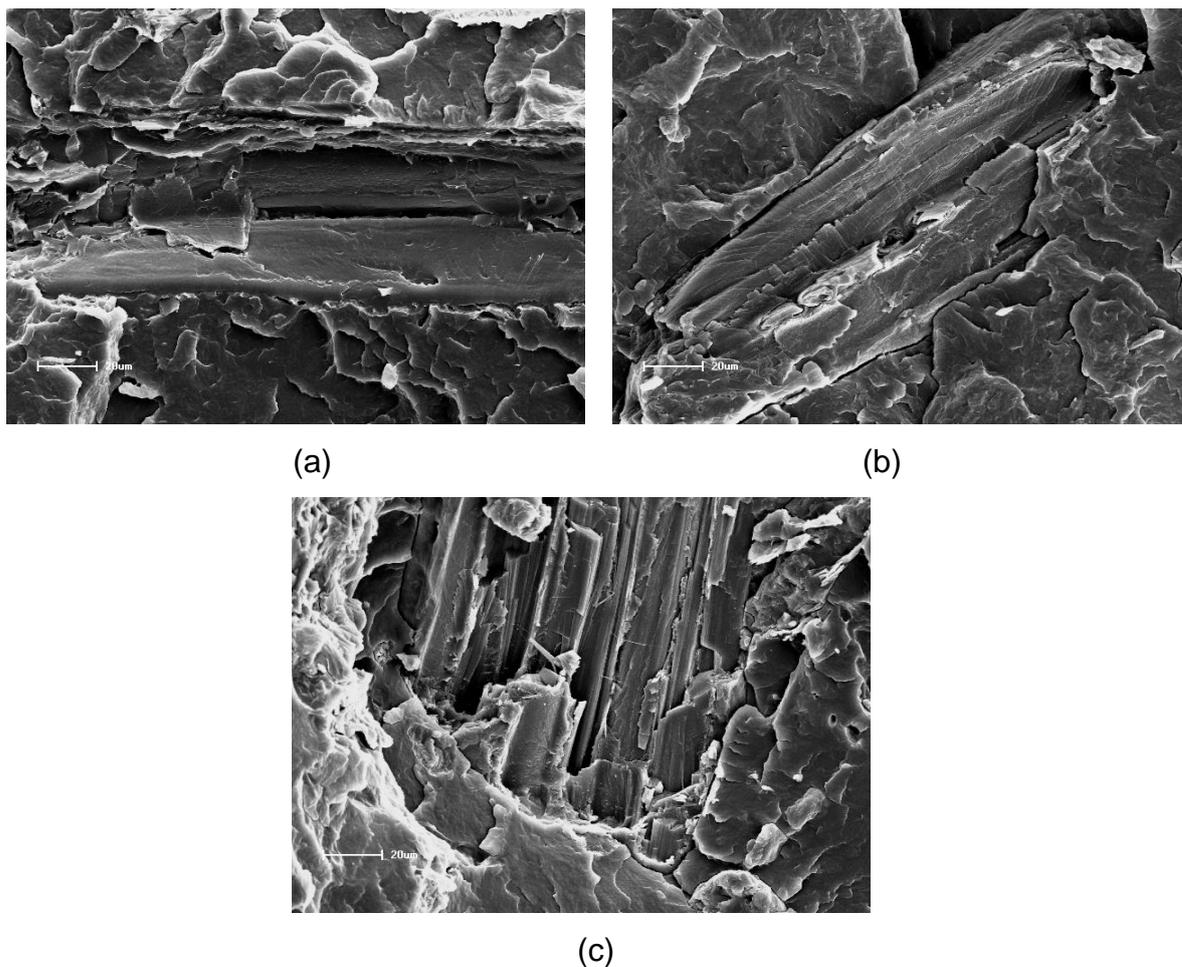


Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura das amostras com tratamento de 4 horas de acetilação (a) com 5% de pó de madeira, (b) com 10% de pó de madeira, (c) com 20% de pó de madeira, com aumento de 500x. Fonte: A autora

5.5 Ensaio de Tração

Para aplicações estruturais as propriedades mecânicas dos compósitos são de fundamental importância.

Na Figura 29 está plotado um gráfico de tensão versus deformação da condição de 2 horas de tratamento de acetilação em todas as composições e comparadas com o polímero puro.

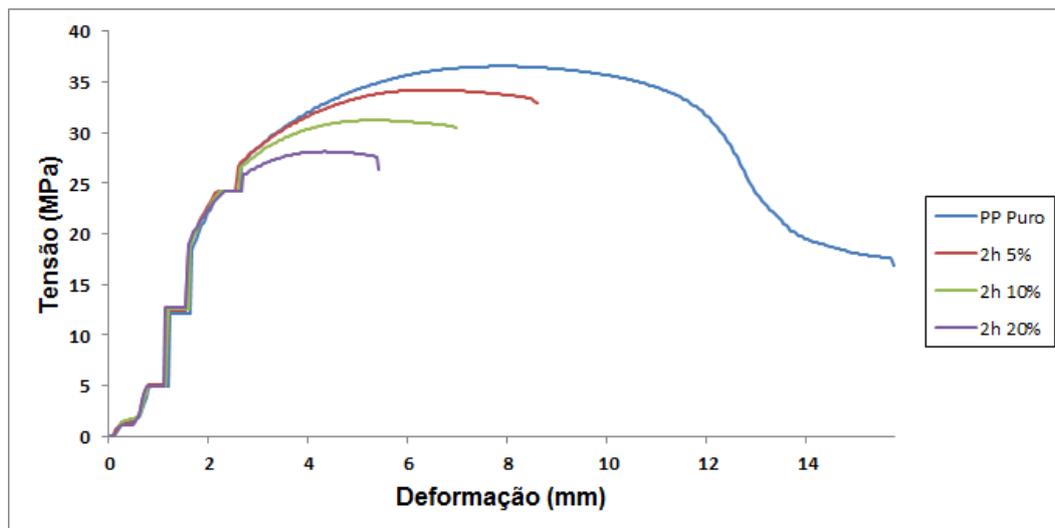


Figura 29: Gráfico tensão versus deformação para todas as composições de amostras com 2h de acetilação

A incorporação de pó de madeira ao polímero demonstra claramente uma redução de tração máxima no material, também é possível observar uma redução de deformação do material independente da amostra.

A variação do módulo de elasticidade, em média foi de 889,58 MPa para o polímero puro, de 937,82, 987,05 e 1049,3 MPa para os compósitos sem tratamento com 5, 10 e 20% de madeira respectivamente; 916,42, 977,58 e 1042,77 MPa para os compósitos com 1h de acetilação com 5, 10 e 20% de madeira respectivamente, 955,34, 974,19 e 1014,09 MPa para os compósitos com 2h de acetilação com 5, 10 e 20% de madeira respectivamente e 926,61, 944,86 e 1007,82 MPa para compósitos com 4h de acetilação com 5, 10 e 20% de madeira respectivamente.

Dessa forma o aumento de concentração de pó de madeira demonstra aumento do módulo de elasticidade se comparado ao polímero puro, ou seja, aumento de sua rigidez.

Os valores encontrados são plotados no gráfico a seguir.

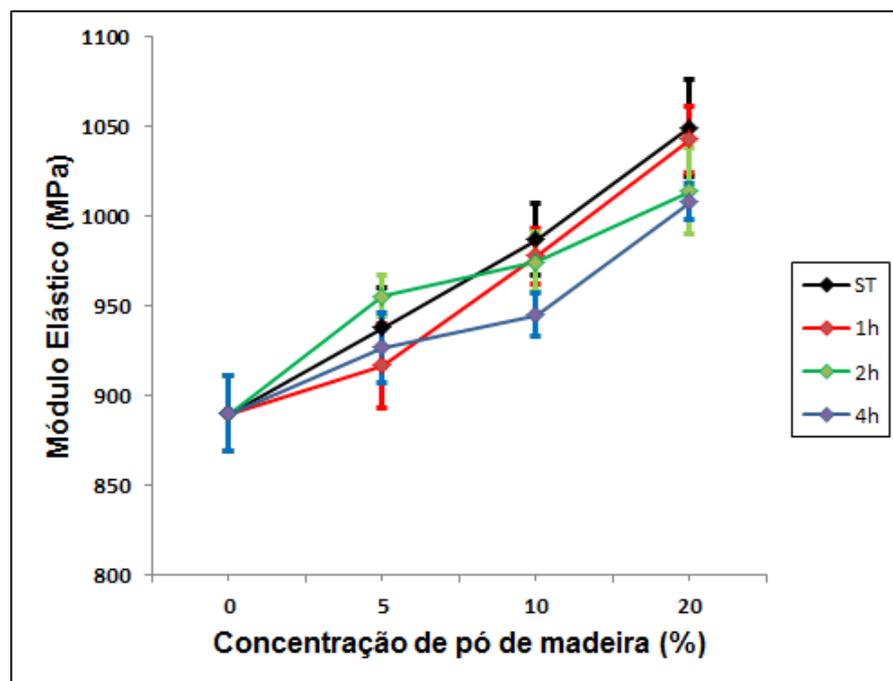


Figura 30 - Valores de módulo elástico em função da concentração de pó de madeira.

A presença de pó de madeira elevou a rigidez do compósito, isso devido ao ancoramento mecânico que acaba dificultando a movimentação de uma molécula polimérica em relação à outra. Esse parâmetro aumenta, pois é necessária uma energia maior para promover uma deformação plástica, sendo que essa característica está ligada ao tamanho, forma e distribuição das partículas.

Vianna et al também observou aumento no módulo elástico ao incorporar pó de madeira de pinus em PSAI reciclado, o aumento foi maior quanto maior a proporção de pó de madeira, no caso dele variações de 30, 40 e 50% de pó em matriz polimérica. (1)

Grisson também encontrou valor maior de módulo elástico para os compósitos de compósito de PEAD com pinus e alumina em relação ao PEAD puro. (18)

Fica evidente que os acréscimos de rigidez são decorrentes dos reforços celulósicos. Para cargas de 20% de pó de madeira o aumento e módulo elástico foi cerca de 17% se comparado ao PP puro.

A tensão de escoamento foi em média 20,44 MPa para o polímero puro e apresentou valores menores para as outras amostras, exceto para a amostra de

1 hora de acetilação com 5% de madeira. O menor valor encontrado foi de 18,87 MPa para a condição de 4 horas de acetilação e 20% de madeira.

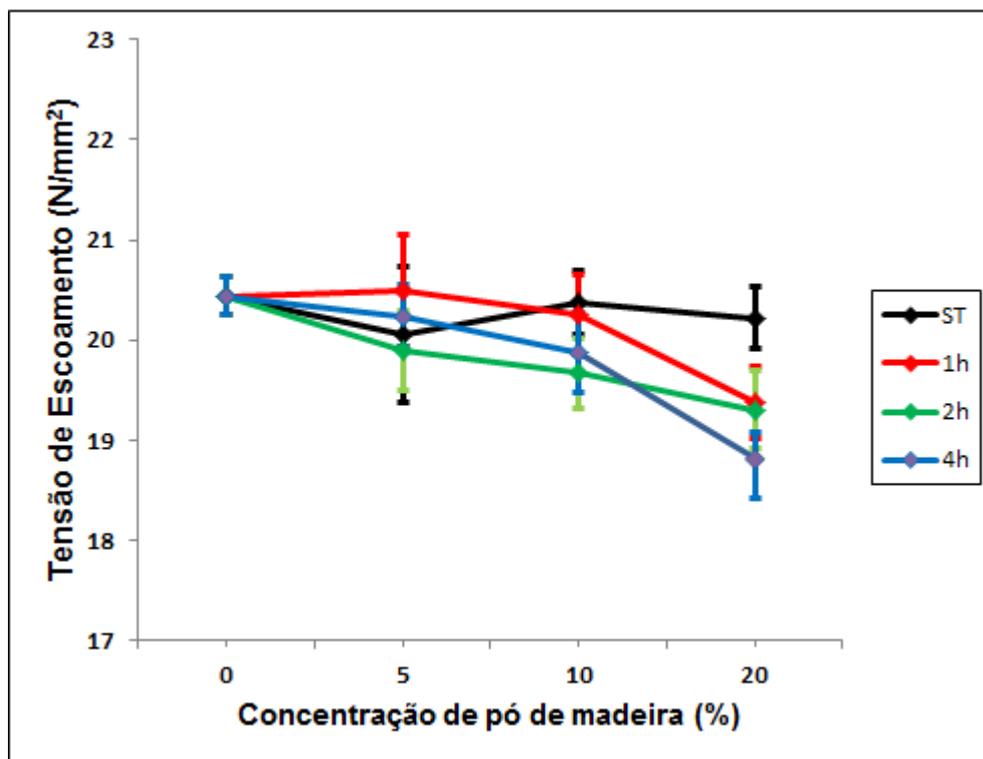


Figura 31 - Valores de tensão de escoamento em função da concentração de pó de madeira.

A adição de pó de madeira e o tempo de acetilação demonstram menor tensão de escoamento ao material, levando a maior rapidez de transição elástica para plástica. Isso ocorre, pois as partículas de madeira tendem a não permitir que as moléculas do polímero deslizem livremente, ocasionando pontos de concentração de maior energia no material, gerando quebra das mesmas antes do que em condições de polímero puro.

Correa et al observou seu compósito de pó de madeira em PP grafitizado com anidrido maleico um ganho em tensão de escoamento nas amostras onde foram feitas o tratamento se comparadas às que não possuem tratamento. As amostras continham todas 30% em madeira sendo o valor para as sem tratamento foram de $30,3 \pm 0,3$ MPa, para $35,2 \pm 0,4$ MPa para as tratadas, indicando maior adesão com o tratamento.(2)

O valor da média da tensão de tração máxima obtida foi de 36,93 MPa para o polipropileno e valores menores que este para todas as amostras seja por concentrações ou tempo de acetilação. Os resultados são plotados a seguir.

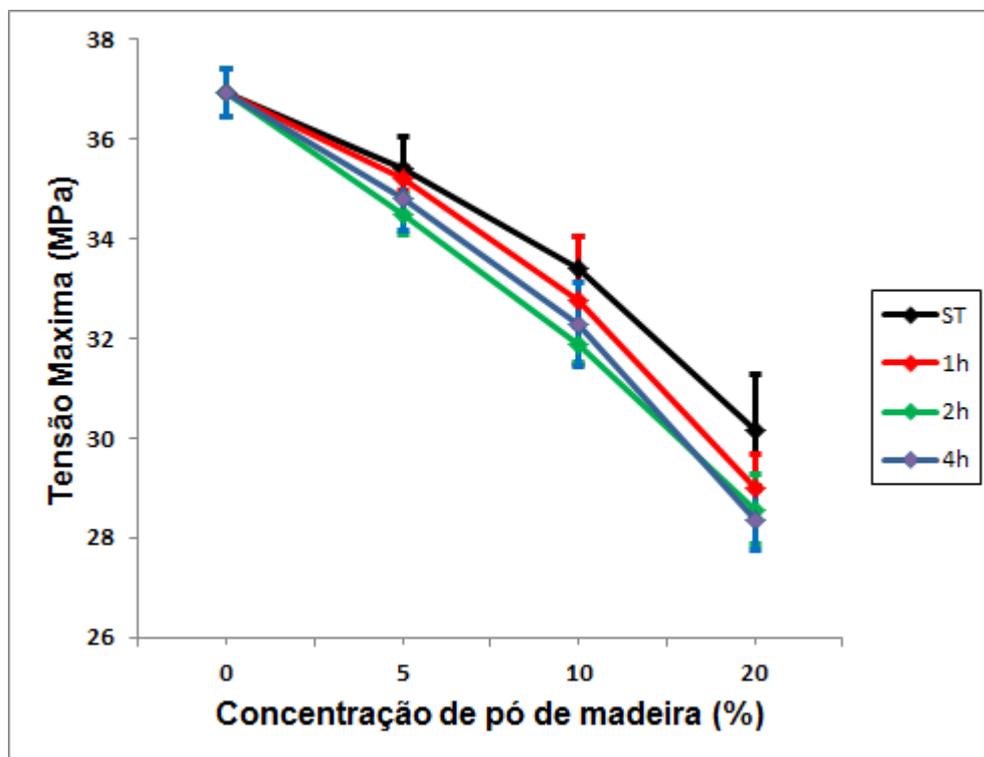


Figura 32 - Valores de tensão máxima em função da concentração de pó de madeira.

Foi observado que os valores máximos de tensão diminuem com a incorporação da partícula de madeira, quanto maior quantidade de partículas de madeira, menor é sua resistência à tração. As composições com menores dispersões de resistência à tração foram com 5% de adição de pó de madeira com tratamento de acetilação de 1h e sem tratamento.

Redighieri et al observou resultado diferente em seu estudo com aumento de resistência à tração na ruptura dos compósitos em função do teor de partículas de madeira e uso de agente compatibilizante. Ele utilizou como agente compatibilizante PE gratificado com anidrido maleico em PEBD reciclado. (64) Grison da mesma forma obteve resultados de resistência à tração mais elevados que o PEAD puro para a condição de PEAD com 33% pó de madeira e 2% de anidrido maleico na mistura.(18)

Machado et al não usou agente de compatibilização na sua mistura de Poli-3-Hidroxitirato e pó de madeira e observou diminuição da tensão máxima de tração para todas as composições testadas. (63) Hillig et al também não obtiveram ganhos de tensão máxima para PEAD com madeira de pinus sem compatibilização, ficando o valor da composição com 20% de pinus 0,04MPa menor que o PEAD puro. (62)

Rosário et al em seu compósito de PP com 30% de fibras de sisal observaram menor resistência a tração se comparados ao PP puro, cerca de 3MPa menor. (7) Stark e Berger também obtiveram valores menores de resistência à tração em seus compósitos com 40% em madeira quando comparados ao PP. (32)

É possível observar que até certo limite de tensão o compósito apresenta melhor desempenho que o polipropileno puro, isso porque a madeira age como reforço e garante módulo elástico maior. O mesmo não ocorre no regime plástico, como também citado por alguns autores, nessa condição o compósito diminui sua resistência à tração, pois a madeira passar a agir como concentrador de tensão, sendo menor a resistência quanto maior o percentual de madeira no compósito.

Quando observado os resultados de MEV é possível verificar grande mobilidade das amostras acetiladas, indicando que a aderência entre fibra e matriz aconteceu conforme esperado pelo tratamento, porém quando comparadas as amostras acetiladas das sem tratamentos, através de ensaio mecânico de tração, o resultado das amostras tratadas não se apresentaram superiores. Um fator que pode ter contribuído para esse resultado mecânico inferior das amostras acetiladas perante às sem tratamento é que a matriz polimérica tenha sofrido degradação oriunda de resíduo de ácido acético das fibras. Apesar de ao final do tratamento de acetilação esse reagente ter sido lavado em etanol para sua completa remoção, qualquer residual do mesmo durante o processamento de extrusão entre fibra e matriz pode ter levado a pequena degradação do polipropileno, afetando os resultados mecânicos do compósito.

5.6 Ensaio de Flexão

Para análise de flexão observou-se um aumento de resistência das amostras quanto maior o percentual de fibra no compósito. Isso foi observado para todas as condições de tratamentos, sendo representada na Figura 33 a condição de 2 horas de tratamento.

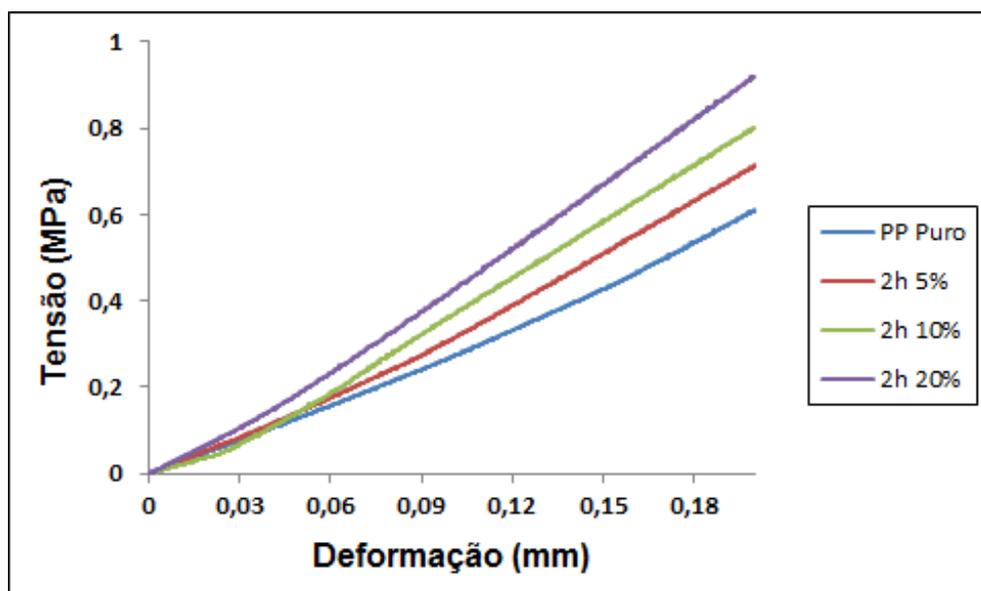


Figura 33 – Gráfico tensão versus deformação para todas as composições de amostras com 2h de acetilação

Para todos os tempos de tratamento de acetilação e também nas amostras sem tratamento observou-se aumento do módulo elástico com aumento da concentração de pó de madeira.

A variação do módulo de elasticidade, em média foi de 391,57 MPa para o polímero puro, de 456,56, 539,15, 629,50 MPa para os compósitos sem tratamento com 5, 10 e 20% de madeira respectivamente; 467,06, 492,93, 639,54 MPa para os compósitos com 1h de acetilação com 5, 10 e 20% de madeira respectivamente, 494,48, 527,08, 615,29 MPa para os compósitos com 2h de acetilação com 5, 10 e 20% de madeira respectivamente e 461,74, 473,51, 554,34 MPa para compósitos com 4h de acetilação com 5, 10 e 20% de madeira respectivamente.

Dessa forma o aumento de concentração de pó de madeira demonstra aumento do módulo de elasticidade se comparado ao polímero puro, ou seja, aumento de sua rigidez.

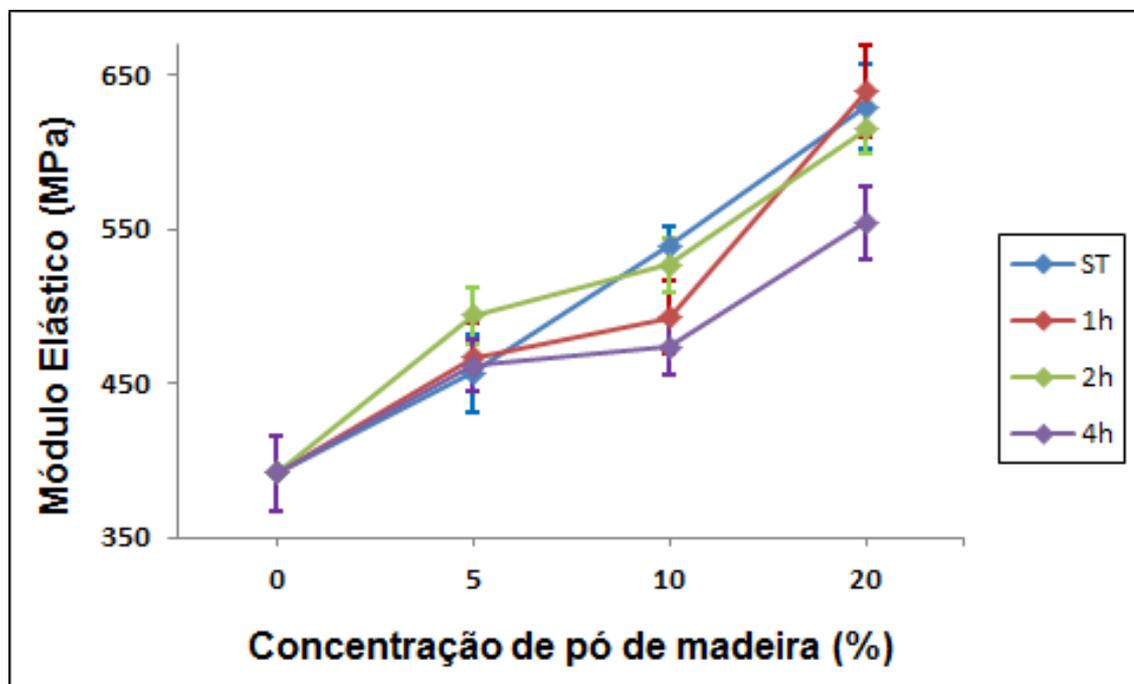


Figura 34 - Valores de módulo elástico em função da concentração de pó de madeira.

Borsoi et al estudou incorporação de fibras de algodão em PS e também pôde observar aumento do módulo de elasticidade em relação ao PS puro, elevando a rigidez do material. Os maiores valores encontrados para o módulo de elasticidade correspondem ao percentual de 20% de fibra de algodão, igual ao maior módulo elástico encontrado nesse trabalho. (65)

Stark e Berger também obtiveram aumento no módulo elástico em seu compósito de PP com 40% de madeira, ao contrário de Redighieri et al que observaram pequeno decréscimo no módulo de flexão para a composição de 40% de madeira em PEBD reciclado. (32, 64)

Observou-se que a resistência à flexão também aumentou com o maior percentual de madeira nas composições se comparado ao PP puro.

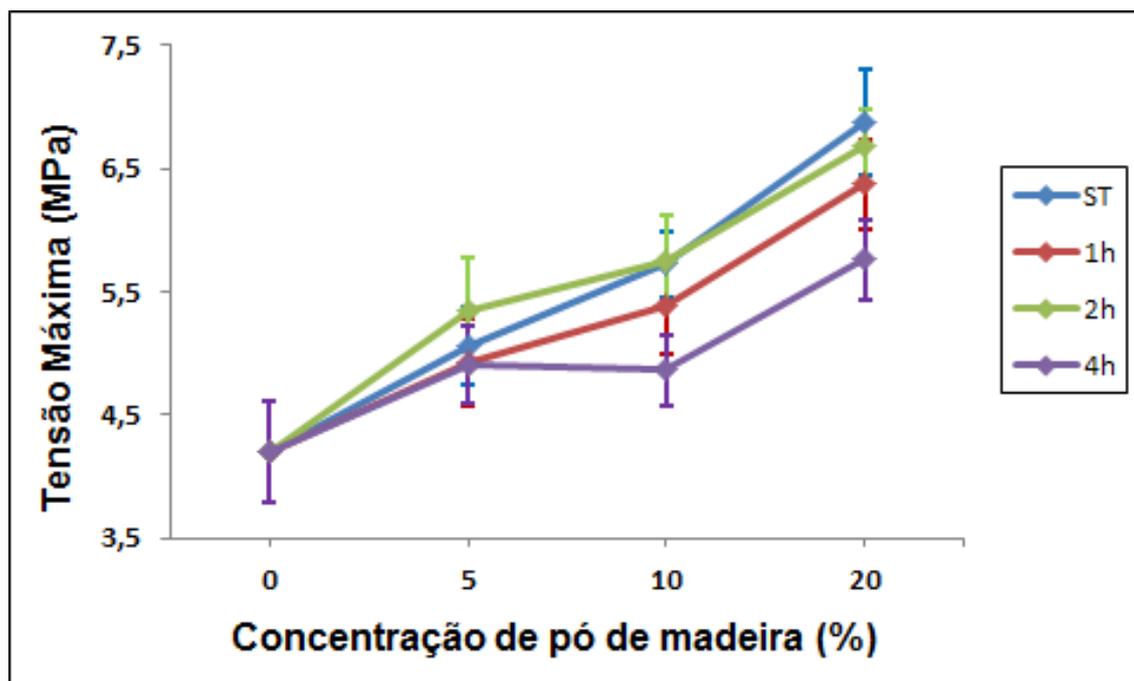


Figura 35 - Valores de tensão máxima em função da concentração de pó de madeira.

Borsoi também observou aumento na resistência à flexão com o aumento de fibras de algodão em PS. (65) Stark e Berger obtiveram aumento entre 4 a 8MPa em resistência à flexão em suas amostras com 40% de madeira. (32)

O aumento de resistência à flexão com o aumento do percentual de madeira sugere que as cargas estão fazendo ancoramentos na matriz polimérica gerando aumento de resistência quando submetidos a esse tipo de ensaio. Mesmo as amostras sem tratamento de acetilação obtiveram os valores superiores à amostra do PP puro.

Tanto para o módulo elástico quanto para a tensão máxima de flexão a condição de 4 horas de acetilação foi que promoveu menores resultados quando comparados aos outros tratamentos em determinada concentração de madeira. Os melhores valores obtidos para módulos elástico e para tensão máxima foram na concentração de 20% nas amostras sem tratamento e com 1 e 2 horas de acetilação, sendo para ambas os resultados dos tratamentos bem próximos.

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de compósitos utilizando carga vegetal mostrou-se uma opção viável. As fibras de madeira além de facilmente disponíveis no mercado são de fácil processabilidade e garantem propriedades diferenciadas se comparadas ao polímero puro.

Na análise de raio-X o índice de cristalinidade encontrado para a amostra sem tratamento foi de 34,61%. Para todas as amostras acetiladas os índices de cristalinidade foram maiores, com máximo de 57,14% para a amostra com 4h de acetilação, um aumento de mais de 65% em cristalinidade após tratadas. Esse fato deve-se pela extração de fase amorfa da estrutura da madeira de pinus devido tratamento com ácido acético, deixando a fase da celulose predominante na estrutura.

Na análise de Infravermelho pôde-se observar o aumento de grupos ésteres quando a madeira passou pelo processo de acetilação. Para relacionar o aumento de grupos ésteres conforme reação de acetilação foi realizada medição dos picos de carbonilas e divididos pelos grupos hidroxilas que são inerentes à madeira. Essa relação aumentou conforme aumento do tempo de tratamento de acetilação, indicando maior reação entre a madeira e o anidrido acético.

Na análise de DSC tanto temperaturas de fusão quanto de cristalização não tiveram seus valores com grande variação em relação ao PP puro, o pequeno decréscimo de temperatura de cristalização pode estar associado à madeira agir como agente nucleante desse processo. O grau de cristalinidade de todos tratamentos foram calculados e na maioria das amostras foi superior ao PP puro, indicando que a madeira pode estar contribuindo para essa condição. De forma geral os resultados de DSC mantiveram-se muito próximos ao polímero puro.

Na microscopia eletrônica de varredura pôde observar boa molhabilidade da madeira com a matriz, tanto para as amostras sem tratamento, quanto às tratadas, em todas as concentrações de madeira.

No ensaio mecânico de tração houve aumento do módulo elástico seja para as amostras sem tratamento como tratadas se comparadas ao PP puro. Também aumentou quanto maior a concentração de madeira nos tratamentos. No regime elástico a madeira age como reforço na estrutura polimérica aumentando a rigidez

do compósito. Entretanto a tensão de escoamento e tensão máxima de tração diminuíram se comparadas ao PP puro. Nesse caso é possível dizer que a madeira age como concentrador de tensão, podendo gerar vazios na estrutura e com isso ruptura. Cabe observar que os resultados dos compósitos com tratamento de acetilação se mostraram inferiores aos compósitos sem tratamento, isso pode estar correlacionado à degradação da matriz polimérica oriunda de resíduos de ácido acético que não foi completamente eliminado após processo de acetilação. Durante mistura em extrusora, o ácido pode ter gerado pequena degradação no polipropileno gerando resultados mecânicos inferiores das composições acetiladas se comparadas às não tratadas.

No ensaio mecânicos de flexão tanto o módulo elástico quanto a tensão máxima de flexão tiveram seus resultados superiores ao PP puro, tanto para as amostras sem tratamento quanto para as amostras acetiladas. Os maiores valores encontrados tanto de módulo elástico quanto tensão máxima foram na concentração de 20% de madeira sem tratamento e com 1 e 2 horas de tratamento de acetilação.

REFERÊNCIAS

1 VIANNA, L., W; CORREA, A.,C. Efeitos do Tipo de Poliestireno de Alto Impacto nas Propriedades de Compósitos Termoplásticos com Farinha de Resíduo de Madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, n. 5, 2004. 339-348.

2 CORREA, C., A.; FONSECA, C., N., P.; NEVES, S. Compósitos Termoplásticos com Madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, n. 3, 2003. 154-165.

3 KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J., J.; MATUANA, L., M. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber - polypropilene composites. *Journal of Materials Science*, n. 34, 1999. 6189-6199.

4 RASHED, H., M., M., A.; ISLAM, M., A.; RIZVI, F., B. Effects of process parameters on tensile strength of jute fiber reinforced thermoplastic composites. *Journal of Naval Architecture and Marine Engineering*, n. .3, June, 2006.

5 NADAL, L., M., K.; CARARO D., C.; PINHEIRO, L., A. Optimization of wood flour acetylation by factorial design and partial least squares regression. *Química Nova*, vol. 35, n. 9, 2012. 1763-1766.

6 SMITH,W., F.; HASHEMI, J. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 5. ed. São Paulo, 2012

7 ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI W., M.; SANTOS, S. Resíduos de Sisal como Reforço em Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado. *Polímeros*, vol. 21, n. 2, 2011. 90-97.

8 PAOLI, M., A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2ª versão on-line. 2008

9 BRYDSON, J. Polyethylene. In: BRYDSON, J. *Plastics Materials*. 7. ed. London: Butterworth Heinemann, 1999.

10 CAREY, F., A. *Química Orgânica*. Vol. 1, 6. ed.: Bookman

11 MARQUES, M., F.,V.; POLOPONSKY M.; CHAVES, E., G. Estudo Comparativo de Polimerização de Propileno com Diferentes Catalisadores Metallocênicos Através de um Planejamento de Experimentos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, n. 1, 2002. 48-59.

12 VAN VLACK, L., H., *Princípio de Ciência dos Materiais*. Blucher 1ªEdição, 2015.

13 CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

14 CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*. 2ªEdição

15 ISOPLAST INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PLÁSTICOS LTDA. Disponível em: <http://www.isolplast.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=87&Itemid=139>. Acesso em 20 jun. 2016.

16 RODOLFO, A. Desenvolvimento de PVC Reforçado com Resíduos de Pinus para Substituir Madeira Convencional em Diversas Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n. 1, 2006. 1-11.

17 NETO, F., L.; PARDINI, L., C. *Compósitos Estruturais*. 2ªedição, 2012.

18 GRISON, K. Desenvolvimento, caracterização e avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com pó de pinus taeda e/ou alumina calcinada, Caxias do Sul, RS, 2015. Dissertação apresentada no mestrado de Engenharia e Processos e Tecnologias pela Universidade de Caxias do Sul.

19 KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U. WAGENKNECHT, W. Comprehensive Cellulose Chemistry Functionalization of Cellulose. Volume 2, 1998.

20 CHOI, J.S.; LIM, S., T.; CHOI, H., J. Preparation and characterization of plasticized cellulose acetate biocomposite with natural fiber. Journal of materials science, vol 39, 2004. 6631 - 6633

21 RAMSDEN, M., J.; BLAKE., F., S., R. A kinetic study of the acetylation of cellulose, hemicellulose and lignin components in wood. Wood Science and Techonology, n. 31, 1997. 45-50.

22 MORAIS, S., A.,L.; NASCIMENTO, E., A.; MELO, D., C. Análise da madeira do pinus oocarpa parte II – caracterização estrutural da lignina de madeira moída. Revista Árvore, vol. 29, n. 3, 2005. 471 - 478.

23 PADILHA, A., F. Materiais de engenharia, Hemus, 2007.

24 CRAWFORD, R., J. Plastics Engineering. Butterworth-Heinemann 3ª Edição, 1998.

25 GRUPO SEAOIL. Disponível em: <<http://www.seaoil.com.br/compositos/pt/empresa.php>>. Acesso em 15 mai. 2015.

26 ASSOCIAÇÃO LATINO-AMÉRICA DE MATERIAIS COMPÓSITOS. Disponível em: <<http://www.almaco.org.br/compositos.cfm>>. Acesso em 15 mai. 2015.

27 FREIRE, E.; MONTEIRO, E., E.,C.; CYRINO, J., C., R. Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 4, 1994.

28 RAMOS, S., M., L.; CARVALHO., L., H.; SPIETH, E.; RIVADULA R., S., M. Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de Polipropileno/Atapulgita. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 4, 1993.

29 CHEN, J.; WANG, T., GU, C. Enhancement of the Mechanical Properties of Basalt Fiber-Wood-Plastic Composites via Maleic Anhydride Grafted High-Density Polyethylene (MAPE) Addition. *Wood Sci.Technol*, 2003

30 BECKER, D.; BALZER, A.,C.; SOLDI, V. Influência da Sequência de Mistura do PP-MA nas Propriedades dos Compósitos de PP e Fibra de Bananeira. *Polímeros*, n. 1, 2011, 7-12.

31 ISHIZAKI , M., H.; VISCONTE, L., Y. FURTADO C., LEITE, M.,C. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n. 3, 2006, 182-186.

32 STARK, N., M.; BERGER, M., J. Effect of Particle Size on Properties of Wood-Flour Reinforced Polypropylene Composites. *The Fourth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, 1997.

33 FORTE, M., A.; MIRANDA ,M.,S.,L.; DUPONT, J.Novas resinas produzidas com catalisadores metalocênicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n. 4, 1996. 49-60.

34 MÉLO, T., J., A.; PINHEIRO, L.,A.; CANEVAROLO, S.,V. Factorial Design to Quantify the Influence of Extrusion Parameters in the Mean Residence Time. *Polímeros*, vol. 20, n. 4, 2010. 322-326.

35 CÁCERES, C., A.; CANEVAROLO, S., V. Degradação do Polipropileno durante a Extrusão e a Geração de Compostos Orgânicos Voláteis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, n. 1, 2009. 79-84.

36 NUNEZ, A., J.; STURM, P., C.; KENNY, J., M.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N., E.; REBOREDO, M., M. Mechanical Characterization of polypropylene - wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*.n. 88, 2003. 1420.

37 YAMAJI, F.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico - madeira. *Revista Floresta*, Jan/Abr, 2004. 59-66.

38 BATTISTELLE, R.; VIOLA, M. Caracterização física e mecânica de um compósito de polipropileno reciclado e farinha de madeira sem aditivos. *Revista Materia*, n.01, 2014. 7-15.

39 CARASCHIA, J., C.; LEÃO, A., L. Woodflour as Reinforcement of Polypropylene. *Materials Research*, n. 4,2002. 405-409.

40 STARK, N., M.; ROWLANDS, R., E. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood-polypropylene composites. *Wood and fiber science*, n. 2, 2003. 167 - 174.

41 PIRES, E., N. Efeito do Tratamento Alcalino de Fibras de Juta no Comportamento Mecânico de Compósitos de Matriz Epóxi. *Polímeros*, vol. 22, n. 4, 2012. 339-344.

42 PAIVA, J., M.,F.; TRINDADE, W., G.; FROLLINI, E.. Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, ed. Out/Dez, 1999.

43 MONTEIRO, S., N.; AQUINO, R., C.; LOPESA, F.,P., D. Comportamento Mecânico e Características Estruturais de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Curauá. *Revista Matéria*, vol 11, n. 3, 2006. 197-203.

44 LUZ, S., M.; GONÇALVES, S., R.; DEL´ARCO, A.,P. Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana. *Revista Matéria*, v. 1, n. 2, 2006. 101-110.

45 ÖZMEN, N.; SAMI, ÇETIN, N., S.; MENGELOĞLU, F.; BIRINCI, E.; KARAKUŞA, K.. Effect of Wood Acetylation with Vinyl Acetate and Acetic Anhydride on the Properties of Wood-Plastic Composites. *BioResources*, n. 8, 2013. 753-767.

46 SUAREZ, J., C., M.; COUTINHO, F., M., B. Analysis of the Fracture Behavior of Polypropylene - Sawdust Composites. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, n. 2, 2005. 139-141.

47 LOPES, P., E.; SOUSA, J., A. Influência das Condições de Processamento nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Vidro. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 1, 1999.

48 RODRIGUES, A.; CARVALHO, B., M.; PINHEIRO, L., A.. Effect of Compatibilization and Reprocessing on the Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/Wood Flour Composites. *Polímeros*, vol. 23, n. 3, 2013. 312-319.

49 REDIGHIERI, K., I; COSTA, D., A. Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, n. 1, 2008. 5-11.

50 LOPES, P., E.; SOUSA, J., A. Modificação nas Características da Interface/Interfase em Compósitos de Polipropileno/Fibras de Vidro com Compatibilizante PP-g-MAH e sua Influência nas Propriedades Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, ed. Jul/Set, 1999.

51 OBATAYA, E.; MINATO, K. Potassium acetate-catalyzed acetylation of wood: reaction rates at low temperatures. *Journal of Wood Science*, n. 49, 2009. 405-413.

52 OBATAYA, E.; MINATO, K. Potassium acetate-catalyzed acetylation of wood at low temperatures I: simplified method using a mixed reagent. *Journal of Wood Science*, n. 49, 2008. 18 -22.

53 KURIMOTO, Y.; SASAKI, S. Preparation of acetylated wood meal and polypropylene composites I: acetylation of wood meal by mechanochemical processing and its characteristics. *Journal Wood Science*, ed. 59, 2013. 209–215

54 KURIMOTO, Y.; SASAKI, S. Preparation of acetylated wood meal and polypropylene composites II: mechanical properties and dimensional stability of the composites. *Journal Wood Science*, ed. 59, 2013. 216–220.

55 YOUSEFI H.; FAEZIPOURA, M.; HEDJAZIA S.; MOUSAVIC, M., M.; AZUSAB, Y.; HEIDARIA, A., H. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. Elsevier B.V, 2012

56 TEIXEIRA, E., M.; OLIVEIRA, C., R.; MATTOSO, L., H., C.; CORRÊA, A., C.; PALADIN, P., D. Nanofibras de Algodão Obtidas sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida. *Revista Polímeros*, vol. 20, nº 4, 2010. 264 – 268.

57 CARVALHO, S., C., F.; SANTOS, A., T., S.; DINIZ, J., C.; ROCHA, S., A., S.; LIMA, C., B., A. Síntese e caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Disponível em: Associação Norte-Nordeste de Química <<http://annq.org/eventos/login.php>>

58 ZIGLIO, A., C. Uso da capsaicina como preservante de madeiras ao ataque de fungo apodrecedor. São Carlos, SP, 2011. Dissertação apresentada no Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo, São Paulo.

59 L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin, Jr and C.M. Conrad An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer *Textile Research Journal* 1959 29: 786

Oct 1, 1959

60 LOPES, W., A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 2004. 670-673.

61 SPERLING, L.H. *Introduction to physical polymer science*. Pennsylvania, Ed John Wiley & Sons, 4ª Edição. 197 -291.

62 HILLIG, E.; IWAKIRI, S.; ANDRADE, M., Z.; ZATTERA, A., J. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. *Revista Árvore*, vol. 32, n. 2, 2008. 299 – 310.

63 MACHADO, M., L., C.; PEREIRA, N., C.; MIRANDA, L., F.; TERENCE, M., C. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxitirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 20, nº 1, 2010. 65 - 71.

64 REDIGHIERI, K., I.; COSTA, D.,A. Propriedades mecânicas e absorção de água dos compósitos de PEBDrec e partículas de madeira de reflorestamento. *Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica*, RJ: EDUR, vol. 25, n. 1-2, 2006. 28 – 35.

65 BORSOI, C.; SCIENZA, L.,C.; ZATTERA, A, J. Obtenção e Caracterização de Compósitos Utilizando Poliestireno como Matriz e Resíduos de Fibras de Algodão da Indústria Têxtil como Reforço. *Revista Polímeros*, vol. 21, nº 4, 2011. 271 – 279.

ANEXOS

ANEXO 1 – Tabela complementar da Análise por DSC

Tabela 1 - Valores de Temperatura de fusão e cristalização por análise de DSC

Amostra	Média T _m	Desvio padrão T _m	Média T _c	Desvio padrão T _c
PP	163,325	0,13435	113,895	0,00707
ST 5%	163,97	1,41421	113,25	1,4425
ST 10%	164,225	0,12021	114,235	0,06364
ST 20%	163,975	0,64347	112,31	0,22627
1h 5%	164,7	0,76368	112,235	0,24749
1h 10%	165,42	2,16375	113,885	1,97283
1h 20%	163,085	1,47785	114,53	0,39598
2h 5%	166,095	0,0495	113,195	0,67175
2h 10%	165,42	0,01414	113,205	0,41719
2h 20%	167,275	0,37477	113,015	0,23335
4h 5%	164,46	1,23037	112,365	0,27577
4h 10%	165,285	0,43134	113,425	0,0495
4h 20%	166,475	0,77075	113,595	0,16263

ANEXO 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito de polipropileno com pó de madeira sem tratamento e com tratamento de acetilação

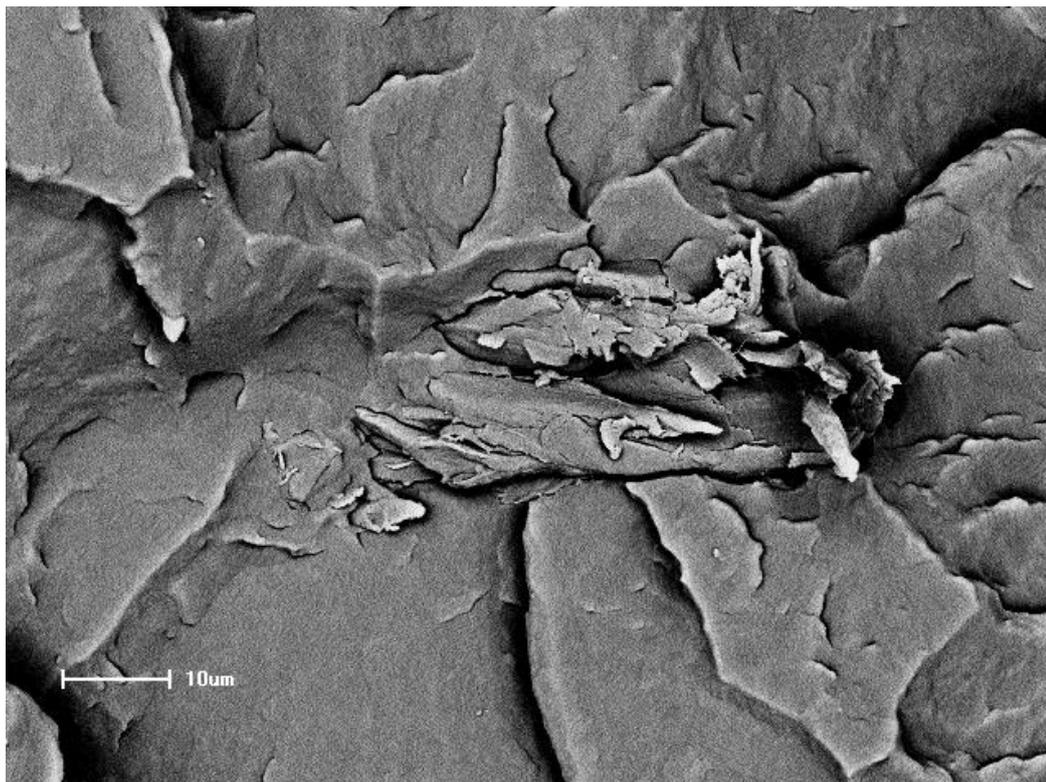


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura da amostra sem tratamento com 5% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

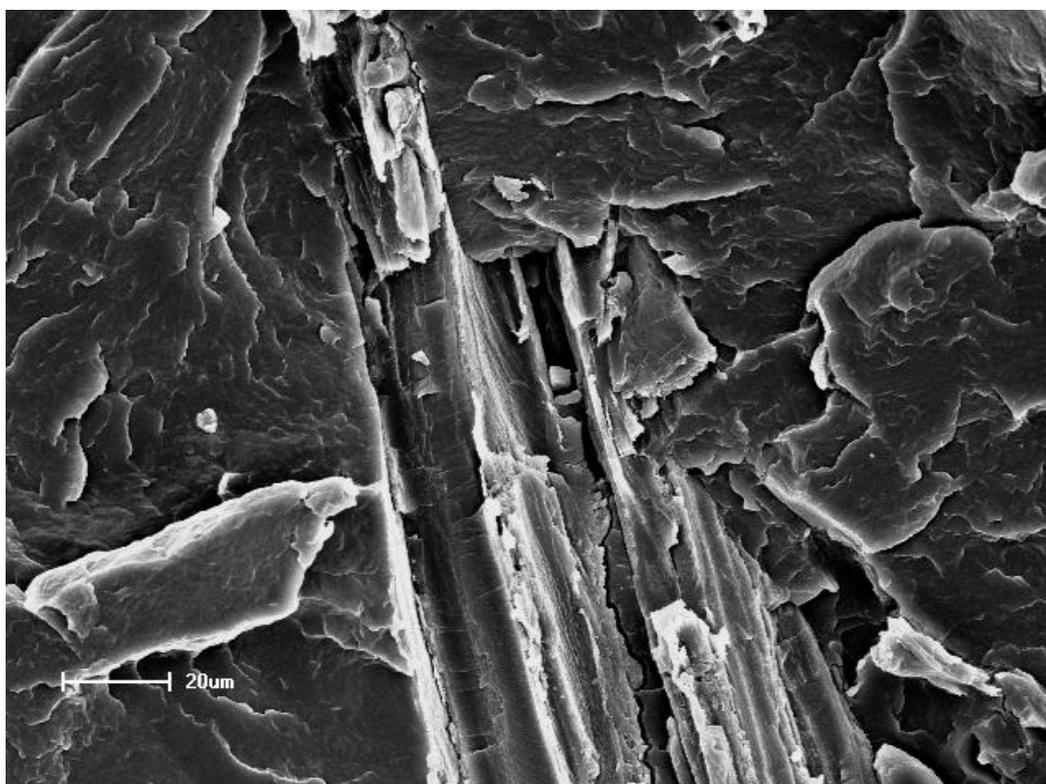


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura da amostra sem tratamento com 10% de pó de madeira com aumento de 500x. Fonte: A autora

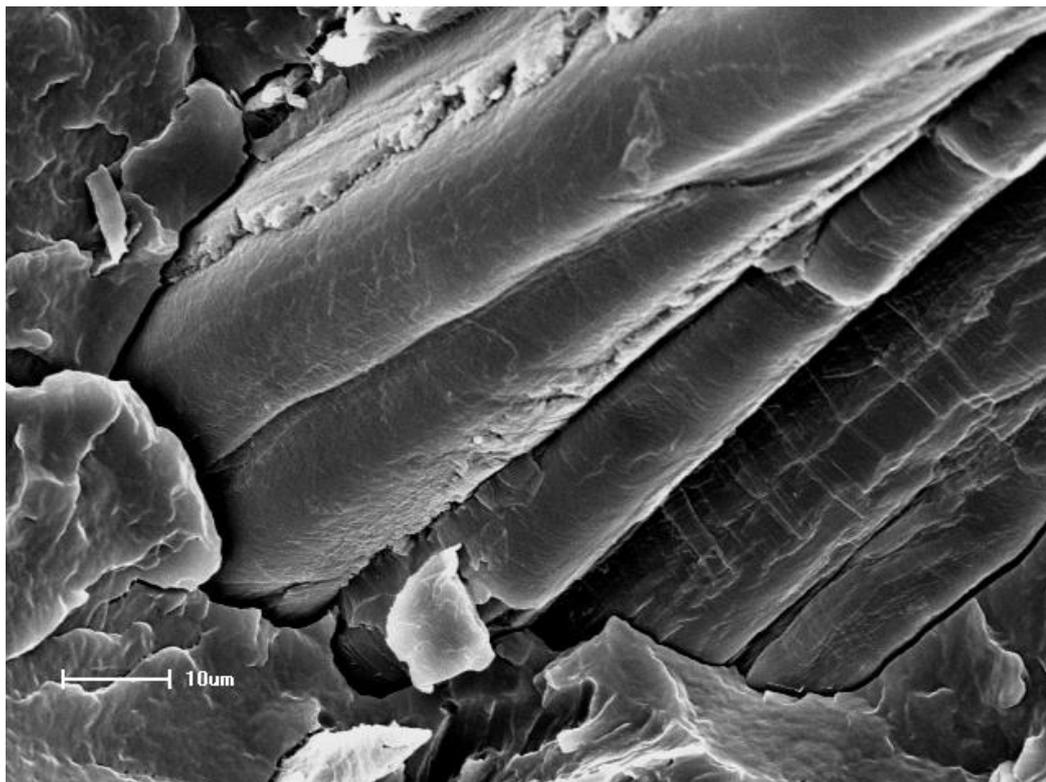


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura da amostra sem tratamento com 20% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

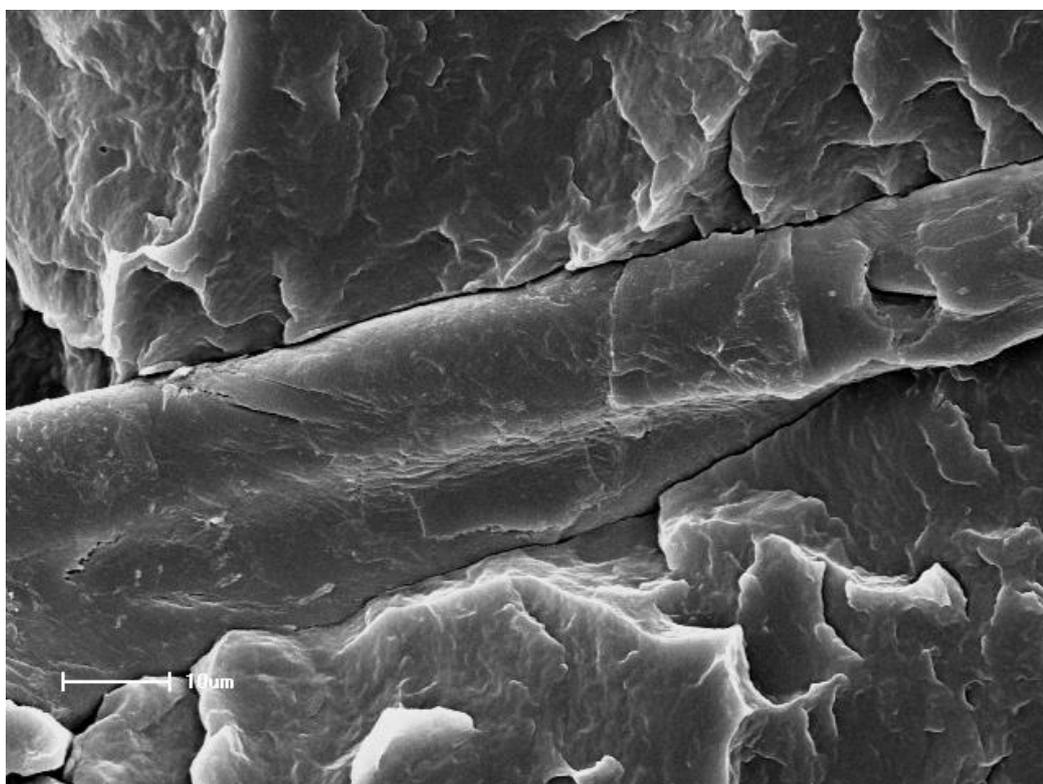


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 1h de tratamento de acetilação com 5% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

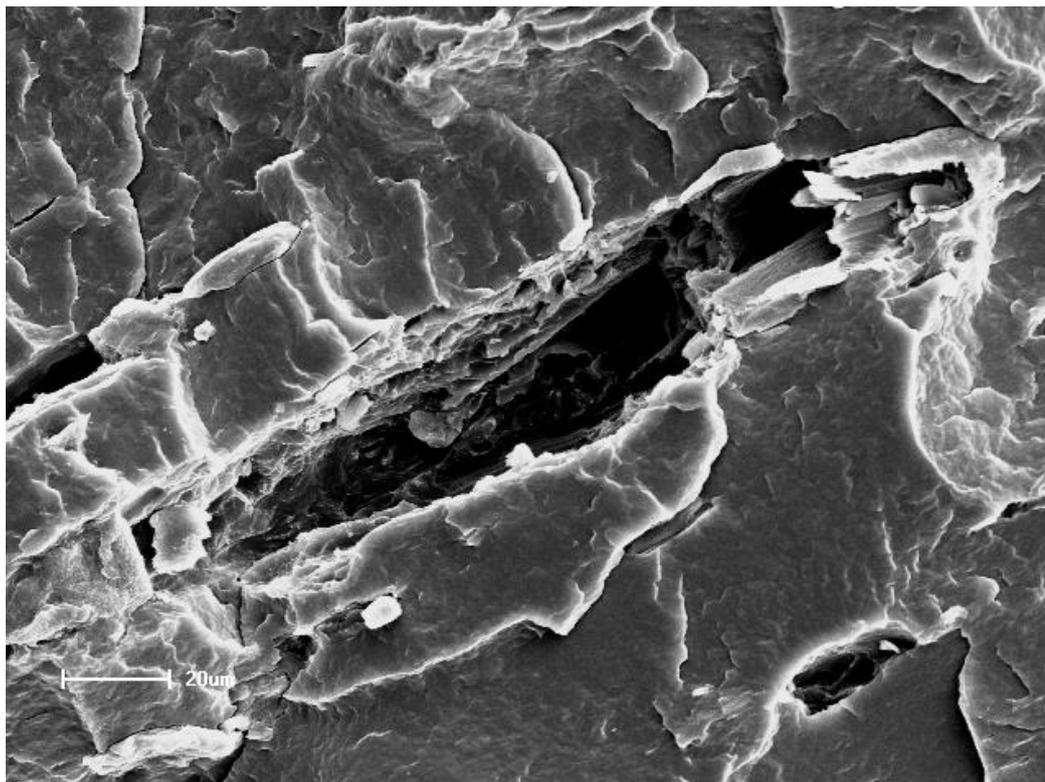


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 1h de tratamento de acetilação com 10% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

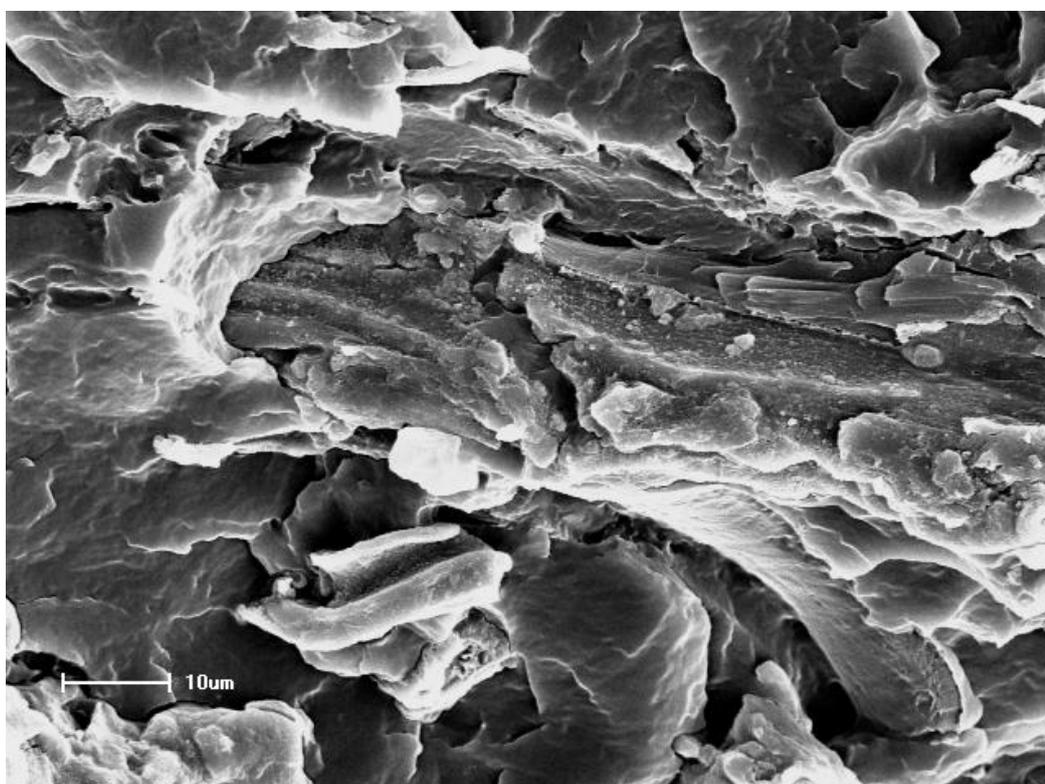


Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 1h de tratamento de acetilação com 20% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

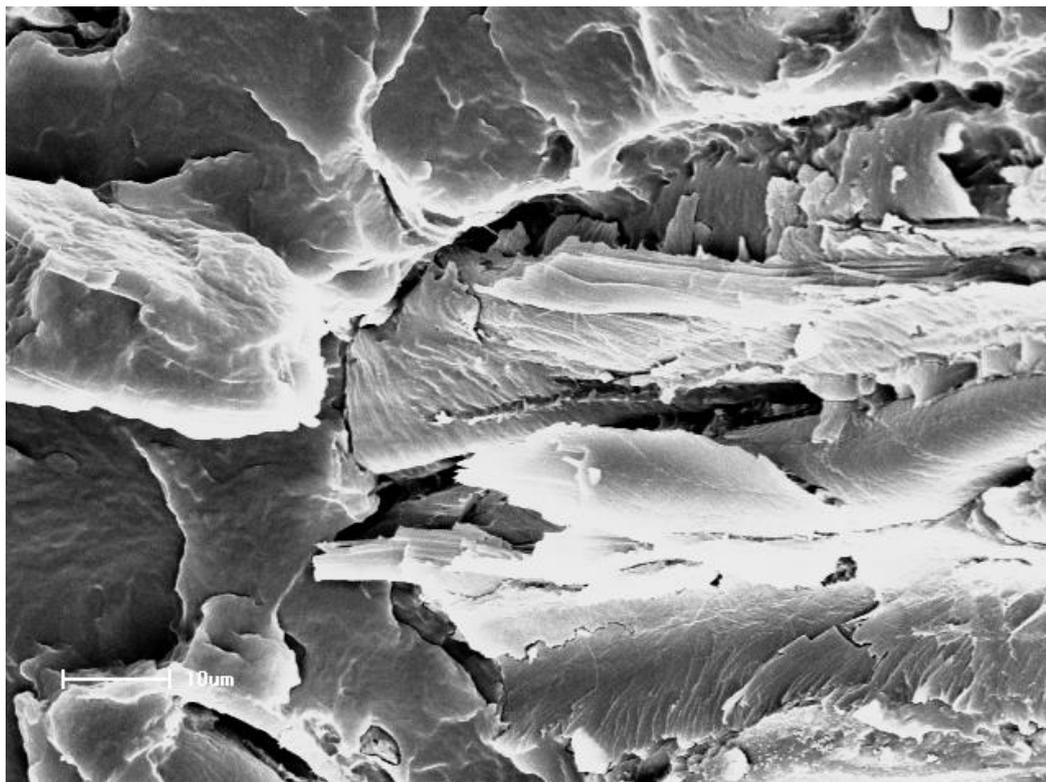


Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 2h de tratamento de acetilação com 5% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

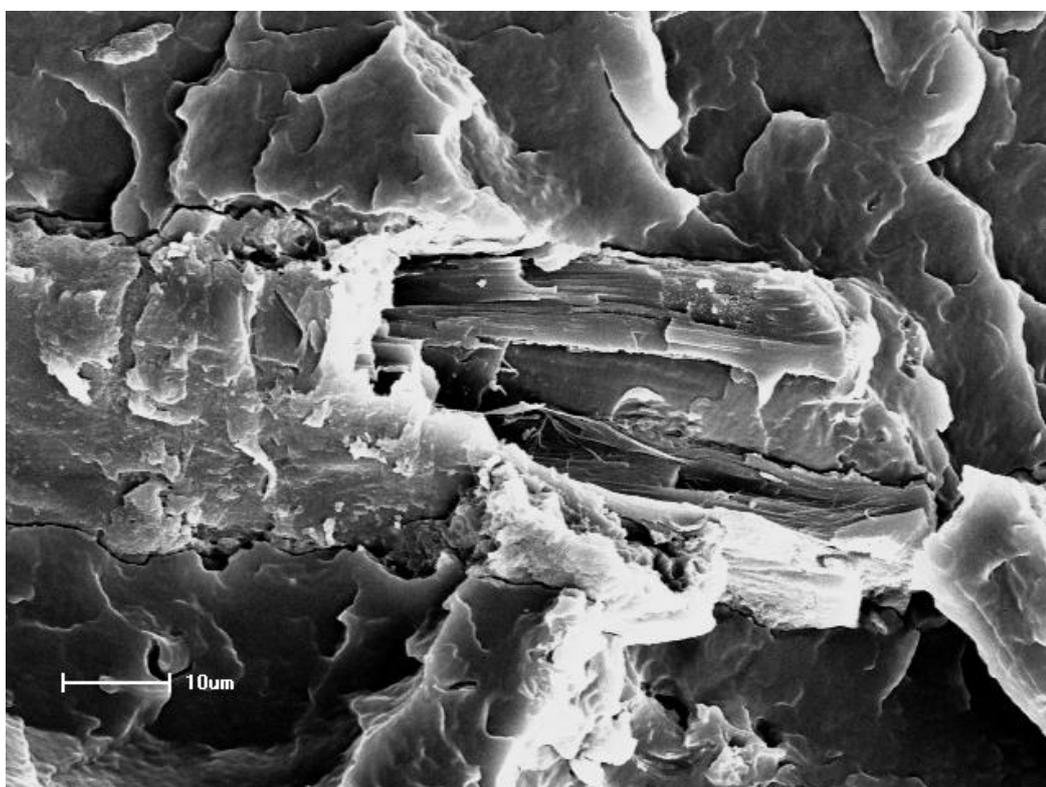


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 2h de tratamento de acetilação com 10% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

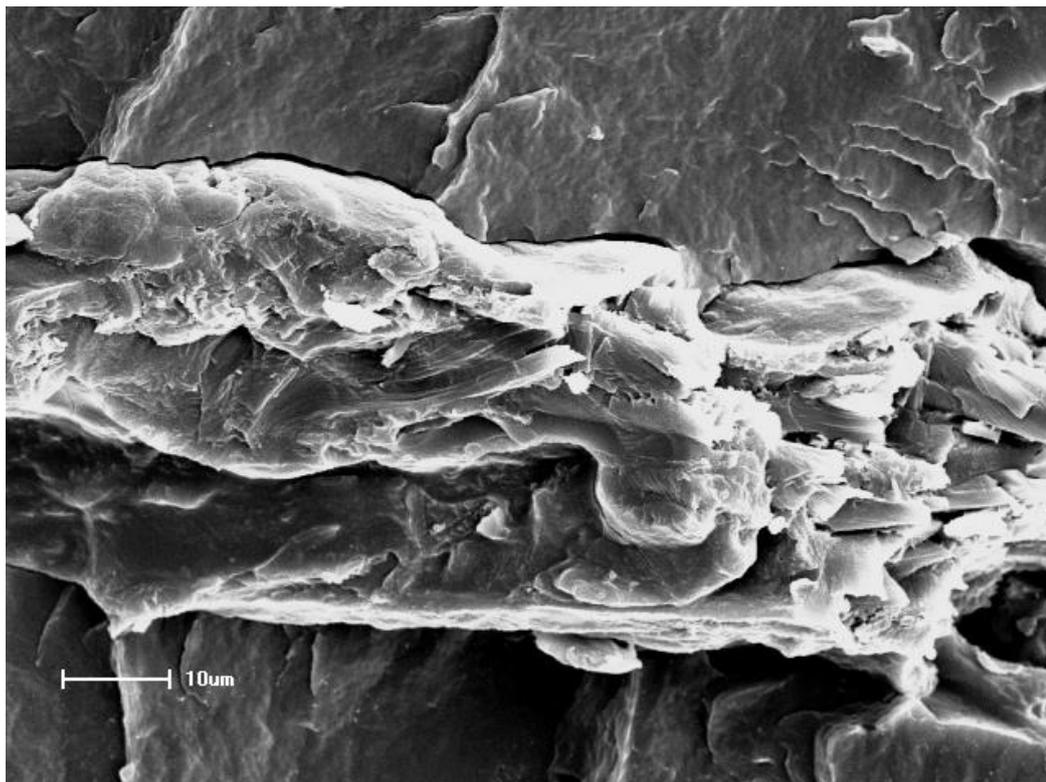


Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 2h de tratamento de acetilação com 20% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

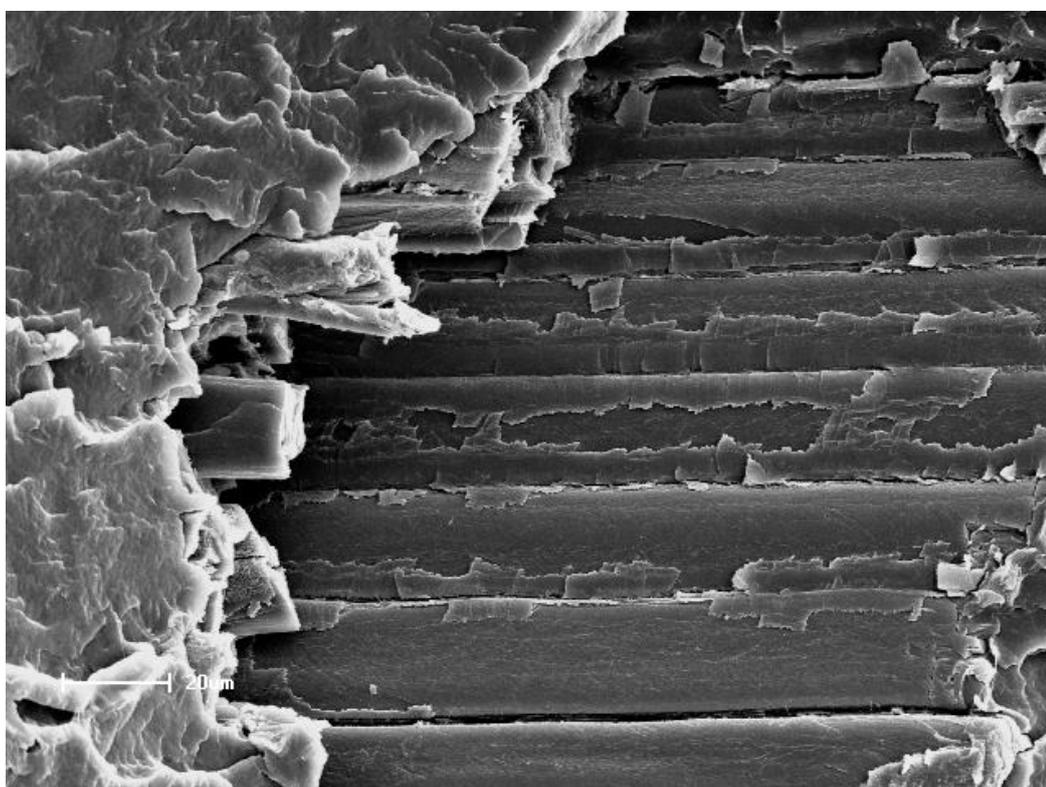


Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 4h de tratamento de acetilação com 5% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora

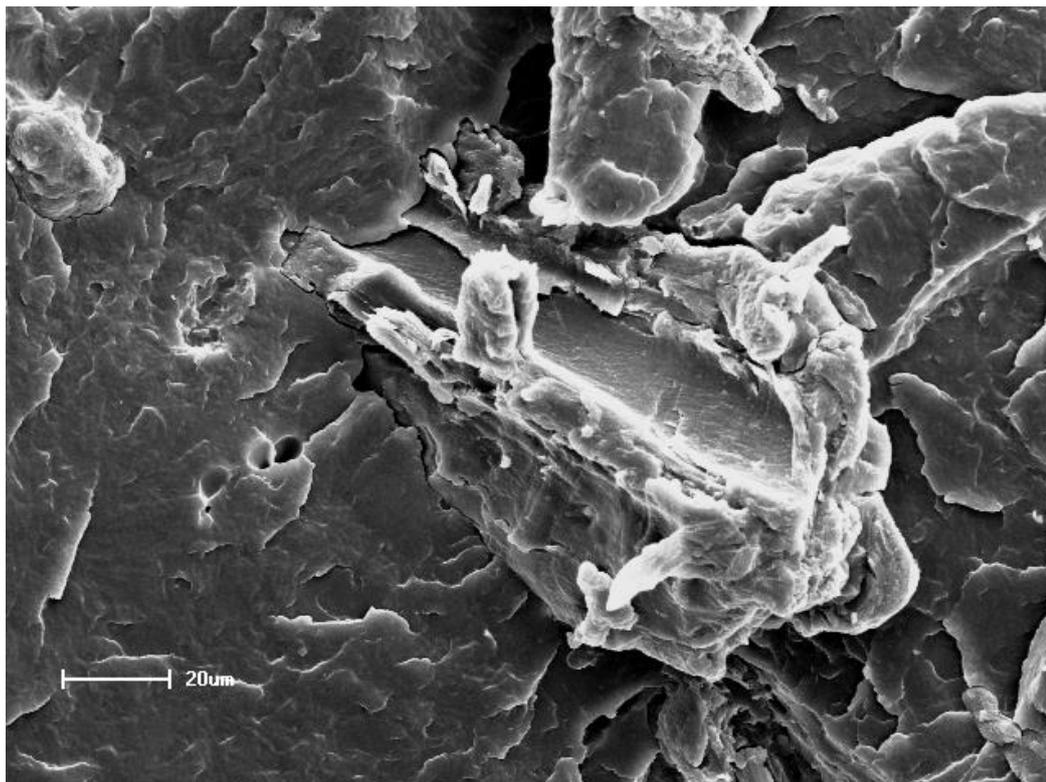


Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 4h de tratamento de acetilação com 10% de pó de madeira com aumento de 500x. Fonte: A autora

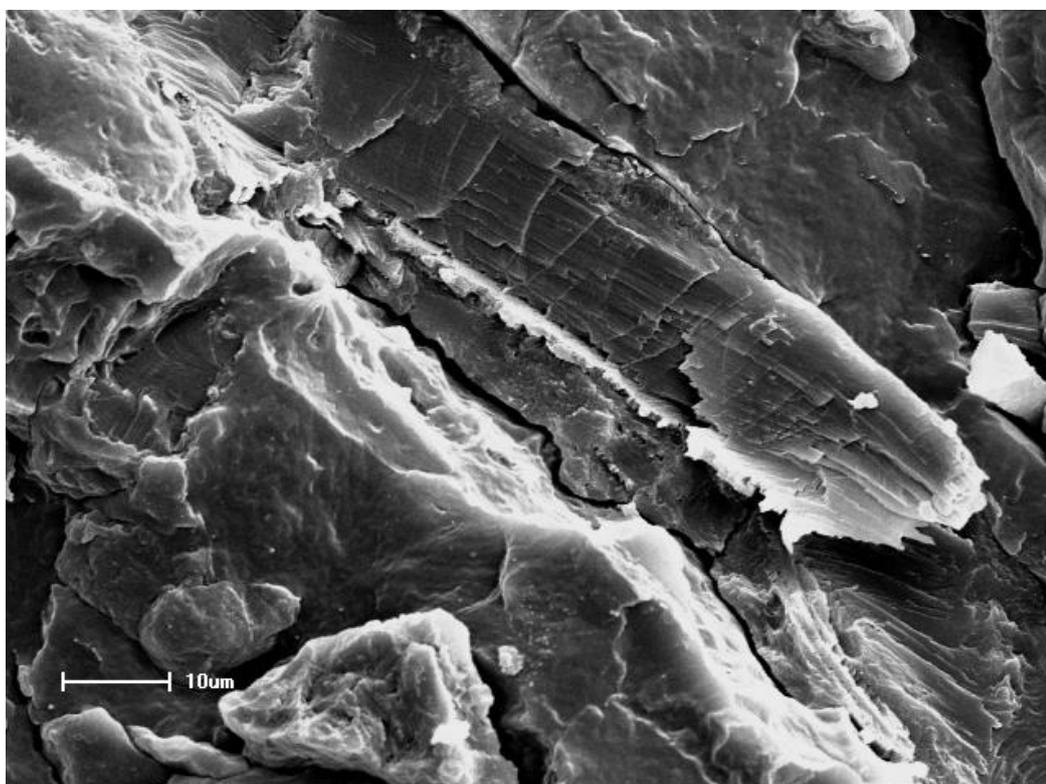


Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 4h de tratamento de acetilação com 20% de pó de madeira com aumento de 1000x. Fonte: A autora