UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ARIENY RODRIGUES

ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E FARINHA DE MADEIRA COM POLIPROPILENO ENXERTADO COM ÁCIDO ACRÍLICO E ANIDRIDO MALEICO

PONTA GROSSA
2011

ARIENY RODRIGUES

ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E FARINHA DE MADEIRA COM POLIPROPILENO ENXERTADO COM ÁCIDO ACRÍLICO E ANIDRIDO MALEICO

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.
Co-orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

PONTA GROSSA
2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Rodrigues, Arieny
R696e Estudo da compatibilização de compósitos de polipropileno e farinha de madeira com polipropileno enxertado com ácido acrílico e anidrido maleico / Arieny Rodrigues. Ponta Grossa, 2011.
109 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.
Coorientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

1. Polímeros. 2. Polipropileno. 3. Farinha de madeira. 4. Compatibilizantes. I. Pinheiro, Luís Antonio. II. Carvalho, Benjamim de Melo. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T

CDD :620.192

ARIENY RODRIGUES

ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E FARINHA DE MADEIRA COM POLIPROPILENO ENXERTADO COM ÁCIDO ACRÍLICO E ANIDRIDO MALEICO

Dissertação apresentada para obtenção de título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 20 de dezembro de 2011.

Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro – Orientador
Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas
Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa de Florestas (EMBRAPA)

Dedico à minha amada família, ao meu amor e aos meus amigos especiais, que fazem minha vida ter sentido, sempre com a lembrança de meu pai que deixa saudade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre está olhando por mim e me colocando em caminhos abençoados, que me conduzem à felicidade e ao prazer de viver.

À minha família, que em todas as horas soube me dar apoio com palavras de incentivo, compreensão e muito carinho, que nos momentos de vitória vibraram comigo, compartilhando toda a alegria. À minha mãe Reni o meu reconhecimento pelos esforços para que eu obtivesse mais este triunfo, por me mostrar que quando se almeja algo, com força de vontade e confiança, se consegue vencer os obstáculos e alcançar o topo. À minha irmã Carol a minha gratidão pela ajuda e por me passar um mar de conhecimento, e ao meu irmão Diego, que apesar da distância, esteve me dando forças e apoio para sempre seguir adiante. Enfim, a todos meus familiares que souberam me compreender e me apoiaram na realização desta conquista.

Ao Robson, meu amor, que esteve me dando o apoio necessário, compreendendo cada momento em que ficamos separados, para a concretização deste trabalho.

Aos meus amigos especiais, que estiveram ao meu lado em mais essa realização, não me deixando desanimar e nem desistir de alcançar meus objetivos. Sou muito grata por fazerem parte de minha vida.

A todos os colegas do curso, que estiveram comigo ao longo deste caminho, aprendendo e caminhando ao sucesso.

Ao Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro, que aceitou a proposta de ser meu orientador, me ajudando atenciosamente neste trabalho, contribuindo com déias, sugestões e críticas construtivas, visando bons resultados ao projeto. Agradeço a convivência, que me fez crescer sabidamente, contando com a amizade e a colaboração, que foram super importantes no desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho, por toda a ajuda e colaboração como co-orientador, mostrando, ensinando e idealizando teorias e práticas no decorrer do curso, desenvolvendo um ótimo trabalho.

À Prof. Dr. Adriana Scoton Antonio Chinelatto, coordenadora do curso, que sempre incentivou não só a mim, mas a todos os pós-graduandos, a crescer e fazer diferença profissionalmente.

A todos os professores do curso de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, que sempre estão passando seus conhecimentos adiante. Estes, me tornam uma pessoa apta a trabalhar na área, com a capacidade de alcançar meus objetivos.

Ao Milton, ao Douglas e ao Dirceu, técnicos dos laboratórios do curso, que me ajudaram na utilização dos equipamentos e máquinas, auxiliando na preparação e obtenção do material de estudo.

À Josiane e à Kelly, colegas de mestrado e orientador, no apoio e realização dos procedimentos experimentais, por doarem parte de seus tempos para me ajudar.

À professora Maria Elena Payret Arrúa e ao professor Jarem Raul Garcia, que acreditaram em mim, e tornaram possível minha ingressão ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Às empresas Braskem, Chemtura e Pinhopó, que doaram o polipropileno, os compatibilizantes e a farinha de madeira, respectivamente, tornando possível a produção do material em estudo (compósitos).

À Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Paulo, o apoio dos Laboratórios de Reologia e Processamento de Polímeros.

À ***CAPES*** – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, por concessão de bolsa de produtividade e de estudo.

À Lunnah e à Izzy, alegrias da minha vida, que sempre me acolheram com grande afetividade no meu retorno da universidade para casa.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, no desenvolvimento e realização deste trabalho.

Ao Senhor Deus, novamente, por me abençoar com amores, amizades e grandes conhecimentos, que fazem de mim a pessoa que hoje sou. Por me dar a chance de conviver com pessoas maravilhosas, as quais são tudo em minha vida, e que me fazem crescer cada vez mais.

Muito obrigada!

“Quero, um dia, poder dizer às pessoas que nada foi em vão...

Que o amor existe,

que vale a pena se doar às amizades e às pessoas,

que a vida é bela sim,

e que eu sempre dei o melhor de mim...

E que valeu a pena!!!”

(Mário Quintana)

RESUMO

A utilização de misturas poliméricas tem sido muito estudada e apresenta grande destaque por conta da obtenção de um material com propriedades modificadas a partir de outros pré-existentes. Os compósitos de matriz polimérica e carga de madeira ou outras fibras naturais constituem um grande atrativo por apresentar uma série de vantagens sobre cargas inorgânicas, como, por exemplo, baixa densidade, além de serem oriundas de fontes renováveis. No entanto, outros esforços são feitos para se melhorar a adesão interfacial entre estes componentes, por causa da falta de compatibilidade entre a madeira, substância altamente polar, e os materiais poliméricos, apolares ou com polaridade relativamente baixa. O objetivo do presente trabalho foi estudar as propriedades de compósitos de polipropileno, tanto virgem (01 extrusão) quanto reciclado (02 extrusões), utilizando a farinha de madeira como reforço, compatibilizados com polipropileno-co-ácido acrílico (PP-g-AA) e com polipropileno-co-anidrido maleico (PP-g-AM), em diferentes concentrações. Os materiais foram misturados em extrusora dupla-rosca e as caracterizações foram realizadas a partir de espectroscopia por infravermelho (FTIR), reologia de placas paralelas, testes de impacto, análises microscópicas (MEV), e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta última técnica foi utilizada para estudar a cinética de cristalização isotérmica e não-isotérmica.

Palavras-chave: polímeros, polipropileno, farinha de madeira, compatibilizantes.

ABSTRACT

The use of polymeric mixtures has been extensively studied and has great prominence on account of obtaining a material with modified properties from others pre-existing. The polymer composites filled with wood or other natural fibers are a major attraction for presenting a number of advantages over inorganic fillers, for example, low density, and are derived from renewable sources. However, additional efforts are made to improve the interfacial adhesion between these components, because of the lack of compatibility between the wood, a highly polar substance, and polymer materials, nonpolar or with relatively low polarity. The objective of this work was to study the properties of polypropylene composites, both virgin (01 extrusion) and recycled (02 extrusions), using wood flour as reinforcements, compatible with polypropylene-co-acrylic acid (PP-g-AA) and polypropylene-co-maleic anhydride (PP-g-MA), at different concentrations. The materials were mixed in a twin-screw extruder and the characterizations were performed by means of infrared spectroscopy (FTIR), paralell plate rheology, impact tests, scanning electron microscopy (SEM), and differential scanning calorimetry (DSC). This last technique was used to study isothermal and non-isothermal crystallization kinetics.

Keywords: polymers, polypropylene, wood flour, compatibilizers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno. 22

Figura 2: Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) *isotático*, (b) *sindiotático* e (c) *atático*. 23

Figura 3: Características dos níveis da estrutura morfológica do PP. 24

Figura 4: Unidade monomérica presente na estrutura química da celulose. 25

Figura 5: Principais mercados para compósitos celulósicos por aplicação final do produto. .. 29

Figura 6: Esquema de uma máquina de extrusão de rosca simples. 32

Figura 7: Fórmula estrutural da unidade monomérica do PP-g-AM. 36

Figura 8: Provável reação de esterificação e interação por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno-g-anidrido maleico (PP-g-AM). 37

Figura 9: Preparação do compatibilizante PP-g-AA. 37

Figura 10: Etapas envolvidas na termooxidação do polipropileno. 39

Figura 11: Perfil de rosca utilizado na produção dos compósitos. 49

Figura 12: Corpo de prova para ensaio de Impacto Izod. 52

Figura 13: Dimensões dos corpos de prova para criofratura. 54

Figura 14: Exemplo da fratura do corpo de prova. 54

Figura 15: Picos característicos da farinha de madeira e compatibilizantes (PP-g-AA e PP-g-AM) puros. 57

Figura 16: Estrutura química da lignina. 57

Figura 17: Formação do grupo ácido em PP-g-AM pela presença de água. 58

Figura 18: Ligação do monômero do PP absorvida no infravermelho. 59

Figura 19: Absorbâncias relativas dos compósitos de PPv e PPr. Em (a) PP-g-AA e em (b) PP-g-AM. 60

Figura 20: Absorbância relativa para função éster dos compósitos de PP.. 62

Figura 21: Análise estatística para o consumo dos compatibilizantes pelos compósitos. Em (a) PP-g-AA e (b) PP-g-AM. 63

Figura 22: Absorbâncias principais dos compósitos de PPv e PPr. 63

Figura 23: Comportamento reológico dos materiais poliméricos. 64

Figura 24: Tensão versus frequência para PP virgem e PP reciclado. As setas marcam o ponto de cruzamento entre as linhas G' e G" para cada material. 65

Figura 25: Sobreposição das curvas do log do módulo de armazenamento (G') e também módulo de perda (G") em função do log da freqüência para PPv, PPr e seus respectivos compósitos. 66

Figura 26: Em (a) log da freqüência em função da concentração de compatibilizantes em (a); e em (b) log do ponto de cruzamento entre o módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G") em função da concentração de compatibilizantes, para PP e seus compósitos. 69

Figura 27: Resistência ao impacto de PP virgem e reciclado e seus compósitos. Em (a) com o compatibilizante PP-g-AA e em (b) com o compatibilizante PP-g-AM. 73

Figura 28: Ciclagem térmica para o compósito PP/farinha de madeira. 74

Figura 29: Deslocamento do pico de cristalização com a adição de farinha de madeira nos compósitos. 75

Figura 30: Progresso do processo de cristalização em função do tempo para: a) PP-g-AA; b) PP-g-MA. Isoterma a 132°C. 76

Figura 31: Temperatura de início de cristalização em função da taxa de resfriamento. 77

Figura 32: Curvas de Avrami para polipropileno virgem e reprocessado. 78

Figura 33: Meio-tempo de cristalização ($t_{1/2}$) em função das temperaturas de cristalização de PPv e PPr e seus respectivos compósitos com farinha de madeira. Em (a) PP-g-AA e em (b) PP-g-AM. 82

Figura 34: Gráfico da energia de ativação (E_a) para as amostras examinadas. 83

Figura 35: Gráfico de Hoffman-Weeks para PP virgem e PP reciclado. Para ambos os materiais, $R^2 > 0,985$. 85

Figura 36: Gráfico de T_m^0 em função da concentração de compatibilizante, para PP virgem e PP reciclado e seus compósitos. 85

Figura 37: Curvas das cristalinidades relativas em função do tempo em diferentes taxas de resfriamento. Em (a) PPv e (b) PPr. 87

Figura 38: Gráfico de ln [-ln (1-X(t))] em função de ln t para PPv e PPr, em diferentes taxa de resfriamento. 90

Figura 39: Micrografias da farinha de madeira pura (mesh 100). 92

Figura 40: Micrografias dos compósitos com PPv: (a) PPv + M; (b) PPv + M + 10%AA e (c) PPv + M + 10%AM. 93

Figura 41: Micrografias dos compósitos com: (a) a (h) PPv e (i) a (p) PPr 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do polipropileno com diferentes configurações. 25

Tabela 2: Composição química elementar da madeira. 27

Tabela 3: Amostras obtidas pelo processo de extrusão. 50

Tabela 4: Valores de m e de n_{eq-g} para grupos reativos dos compatibilizantes. 56

Tabela 5: Resistência ao Impacto Izod. 71

Tabela 6: Parâmetros de Avrami da cristalização isotérmica. 80

Tabela 7: Dados cinéticos do PP e seus compósitos do processo de cristalização não-isotérmica. 88

Tabela 8: Parâmetros cinéticos do processo de cristalização não-isotérmica de PPv, PPr e seus compósitos. 90

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Absorbância
AA	Ácido Acrílico
ABS	Acrilonoitrila Butadieno Estireno
ASTM	*American Society For Testing And Materials*
Au	Ouro
Ă	Ângstron
b	Caminho óptico ou coeficiente do número de onda
c	Concentração
C	Carbono
Ca	Cálcio
cm	Centímetro
cm^3	Centímetro cúbico
d	Diâmetro da fibra ou densidade
DMM	Distribuição da massa molar
DPM	Distribuição do peso molecular
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	Equivalente grama
E_a	Energia de ativação
EDS	Energia Dispersiva
EUA	Estados Unidos da América
eV	Elétron-volt
f	Limite de Resistência à Tração
FTIR	*Fourier Transform Infrared*
g	Grama
G	Tensão ou módulo de cisalhamento
G_c	Taxa de cristalização
h	Hora
H	Hidrogênio
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
HDT	Temperatura de Distorção Térmica
HIPS	Poliestireno de Alto Impacto
HO*	Radical hidróxi

IR	Radiação infravermelha
IUPAC	*International Union Of Pure And Applied Chemistry*
J	Joule
K	Potássio; equivalente a constante ou constante de velocidade (DSC)
K_0	Temperatura constante independente
Kg	Kilograma
KJ	Kilo-Joule
kV	Kilo-volt
L	Litro
log	Logarítmo
M	Massa
m	Metro
m^3	Metro cúbico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MM	Massa molar
n	Expoente de Avrami
N	Nitrogênio ou normalidade
Na	Sódio
n_{eq-g}	Número de equivalente-gramas
N.m	Newton. Metro
$O^{\cdot}$	Radical oxigênio
O	Oxigênio
P-	Macrorradical livre
$P^{\cdot}$	Radical da cadeia polimérica
P_C	Propriedade mecânica do compósito
P_f	Ponto de fusão
P_F	Propriedade mecânica da farinha de madeira
Ph	Potencial hidrogênio iônico
PH	Representa a cadeia polimérica em termooxidação

PLS	Mínimos quadrados parciais
P_M	Propriedade mecânica da matriz polimérica
PM	Peso molecular
PE	Polietileno
PO*	Macrorradical alcóxi
PP	Polipropileno
PPr	Polipropileno reciclado
PPv	Polipropileno virgem
PP-g-AA	Compatibilizante Ácido Acrílico
PP-g-AM	Compatibilizante Anidrido Maleico
PS	Poliestireno
PVC	Poli(Cloreto de Vinila)
R	Constante dos gases
R-	Radical
Rad	Radiano
R_c	Taxa de resfriamento
ref	Referência
RPL	*Recycled Plastic Lumber*
rpm	Rotação por Minuto
s	Segundo
SC	Superfície Celulósica
t	Tempo
t_c	Tempo de cristalização
$t_{1/2}$	Meio-tempo de cristalização
T	Tonelada
TCL	*Layer transcrystalline*
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de Fusão
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
T_m^0	Temperatura de fusão de equilíbrio
V	Volume
X(t)	Cristalinidade relativa em função do tempo
w/w	Massa percentual
WPC	*Wood Plastic Composites*

y	Concentração de compatibilizantes
Zc	Parâmetro de caracterização não-isotérmica
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
Σ	Somatório
ε	Coeficiente de extinção molar
Φ	Fração
ν	Número de onda
ν_f	Fração volumétrica da farinha de madeira
ν_M	Fração volumétrica da matriz polimérica
$\dot{y}$	Taxa de deformação
μ	Micron
σ	Tensão
η	Viscosidade
ω	Frequência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 20
2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
2.1 POLIPROPILENO 22
2.2 FARINHA DE MADEIRA 25
2.2.1 Composição Química da Madeira 27
2.3 COMPÓSITOS 27
2.3.1 Compósitos com Fibras Naturais 28
2.3.2 Processamento de Compósitos 31
2.4 COMPATIBILIZAÇÃO POLIPROPILENO/MADEIRA 34
2.4.1 Principais Compatibilizantes Polipropileno/Madeira 35
2.5 RECICLAGEM DO POLIPROPILENO 38
2.5.1 Termooxidação 39
2.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE PARA OS COMPÓSITOS DE PP/MADEIRA COM PP-g-AA e PP-g-AM 40
2.6.1 Espectroscopia por Infravermelho (*Fourier Transform Infrared* – FTIR) 41
2.6.2 Reologia 41
2.6.3 Caracterizações Mecânicas 42
2.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 43
2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 44
3 OBJETIVOS 46
3.1 OBJETIVO GERAL 46
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 46
4 MATERIAIS E MÉTODOS 47
4.1 MATERIAIS 47
4.2 MÉTODOS 47
4.2.1 Quantificação da Concentração de Grupos Funcionais Reativos nos Compatibilizantes 47
4.2.2 Preparação dos Compósitos 48
4.2.3 Espectroscopia por Infravermelho (*Fourier Transform Infrared* – FTIR) 50
4.2.4 Ensaio Reológico 50
4.2.5 Caracterização Mecânica 51
4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 52

4.2.6.1 Cinética da Cristalização Isotérmica 52
4.2.6.2 Cinética da Cristalização Não-Isotérmica 53
4.2.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 55
5.1 QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS REATIVOS NOS COMPATIBILIZANTES POR TITULOMETRIA 55
5.2 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO (FTIR – *FOURIER TRANSFORM INFRARED*) 56
5.3 ENSAIO REOLÓGICO 64
5.4 ENSAIO DE IMPACTO 71
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) 74
5.5.1 Cinética de Cristalização Isotérmica 74
5.5.2 Cinética de Cristalização Não-Isotérmica 86
5.6 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 91
5.6.1 Morfologia da Carga Vegetal (Farinha de Madeira) 92
5.6.2 Avaliação Morfológica do Polipropileno e seus Compósitos 92
6 CONCLUSÃO 95
REFERÊNCIAS 97
APÊNDICE A 106

1 INTRODUÇÃO

Os materiais plásticos estão cada vez mais se destacando no mundo da moderna tecnologia, conquistando a confiança tanto dos produtores quanto dos consumidores.

As características e propriedades de muitos polímeros podem ser consideradas excelentes, pois estes podem ser rígidos ou flexíveis, leves, de fácil manipulação, processamento e transporte, sem contar que possuem boas características quanto à higiene. Esse interesse é conseqüência da praticidade de uso dos polímeros, decorrentes de levarem em suas composições algum tipo de carga natural e renovável (como fibras de celulose), a qual pode ser resíduo de um processo industrial, mas se torna matéria-prima em compósitos. A destinação dos resíduos desse tipo de material de forma ecologicamente correta tem despertado estudos, pesquisas, testes e mudanças na sua composição, pois a utilização de misturas poliméricas leva à obtenção de materiais com melhores propriedades, modificadas a partir de outros materiais pré-existentes, sem contar que a sua degradabilidade pode ser mais rápida e simples, na medida do possível.

Vários estudos têm sido realizados sobre a reciclagem de materiais poliméricos, principalmente termoplásticos que pertencem à classe de polímeros mais encontrados em aterros com aproximadamente 80% dos resíduos. Em contraste, os termofixos, que são utilizados em bens que necessitam maior resistência, sendo mais duráveis, correspondendo a quase 20% de todo resíduo plástico do Brasil [1], apresentam certas limitações e necessitam de uma maior atenção para alternativas de reciclagem.

Seguindo a idéia de reciclagem, uma das alternativas para diminuir os resíduos poliméricos no meio ambiente é adicionando cargas à sua composição, como por exemplo, farinha de madeira, que é uma fibra natural e de fácil acessibilidade. Porém, há um problema quanto à compatibilização da farinha de madeira, com característica polar, com a matriz polimérica, que, neste caso, o polipropileno (PP), apresenta baixíssima ou nenhuma polaridade, já que em sua estrutura não há nenhum grupo químico substituinte, além do carbono e hidrogênio. Por este motivo, escolheu-se, neste trabalho, estudar as mudanças nas propriedades do polímero puro ao adicionar a farinha de madeira, utilizando-se dois diferentes compatibilizantes para melhorar a adesão entre estes componentes, onde, em um deles, o ácido acrílico encontra-se enxertado ao polipropileno (PP-g-AA), e no outro o anidrido maleico (PP-g-AM). O polímero desses compatibilizantes tem a função de se ligar à matriz polimérica, e tanto o ácido acrílico quanto o anidrido maleico têm a função de se ligar à madeira, por ambos possuírem grupamentos polares em suas estruturas [1], [2], [3].

Dessa forma, testes e caracterizações foram realizados nos compósitos, analisando as mudanças ocorridas em suas propriedades, tanto sem a presença de compatibilizantes quanto com a presença destes, em diferentes concentrações. Os materiais foram misturados em extrusora dupla-rosca e as caracterizações foram realizadas por meio da análise térmica calorimetria exploratória diferencial (DSC), esta dividida em duas etapas: cinética de cristalização isotérmica e cinética de cristalização não-isotérmica; além de caracterizações espectroscópicas (FTIR), onde analisou-se o consumo e formação de novas ligações ao adicionar carga e compatibilizantes ao polímero; reológicas, onde estudou-se a distribuição de massa molar dos diferentes compósitos (interação carga-polímero); ensaios mecânicos (impacto), onde analisou-se as propriedades mecânicas dos materiais e, por fim, realizou-se análises microscópicas (MEV), com o intuito de ilustrar a mudança física na estrutura do PP com a adesão da farinha de madeira através dos compatibilizantes.

2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

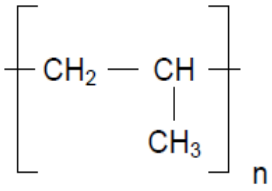
2.1 POLIPROPILENO

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC – União Internacional da Química Pura e Aplicada), um polímero é definido como: "uma substância composta de moléculas caracterizadas por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidade constitucional), ligadas uma as outras em quantidades suficientes fornecendo um conjunto de propriedades" [4].

O Polipropileno (PP) pertence à família das poliolefinas e é obtido através da polimerização do monômero propileno utilizando-se sistemas catalíticos estereoespecíficos. Foi polimerizado pela primeira vez em 1954, por Natta, porém sua aplicação industrial e a viabilidade de sua produção, em larga escala, tornaram-se possíveis somente a partir de 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores *Ziegler-Natta*, os quais permitem a obtenção do polipropileno estereorregular (configuração isotática). Este polímero pôde logo ser explorado comercialmente devido ao alto rendimento e às excelentes propriedades térmicas e mecânicas [5].

Abaixo, na Figura 1, segue a fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno.

Figura 1: Fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno.



Fonte: BECKER, D. **Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU**. 2002, 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <www.fapesb.ba.gov.br>. Acesso em: 24 fev. 2010.

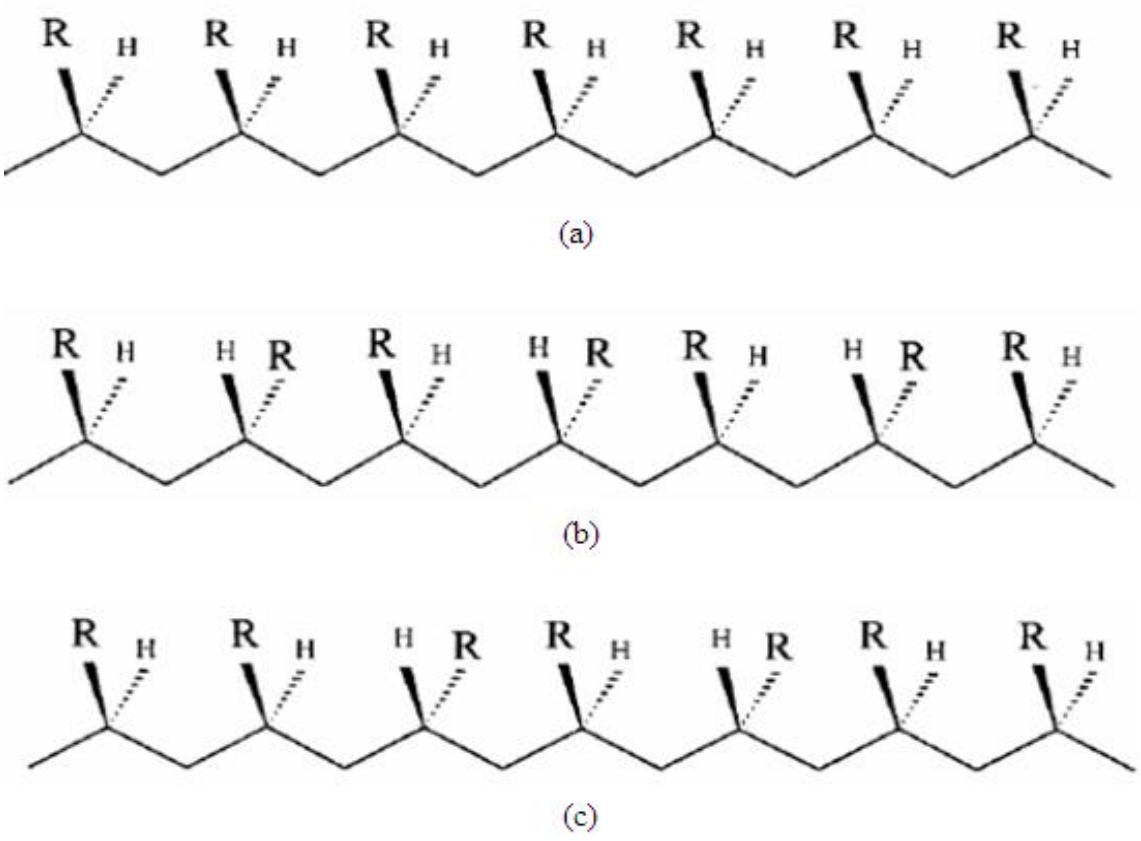
Durante a polimerização ocorre a formação de um átomo de carbono assimétrico, que pode dar origem às seguintes configurações:

i) *isotática*, na qual os grupos laterais metila se apresentam na mesma configuração quando a cadeia está na conformação ziguezague;

ii) *sindiotática*, o grupo metila se apresenta em uma sucessão regular de configuração alternada em relação ao plano da cadeia;

iii) *atática*, o grupo metila está distribuído aleatoriamente. Estas formas estão representadas na Figura 2.a, 2.b e 2.c, respectivamente, onde R corresponde ao grupo metila [6].

Figura 2: Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) *isotático*, (b) *sindiotático* e (c) *atático*.

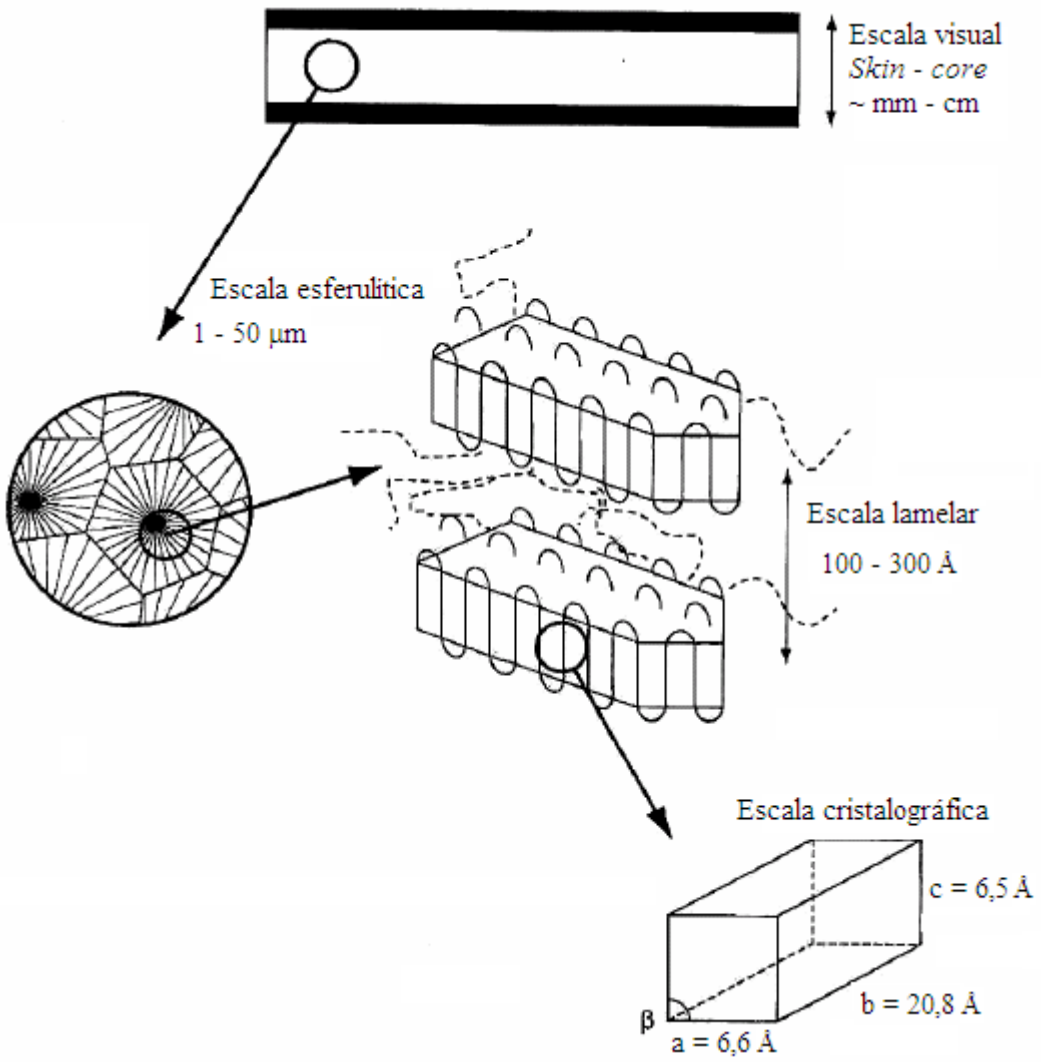


Fonte: CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros:** Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 184 p.

O polipropileno apresenta a morfologia, com os diferentes níveis estruturais, representada na Figura 3, onde se observa a estrutura esferulítica, na ordem de 1 a 50 μm. Os esferulitos são compostos por lamelas na forma de feixes que crescem radialmente a partir de um núcleo central. As lamelas inicialmente são paralelas umas com as outras, mas no crescimento divergem, torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas [5].

O polipropileno apresenta elevada resistência a ataques químicos, porém, pode ser dissolvido em hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos a elevadas temperaturas. Por outro lado, é facilmente atacado por agentes oxidantes como ácido sulfúrico ou ácido nítrico.

Figura 3: Características dos níveis da estrutura morfológica do PP.



Fonte: CENTRO Integrado de Manufatura e Tecnologia. **Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com Sisal – PP-SISAL**. 2005, 54 f. Relatório Técnico Final, Salvador, 2005. Disponível em: <www.fapesb.ba.gov.br>. Acesso em: 24 fev. 2010.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades relevantes do polipropileno para diferentes configurações. Essas características aliadas ao baixo custo e à versatilidade fazem com que este polímero seja atrativo para o desenvolvimento de novas aplicações. Além disso, pode-se processá-lo de diversas maneiras, de forma a se obter filmes, fios, chapas, etc.

Tabela 1: Propriedades do polipropileno com diferentes configurações.

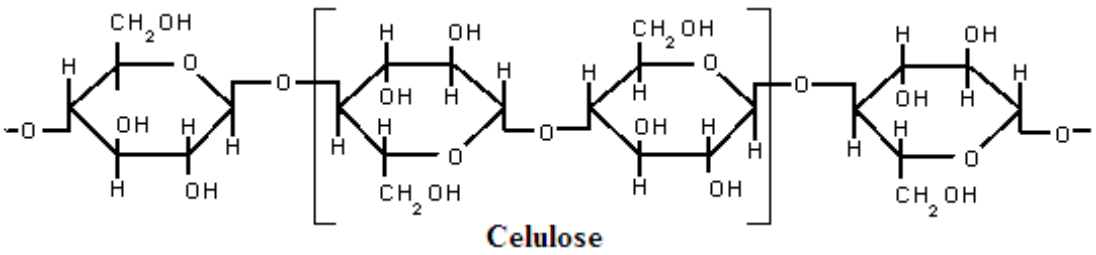
Propriedade	Isotático	Sindiotático	Atático
Densidade (g/cm^3)	0,92 a 0,94	0,89 a 0,91	0,85 a 0,90
Ponto de fusão (°C)	165	135	-
Solubilidade em hidrocarbonetos a 20°C	não há	média	alta
Limite de escoamento	alto	alto	muito baixo
Tg (°C)	-13 a 0	-	-18 a 5

Fonte: CENTRO Integrado de Manufatura e Tecnologia. **Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com Sisal – PP-SISAL**. 2005, 54 f. Relatório Técnico Final, Salvador, 2005. Disponível em: <www.fapesb.ba.gov.br>. Acesso em: 24 fev. 2010.

2.2 FARINHA DE MADEIRA

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e usadas "in natura" ou mesmo após certo grau de beneficiamento. Elas podem ser de origem vegetal ou animal. Dentre estas fibras, as vegetais têm conseguido ampliar suas aplicações nos mais diversos setores da indústria. A madeira é constituída por diferentes macromoléculas, presentes em sua parede celular. Dentre elas, está a celulose, que compõe cerca de 42 – 45% da estrutura da madeira [2]. A celulose, então,é o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras. Pode ser brevemente caracterizada como um polímero linear de alta massa molar, constituído exclusivamente de β-D-glucose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supra molecular, preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais [2]. A Figura 4 mostra a estrutura química da celulose.

Figura 4: Unidade monomérica presente na estrutura química da celulose.



Fonte: ESTRUTURA da celulose. Disponível em: <www.fcfar.unesp.br>. Acesso em: 26 nov. 2011.

Os grupos hidroxila e as ligações C-O-C presentes na estrutura celulósica tornam a celulose altamente polar, assim as fibras celulósicas são mais compatíveis com compostos polares, ácidos e básicos, do que com polímeros apolares [5].

Alguns resíduos presentes na superfície das fibras (impurezas) diminuem a adesão quando estas fibras são utilizadas em materiais compósitos ou laminados. Dessa forma, a lavagem de fibras de madeira com água remove parcialmente impurezas da superfície das fibras, deixando-a mais rugosa, o que pode aumentar a adesão na interface fibra/matriz [8].

As propriedades das fibras vegetais dependem diretamente de vários fatores, como, por exemplo, da origem, da idade da planta, da técnica de extração empregada, da porcentagem de umidade presente, entre outros. Portanto, essas propriedades merecem atenção especial, dependendo da aplicação desejada.

Os produtos de madeira podem ser ecologicamente corretos, pois utilizam em suas fabricações sobras de serragens, que é transformada em fibras. Outra vantagem é a versatilidade da combinação das matérias-primas, que pode ser moldada em qualquer formato e sua tonalidade muda de acordo com a madeira empregada [9].

A versatilidade da madeira é demonstrada pela massa de madeira consumida anualmente nos EUA, que é próxima ao total combinado do consumo de alumínio, plástico, cimento, etc [10]. Isto resulta que enormes quantidades consumidas, muita madeira e produtos de papel, também fazem uma significante fração de materiais depositados em aterros sanitários. Mas ainda serão necessários esforços adicionais para reciclar madeira e materiais baseados em fibras de madeira. Segundo Tomaselli [11], a reciclagem é uma importante forma de aproveitamento de matéria-prima. A prática é ambientalmente desejável e, apesar desta prática ser mais desenvolvida no segmento de papel, está chegando a produtos de madeira sólida. Estas considerações sugerem no mínimo uma ciência dos materiais ligada à utilização de fibra reciclada, particularmente, na fabricação de compostos à base de madeira.

Enquanto a maioria das empresas madeireiras tem a serragem como resíduo, existem algumas empresas em que a serragem é o produto final. Essas empresas produzem e comercializam a serragem. A diferença entre a “serragem resíduo” e a “serragem produto” pode estar na garantia da qualidade. A serragem como produto atende a especificações técnicas de granulometria, teor de umidade, espécie de madeira, cor, além da garantia de fornecimento contínuo. Um fator que tem favorecido a reciclagem foi o aumento das obrigações quanto ao manejo dos resíduos que permitiram o desenvolvimento de novos produtos reciclados. Dentre esses produtos, os compósitos plástico-madeira estão se tornando o material mais importante dentro da reciclagem [12].

2.2.1 Composição Química Elementar da Madeira

Em relação à composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies. Os principais elementos existentes são o Carbono ©, o Hidrogênio (H), o Oxigênio (O) e o Nitrogênio (N), este em pequenas quantidades.

A composição química elementar da madeira de diversas espécies, coníferas e folhosas, em relação ao peso seco da madeira, está mostrada na Tabela 2. Além destes elementos encontram-se pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira [2].

Tabela 2: Composição química elementar da madeira.

Elemento	Percentagem
C	49 – 50
H	6
O	44 – 45
N	0,1 – 1

Fonte: KLOCK, U. et al. **Química da Madeira.** 3. ed. rev. Curitiba, 2005. Disponível em:<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinaskloc k/quimicadamadeira/quimicadamadeira.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2010.

O tipo de farinha de resíduo de madeira mais utilizada atualmente como carga em termoplásticos no Brasil é um resíduo beneficiado de P*inus elliotii* que apresenta uma densidade aparente de 0,374 kg/m^3, composição química de 50,1% de celulose, 30,3% de lignina, 9,7% de hemicelulose e 10% de outras substâncias [13].

2.3 COMPÓSITOS

Compósitos poliméricos são materiais formados por uma fase matriz de material polimérica e uma fase reforçante [5]. Ou ainda, compósitos poliméricos podem ser entendidos como a combinação de dois ou mais materiais, por exemplo, elementos de reforço ou de enchimento envolvido por uma matriz polimérica.

2.3.1 Compósitos com Madeira

Durante a década de noventa, nos EUA, surgiram algumas tecnologias que visavam à utilização de plásticos reciclados em perfis substitutos à madeira natural, para a fabricação de deques e cercas. Esses materiais foram denominados madeira plástica reciclada (RPL), cuja sigla origina-se do inglês *recycled plastic lumber* [14].

No projeto de materiais compósitos, combinam-se vários materiais com o objetivo de produzir uma nova geração de materiais com características especiais. O desempenho destes compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades dos seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles. Tais propriedades podem ser aditivas ou os componentes podem interagir em sinergismo, levando à obtenção de propriedades do compósito que não podem ser medidas pela simples soma das frações volumétricas [5]. De acordo com a Lei das Misturas, que está baseada no princípio da Aditividade, estabelece que as propriedades do compósito são intermediárias entre as propriedades dos componentes constituintes [15]:

$$\mathrm{P_C} = P_f \cdot \nu_f + P_M \cdot \nu_M \qquad \textbf{Equação 1}$$

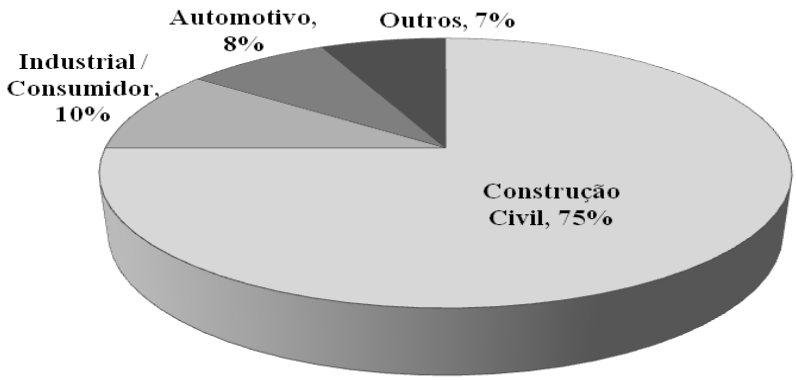
onde P_C representa a propriedade mecânica em questão do compósito, da mesma forma que P_f representa a propriedade mecânica em questão da farinha de madeira e P_M é a propriedade mecânica em questão da matriz, v_f e v_m são as frações volumétricas das fases farinha de madeira e matriz, respectivamente [15]. Os produtos, assim obtidos, associam as melhores qualidades de cada constituinte e se caracterizam por apresentar propriedades peculiares que os distinguem de outros materiais [16].

Assim, a introdução de fibras em um polímero é conhecido por causar alterações substanciais nos compósitos, o que pode resultar, diferentemente do material original, em boas propriedades mecânicas e rigidez [17], permitindo sua utilização em aplicações que requerem maiores solicitações mecânicas [18].

Atualmente, o mercado de madeira plástica norte-americano, o maior do mundo, gira em torno de 5,2 bilhões de dólares por ano [14]. Os compósitos com fibra de madeira, em inglês *Wood Plastic Composites* (WPC), representam o segmento com o maior e mais rápido crescimento do mercado mundial da madeira plástica [14], [19]. A maior fatia do mercado destes compósitos ainda está na construção civil que utilizam materiais do tipo polietilenos,

polipropilenos e PVC extrudados com resíduo de madeira na forma de perfis para deques, batentes de janelas e portas, pisos laminados dentre muitas outras aplicações (Figura 5).

Figura 5: Principais mercados para compósitos celulósicos por aplicação final do produto.



Fonte: CORREA, A. C. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, vol. 13, n. 3, p. 154-165, jul./set. 2003.

A madeira plástica apresenta vantagens sobre a madeira natural, tais como impermeabilidade superior, maior resistência à deterioração, ao mofo e aos cupins e não requer pintura ou manutenção regular. Outro fator importante é que, no trabalho com esse tipo de material, utilizam-se ferramentas convencionais de carpintaria, permitindo que a madeira plástica seja aplainada, serrada, aparafusada e pregada como a natural [4], [21].

A maioria de produtos de madeira plástica no mercado atual é feita a partir de polietilenos (PE) reciclados, sendo utilizado principalmente o polietileno de alta densidade (HDPE). Contudo, ela pode ser obtida também a partir de outras resinas como o polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) ou, até mesmo, de misturas de diferentes resíduos plásticos [22]. O uso de termoplásticos como a matriz no lugar de termorrígidos proporciona a reciclagem do produto. Embora os termoplásticos tenham suas limitações, devido à baixa resistência à fluência e baixa temperatura de distorção térmica (HDT), eles apresentam vantagens quanto ao processamento e não produzem emissões de voláteis [5].

Trabalhos têm sido publicados sobre o estudo abordando diferentes processos e equipamentos de reciclagem para a obtenção da madeira plástica. Madeiras plásticas do tipo WPC têm sido manufaturadas em extrusoras do tipo mono-rosca, dupla-rosca cônica e paralela, dupla-rosca contra-rotativas e co-rotativa e extrusoras em série [19]. A configuração do processo é projetada especificamente para alimentar a madeira e o polímero, promover

mistura suficiente a fim de dispersar a madeira de forma eficaz e uniforme no polímero e, finalmente, conformar a mistura na forma de perfis contínuos, com geometria desejada [14]. Além da configuração da extrusora, as condições de processamento também são determinantes das características finais dos produtos de madeira plástica do tipo WPC. Este fato justifica o fator limitante do processo de fabricação de compósitos com madeira, o qual consiste na baixa temperatura de degradação do pó da madeira, em torno de 200°C a 220°C. A exposição do resíduo de madeira a temperaturas acima dessa faixa libera compostos voláteis, provocando mudanças na madeira, como descoloração, aparecimento de odor e fragilização do compósito. Isso tem restringido o uso de termoplásticos de baixa temperatura de processamento em WPC, tais como poliolefinas, plásticos estirênicos (PS, HIPS, ABS) e o PVC [19].

Outro fator que dificulta o processamento de WPC é o elevado teor de absorção de umidade da madeira. A umidade e o tamanho granulométrico do pó da madeira devem ser controlados, de forma criteriosa e cuidadosa, a fim de evitar peças com características inaceitáveis devido à presença de bolhas ou manchas superficiais [23]. Portanto, uma secagem prévia adequada do pó de madeira durante o processamento torna-se essencial para a produção de WPC. Um dos fatores afetados mais diretamente pelo teor de umidade da madeira é a produtividade da linha de extrusão: quanto maiores os teores de umidade das partículas, menor a produtividade por conta do maior tempo de residência necessário para devolatilização do compósito [24]. Por outro lado, com uma maior permanência dentro da extrusora, o material torna-se mais suscetível à degradação devido à ação da temperatura e do cisalhamento.

Ainda, outro fator que deve ser levado em conta e requer um cuidado especial no processamento de WPC é a baixa densidade da fibra de madeira, que dificulta a sua entrada através das pequenas aberturas de alimentação, típicas de equipamentos transformadores de plásticos, levando a uma diminuição da velocidade de processamento [25].

Dessa forma, com o processamento adequado e a atenção devida, existe uma perspectiva de aumento do uso do compósito polímero-madeira, pois, dependendo da formulação, podem-se obter produtos com propriedades superiores ao plástico e à própria madeira.

2.3.2 Processamento de Compósitos

O desenvolvimento de novas tecnologias para preparar compósitos de polímeros e fibras naturais como reforço tem aumentado, levando a uma melhor compreensão de suas propriedades químicas, físicas e interações mecânicas, aumentando sua aplicação na produção de bens de consumo e, consequentemente, reduzindo seu impacto ambiental.

As fibras naturais - lignocelulósicas (quando levamos em consideração que a maioria das fibras contém lignina, um polímero polifenólico natural [8]) - têm sido cada vez mais utilizadas na produção de materiais compósitos nos últimos anos por causa de suas vantagens inerentes, tais como baixo custo, biodegradabilidade, abundância e alta resistência específica. As fibras naturais, como madeira, juta, cânhamo, sisal, abacaxi, casca de arroz, entre outras, têm sido usadas com sucesso para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos de plásticos [26].

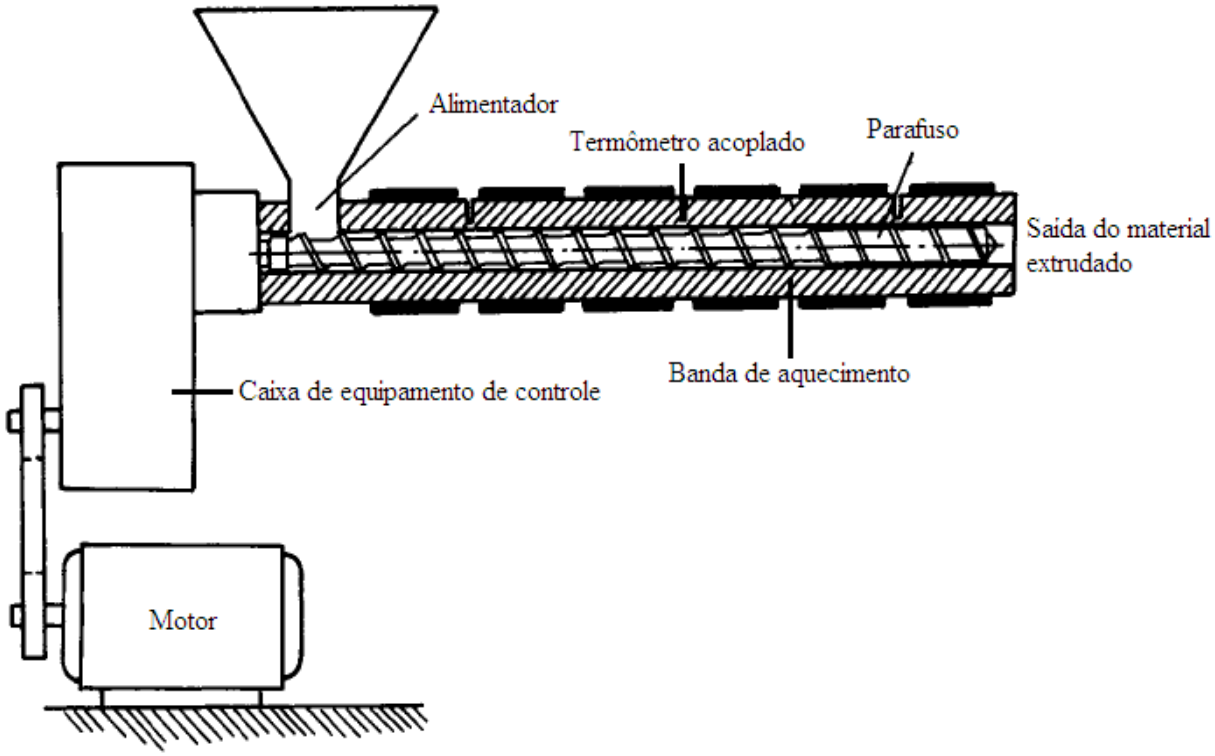
O compósito plástico-madeira pode ser definido como uma mistura de fibras de madeira com algum tipo de resina plástica que necessariamente passam por processo de extrusão (Figura 6) [27] para posteriormente ser moldado [28]. A extrusão é uma operação de conversão do polímero termoplástico em que um material sólido é fundido ou amolecido, forçado através de um orifício e resfriado [29]. Através desta técnica é possível obter compósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo [30].

As fibras e a matriz termoplástica podem ser colocadas em contato utilizando os mecanismos de moldagem por compressão através de aquecimento e moldagem por injeção, obtendo formas finais de filmes poliméricos, polímeros em pó ou em grânulos. Nestes dois mecanismos, as fibras são colocadas em contato íntimo com a matriz [17].

O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras naturais é bastante complexo devido à natureza higroscópica (que absorve umidade do ar) das fibras lignocelulósicas. A tendência das fibras lignocelulósicas em absorver umidade irá gerar a formação de vapores durante o processamento. Para artigos moldados pelo processo de injeção, a formação de gases trará problemas porque as substâncias voláteis ficam aprisionadas dentro da cavidade durante o ciclo de moldagem por injeção. Se o material não for adequadamente seco, antes do processamento, haverá a formação de um produto com porosidade e com microestrutura semelhante a um expandido estrutural. Esta distribuição de porosidade é influenciada pelas condições de processamento e, consequentemente, trará

comprometimento às propriedades mecânicas do material modificado [24]. Para minimizar os problemas de processamento dos compósitos, diversas técnicas adicionais têm sido sugeridas para melhorar as propriedades de plásticos modificados com fibras lignocelulósicas.

Figura 6: Esquema de uma máquina de extrusão de rosca simples.



Fonte: PETERS, S. T. **Handbook of Composites**. 2ª edition. London: Chapman & Hall, 1998. 1118 p.

Com base nessas peculiaridades, grandes fabricantes de equipamentos, tais como Palmer, Entec, Bausano, Davis-Standard, Leistritz, Millacron Inc., Krupp Werner & Pfleiderer, têm apresentado diferentes alternativas sobre a melhor configuração de máquina para processamento de compósitos termoplásticos com madeira. Estes equipamentos podem ser classificados em quatro categorias distintas [13].

• *Pre-dry*; *Pre-mix*; mistura pré-homogeneizada: nesse processo são utilizados equipamentos no qual a fibra de madeira é submetida a processos de pré-secagem em níveis de umidade na faixa de 1% a 9% e alimentada em uma extrusora rosca-dupla contra-rotacional juntamente com o polímero, normalmente na forma de pó. A mistura polímero-madeira e aditivos é preparada em misturadores intensivos do tipo Henschel antes de ser

alimentada na extrusora. Esse sistema é muito utilizado para processamento de termoplásticos com baixa estabilidade térmica como o PVC.

• *Pre-dry*; *Split Feed*; Alimentação polímero-madeira em separado: nesse processo a resina e a fibra são alimentadas em separado propiciando um melhor controle do tempo de residência da carga celulósica durante o processamento. São normalmente utilizadas extrusoras de rosca-dupla de grande capacidade, com portas laterais de alimentação, onde a fibra é misturada ao polímero fundido, passando por zonas de mistura distributiva e desgaseificação da umidade residual.

• *Wood First*; *Melt Feed*; alimentação do polímero fundido: nesse processo são necessárias duas extrusoras que operam simultaneamente; uma extrusora primária secando a farinha de madeira e uma outra menor plastificando o polímero e os aditivos. A empresa Davis-Standard dos EUA patenteou um equipamento dedicado para o processamento de compósitos termoplásticos com essas características, denominado *Woodtruder*® com capacidade em torno de 500 kg/h.

• *Wood First*, *Split Feed*; alimentação em separado: nesse processo a farinha de madeira pode ser alimentada ainda úmida na zona de alimentação e a mistura de resina e aditivos introduzida posteriormente no barril através de um alimentador lateral. Todavia esse processo requer normalmente equipamentos com barris muito longos e com zonas de desgaseificação próximas a zona de alimentação para remoção da umidade da madeira, o que nem sempre é possível.

Assim, percebe-se que o equipamento mais utilizado para o processamento de compósitos termoplásticos polímero/madeira é a extrusora, principalmente extrusoras de rosca-dupla (*twin-screw extruder*). Nestas, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno e, normalmente, as roscas estão intercaladas; as roscas podem ambas girar no mesmo sentido (corrotacional) ou em sentido oposto (contra-rotacional). A extrusora de dupla rosca possui vantagens em relação à rosca simples, tais como, ação de mistura mais intensa que na extrusora simples, flexibilidade na configuração da geometria da rosca, dosagem de material em diferentes pontos da extrusora, controle preciso da dosagem através de alimentadores. A ação de mistura é mais eficiente no caso das roscas corrotacionais que nas contra-rotacionais, devido à maior alternância de fluxo de uma rosca para outra. Também uma quantia maior do polímero é exposta às paredes aquecidas do barril em função do fundido

polimérico contornar todo o canal da rosca de um lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante, fornecendo assim maior aquecimento térmico que no caso da extrusora simples [5].

O uso de extrusoras de dupla-rosca apresentam uma série de vantagens, tais como, boa qualidade de mistura, boa transferência de calor, maior capacidade de fusão, boa capacidade de devolatilização e bom controle de temperatura do material dentro da extrusora. As extrusoras de dupla-rosca podem ainda ser modulares, sendo que nas com geometrias modulares utiliza-se além dos elementos que trabalham no sentido de transportar positivamente o material (*right hand*), também elementos de passo-reverso que freiam o fluxo (*left hand*) e também elementos malaxadores especiais de mistura (*kneadings*) que controlam a fusão e a mistura [5].

2.4 COMPATIBILIZAÇÃO POLIPROPILENO/MADEIRA

Nos últimos anos, estudos sobre a utilização de materiais lignocelulósicos como reforço em materiais compósitos poliméricos, estão aumentando devido às melhorias que as fibras naturais podem fornecer ao produto, tais como baixa densidade e biodegradabilidade, além do fato desses materiais serem obtidos a partir de fontes renováveis e menos dispendiosas.

Muitas fibras naturais são utilizadas em compósitos, mas principalmente em aplicações que não envolvam altas tensões. Entretanto, a combinação de material lignocelulósico com matriz termoplástica pode apresentar um problema importante: a incompatibilidade entre a fibra polar e higroscópica e a matriz não-polar e hidrofóbica. A possível solução para este problema é através da modificação química das fibras devido à presença de grupos hidroxila, muito reativo e suscetível a reações químicas.

Assim, grupos não-polares podem ser inseridos nas fibras, resultando em características hidrofóbicas compatíveis com matrizes termoplásticas. Outra alternativa para melhorar a compatibilidade entre a fibra e a matriz é modificar a matriz, por exemplo, com algum tipo de compatibilizante [17]. Segundo Datta e Lohse [31] um compatibilizante pode ser definido como um polímero que, quando adicionado à mistura, aumenta o seu grau de compatibilidade. Ou seja, segundo a definição anterior, o compatibilizante reduz a escala de separação de fases na mistura, ocorrendo o que é chamado de compatibilização. A presença do compatibilizante na interface entre os componentes de um compósito é a chave para sua

eficácia, pois sua função é aumentar a adesão interfacial entre as fases, possibilitando uma melhor dispersão dos componentes [32]. Assim sendo, no caso da adição de madeira à matriz polimérica, o compatibilizante pode possuir tanto uma região hidrofílica quanto outra hidrofóbica em sua fórmula estrutural, as quais se compatibilizam com ambas as fases.

Alguns critérios básicos devem ser seguidos na escolha de um agente de acoplamento para promover uma melhor adesão interfacial entre a fibra natural celulósica e a matriz polimérica poliolefínica:

- o compatibilizante ou agente de acoplamento, em contato com a superfície da matriz deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no agente de acoplamento que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose;
- o agente de acoplamento deve possuir cadeias suficientemente longas de alta massa molar que permitam a formação de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica na interfase através de ancoramento mecânico [19], [20], [33].

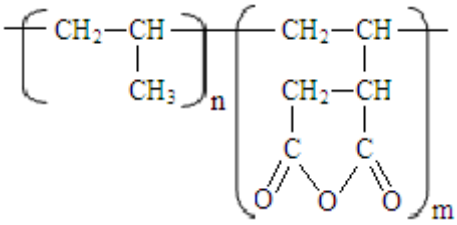
Além dos aspectos químicos ligados a compatibilização da fibra com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende das características da fibra, ou seja, razão de aspecto; tamanho e distribuição de tamanho de partículas; área superficial e natureza química da superfície e a fração volumétrica máxima de empacotamento da carga [5]. Segundo Correa et al. [20] e Rabello [24], o desempenho do compósito ainda depende de outros fatores como a quantidade de carga, distribuição granulométrica das fibras, distribuição das fibras na matriz entre outros.

2.4.1 Principais Compatibilizantes Polipropileno/Madeira

Para assegurar o desempenho mecânico de longa duração em compósitos poliméricos é de extrema importância que se mantenha a integridade da interface fibra-polímero contra a ação de um ambiente agressivo [34]. Esta integridade, então, pode ser efetivada por um agente compatibilizante, o qual geralmente pode ser um copolímero, um polímero enxertado ou, até mesmo, outro polímero que contenha grupos compatíveis com os do sistema imiscível.

Acredita-se que o compatibilizante ideal para polipropileno reforçado com farinha de madeira deve ser um copolímero de polipropileno-co-anidrido maleico (PP-g-AM), como mostra a Figura 7.

Figura 7: Fórmula estrutural da unidade monomérica do PP-g-AM.



Fonte: BECKER, D. **Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU**. 2002, 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <www.fapesb.ba.gov.br>. Acesso em: 24 fev. 2010.

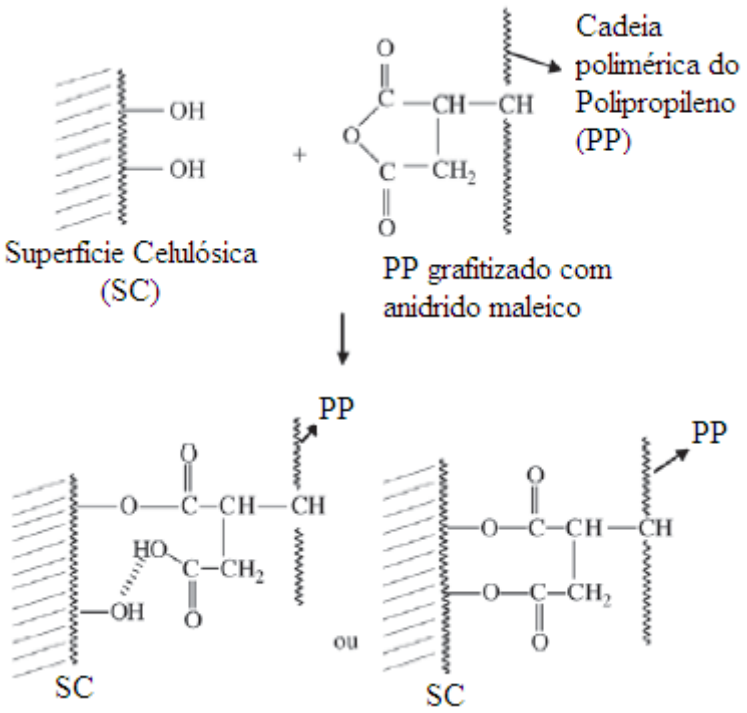
Kazayawoko, Balatinecz e Matuana [19] pesquisaram as interações entre os grupos anidrido do polipropileno maleatado (PP-g-AM) e os grupos hidroxílicos das fibras de madeira para compreender os mecanismos responsáveis pela adesão interfacial entre as fibras da madeira e a matriz de polipropileno (Figura 8). De acordo com os autores, a eficácia do PP-g-AM para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos foi atribuída ao efeito da compatibilização.

Ainda existem outros tipos de compatibilizantes além do anidrido maleico, como, por exemplo, o ácido acrílico, que é menos explorado, porém mostra características interessantes quando utilizado na compatibilização da fibra celulósica com o polipropileno.

Quando o PP é enxertado com alguns grupos funcionais tais como o ácido acrílico (Figura 9), o produto PP-g-AA apresenta a capacidade de se ligar tanto à fibra de madeira quanto ao polímero polipropileno, pois esse compatibilizante, assim então denominado, apresenta polaridade e apolaridade em sua estrutura, simultaneamente.

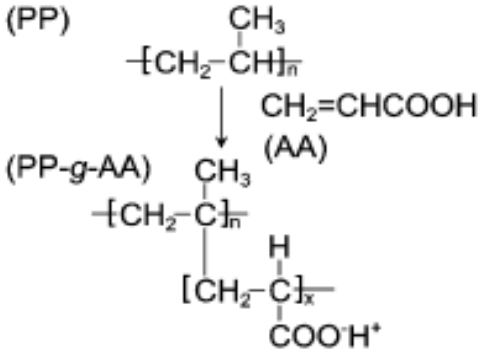
Enxertia de ácido acrílico em PP resulta em aumento da temperatura de cristalização e estabilidade térmica do polipropileno. No entanto, poucos relatos são observados sobre os efeitos de PP-g-AA sobre as estruturas e as propriedades de polipropileno [35].

Figura 8: Provável reação de esterificação e interação por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno-g-anidrido maleico (PP-g-AM).



Fonte: CORREA, A. C. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, vol. 13, n. 3, p. 154-165, jul./set. 2003.

Figura 9: Preparação do compatibilizante PP-g-AA.



Fonte: LAMPO, R.; D T. NOSKER. Development and testing of plastic lumber materials for construction applications. **USACERL Technical Report 97/95**, jun. 1997. Disponível em: <http://www.cecer.army.mil/techreports/lamlum/LAMLUM_post.PDF>. Acesso: 22 jun 2010.

2.5 RECICLAGEM DO POLIPROPILENO

Do total de plástico presente no lixo, apenas 15% retornam como matéria-prima para recicladoras. O polipropileno está entre um dos principais plásticos encontrados no lixo, perfazendo cerca de 10% do volume total destes [36].

Dessa maneira, é muito importante que haja interesse na reciclagem destes materiais. O principal modo de reciclar materiais poliméricos é pelo processo mecânico. O conceito de reciclagem mecânica é baseado na conversão dos resíduos plásticos em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos, como sacos de lixo, solados, pisos, mangueiras, componentes de automóveis, etc. [37]. A reciclagem planejada desses materiais passa pela seleção por tipo de polímero, por cor e por nível de limpeza, e pode gerar artefatos de boa qualidade e baixo custo com relação ao mesmo produto obtido de material virgem. No entanto, os artefatos fabricados a partir de polímeros reciclados, de um modo geral, têm limitações de aplicação, ou seja, não devem ser utilizados em contato com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos e material de uso hospitalar, pois, dependendo do uso anterior ou do local de disposição, podem estar contaminados [36]. Os principais contaminantes, geralmente, do plástico rígido são gordura, restos orgânicos, alças metálicas, grampos e etiquetas. Impurezas deste tipo reduzem o preço de venda e exigem maior cuidado na lavagem antes do processamento [37]. Por isso, são usados normalmente na fabricação de utensílios plásticos domésticos como baldes, mangueiras, material de construção e sacos de lixo, acessíveis à população de menor renda. [36].

Devido a essas barreiras, algumas propriedades dos polímeros devem ser modificadas, para que, quando expostos ao meio ambiente, sua degradação seja favorecida. Assim, define-se degradação como qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra- ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. Também pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso [38]. Assim, o conhecimento dos mecanismos envolvidos na degradação é fundamental para buscar meios eficientes de estabilizá-lo [39].

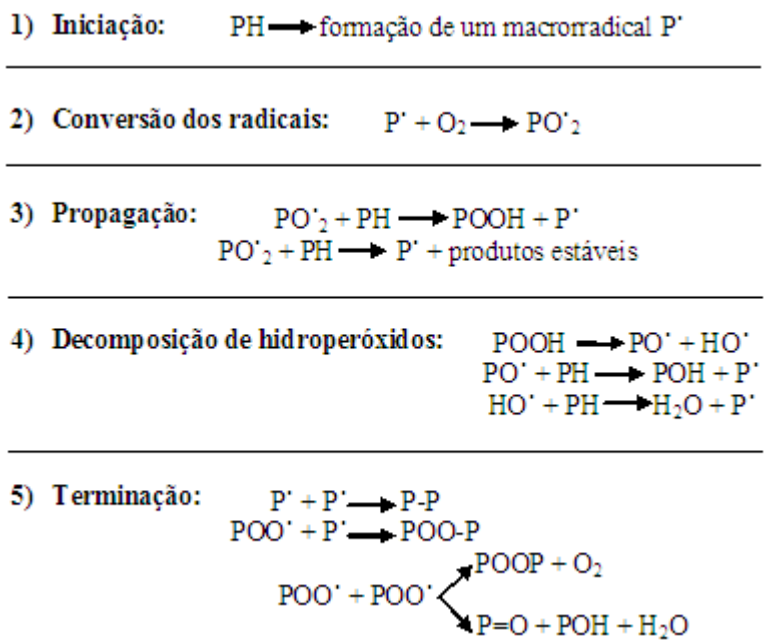
Durante as últimas décadas, o custo de produção do polipropileno tem diminuído em decorrência do contínuo acréscimo da capacidade de produção do polímero, viabilizando seu emprego em novas aplicações. Porém, uma das maiores preocupações na etapa de

processamento e/ou na exposição prolongada ao intemperismo é a baixa resistência à degradação oxidativa do polímero. O conhecimento dos mecanismos que levam à degradação tem aumentado significativamente, resultando em formulações eficientes de estabilização [39].

2.5.1 Termooxidação

O processo termooxidativo é auto-catalítico, ocorrendo através de reações em cadeia via radicais livres. A Figura 10 mostra as etapas envolvidas no processo degradativo, seguindo a mesma teoria de oxidação de hidrocarbonetos de baixo massa molar [39].

Figura 10: Etapas envolvidas na termooxidação do polipropileno (onde PH representa a cadeia polimérica).



Fonte: AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de polipropileno: Aspectos teóricos e recentes - Avanços em sua estabilização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 2, n. 3, p. 27-31, jul./set. 1992.

Este mecanismo básico consiste de uma etapa de iniciação onde um átomo de hidrogênio é removido da molécula do polímero promovendo a formação de um macrorradical livre P-. Esta etapa pode ocorrer através do ataque direto do oxigênio molecular aos pontos mais vulneráveis da estrutura química, que no caso do polipropileno são os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono terciário ou pela decomposição de peróxidos e

hidroperóxidos presentes no polímero, formados durante a síntese ou armazenamento ou ainda produzidos por forças de cisalhamento durante a etapa de processamento [39].

Os macrorradicais livres P- reagem rapidamente com o oxigênio dissolvido no polímero fundido convertendo-se em um macrorradical peróxi. Este macrorradical propaga a reação através da abstração de novos átomos de hidrogênios presentes em outras macromoléculas (reação intermolecular) ou nela própria (reação intramolecular), produzindo um novo macrorradical que pode reagir com outras moléculas de oxigênio. Além deste macrorradical, a reação de abstração também produz moléculas de hidroperóxidos, responsáveis pela natureza auto-catalítica da termooxidação. A decomposição destes hidroperóxidos gera macrorradicais alcóxi (PO*) e radicais hidróxi (HO*), podendo atacar outras macromoléculas e completar o ciclo das indesejáveis reações de termooxidação [39].

Acima da temperatura de fusão do polímero, a mobilidade dos radicais produzidos nas diferentes etapas envolvidas na termooxidação é suficientemente alta para diminuir a probabilidade de se recombinarem e consequentemente o ciclo exposto anteriormente pode se repetir muitas vezes até que ocorra uma terminação efetiva [39].

Desta forma é possível encontrar na degradação do PP, pelo menos teoricamente, reações que resultam na cisão das cadeias poliméricas e reações que promovem a formação de ligações cruzadas, como mostrado na Figura 10 (etapa 5), atuando de forma competitiva. A perda de propriedades físicas e mecânicas no PP é, então, uma consequência da redução drástica de seu massa molar [39].

2.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE PARA OS COMPÓSITOS DE PP/MADEIRA COM PP-g-AA e PP-g-AM

Várias técnicas de caracterização de materiais podem ser realizadas para estudo de suas propriedades. As técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais no presente trabalho foram: espectroscopia por infravermelho (FTIR - *Fourier Transform Infrared*), ensaio reológico e de impacto, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), esta dividida em cinética da cristalização isotérmica e cinética da cristalização não-isotérmica, e, por fim, análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os procedimentos foram realizados segundo normas específicas, para cada tipo de caracterização.

2.6.1 Espectroscopia por Infravermelho (*Fourier Transform Infrared* - FTIR)

A espectrofotometria de infravermelho, IR, 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. Özmen e colaboradores [40] estudaram a esterificação da madeira ao se ligar a outra estrutura com grupos C=O (função carbonila), formando ligações do tipo C-O (função éster), a mesma reação ocorrida para material em estudo. Além disso, a técnica fornece informações sobre as interações entre esses grupos químicos [38]. A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre 4000 e 400 cm^{-1}. Uma correlação pico a pico é uma excelente evidência para a identidade das amostras. É muito pouco provável que duas substâncias que não seja enantiômeras, dêem exatamente mesmo espectro de infravermelho. Espectrômetros de infravermelho permitem a obtenção de espectros de absorção de compostos que são um reflexo exclusivo de sua estrutura molecular [41].

2.6.2 Reologia

Durante o processamento o material está sujeito a diferentes tipos de deformações, o que irá alterar a morfologia e as propriedades [42]. Assim, reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria por meio da análise de um material à aplicação de uma tensão ou de uma deformação [43].

O estudo do comportamento reológico de fluidos baseia-se, normalmente, na avaliação das alterações da viscosidade da solução polimérica frente a fatores como adição de sais, mudança de temperatura, mudança da massa molar do polímero e variação da concentração de tensoativo adicionada à solução [44]. Além desses fatores que alteram a viscosidade de um determinado material, a adição de cargas à matriz polimérica também influencia a viscosidade da mesma. A adição de cargas torna o material mais rígido, como por exemplo, as fibras da farinha de madeira, que podem formar enroscos com as cadeias longas de um determinado polímero, fazendo com que o material absorva maior energia sem alterar

sua estrutura, e, portanto, elevando sua viscosidade [44]. Estas características causam alterações significativas nas propriedades reológicas dos compósitos, sendo geradas inúmeras dificuldades de processamento, como instabilidades de fluxo e defeitos superficiais no produto [45].

O estudo do comportamento reológico de um polímero fundido envolve a análise de seu fluxo (ou sua deformação) sob certas condições de temperatura e pressão. Os polímeros fundidos, em sua grande maioria, são dependentes tanto da intensidade e do tipo de deformação como do tempo. Quanto maior a viscosidade de um material, maior será a sua resistência ao escoamento. Fluidos que possuem viscosidade constante são chamados de fluidos Newtonianos, apresentando a mesma resistência ao fluxo, independentemente das tensões ou deformações aplicadas [46]. Como exemplo tem-se os líquidos de baixa massa molar. Polímeros fundidos e em solução apresentam um comportamento reológico diferente, assim, são chamados de fluidos não-Newtonianos. A maioria dos polímeros fundidos somente apresenta comportamento Newtoniano quando as taxas de cisalhamento a eles impostas são muito baixas ou quando são muito elevadas [46]. O comportamento pseudoplástico (viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento) é o mais comum em polímeros fundidos e é conseqüência do desenovelamento e da orientação das macromoléculas, promovidas pelas taxas de cisalhamento aplicadas.

Assim, a resposta reológica dos compósitos irá variar de acordo com a concentração de carga reforçante dispersa na matriz polimérica.

2.6.3 Caracterização Mecânica

Na avaliação das propriedades mecânicas devem-se levar em conta as características sinergéticas dos materiais que dependem do reforço e da matriz. As propriedades mecânicas de maior interesse são: resistência à tração, flexão e impacto.

A resistência ao impacto, caracterização mecânica estudada no presente trabalho, representa a tenacidade do material, ou seja, mede a energia requerida para romper o material. O ensaio de impacto indica a energia necessária para quebrar corpos de prova entalhados sob condições padronizadas. Podem-se usar corpos de prova com entalhes na forma de V, que serão fixados na vertical e golpeados por um pêndulo de energia padronizado. A energia gasta no impacto é usualmente dividida pela espessura do corpo de prova na região do entalhe ($J.m^{-1}$), ou pela área original do corpo de prova sem entalhe ($KJ.m^{-2}$). No ensaio de impacto, o

corpo de prova é rompido pelo impacto provocado pelo pêndulo em queda livre. A quantidade de energia absorvida no impacto pode ser calculada pelo arco descrito pelo pêndulo após ultrapassar o corpo de prova. Essa energia é uma medida de tenacidade do material [46]. Os ensaios de tenacidade ao impacto nesses compósitos são feitos de acordo com o método ASTM D 256-10 [47].

Pode-se dizer então que, o rompimento das ligações químicas que ocorre quando o polímero é submetido ao esforço mecânico depende da quantidade de energia elástica armazenada na macromolécula e do tempo que ela fica no estado mecanicamente excitado ou "sob esforço". A energia fornecida (energia mecânica mais energia térmica) deve ser igual ou superior à energia da ligação química para que ocorra rompimento. Pelos resultados quantitativos experimentais, somente uma pequena fração da energia elástica absorvida pelo polímero resultará em cisão de ligações químicas [38].

Dessa forma, caracterizações mecânicas são muito importantes para análise das propriedades dos compósitos, por isso, trabalhos nesta área têm sido realizados com a adição de cargas ao polipropileno [48], [49].

2.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os métodos termo-analíticos, tais como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), são de grande utilidade para a análise de polímeros [50]. Esta, por sua vez, tem sido largamente utilizada nas últimas décadas como ferramenta para avaliação de possíveis incompatibilidades entre componentes de formulações [51].

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Na análise por DSC, então, o processo é promovido por uma variação controlada de temperatura, na qual é medida a variação de entalpia entre o material em estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão [52]. Quando há a presença de reforço na matriz polimérica, durante um tratamento térmico, a formação de cristais no compósito pode ocorrer de forma diferenciada, quando comparado ao material polimérico puro, pois certas cargas têm a capacidade de atuar como agente nucleante. A presença de agente nucleante desloca a temperatura máxima do pico de cristalização, T_c, para valores superiores ao do polímero puro, durante o processo de resfriamento, facilitando a cristalização, ou seja, a cristalização de compósitos começa em temperaturas maiores na presença de fibras de celulose. O calor de cristalização também evolui para temperaturas

maiores (chama-se “Calor de Cristalização”) [53]. Porém, nem todo tipo de carga adicional à matriz polimérica tem a capacidade de atuar como agente nucleante, pois existem componentes que não apresentam a mínima afinidade e adesão ao polímero, dificultando a nucleação e cristalização dos compósitos.

Por esse motivo, estudos sobre a cinética de cristalização têm sido realizados, onde a cristalização dos polímeros pode causar mudanças tanto nas propriedades óticas quanto mecânicas do material. A cristalização, como uma transição qualquer, obedece às leis da termodinâmica, onde sob condições específicas o cristal pode existir ou não, sendo determinada pela cinética de processo [54]. O grau de cristalização e o tamanho dos esferulitos resultantes dependem da temperatura e da taxa de variação da temperatura [55], e afeta diversas propriedades finais de um polímero, como transparência a luz, propriedade de barreira a gases e propriedades mecânicas de tração e impacto [38].

Como mostram estudos realizados na área [56], [57], a maior parte dos modelos cinéticos para a cristalização de polímeros está associada com a equação de Avrami [54], a qual assume uma análise isotérmica da amostra. Porém, com algumas correções necessárias no modelo da cinética de cristalização isotérmica de Avrami, é possível também estudar a cinética de cristalização de uma amostra, em diferentes velocidades de resfriamento, não-isotermicamente.

2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite observar a morfologia dos materiais. A interpretação das imagens no MEV é direta, sendo possível associar, na maioria dos casos, a imagem observada às características superficiais da amostra, permitindo interpretar com mais clareza, neste estudo, o grau de distribuição da farinha de madeira dentro da matriz de PP e o grau de adesão entre as fases. Nos compósitos sem agente de acoplamento uma grande quantidade de buracos é geralmente observada na superfície dos corpos de prova, resultante do arrancamento das partículas dispersas, devido à fraca adesão na interface com a matriz apolar. Ao contrário, em compósitos contendo agente de acoplamento, é possível visualizar uma camada de polímero revestindo a fase dispersa, indicando uma maior compatibilidade entre as fases.

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada, normalmente, como análise complementar de outras técnicas de caracterização, onde a microestrutura e a análise da

composição química do material podem vir a constituir nas causas das falhas de determinado produto [58].

No presente trabalho será abordado o assunto sobre a adesão da farinha de madeira (pó) ao polipropileno, tanto sem a presença de compatibilizantes quanto com a presença dos mesmos, em diferentes concentrações. Os compatibilizantes em estudo foram o ácido acrílico (PP-g-AA), o qual tem sido menos explorado em trabalhos até o presente momento, e também o anidrido maleico (PP-g-AM), mais comum, observando, a partir de técnicas experimentais (DSC, infravermelho, reologia, testes mecânicos e MEV), qual desses compatibiliza melhor a carga reforçante à matriz polimérica. Os compatibilizantes que estão sendo estudados nesse trabalho foram os escolhidos por serem os dois mais utilizados em blendas e compósitos, quando se trata de polipropileno, apresentando resultados positivos quanto à melhoria das propriedades e características dos materiais em que são introduzidos. Visa-se, então, obter melhores propriedades e características do compósito polímero-farinha de madeira, a partir da adição dos compatibilizantes, em conseqüência da procura e demanda por estruturas com boa resistência química e física e que seja de baixo custo, acessível a qualquer consumidor.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a produção de compósitos polímero/madeira (ou WPC), variando o compatibilizante usado para adesão interfacial entre os componentes, além de estudar o reprocessamento do compósito desenvolvido.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo teve como objetivos específicos:

a) verificar a possibilidade de se produzir e desenvolver compósitos polímero/farinha de madeira em uma extrusora dupla-rosca;

b) verificar o desempenho dos compósitos com a adição de farinha de madeira à matriz polimérica, caracterizando e estudando as possíveis modificações em suas propriedades;

c) avaliar a influência de dois diferentes compatibilizantes – PP-g-AA e PP-g-AM, em diferentes concentrações – nas propriedades dos compósitos produzidos através da extrusão e injeção, e avaliar a cinética de cristalização destes materiais;

d) além das propriedades do PP virgem, também verificar a viabilidade do reprocessamento do compósito desenvolvido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no presente trabalho foram:

- Farinha de Madeira Pinhopó (*Pinnus spp*), Mesh 100 (d = 0,2504 g/cm^3);
- Polipropileno H301 (Braskem, Brasil) em grânulos, com índice de fluidez de 10g/10 min (2,16 Kg, 230°C, ASTM 1238);
- Compatibilizante polipropileno enxertado com ácido acrílico, PP-g-AA (Chemtura Polybond 1001), com índice de fluidez de 40g/10 min (2,16 Kg, 230°C, ASTM D-1238) e T_f = 161°C (DSC);
- Compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maleico, PP-g-AM (Chemtura Polybond 3200), com índice de fluidez de 115g/10 min (2,16 Kg, 190°C, ASTM D-1238) e T_f = 157°C (DSC).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Quantificação da Concentração de Grupos Funcionais Reativos nos Compatibilizantes

A quantificação da concentração de grupos funcionais reativos nos compatibilizantes foi determinada pelo método da titulação.

Aproximadamente 50g de cada compatibilizante foram colocados em casulos feitos de papel de filtro, os quais foram colocados em um extrator Soxhlet para a extração de materiais solúveis e não incorporados aos compatibilizantes. O solvente utilizado foi a acetona, e o período de extração foi de aproximadamente 6h. Posteriormente, os materiais finais da extração permaneceram em uma estufa a 60°C por 24h, para, enfim, realizar o procedimento para determinação de grupos funcionais nestes compatibilizantes.

A metodologia empregada para quantificar a concentração de grupos reativos incorporados aos compatibilizantes foi a mesma empregada por Sclavons [59]. Em um balão volumétrico de 3 bocas de 500 ml colocou-se 150 mL de xileno e 1,5g do compatibilizante PP-g-AM tratado anteriormente, com um condensador (com circulação de água para refrigeração) acoplado ao balão, e esse sistema, sob agitação, foi colocado em banho-maria

com glicerina, deixando-se que a solução chegasse em aproximadamente 110°C, temperatura observada por um termômetro. Quando o compatibilizante havia totalmente se solubilizado no xileno, abaixou-se a temperatura para aproximadamente 90°C, e adicionou-se à solução 1 mL de água destilada, para hidrolisar os grupos anidridos, transformando-os em ácido maleico, tornando possível a titulação destes grupos ácidos com uma base. A solução permaneceu sob agitação por aproximadamente 24 horas, mantendo-se a temperatura de 90°C.

Como solução titulante, foi utilizada hidróxido de sódio (NaOH) em etanol a 0,02N. Antes de utilizá-la, fez-se a padronização da mesma com uma solução 0,02N de biftalato de potássio e três gotas de fenolftaleína a 1% (em etanol) para indicação da viragem ácido-base. A solução de NaOH foi colocada em uma microbureta com capacidade para 5 mL e precisão de 0,01 mL, e o volume de NaOH gasto até que a solução de biftalato de potássio apresentasse uma coloração levemente rosada (indicando viragem de pH), e mantivesse esta cor por pelo menos três minutos, foi anotado para cálculos posteriores. A inspeção da coloração foi feita visualmente. A padronização da solução de NaOH foi realizada em quintuplicatas.

Realizada a padronização de NaOH, em um béquer foi colocado um volume de 10 mL da solução de xileno com o compatibilizante e três gotas do indicador fenolftaleína. A titulação foi realizada de forma análoga àquela usada para padronização da solução de NaOH. O volume de equivalência foi anotado para cálculos posteriores. Este procedimento foi replicado cinco vezes.

Praticamente o mesmo procedimento foi realizado para a quantificação do grupo ácido acrílico, porém, não houve a adição de água para hidrólise, e apenas deixou-se a solução sob agitação até que o compatibilizante se solubilizasse em xileno, deixando a temperatura constante em aproximadamente 125°C. A normalidade da solução de NaOH após padronização foi de 0,05N.

4.2.2 Preparação dos Compósitos

Os compósitos de polipropileno e farinha de madeira foram preparados em uma extrusora dupla-rosca Werner & Pfleiderer, modelo ZSK-30, na Universidade Federal de São Carlos, São Paulo. A concentração de madeira foi mantida constante em 10% (w/w), decorrente de seu alto volume. A quantidade de compatibilizante foi alterada em 5, 10 e 15% (w/w), de acordo com a capacidade do alimentador da extrusora, para ambos os

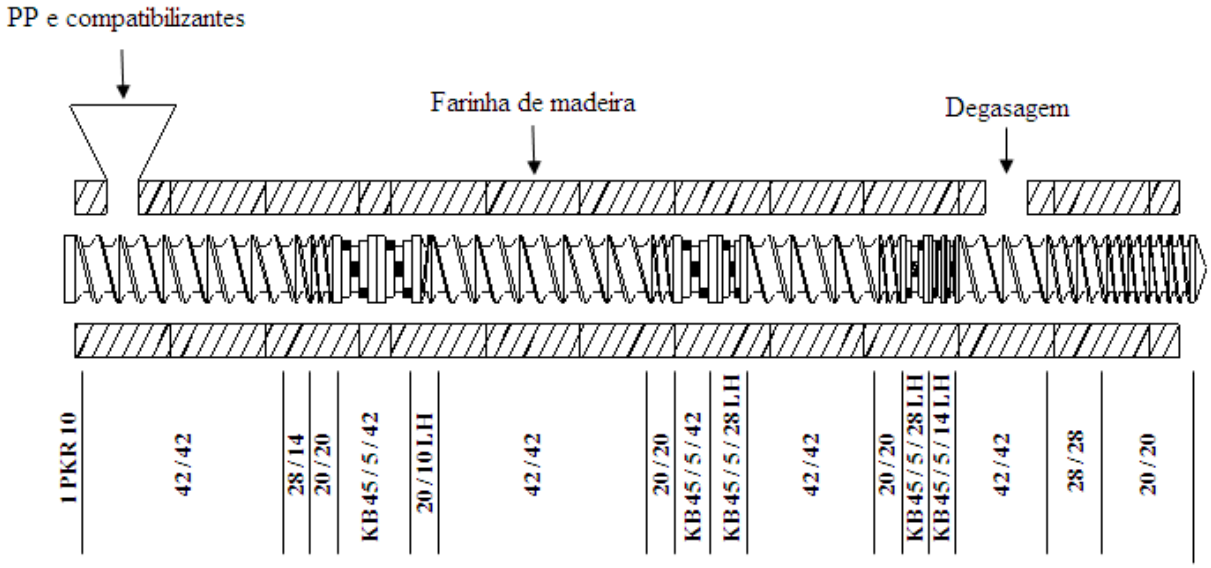
compatibilizantes PP-g-AA e PP-gAM. O peso restante foi completado com polipropileno. O PP utilizado para estas composições são referidos, neste trabalho, como PP virgem.

A farinha de madeira foi previamente seca a 60°C por 24 horas.

Todas as composições foram repetidas para o polipropileno reprocessado. Este consistiu do mesmo polipropileno H301 que foi extrudado sozinho uma vez na extrusora, picado e misturado com madeira e compatibilizante numa segunda extrusão, para simular a reciclagem deste material. Neste trabalho, então, refere-se ao PP utilizado para estes materiais como PP reciclado.

A velocidade da rosca foi de 100 rpm, com taxa de alimentação de 10 Kg/h. A temperatura da extrusora foi fixada em 220°C para todas as cinco zonas de aquecimento, levando-se em consideração o menor tempo possível de residência da madeira na mesma, utilizando o perfil de rosca mostrado na Figura 11.

Figura 11: Perfil de rosca utilizado na produção dos compósitos.



Fonte: A autora.

O perfil do parafuso para o processamento foi montado para um selo de fundido no fim do primeiro terço do comprimento do parafuso, a fim de assegurar total fusão do polímero. Os compatibilizantes foram alimentados junto com o PP. No fim do segundo terço do comprimento do parafuso, a farinha de madeira foi alimentada por um alimentador lateral, para que seu tempo de permanência fosse curto o suficiente para evitar a degradação da madeira. Esta região também tinha um conjunto de discos malaxadores, a fim de proporcionar boa dispersão e um mistura distributiva, garantindo o desmembramento dos aglomerados e

homogeneidade. O sistema de alimentação conta com três alimentadores gravimétricos, um para cada material (polímero, farinha de madeira e compatibilizante).

Assim, obteve-se o total de 16 amostras, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Amostras obtidas pelo processo de extrusão.

Amostras	
PP virgem	PP reprocessado
PPv + M	PPr + M
PPv + M + 5% PP-g-AA	PPr + M + 5% PP-g-AA
PPv + M + 10% PP-g-AA	PPr + M + 10% PP-g-AA
PPv + M + 15% PP-g-AA	PPr + M + 15% PP-g-AA
PPv + M + 5% PP-g-AM	PPr + M + 5% PP-g-AM
PPv + M + 10% PP-g-AM	PPr + M + 10% PP-g-AM
PPv + M + 15% PP-g-AM	PPr + M + 15% PP-g-AM

Fonte: A autora.

Deixou-se secar as amostras após a extrusão, para então fazer corpos de prova e submetê-los a diferentes análises, como descritas na sequência.

4.2.3 Espectroscopia por Infravermelho (*Fourier Transform Infrared* - FTIR)

Em uma prensa modelo Schwing para 30T, fez-se 5 filmes de cada uma das 16 amostras extrudadas, a 220°C e 3 toneladas, totalizando 80 filmes para análise espectroscópica no infravermelho, em um espectrofotômetro Nicolet 4700 FT-IR, com o programa de software OMNIC. Os espectros da farinha de madeira foram registrados em pastilhas de KBr. As amostras foram analisadas pelo FTIR na faixa de onda de 4000 – 400 cm^{-1}, com 40 varreduras e resolução 2 cm^{-1}.

4.2.4 Ensaio Reológico

Os experimentos reológicos foram realizados com a finalidade de avaliar a compatibilização dos componentes da mistura, como também a extensão da sua degradação. Eles foram desenvolvidos em um reômetro de deformação controlada Ares, Rheometric Scientific, com geometria de placas paralelas (diâmetro de 25 mm e distância entre as placas

de 1 mm). A partir desta análise, pôde-se pegar os valores de freqüência (ω) versus o módulo de cisalhamento (G' e G'') da cada uma das 16 amostras extrudadas, cobrindo a faixa de frequência de 0,01 a 100 rad/s. As experiências foram analisadas a 195°C, sob atmosfera de nitrogênio.

Nesta técnica, a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste através da rotação (fluxo permanente de cisalhamento) da placa superior em contato com o polímero [60]. A amostra é submetida a diferentes freqüências e avalia-se a deformação da mesma em função da taxa de cisalhamento. Através desta técnica foram obtidos dados relativos à viscosidade das amostras.

4.2.5 Caracterização Mecânica

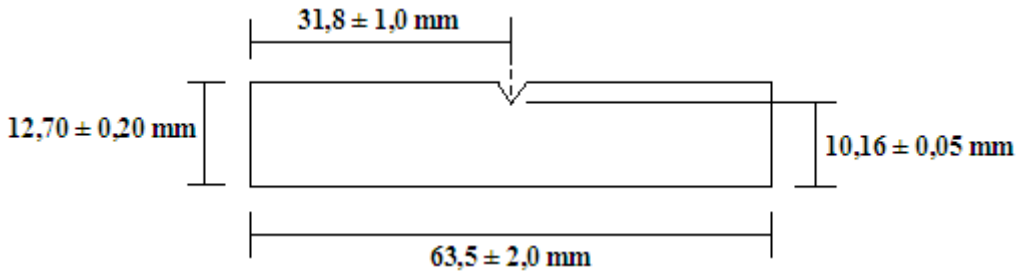
Para realização dos testes mecânicos, as 16 amostras extrudadas passaram pelo processo de injeção. As amostras foram injetadas numa Injetora BOY 55M com zonas de aquecimento de 200°C, 180°C, 190°C e 195°C, e à pressão de aproximadamente 80 Bar, tanto para melhorar a mistura dos componentes quanto para diminuir e evitar a presença de umidade nos corpos de prova, além de obter a forma dos mesmos necessária para os testes seguintes.

4.2.5.1 Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto Izod foram realizados de acordo com a norma ASTM D 256-10, em uma máquina universal Ceast, modelo Resil 25R.

O ensaio foi realizado utilizando corpos de prova com entalhe, ou seja, foi realizado um corte padronizado no centro do corpo de prova, através do qual foi medida a energia necessária para fazer com que este entalhe se propagasse até sua ruptura. Este tipo de análise tem como objetivo simular o processo de ruptura sob impacto de um material que apresente um defeito estrutural ou gerado no processo de sua fabricação. Durante o ensaio, um pêndulo de energia conhecida foi liberado de uma altura prefixada de forma a atingir o corpo de prova perpendicularmente. A resistência do corpo de prova ao impacto causado pelo pêndulo foi medida em função da espessura do corpo de prova e do trabalho realizado pelo pêndulo. A energia do pêndulo foi de 1 Joule. O corpo de prova foi preparado de acordo com a Figura 12.

Figura 12: Corpo de prova para ensaio de Impacto Izod.



Fonte: STANDARD test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of Plastics. Designation: D256-10. ASTM International. Download/printed by Universidade Federal de São Carlos.

4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta análise foi dividida em duas etapas: cinética da cristalização isotérmica e cinética da cristalização não-isotérmica. A primeira etapa constitui uma análise térmica em 4 diferentes temperaturas de cristalização (pré-estabelecidas), já a segunda etapa diz respeito a análise térmica em 4 diferentes taxas de resfriamento das amostras, como descritas a seguir.

4.2.6.1 Cinética da Cristalização Isotérmica

Os experimentos de cristalização ocorreram em um calorímetro DSC-60 da Shimadzu. As amostras utilizadas nestes ensaios foram retiradas de amostras moldadas por injeção. Estas foram picadas em pequenas peças planas quadradas (aproximadamente 3,5 mg), que foram então colocadas em panelas de alumínio herméticas (TA Instruments). Este procedimento foi utilizado para que todo o material estivesse em contato com a superfície da panela, evitando problemas com transferência de calor do calorímetro para as amostras. Neste experimento, todas as amostras com concentrações de 0, 5 e 10% dos dois diferentes compatibilizantes foram analisadas, exceto as amostras com 15% dos mesmos.

Cada amostra foi aquecida até 205°C a uma taxa de 10°C/min, permanecendo nesta faixa por 5 minutos, para eliminar a história térmica da amostra. Em seguida, a temperatura foi rapidamente abaixada, numa taxa de 50°C/min, e mantida na mesma temperatura por um período de tempo suficiente para completar a cristalização isotérmica. A cristalização isotérmica ocorreu em 127, 129, 132, e 134°C. Estas temperaturas foram escolhidas a partir

de ensaios anteriores. Após a cristalização, as amostras foram reaquecidas até 205°C, por 5 minutos, e resfriadas até 30°C. Todos os ensaios ocorreram sob atmosfera de nitrogênio, a 50 mL/min.

Para cada processo como o descrito acima, foi utilizada a mesma amostra de cada composição para os cinco ciclos da cinética isotérmica. Para isto, realizou-se um teste de ciclagem térmica do compósito PP/farinha de madeira, com cinco ciclos, em taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, na faixa de 30 a 205°C, para análise da estabilidade estrutural e térmica da amostra.

4.2.6.2 Cinética da Cristalização Não-Isotérmica

Da mesma forma que a cristalização isotérmica, os experimentos de cristalização não-isotérmica ocorreram em um calorímetro DSC-60 da Shimadzu, com amostras moldadas por injeção, em pequenas peças planas quadradas (aproximadamente 3,5 mg), que foram então colocadas em panelas de alumínio herméticas (TA Instruments). Neste experimento, todas as amostras com concentrações de 0, 5, 10 e 15% dos dois diferentes compatibilizantes foram analisadas.

Cada amostra foi aquecida até 205°C a uma taxa de 10°C/min, permanecendo nesta faixa por 5 minutos, para eliminar a história térmica da amostra. As taxas de resfriamento utilizadas sucessivamente, então, foi de 20, 15, 10, 5 e 20°C/min. Esta última taxa foi repetida tendo como finalidade a observação de possíveis mudanças na estrutura dos materiais, como por exemplo, degradação pela cisão das cadeias, pelo ciclo térmico. Todo o processo foi realizado sob fluxo constante de nitrogênio gasoso e líquido (50 mL/min), resultando em 5 ciclos de análise para cada amostra.

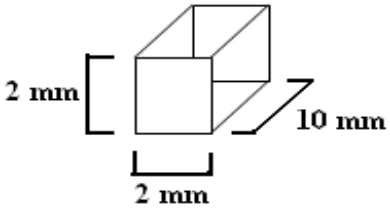
O comportamento de cristalização foi estudado na etapa de resfriamento.

4.2.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com os corpos de prova preparados pela injetora, fez-se a criofratura desses para análise microscópica, no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Schimadzu SSX-550.

A partir de peças prontas obtidas por extrusão seguida de injeção, foram cortados pequenos corpos de prova para realização da criofratura, a qual é uma etapa que antecede a análise microscópica. Os corpos possuíam as dimensões como mostra a Figura 13.

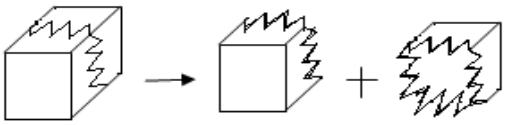
Figura 13: Dimensões dos corpos de prova para criofratura.



Fonte: A autora.

Os corpos de prova de cada amostra, como mostrados na Figura 13, ficaram imersos em nitrogênio líquido, num recipiente térmico, durante aproximadamente 15 minutos, e então fez-se a fratura na parte central de cada corpo, para posterior avaliação morfológica, como mostra a Figura 14.

Figura 14: Exemplo da fratura do corpo de prova.



Fonte: A autora.

Então, sobre a superfície da fratura, realizou-se a metalização com ouro, com um metalizador modelo Shimadzu IC-50, para tornar o material polimérico condutor. A espessura da camada de ouro foi suficientemente fina para não influenciar na resolução da imagem, mas suficientemente espessa, para garantir uma boa produção de elétrons secundários, que foram usados para formar a imagem. Foram preparadas 03 amostras de cada um dos 16 corpos de prova.

Os espécimes para MEV precisaram ser montados no suporte porta-amostras do microscópio ("*stub*"), considerando a melhor orientação em relação ao feixe de varredura e o coletor de elétrons secundários. Conforme as dimensões dos espécimes, no presente trabalho, usou-se a fita de carbono para prender as amostras à porta-amostras. A voltagem utilizada foi de 15 kV , com distância de trabalho de 19 mm e *probe size* 4.

Assim, as imagens das amostras puderam ser estudadas através do MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização preliminar do material em estudo foi necessária para posterior formulação e processamento dos compósitos. Esta medida se refere à determinação da concentração de grupos reativos nos compatibilizantes, como segue adiante.

5.1 QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS REATIVOS NOS COMPATIBILIZANTES POR TITULOMETRIA

A quantificação dos grupos reativos dos compatibilizantes PP-g-AA e PP-g-AM está relacionada aos grupos incorporados ao polipropileno. O material compatibilizante não incorporado ao PP ficou retido na acetona após os fluxos. Dessa forma, a massa de ácido acrílico e anidrido maleico incorporados nas cadeias de PP foi calculada pela Equação 2 [61]:

$$M = N \cdot E \cdot V \qquad \textbf{Equação 2}$$

onde *N* é a normalização do grupo correspondente, *E* é o equivalente grama e *V* o volume da solução. Para encontrar o valor de *N* de cada compatibilizante, utilizou-se a Equação 3:

$$N_c \cdot V_c = N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \qquad \textbf{Equação 3}$$

onde V_c é o volume da alíquota de 10 mL da solução xileno + compatibilizante, N_{NaOH} e V_{NaOH} é a normalização e o volume da solução de NaOH utilizada na titulação, respectivamente. O equivalente grama é igual à razão entre a massa molar do grupo funcional e o número de espécies ionizáveis (H^+ para ácidos). Para o PP-g-AA, o valor de *E* é igual a 72 e para o PP-g-AM é 58. O número de equivalente-gramas (n_{eq-g}) dos grupos reativos foi calculado pela Equação 4 [61]:

$$N_{eq-g} = \frac{M}{E} \qquad \textbf{Equação 4}$$

Os respectivos valores de *M* e de n_{eq-g} para cada compatibilizante estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de m e de n_{eq-g} para grupos reativos dos compatibilizantes.

Compatibilizante	Massa de grupo reativo incorporado por grama de compatibilizante (g/g)	n_{eq-g} por grama de compatibilizante (µeq/g)
PP-g-AA	0,0044	605
PP-g-AM	0,0034	578

Fonte: A autora.

A partir destes valores, sabe-se que a reatividade de cada compatibilizante nos compósitos está praticamente em 1:1, assim, durante o processamento dos compósitos utilizou a mesma quantidade de cada compatibilizante para as formulações.

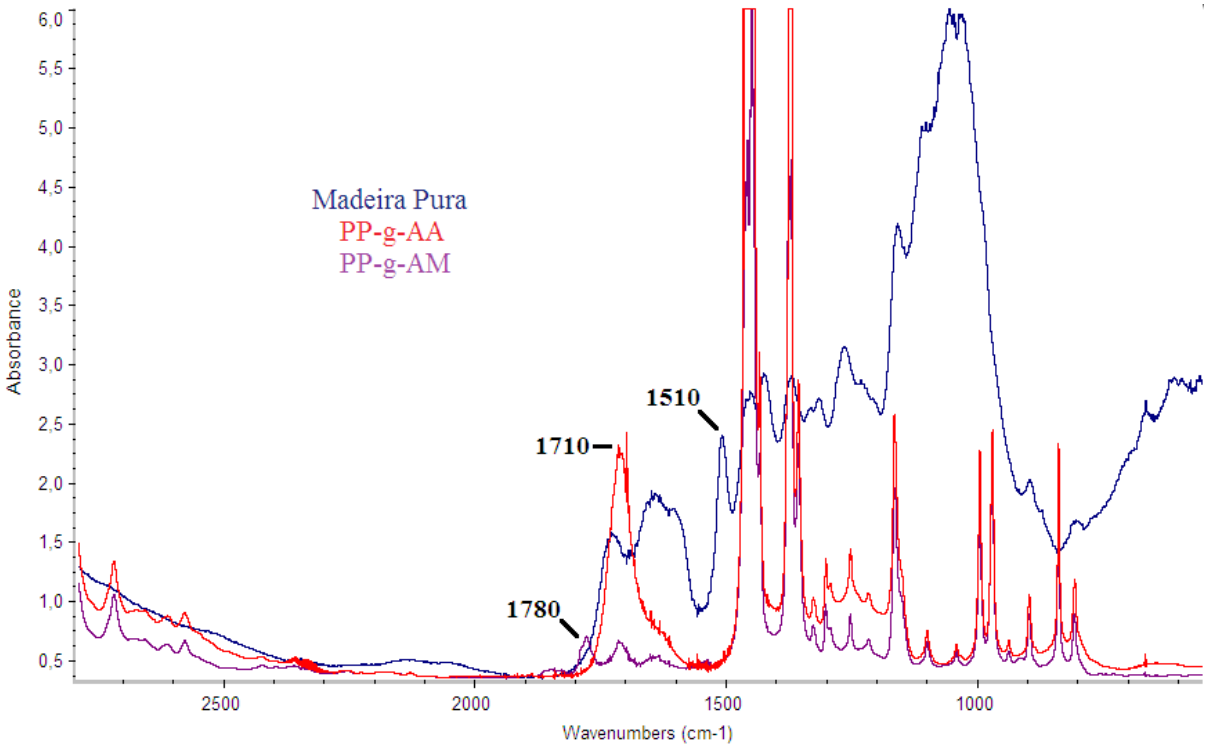
5.2 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO (FTIR - *FOURIER TRANSFORM INFRARED*)

A espectroscopia por infravermelho tem sido utilizada como uma técnica simples para a análise de diversas amostras ou para acompanhar as alterações estruturais de algum material durante processos químicos ou físicos. Ao contrário das análises químicas, essa técnica requer pequenos tamanhos de amostra e a análise é realizada em curto tempo.

Primeiramente, analisaram-se os picos característicos da farinha de madeira e dos compatibilizantes (PP-g-AA e PP-g-AM) puros, como mostra a Figura 15.

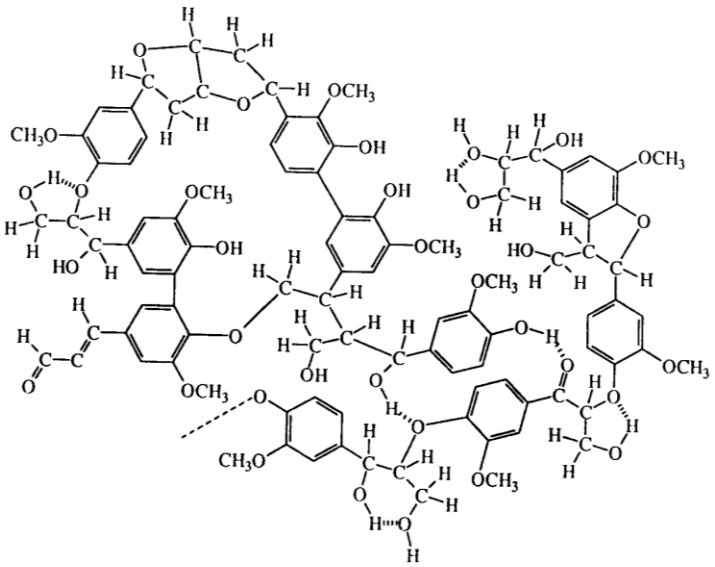
A madeira é um material complexo composto de macromoléculas importantes, ou seja, celulose, polioses, lignina e extrativos. Devido à natureza complexa da madeira, a maioria das bandas observadas por FTIR não podem ser diretamente atribuídos a um único componente, e interpretação das bandas isoladas da madeira nessa análise de espectroscopia pode ser enganosa. Por esta razão, análises multivariadas têm sido freqüentemente usadas em dados espectrais com as mudanças na estrutura ou na composição química da madeira ou transformação física. A única banda "pura" está relacionada com as metades aromáticas presentes na lignina (Figura 16), o que dá uma característica de absorção perto de 1510 cm^{-1} e geralmente é usado como uma banda de referência [62]. Essa banda, quando mistura a farinha de madeira ao polímero, com ou sem a presença de compatibilizante, sofre modificações nos espectros, isso ocorre por causa das possíveis reações de compatibilização e modificação química entre esses componentes.

Figura 15: Picos característicos da farinha de madeira e compatibilizantes (PP-g-AA e PP-g-AM) puros.



Fonte: A autora.

Figura 16: Estrutura química da lignina.



Fonte: ESTRUTURA Química da Lignina. Composto Químico. Disponível em: <www. infoescola.com>. Acesso em: 26 nov. 2011.

De acordo com diferenças na estrutura química da madeira, também pode ser observado no intervalo de 1500-850 cm^{-1} uma região que apresenta bandas de alta

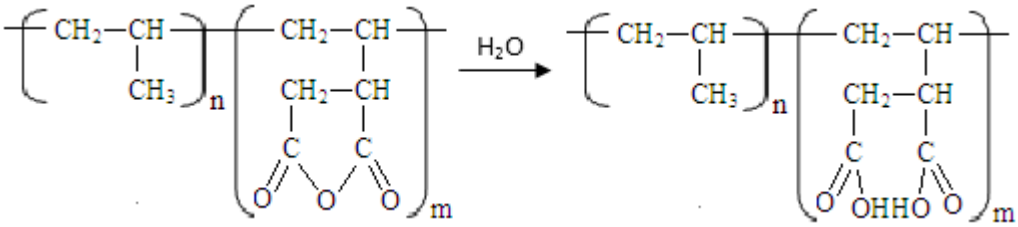
intensidade, envolvendo CH_2, CH e OH em movimentos de flexão [64]. Em 1174 e 1123 cm^{-1} (C-O alongamento e estiramento C-C) são os picos característicos de celulose (Figura 4) que constitui a madeira [65].

Ainda, para a estrutura da lignina, na região de 1601-1500 cm^{-1} encontram-se os estiramentos C=C dos anéis aromáticos [66], 1510 cm^{-1} e 1200-1000 cm^{-1} para C-O, 1750 cm^{-1} C=O (inconjugada) e 1660 cm^{-1} para C=O (conjugada) [62], [67], [68]. Na presença de umidade, há absorbância de O-H em 1650 cm^{-1}[65]. Ainda há a absorbância em 1700-1729 cm^{-1} para CH_2 [69] e 2700-3000 cm^{-1} para –CH [66].

A banda de absorção característica do grupo carbonílico (C=O) apareceu no alongamento 1710 cm^{-1} para o ácido acrílico enxertado ao PP, e a absorção para o anidrido maleico enxertado ao PP (duas bandas de C=O) ocorre em 1780 cm^{-1} [70], [71].

Uma pequena banda em 1710 cm^{-1} também pode ser observada para o PP-g-AM, fato que pode ser explicado pela presença de umidade na amostra analisada. Quando em contato com a umidade, o compatibilizante anidrido maleico adquire característica ácida, devido ao grupo C=O presente em sua estrutura, que reagindo com a água, forma grupo ácido (como mostra a Figura 17).

Figura 17: Formação do grupo ácido em PP-g-AM pela presença de água.



Fonte: A autora.

Uma banda larga na região de 1241 a 1275 cm^{-1} foi observada para os compósitos. Esta banda indica a função éster C-O [40], tal ligação formada quando os grupos carbonílicos (C=O) dos compatibilizantes se ligam às hidroxilas (OH) da madeira. A presença desta banda comprova a compatibilização farinha de madeira/PP-g-AA ou PP-g-AM/polipropileno.

Para analisar se realmente houve formação de produto (compósito compatibilizado), e consumo de reagentes (PP-g-AA, PP-g-AM e farinha de madeira pura), plotaram-se os resultados das absorbâncias dos compósitos em função das diferentes concentrações de compatibilizante utilizadas nestes.

Para acompanhar a abasorbância das amostras, baseou-se no fato de que a absorbância é proporcional à concentração da espécie que absorve, segundo a Lei de Beer, Equação 5:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \qquad \textbf{Equação 5}$$

onde ε é o coeficiente de extinção molar, b é o caminho óptico ou espessura da amostra e c é a concentração da espécie responsável pela absorção. Se relacionarmos a absorbância da espécie de interesse com a absorbância de uma banda referência, tem-se a Equação 6:

$$\frac{A_C}{A_{ref}} = \frac{(\varepsilon_C \cdot b \cdot c_C)}{(\varepsilon_{ref} \cdot b \cdot c_{ref})} \qquad \textbf{Equação 6}$$

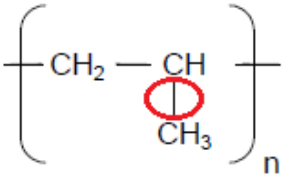
onde C se refere aos respectivos valores do compósito. Como b é o mesmo para as duas bandas e os coeficientes de extinção são constantes, a Equação 6 se torna:

$$\frac{A_C}{A_{ref}} = K\frac{(c_C)}{(c_{ref})} \qquad \textbf{Equação 7}$$

onde K representa todos estes valores constantes [38].

Seguindo este procedimento, elimina-se o erro provocado pela variação da espessura da amostra durante o experimento. Neste caso, usa-se como referência uma banda que não varia durante o experimento. Logo, o pico utilizado como referência foi o absorvido em 2720 cm^{-1}, correspondente a ligação C-CH_3 (Figura 18) do monômero do PP.

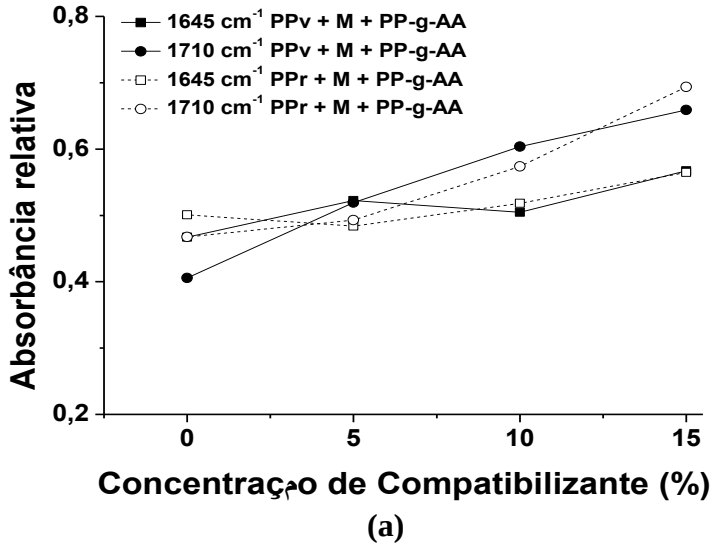
Figura 18: Ligação do monômero do PP absorvida no infravermelho.



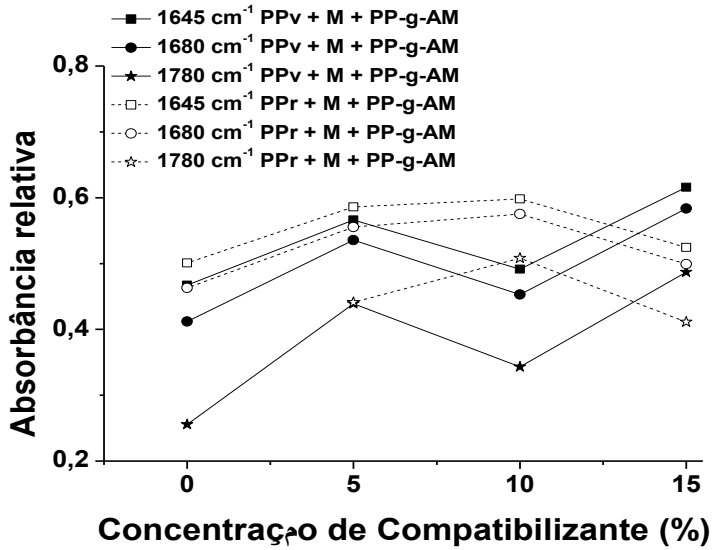
Fonte: BECKER, D. **Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU**. 2002, 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <www.fapesb.ba.gov.br>. Acesso em: 24 fev. 2010.

Assim, uma vez medidos os espectros de infravermelho, é possível analisar as intensidades das principais bandas para cada componente dos compósitos. Como a absorbância é proporcional à concentração destes grupos químicos, quanto maior a concentração do compatibilizante presente no compósito, maior será o pico de absorção de sua banda principal. Por este motivo, adota-se que para o PP-g-AA, as principais bandas estão absorvidas em 1645 e 1710 cm^{-1}, e para o PP-g-AM, as absorções estão em 1645, 1680 e 1780 cm^{-1}, como mostram, respectivamente, os gráficos da Figura 19.a e 19.b.

Figura 19: Absorbâncias relativas dos compósitos de PPv e PPr. Em (a) PP-g-AA e em (b) PP-g-AM.



(a)



(b)

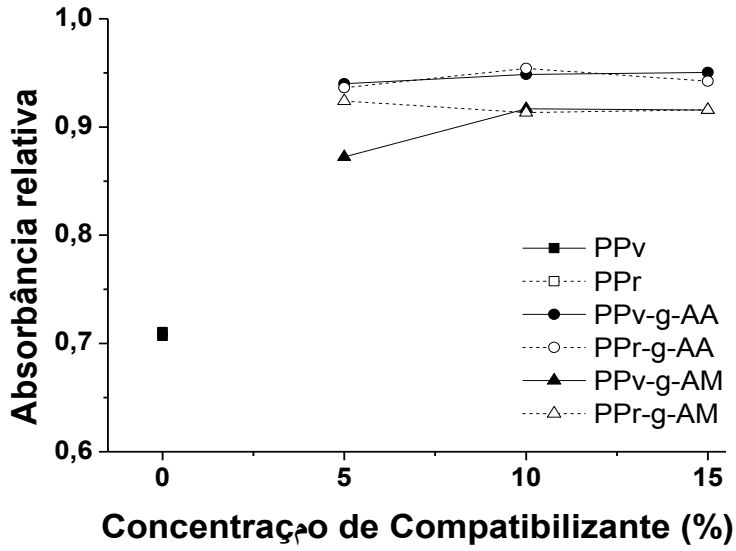
Fonte: A autora.

De acordo com o gráfico da Figura 19.a, a absorbância aumenta proporcionalmente com a concentração de PP-g-AA, para os compósitos de ambos PPv e PPr. Estes picos resultam da formação de produtos, pois na região de 1645 cm^{-1} são absorvidas ligações do tipo C-C [72], as quais indicam as ligações da parte apolar do polímero com a parte apolar do compatibilizante. Em 1710 cm^{-1} é a banda de absorção característica do grupo carbonílico (C=O) para o ácido acrílico enxertado ao PP, o qual se liga às fibras de farinha de madeira, formando o produto esperado de compatibilização. Na Figura 19.b, as absorbâncias são proporcionais à concentração de PP-g-AM, indicando a formação do produto de enxertia, com exceção do compósito com 10% do compatibilizante. Este decréscimo na absorbância pode ser conseqüência da falta de ligação do compatibilizante ao polímero, impedindo uma melhor adesão da farinha de madeira à matriz polimérica, ou pode ser atribuído a alguma mudança na estrutura da farinha de madeira, por conta da presença do compatibilizante. Do mesmo modo que ocorreram com os compósitos na presença de PP-g-AA, possivelmente ligações de C-C também foram formadas com o PP-g-AM. Com a absorção em 1680 cm^{-1}, pode ser indício de que houve a formação de ácido carboxílico, o qual é formado logo que o PP-g-AM se liga às hidroxilas da farinha de madeira, contudo, por outro lado, pode ser que esta absorbância seja resultado das ligações do compatibilizante com a umidade presente na madeira. Já em 1780 cm^{-1}, é a banda de absorção característica para a enxertia de anidrido maleico em PP, e que esse se liga às fibras de farinha de madeira, formando o produto de compatibilização. Próximo a essa banda, está a absorção de cadeias cíclicas com C=O [72], que absorvem na região de 1775 cm^{-1}, as quais se ligam à madeira, como visto anteriormente na Figura 8.

Para ilustrar a absorção da função éster (C-O) formada pela ligação dos compatibilizantes à hidroxila (O-H) da madeira, plotou-se o gráfico da Figura 20, o qual mostra que o PPv e o PPr apresentaram absorbância relativamente baixa nesta banda, já que são puros, sem a presença de farinha de madeira.

As absorbâncias para os compósitos foram mais elevadas, indicando a compatibilização polímero/compatibilizante/madeira.

Figura 20: Absorbância relativa para função éster dos compósitos de PP.



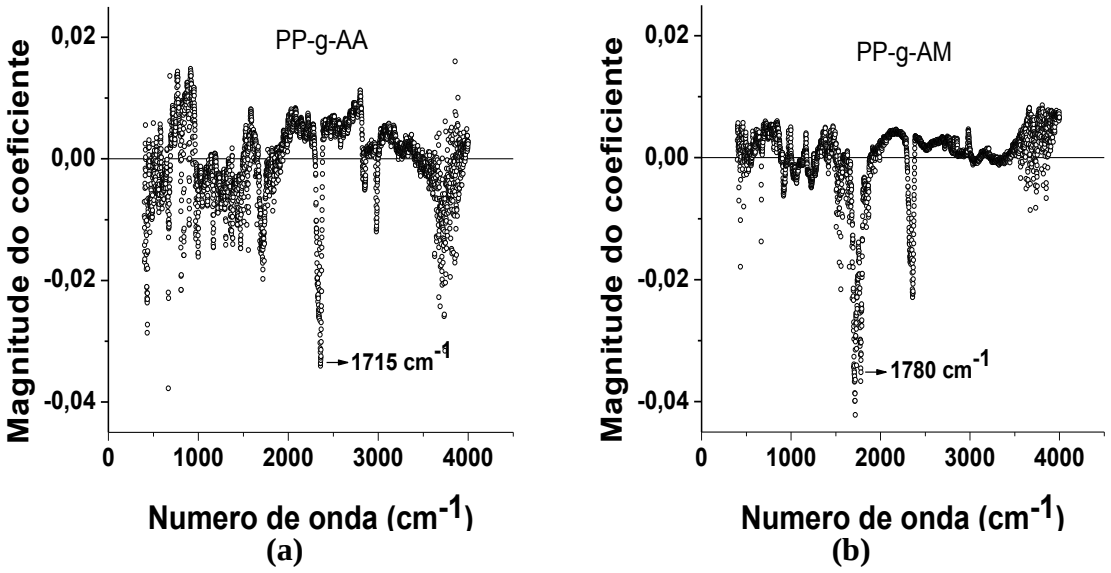
Fonte: A autora.

Para maiores esclarecimentos, com os dados obtidos pelo FTIR das amostras, análises multivariadas de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foram realizadas pelo programa Pirouette, como é indicado na Figura 21. De acordo com esta análise, obtém-se uma correlação entre os espectros de FTIR e a quantidade de compatibilizante utilizada, de forma a verificar a influência que as diferentes concentrações de compatibilizantes causam nos espectros absorvidos pelas amostras. Esta correlação é realizada pelo desenvolvimento de um polinômio, seguindo a Equação 8:

$$y = b_{4000} \cdot \nu_{4000} + b_{3999} \cdot \nu_{3999} + \ldots + \sum b_i \cdot \nu_i \qquad \textbf{Equação 8}$$

onde *y* são as diferentes concentrações de compatibilizantes, *v* o número de onda e *b* o coeficiente do número de onda. A regressão por PLS determina os valores de *b* para cada número de onda. Quanto maior o valor de *b*, mais significativo será a influência de *y* nos espectros. Então, a Figura 21 mostra os principais pontos de absorbância de cada um dos compatibilizantes, onde o pico negativo é o mais significante, resultado do consumo destes para a melhor adesão da farinha de madeira à matriz polimérica.

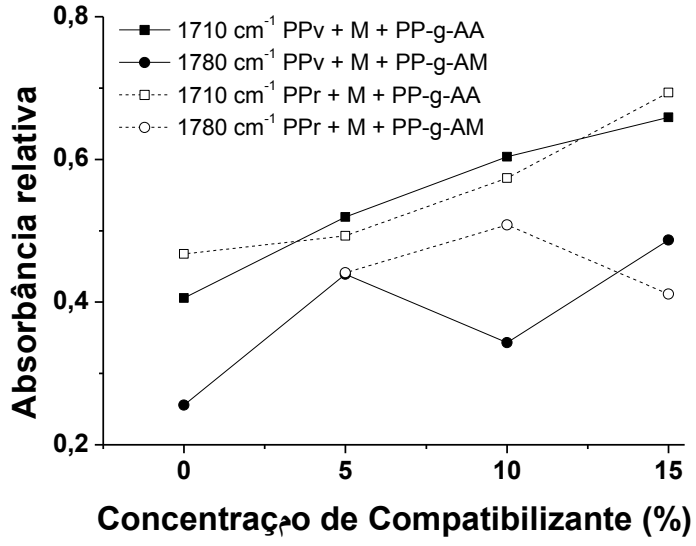
Figura 21: Análise estatística para o consumo dos compatibilizantes pelos compósitos. Em (a) PP-g-AA e (b) PP-g-AM.



Fonte: A autora.

Fazendo-se uma comparação entre os compatibilizantes, é possível observar que o PP-g-AA apresentou absorbâncias maiores para o produto da compatibilização polímero/farinha de madeira, como mostra claramente a Figura 22. Os dados obtidos dos compósitos com PPv não variaram muito em comparação aos com PPr.

Figura 22: Absorbâncias principais dos compósitos de PPv e PPr.



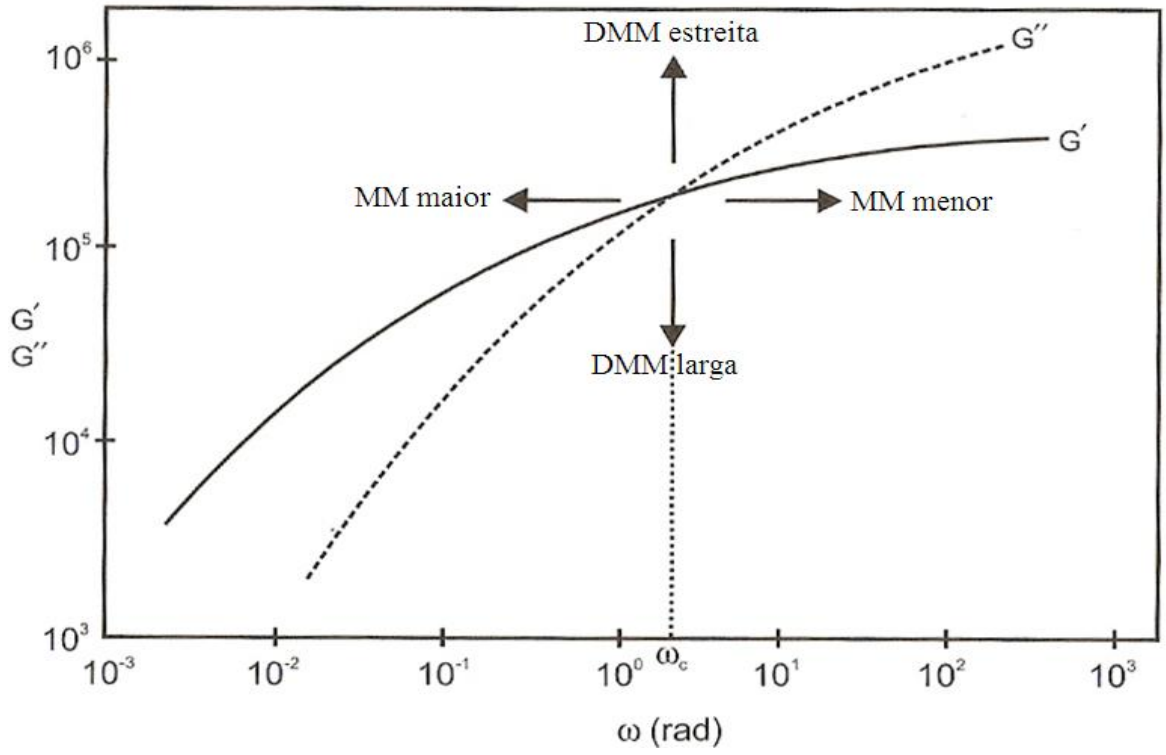
Fonte: A autora.

Embora a análise de FTIR não dê precisão de compatibilização, já que as ligações polímero/compatibilizante/madeira se dão apenas na superfície desta última, pode-se dizer que, através das absorbâncias, houve certa produção de compósitos polipropileno/farinha de madeira compatibilizados por PP-g-AA e PP-g-AM. Neste caso, o PP-g-AA apresentou melhores resultados, porém, estes não o indicam como o melhor compatibilizante, já que a compatibilização está relacionada a propriedades mecânicas do material.

5.3 ENSAIO REOLÓGICO

A massa molar (MM) e a distribuição da massa molar (DMM) influenciam na quantidade de enroscos ou novelos que as macromoléculas formam entre si. Quanto maior a MM, maior a probabilidade de formação de enroscos entre as macromoléculas; quanto maior a DMM, menos essa probabilidade. Logo, esses parâmetros influenciam o desenvolvimento das tensões e deformações durante o fluxo, ou seja, influenciam o comportamento reológico dos polímeros [43], como mostra a Figura 23.

Figura 23: Comportamento reológico dos materiais poliméricos [43].

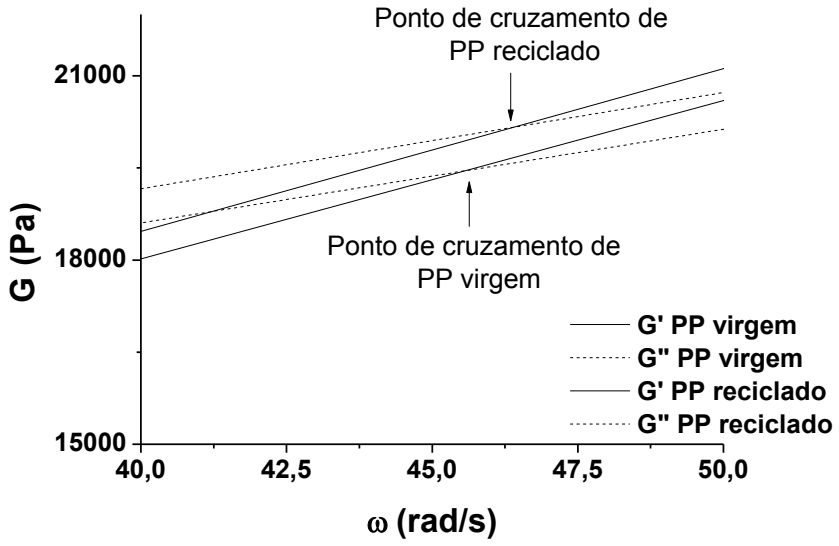


Fonte: BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**, 2ª ed., São Carlos: EdUFSCar, 2005. 257p.

Assim, as curvas de *G'* e *G"* (módulo de cisalhamento) em função da ω (frequência) produzem um ponto de cruzamento que desloca no eixo x e y de acordo com as mudanças nas curvas da MM média e distribuição da massa molar, respectivamente. Este fato está mostrado na Figura 24, para o PP virgem e para o PP reciclado.

O ponto de cruzamento para o PP reciclado está deslocado em direção a valores maiores de ω e *G* em comparação ao PP virgem. Tal comportamento está relacionado à diminuição da massa molar e estreitamento da curva de DMM, respectivamente. Como os compósitos com PP reciclado foram reprocessados, estes são mais degradados do que os compósitos com o PP virgem. Isto está de acordo com a literatura [38], [39], que afirma que o polipropileno reciclado sofre cisão de cadeia durante a etapa de processamento, de preferência, aquele com alta massa molar.

Figura 24: Tensão versus frequência para PP virgem e PP reciclado. As setas marcam o ponto de cruzamento entre as linhas G' e G" para cada material.



Fonte: A autora.

De acordo com as curvas da Figura 25 [sobreposição das curvas do log do módulo de armazenamento (*G'*) e também módulo de perda (*G"*) em função do log da freqüência (ω)], observa-se que à medida que se acrescenta carga e compatibilizantes, tanto ao PPv quanto ao PPr, os pontos de cruzamento entre *G'* e *G"* se deslocam em direção a valores maiores de ω e também de *G*, para todas as amostras, indicando que o ancoramento destas diminuiu com a taxa de cisalhamento causado pelas placas paralelas do reômetro, e também que a DMM se

tornou mais estreita, o que pode significar que haviam enovelamentos presentes nas estruturas dos compósitos, e, assim, possivelmente, fortes interações entre os componentes da mistura. Este fato foi mais acentuado na presença de PP-g-AM, podendo, então, ser resultado de maior grau de compatibilização que o mesmo efetuou entre o polímero/farinha de madeira.

Figura 25: Sobreposição das curvas do log do módulo de armazenamento (G') e também módulo de perda (G") em função do log da freqüência para PPv, PPr e seus respectivos compósitos.

(continua)

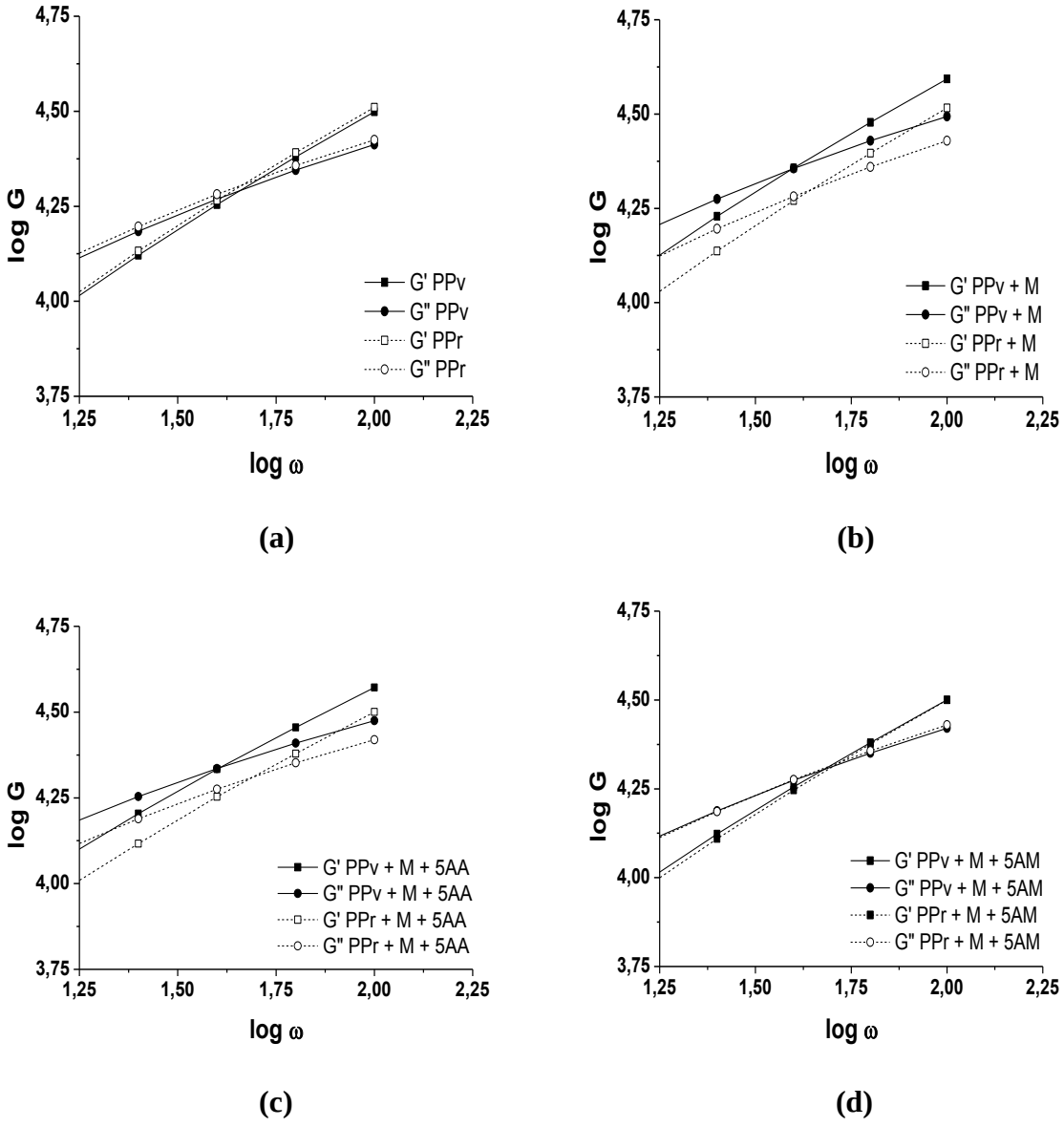
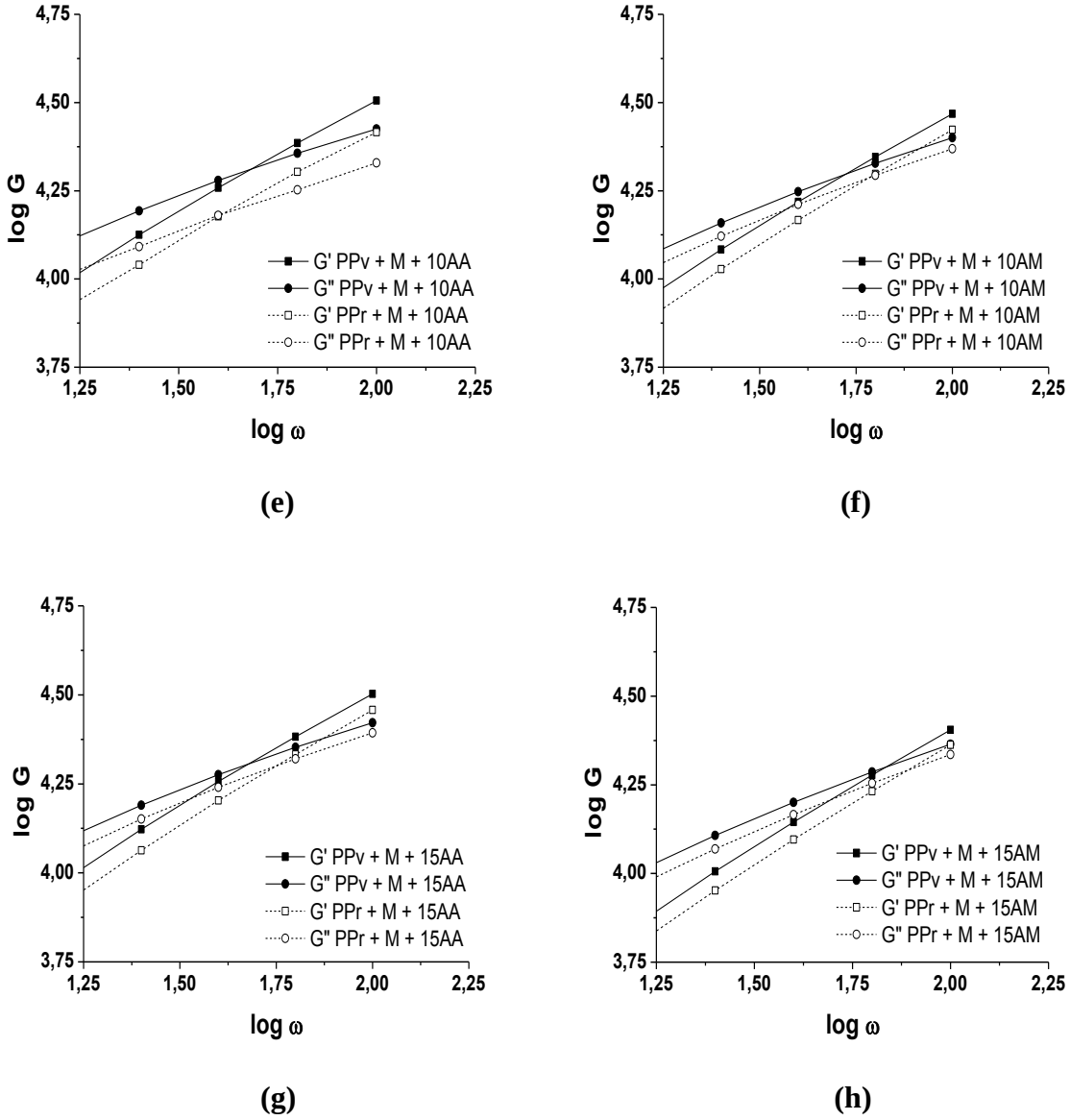


Figura 25: Sobreposição das curvas do log do módulo de armazenamento (G') e também módulo de perda (G") em função do log da freqüência para PPv, PPr e seus respectivos compósitos.

(conclusão)



Fonte: A autora.

No início do processo, a freqüência e os módulos estão deslocados para valores mais baixos para todas as amostras, havendo um consumo de energia mais acentuado pela presença do pó da madeira, já que nesta fase, a maior massa molar predomina, com a maior probabilidade de formação de enroscos entre as macromoléculas, embora a DMM seja mais larga. Após alcançar o pico, os módulos para todas as amostras de compósitos diminuem e podem chegar à estabilização, que se conserva até o término do processo, que pode ser conseqüência da formação de uma mistura homogênea.

Para analisar e comparar os dados obtidos de ω e G para o PPv e o PPr puros aos compósitos (farinha de madeira e compatibilizantes), é necessário levar em consideração a lei da aditividade clássica [73], que é dada por:

$$\log \omega = \sum \phi_i \cdot \log \omega_i \text{ ou } \log \mathrm{G} = \sum \phi_i \cdot \log G_i \qquad \textbf{Equação 9}$$

dependendo de qual análise em específico se quer estudar, onde Φ_i, ω_i e G_i são, respectivamente, a fração percentual, a frequência de *cross over* e os módulos dos constituintes do compósito.

Sabendo-se que os compósitos são formados por 2 ou 3 diferentes constituintes, sendo eles: polímero/farinha de madeira ou polímero/farinha de madeira/compatibilizantes, respectivamente, a Equação 9 se torna:

$$\log \omega = \phi_{\mathrm{PP}} \cdot \log \omega_{PP} + \phi_M \cdot \log \omega_M + \phi_C \cdot \log \omega_C$$

ou

$$\log \mathrm{G} = \phi_{\mathrm{PP}} \cdot \log G_{PP} + \phi_M \cdot \log G_M + \phi_C \cdot \log G_C \qquad \textbf{Equação 10}$$

onde *PP* correlaciona os respectivos valores ao polipropileno, *M* à madeira e *C* aos compatibilizantes. Como a fração da madeira (10%) e sua viscosidade são praticamente constantes em todas as composições, os valores relacionados a essa carga são anulados, e, então, a Equação 10 pode assumir a forma:

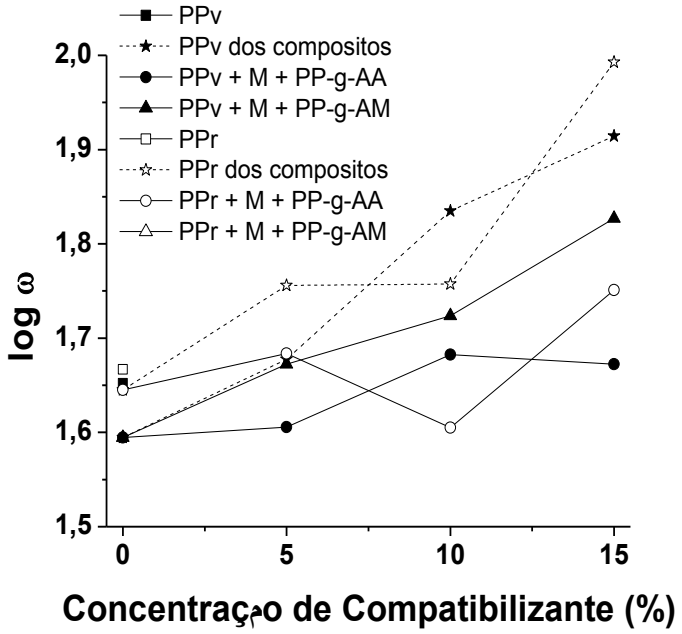
$$\log \omega = \phi_{\mathrm{PP}} \cdot \log \omega_{PP} + \phi_C \cdot \log \omega_C$$

ou

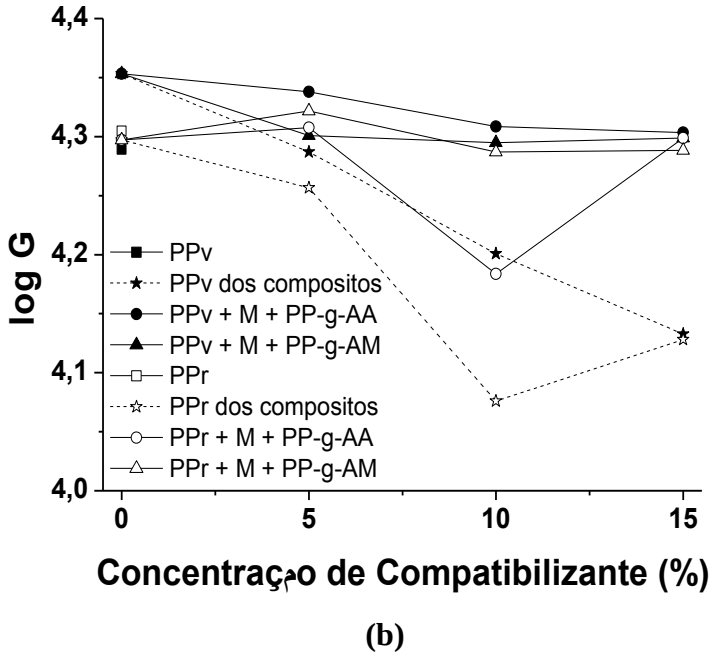
$$\log \mathrm{G} = \phi_{\mathrm{PP}} \cdot \log G_{PP} + \phi_C \cdot \log G_C \qquad \textbf{Equação 11}$$

Assim, têm-se os valores reais de ω e G para os compósitos e seus respectivos constituintes, podendo, com esses valores, comparar os resultados entre os materiais em estudo. Os resultados podem ser mais bem observados nos gráficos da Figura 26.

Figura 26: Em (a) log da freqüência em função da concentração de compatibilizantes em (a); e em (b) log do ponto de cruzamento entre o módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G") em função da concentração de compatibilizantes, para PP e seus compósitos.



(a)



(b)

Fonte: A autora.

Observando o gráfico da Figura 26.a, algumas amostras contendo carga apresentaram ponto de cruzamento em frequências menores que o PPv puro, indicando um comportamento similar aos apresentados para massas molares maiores, ou para menor mobilidade das cadeias (por possuir ligações primárias entre as estruturas do polímero e da farinha de madeira). Esse fato pôde ser confirmado a partir da Equação 11, através da qual se obteve o comportamento do PP isolado do compósito, e percebe-se que ele sozinho mostrou pontos de freqüência maiores, indicando menor massa molar ou menor viscosidade. Quando no compósito, como um todo, os valores de ω diminuíram, mostrando que a adição de farinha de madeira e compatibilizantes desloca as curvas para massas molares maiores, indicando, possivelmente, maior número de ancoramentos e enroscos entre estes componentes.

A diferença dos pontos de cruzamento de freqüência entre os compósitos com o PP virgem e os compósitos com o PP reciclado pode ser desprezível, exceto pelo compósito de PP reciclado com 10% de PP-g-AA, o qual apresentou ponto de cruzamento de freqüência mais baixo, o que pode significar maior número de enroscos e nós entre as macromoléculas, indicando maior grau de interação carga/polímero. No gráfico da Figura 26.b, o PP dos compósitos, analisado isoladamente, apresentou pontos de módulos (cruzamento de G’ e G”) menores, o que significa que a DMM de sua estrutura é mais larga. Os compósitos, como um todo, mostraram valores de módulos mais altos. Estes deslocamentos para valores maiores indicam uma DMM mais estreita, em conseqüência do enovelamento entre as cadeias dos materiais constituintes, pela melhor adesão da farinha de madeira ao PP com a presença de compatibilizantes. A diferença entre os resultados dos compósitos com o PP puro e os compósitos com o PP reciclado são desprezíveis, exceto pelo compósito com PP reciclado na presença de 10% de PP-g-AA, que apresentou valor de módulo mais baixo em comparação com os outros compósitos, ou seja, a sua DMM é mais larga

A análise das propriedades reológicas dos compósitos é uma ferramenta importantíssima para se avaliar a interação carga/polímero, sendo uma forma de caracterizar a compatibilidade das modificações da farinha de madeira com a matriz polimérica. Dessa forma, pode-se estimar se a produção de compósito produzirá ou não melhores propriedades. De maneira geral, os parâmetros reológicos do compósito polímero/farinha de madeira não apresentaram grandes desvios em relação ao polipropileno puro, o que deverá garantir boas condições de moldagem para as formulações desenvolvidas.

5.4 ENSAIO DE IMPACTO

A habilidade de um material polimérico em suportar solicitações mecânicas instantâneas é conhecida como resistência ao impacto, e esta resistência pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em uma determinada aplicação [6]. Uma das maiores desvantagens do uso de compósitos polímero/carga orgânica é a sua baixa resistência ao impacto [74]. A Tabela 5 mostra os resultados da resistência ao Impacto Izod das amostras de PP virgem e reciclado e seus compósitos.

De acordo com os dados obtidos, apesar de pouca diferença e dos desvios-padrões levarem a valores muito próximos (baixa diferença estatística), verificou-se que a energia absorvida no impacto para o PP virgem aumentou com a adição da carga, porém com a adição de compatibilizantes, a energia requerida para impacto diminui. Já com o PP reciclado, a adição tanto só da farinha de madeira como também dos compatibilizantes levou os compósitos a apresentarem valores menores de resistência ao impacto, quando comparados ao PP reciclado puro.

Tabela 5: Resistência ao Impacto Izod.

Amostras	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PPv	26,1 ± 3,0
PPv + M	27,1 ± 3,6
PPv + M + 5%AA	23,9 ± 3,3
PPv + M + 5%AM	21,8 ± 2,9
PPv + M + 10%AA	23,2 ± 2,5
PPv + M + 10%AM	24,9 ± 3,8
PPv + M + 15%AA	23,0 ± 3,4
PPv + M + 15%AM	23,9 ± 2,2
PPr	30,2 ± 6,4
PPr + M	26,6 ± 2,5
PPr + M + 5%AA	27,0 ± 3,5
PPr + M + 5%AM	24,5 ± 3,8
PPr + M + 10%AA	26,7 ± 3,3
PPr + M + 10%AM	22,0 ± 2,2
PPr + M + 15%AA	24,2 ± 3,8
PPr + M + 15%AM	21,5 ± 3,2

Fonte: A autora.

Dentre a concentração e os tipos de compatibilizantes, para o PP virgem, a utilização de 10% de PP-g-AM mostrou melhores resultados (maiores valores de resistência ao

impacto), e para o PP reciclado, a presença de 10% de PP-g-AA tornou o material mais resistente frente ao ensaio de impacto Izod. Alguns autores relatam que a presença de compatibilizantes e nanocargas aumentam a resistência ao impacto do material, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz. Além disso, a nanocarga pode absorver a energia do impacto e reduzir a propagação de microfissuras [75]. Contudo, a resistência ao impacto depende do tamanho das fibras ou cargas adicionadas ao compósito, e, no presente trabalho, pode-se dizer que a adição de farinha de madeira ao polipropileno levou os compósitos a apresentarem resistências menores ao impacto, que quando comparados ao PP puro, pois a incorporação da carga aumentou a densidade da amostra, tornando-os mais rígidos, resultando em menor capacidade de absorção de energia ao impacto, ou seja, a resistência dos compósitos diminui com a adição de carga e compatibilizantes.

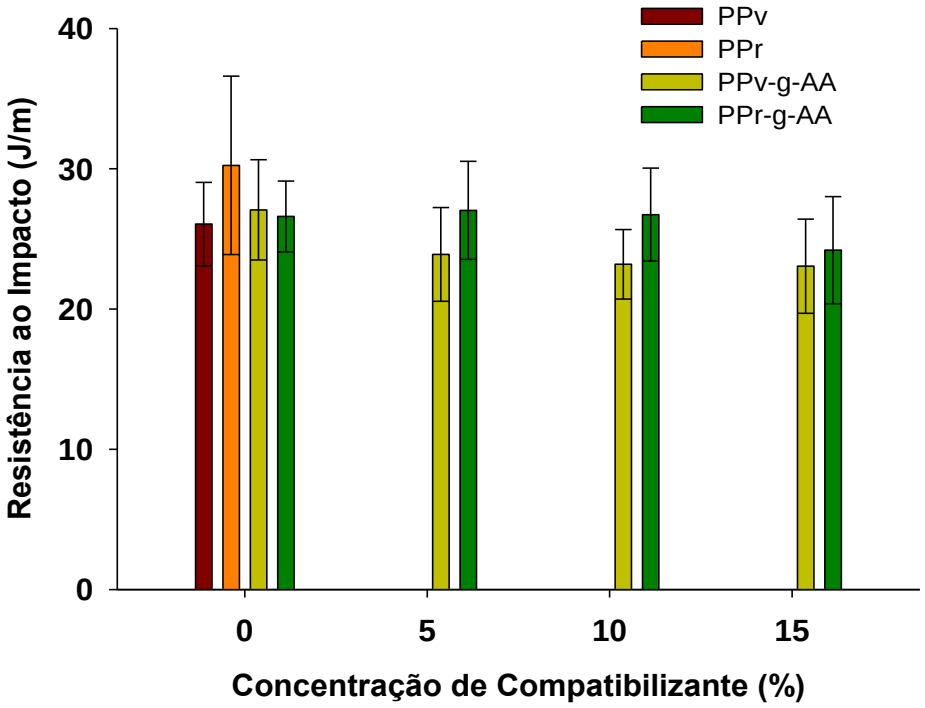
Segundo um estudo realizado por Waschburger [60], a adição de carga superior a 4% nos compósitos diminui a resistência ao impacto. De acordo com Zhang [76], a carga pode agir como concentrador de tensão, permitindo a iniciação e propagação de falhas, diminuindo, consequentemente, a resistência ao impacto Izod. Como no presente trabalho foi utilizado 10% de farinha de madeira nos compósitos, isso pode ter influenciado negativamente na resistência ao impacto Izod, onde a carga provocou um enrijecimento das cadeias poliméricas pela ligação que ocorre entre as fases. Para boas propriedades de impacto é desejável uma média adesão [74].

Outro fato importante a ser considerado, é que a farinha de madeira pode atuar como agente de nucleação, então sua presença nos compósitos torna os mesmos com maior número de sítios de nucleação, o que aumenta a cristalinidade do material durante um processo térmico. Como as amostras passaram por processos deste tipo, como a extrusão e injeção, é bem possível que o material tenha se tornado mais cristalino. O aumento no grau de cristalinidade pode explicar uma menor resistência ao impacto destes compósitos [77].

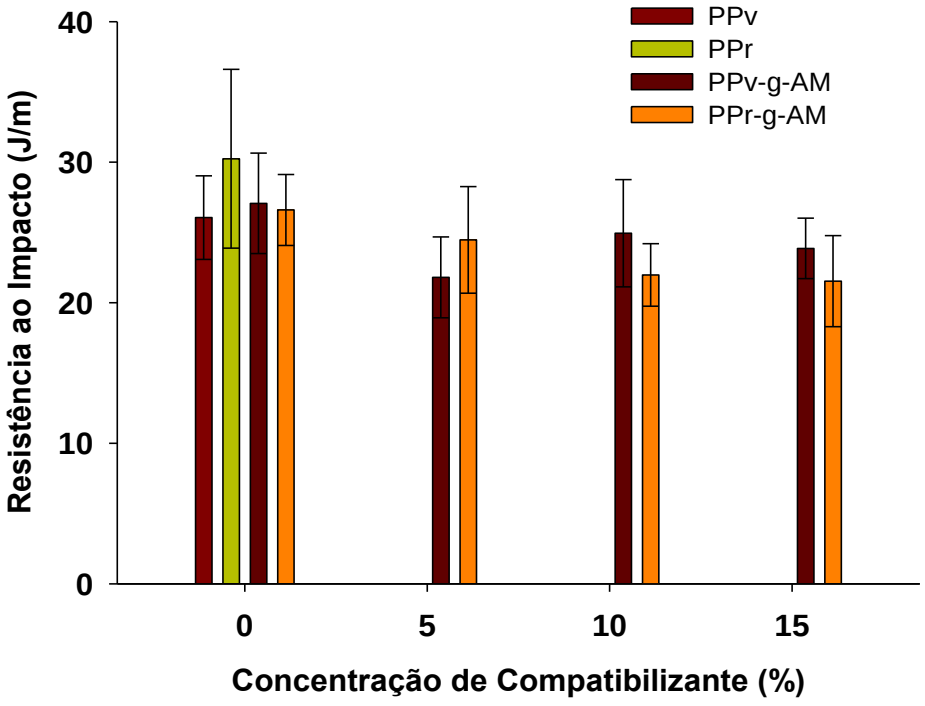
No geral, o efeito do compatibilizante teve pouco efeito na melhoria da resistência ao impacto dos compósitos, o que pode ter também a influência da farinha de madeira, a qual estava numa mesma concentração em todos os compósitos, e também por estar na mesma forma e granulometria.

De acordo com os valores obtidos, é viável a utilização de tais formulações após a reciclagem (reprocessamento na extrusora), dependendo da finalidade a que se propõe o material, pois algumas formulações com o PP reciclado apresentaram maiores valores de resistência ao impacto quando comparadas ao PP virgem, como melhor observado na Figura 27.

Figura 27: Resistência ao impacto de PP virgem e reciclado e seus compósitos. Em (a) com o compatibilizante PP-g-AA e em (b) com o compatibilizante PP-g-AM.



(a)



(b)

Fonte: A autora.

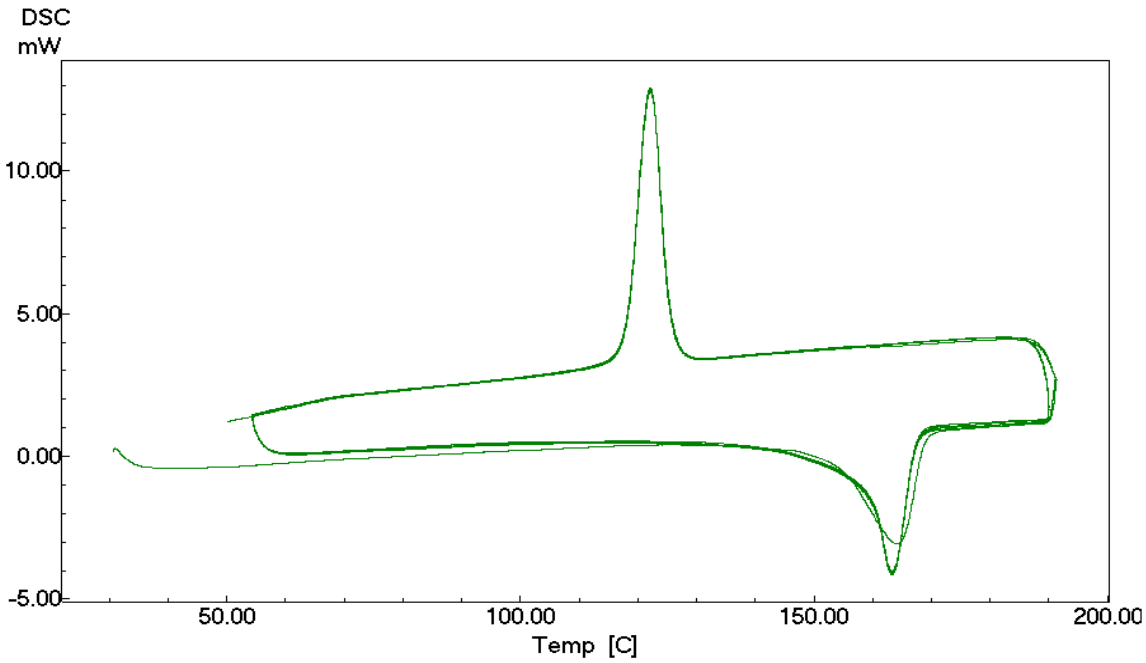
Ademais, a resistência ao impacto é uma característica muito importante para os materiais, porque falhas devido a cargas repentinas são muito comuns em condições de serviço e ocorrem até mais frequentemente do que quando as forças são aplicadas vagarosamente. Isto acontece porque as forças (cargas) de impacto são aplicadas tão rapidamente que as relaxações da estrutura molecular não acompanham o processo, resultando em fraturas ocasionadas pela quebra da cadeia e/ou separação das interfaces [49].

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

5.5.1 Cinética de Cristalização Isotérmica

Para o teste de ciclagem térmica das amostras, obteve-se as curvas da Figura 28. Embora a temperatura máxima programada para este teste fosse de 205°C, a amostra chegou em aproximadamente 195°C, de acordo com a potência do aparelho utilizado. A Figura 28, então, mostra que o compósito PP/farinha de madeira resistiu à degradação térmica, se mantendo estável durante todo o processo, tornando possível a utilização da mesma amostra para cada processo de cinco ciclos da cinética isotérmica.

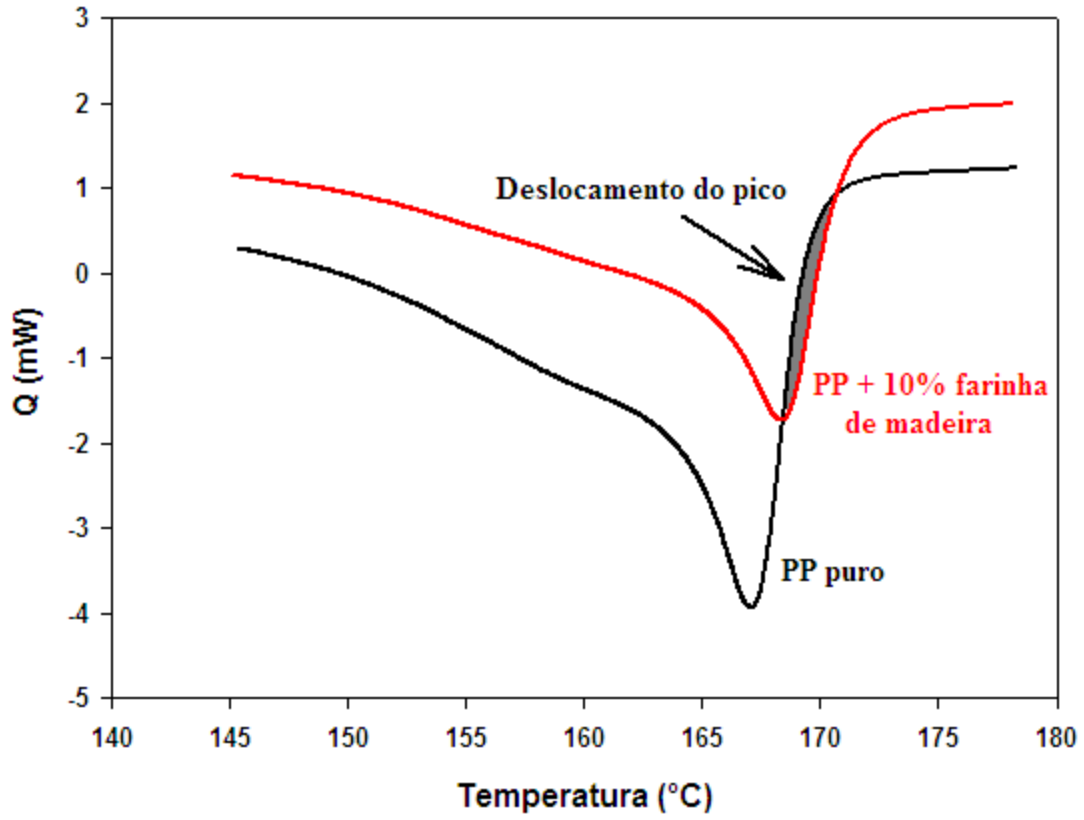
Figura 28: Ciclagem térmica para o compósito PP/farinha de madeira.



Fonte: A autora.

Neste estudo, adotou-se como carga a farinha de madeira. A presença desta carga desloca a temperatura máxima do pico de cristalização, T_c, para valores superiores ao do polímero puro, durante o processo de resfriamento, facilitando a cristalização, ou seja, a cristalização de compósitos começa em temperaturas maiores na presença de fibras de celulose (Figura 29). Tal comportamento também pode ser observado em outros trabalhos [53].

Figura 29: Deslocamento do pico de cristalização com a adição de farinha de madeira nos compósitos.



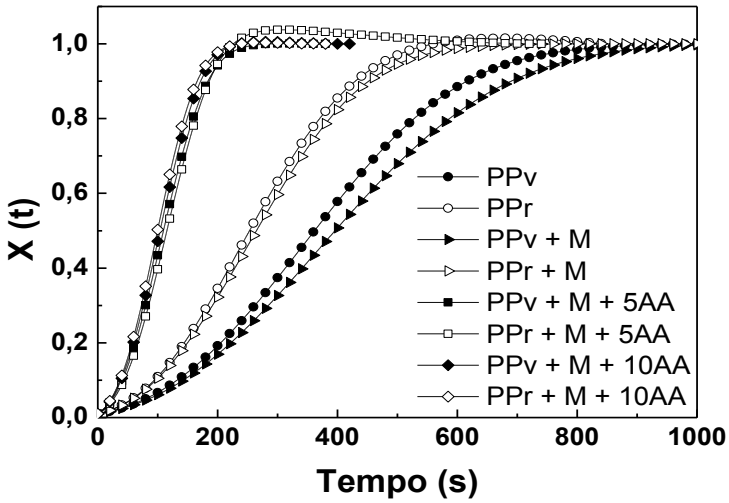
Fonte: A autora.

Os picos resultantes da cristalização isotérmica para cada temperatura e amostra foram integrados de forma a fornecer uma curva de taxa de cristalinidade relativa ($X(t)$) em função do tempo. A Figura 30 mostra os resultados para o PP virgem e para o polipropileno reciclado e seus compósitos, para a temperatura de 132°C. Os resultados para as outras temperaturas não são mostrados, mas eles seguiram a mesma tendência.

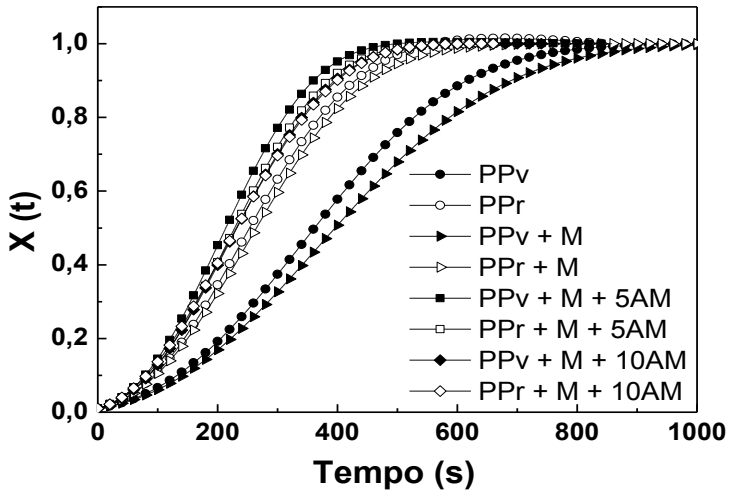
A Figura 30.a mostra os resultados do progresso de cristalização para o PP virgem e PP reciclado, seus respectivos compósitos com madeira, com e sem o PP-g-AA como compatibilizante. Há uma diferença significativa entre o PPv e o PPr: este último atinge a completa cristalização em tempos mais curtos. Como já observado na Figura 24, o PP

reciclado (ou reprocessado) é mais degradado do que o PP virgem, pois ele passou duas vezes pelo processo de extrusão. Quando degradado, o polipropileno sofre cisão de cadeia [39], reduzindo sua massa molar e fazendo as macromoléculas mais curtas do PP reciclado atuarem como nucleantes, onde a difusão das cadeias de baixa massa molar é facilitada.

Figura 30: Progresso do processo de cristalização em função do tempo para: a) PP-g-AA; b) PP-g-MA. Isoterma a 132°C.



(a)



(b)

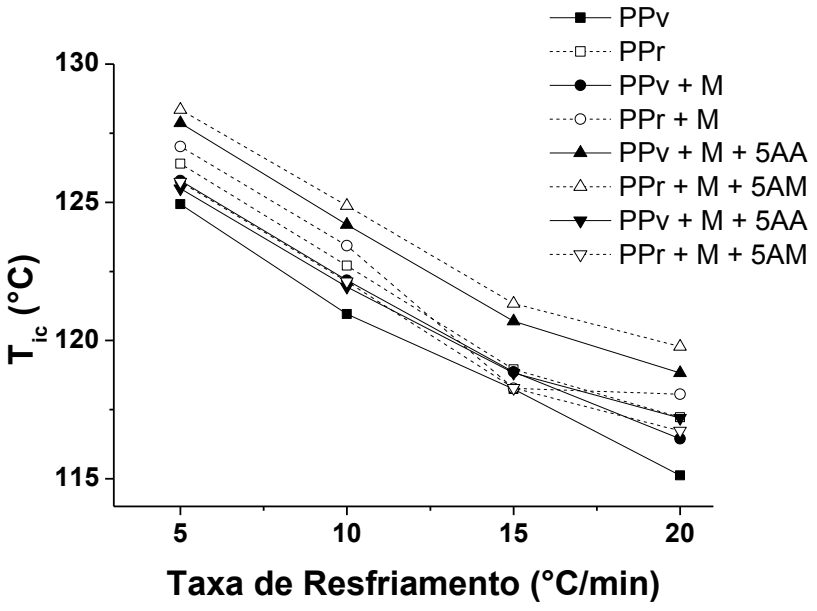
Fonte: A autora.

Adição de farinha de madeira, quer em PP virgem ou reciclado, leva a ligeira mudança para tempos mais longos de cristalização.

O uso de PP-g-AA, para compatibilizar a farinha de madeira em ambos os tipos de PP (virgem e reciclado), faz as curvas de cristalização mudar para tempos mais curtos que quando comparadas ao PP-g-AM. O efeito do PP-g-AA como um agente nucleante eficiente é conhecido da literatura [21]. O processo de cristalização é um pouco sensível à concentração de compatibilizante. Mesmo assim, é possível distinguir que, para ambos PPv e PPr, a maior concentração acelera o processo de cristalização. Figura 30.b mostra os resultados quando PP-g-AM é usado para compatibilização. Em comparação com PPv e PPr puros, este compatibilizante acelera o processo de cristalização, no entanto, dá origem a uma cinética mais lenta em comparação com o PP-g-AA. A mudança de concentração do PP-g-AM nos compósitos não altera significativamente o processo de cristalização, mas ao contrário de PP-g-AA, sua menor concentração torna o processo mais rápido.

Considerando o tratamento de Avrami para experiências isotérmicas, a contagem de tempo em fração de cristalização começa com o início da cristalização, e não é possível inferir quais mecanismos de nucleação ou de crescimento que mudam. A fim de verificar este efeito, experimentos não-isotérmicos mostraram o início e a temperatura de cristalização (T_{ic}), a qual foi plotada em função da taxa de resfriamento, como mostra a Figura 31.

Figura 31: Temperatura de início de cristalização em função da taxa de resfriamento.



Fonte: A autora.

Os resultados para todas as amostras não são mostrados, mas todos seguiram a mesma tendência. Como esperado, há um comportamento geral decrescente de T_{ic} de acordo com o aumento da taxa de resfriamento. A T_{ic} para PPv é menor do que o PPr para todas as velocidades de resfriamento, o que significa que a nucleação para o último ocorre primeiro. Os resultados da cristalização não-isotérmica serão aprofundados mais adiante.

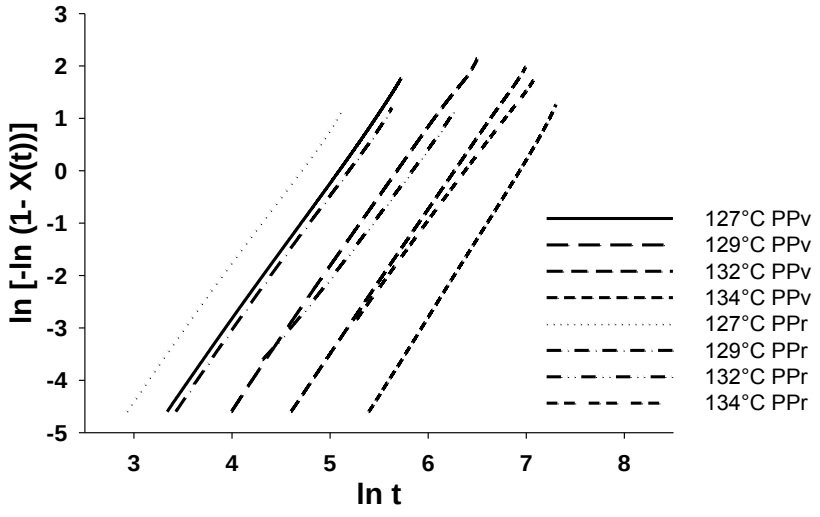
A adição de farinha de madeira, tanto ao PP virgem quanto ao PP reciclado, leva a um aumento na T_{ic}, mostrando o efeito de nucleação da madeira no polipropileno. No entanto, o tempo para a completa cristalização (Figura 30) para as composições com a madeira é maior do que para polímeros puros, que pode ser atribuído à fase crescimento mais lento. Neste caso, a madeira atua como nucleante, mas perturba o crescimento de cristais, devido à barreira física. O uso de PP-g-AA para compatibilizar a farinha de madeira com ambos os tipos de PP elevam a T_{ic}. O compatibilizante PP-g-AM pouco influenciou a T_{ic} quando compara-se o PPv do PPr.

A taxa de cristalinidade relativa, *X (t)*, está relacionado com o tempo de cristalização de acordo com a equação de Avrami [78]:

$$X(t) = 1 - \exp(-K \cdot t^n) \qquad \textbf{Equação 12}$$

onde *n* é o expoent Avrami, a função do processo de nucleação, e *K* é a constante de velocidade de cristalização isotérmica. O gráfico de ln [-ln (1-X (t))] em função de ln t é mostrado na Figura 32 para PPv e PPr em todas as temperaturas testadas.

Figura 32: Curvas de Avrami para polipropileno virgem e reprocessado.



Fonte: A autora.

O gráfico de Avrami foi apresentado apenas para PPv e PPr, mas as condições de todos os compósitos seguem a mesma tendência. Para todas as amostras examinadas, pôde-se estudar toda a faixa de 0,01 a cristalinidade de 100%. As curvas estão perfeitamente em linha reta, com uma inclinação única, o que significa que prevalece apenas a cristalização primária. A análise de Avrami ignora os efeitos da nucleação secundária que pode ocorrer, e esta é significativa nos estágios finais do processo de cristalização, quando o compósito se cristaliza [79]. No entanto, neste trabalho, de acordo com as curvas da Figura 32, a cristalização secundária é desprezível ou ausente. Para todas as temperaturas de cristalização, as curvas de PPr são apresentadas a tempos mais curtos quando comparadas com o PPv, na mesma temperatura de cristalização.

O gráfico da Figura 32 também fornece por regressão o cálculo dos valores de *n* e *K*: a primeira é a inclinação da curva, e a segunda o intercepto com o eixo-y, todos eles estão mostrados na Tabela 6. Os valores não puderam ser calculados para as composições com 5 e 10% de PP-g-AA, em 127°C, porque a curva tal não foi obtida devido à rápida cristalização.

A literatura relata que valores de $n = 2$, 3 ou 4 indicam um, dois ou três geometrias dimensionais de crescimento, respectivamente [80]. No estudo da cinética de Avrami, assume-se que $n = 3$ para um cristalito de forma esférica, porém, no presente trabalho, os resultados foram diferentes, ou seja, os valores de *n* foram menores que 3. A principal forma morfológica dos polímeros é a formação esferulítica, onde os esferulitos são formados a partir de cristalitos de duas dimensões, que crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções e são unidos entre si por moléculas que participam de mais de um cristalito mantendo-os unidos [25]. Neste estudo, a maioria dos valores de *n* permaneceram na faixa de 1,9 e 2,3. Um valor *n* entre 2 e 3 significa que os cristais apresentam geometria esferulítica, com nucleação intermediária entre instantânea e esporádica [81]. As diferenças nos valores de *n* podem ser atribuídas às formas complexas de nucleação e às mudanças na densidade do material. Quillen et al. mostraram que a presença de uma camada transcristalina (*layer transcrystalline* - *TCL*) muda o expoente *n* obtido a partir da análise Avrami [82]. Neste estudo, a mudança no valor de *n* está relacionada à mudança na forma dos cristais, devido as alterações na nucleação com a inclusão de carga, ou seja, pode ser sugerido que a farinha de madeira atua como agente de nucleação heterogênea para o PP.

Tabela 6: Parâmetros de Avrami da cristalização isotérmica.

Temperatura (ºC) / Amostras	127°C		129°C		132°C		134°C	
	n	**K**	**n**	**K**	**n**	**K**	**n**	**K**
PPv	2,2	2,4E-05	2,1	10,0E-06	2,2	2,2E-06	2,3	2,7E-07
PPv + M	2,1	3,4E-05	2,0	1,1E-05	2,1	2,6E-06	2,1	8,9E-07
5% PP-g-AA	-	-	2,2	7,4E-05	2,2	2,2E-05	2,2	5,8E-06
5% PP-g-AM	2,1	1,3E-04	2,1	3,3E-05	2,2	6,6E-06	2,0	7,4E-06
10% PP-g-AA	-	-	2,2	9,0E-05	2,2	2,6E-05	2,3	5,7E-06
10% PP-g-AM	2,1	1,5E-04	2,0	4,0E-05	2,2	5,2E-06	2,0	3,0E-06
PPr	1,9	1,6E-04	2,0	5,1E-05	2,1	5,9E-06	2,0	3,6E-06
PPr + M	2,0	1,2E-04	2,1	1,4E-05	2,1	4,9E-06	2,1	1,8E-06
5% PP-g-AA	-	-	2,2	6,8E-05	2,2	2,0E-05	2,2	6,0E-06
5% PP-g-AM	2,1	1,1E-04	2,1	3,2E-05	2,2	4,5E-06	2,1	3,5E-06
10% PP-g-AA	-	-	2,2	1,2E-04	2,2	3,0E-05	2,2	1,3E-05
10% PP-g-AM	2,0	1,7E-04	2,1	2,2E-05	2,1	7,4E-06	2,0	4,6E-06

Fonte: A autora.

O meio-tempo de cristalização ($t_{1/2}$) é o momento em que o grau de cristalização chega a 50% e é calculado pela Equação 13 [83], [84]:

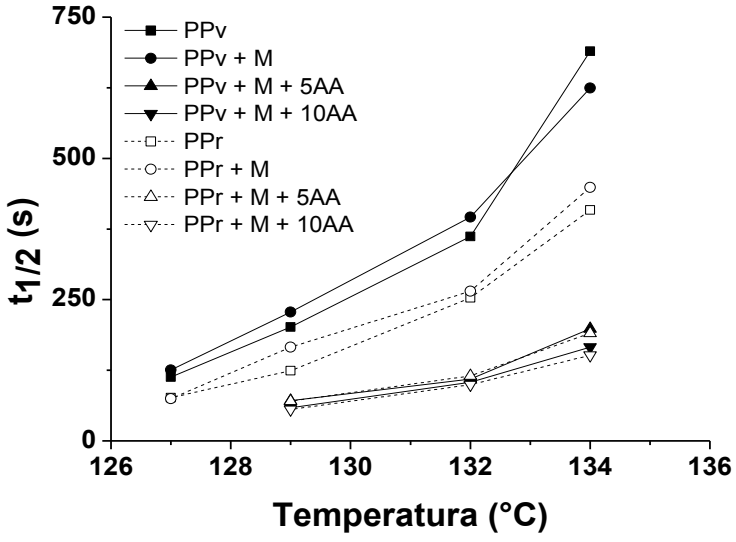
$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n} \qquad \textbf{Equação 13}$$

Observa-se na Equação 13, que *K*, a constante de velocidade de cristalização isotérmica, é inversamente proporcional ao $t_{1/2}$. A Figura 33 mostra o gráfico de $t_{1/2}$ em função das temperaturas de cristalização para todas as composições analisadas. Como esperado, o aumento da temperatura de cristalização isotérmica dá origem a um aumento do meio-tempo de cristalização, diminuindo *K*, devido à dificuldade na nucleação de cristais em temperaturas

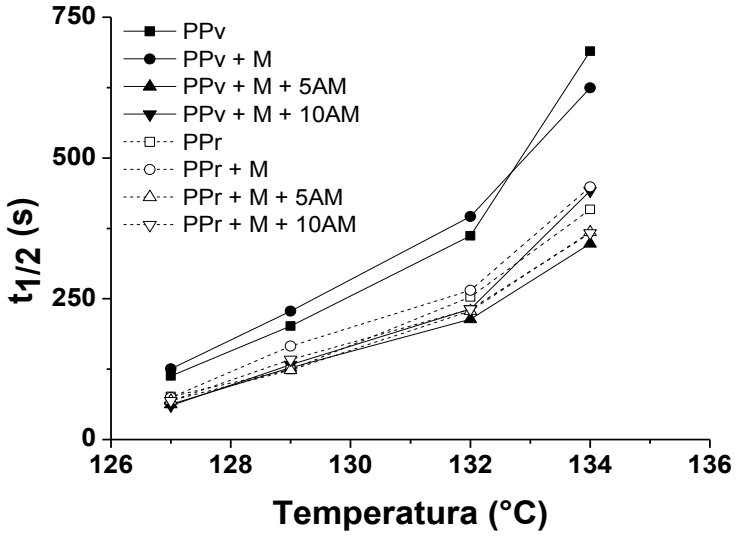
elevadas. Este comportamento foi igualmente observado por Li e colaboradores, citado por Freitag [55], que viram que o $t_{1/2}$ aumenta e a constante da taxa de cristalização diminui com o aumento da temperatura de cristalização. Os valores do meio-tempo das amostras aumentam à medida que a temperatura de cristalização também aumenta, porque, quanto mais perto da temperatura de fusão (aproximadamente 164,8°C, segundo as análises das amostras do trabalho pelo DSC), mais dificultada será a cristalização, onde há maior mobilidade nas estruturas de cadeia dos compósitos, levando um maior tempo para concluir suas cristalizações. Comparativamente, PPv apresentou valores maiores de $t_{1/2}$ do que PPr para todas as temperaturas usadas para cristalizar os materiais. Isto corrobora a discussão feita através da Figura 33, que diz que o PP reciclado é mais propenso à nucleação e crescimento dos cristais que PPv.

A adição de farinha de madeira em ambos os tipos de PP leva a um aumento no $t_{1/2}$ em ambos os casos. Este fato é atribuído à falta de adesão entre a camada transcristalina do PP e a farinha de madeira, e a ausência de compatibilidade evita a etapa de nucleação. O uso de compatibilizantes diminui este tempo, especialmente para os compósitos com PP-g-AA, e suas respectivas concentrações afetam significativamente o meio-tempo de cristalização. O PP-g-AA é um eficiente agente de nucleação, e quanto maior sua concentração, menor é o $t_{1/2}$, e, conseqüentemente, maior é a taxa de cristalização. A adição do compatibilizante PP-g-AM aos compósitos mostrou resultados semelhantes do meio-tempo de cristalização sem sua presença. Ainda, o PP reciclado e seus compósitos mostraram menor $t_{1/2}$ em comparação ao PP virgem e seus compósitos, decorrente das quebras de cadeias causadas pela segunda extrusão. Essa característica de ambos os compatibilizantes (PP-g-AA e PP-g-AM) é atribuída a um processo de compatibilização realizado entre PP e farinha de madeira, cujo misturas tiveram melhor adesão interfacial.

Figura 33: Meio-tempo de cristalização ($t_{1/2}$) em função das temperaturas de cristalização de PPv e PPr e seus respectivos compósitos com farinha de madeira. Em (a) PP-g-AA e em (b) PP-g-AM.



(a)



(b)

Fonte: A autora.

5.5.1.1 Energia de Ativação da Cristalização Isotérmica

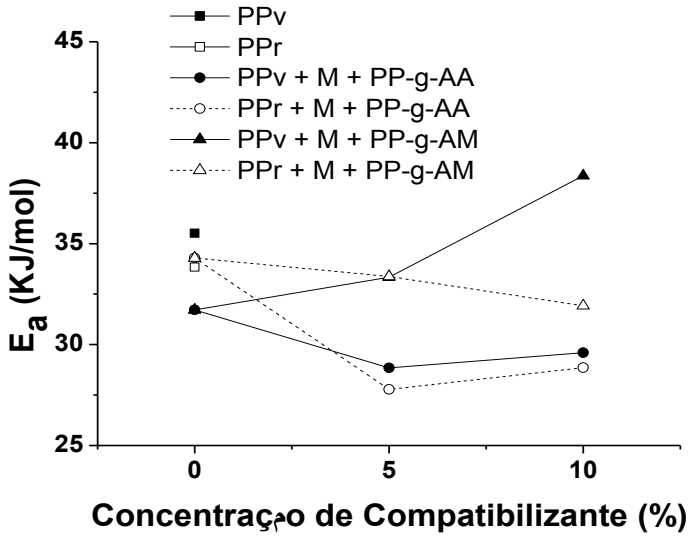
A energia de ativação da cristalização pode ser calculado pelo parâmetro da taxa de cristalização (*K*), obtido a partir do intercepto das curvas de Avrami. Assim, *K* pode ser descrito por uma relação de Arrhenius, de acordo com a Equação 14 [78]:

$$K^{\frac{1}{n}} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_c}\right)$$ **Equação 14**

onde K_0 é uma temperatura constante independente, E_a é a energia de ativação de cristalização, T_c é a temperatura de cristalização, e R é a constante dos gases. Um gráfico de ln $(K)^{1/n}$ em função de $1/T_c$ fornece E_a/R como a inclinação e ln K_0 como intercepto com o eixo-y. Dessa forma, obtém-se os valores de E_a, como é mostrado na Figura 34.

Tanto para o PPv como para o PPr, o uso de PP-g-AA como compatibilizante resultou na baixa energia de ativação à medida que aumenta a sua concentração, considerando o valor de E_a do PP virgem como referência. A presença deste agente de acoplamento favorece a nucleação de cristais, diminuindo a energia de ativação necessária para realizar esta etapa. Quanto ao PP-g-AM, o mesmo efeito é observado apenas para o PP reciclado como matriz, já com o PP virgem, há um comportamento inverso, ou seja, a energia de ativação da cristalização cresce com o aumento da concentração deste agente compatibilizante. Uma vez que PP-g-AM não tem um efeito de nucleação de destaque, isso pode ser explicado pelas ligações resultantes das reações de compatibilização, o que leva a um aumento no massa molar geral, resultando em maior energia para nucleação e crescimento dos cristais.

Figura 34: Gráfico da energia de ativação (E_a) para as amostras examinadas.



Fonte: A autora.

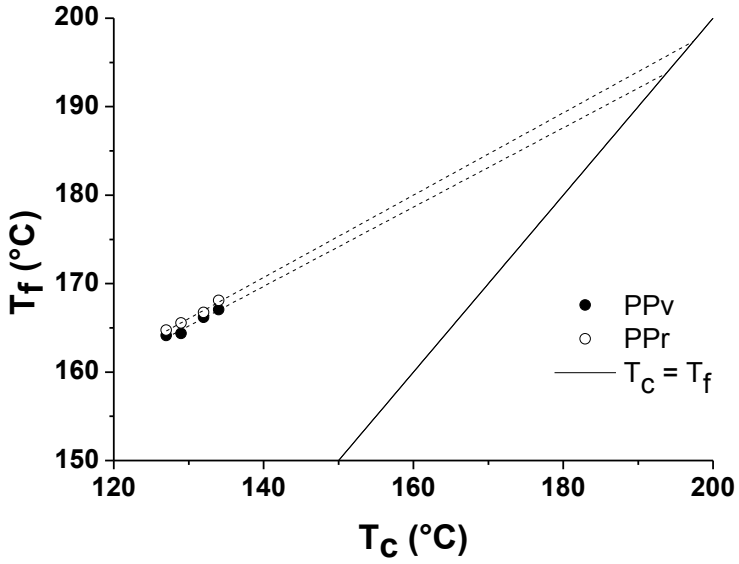
A alta energia de ativação da cristalização significa taxas mais baixas de cristalização e, consequentemente, mais difícil torna-se o desenvolvimento do processo de cristalização. No entanto, Zhao et al. [85] afirmaram que tal comportamento pode ser resultado do duplo efeito do compatibilizante. De um lado, pode funcionar como núcleo de cristalização heterogênea, favorecendo o crescimento dos cristais, principalmente na interface. Por outro lado, agentes de nucleação podem perturbar a transferência de segmentos macromoleculares do polímero fundido para o crescimento da superfície do cristal, devido à fraca interação entre o agente e as cadeias do polímero, levando a um aumento na energia de ativação. No entanto, a nucleação é a etapa de controle durante a cristalização, e o aumento da taxa de nucleação resulta em um aumento da taxa de cristalização total e da temperatura de cristalização.

5.5.1.2 Temperatura de Fusão de Equilíbrio

O gráfico de Hoffman-Weeks [86] permite que se calcule o valor da temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^0), que consiste em uma temperatura de fusão de um cristal com espessamento lamelar hipoteticamente infinito. Este conceito leva a afirmação de que quanto mais espessa a lamela de um cristal, maior sua temperatura de fusão. Este valor é obtido pela plotagem de temperatura de fusão (T_f) versus temperatura de cristalização isotérmica (T_c) dos cristais formados, pela intercepção de uma extrapolação da curva de regressão, assumindo que $T_f = T_c$. A Figura 35 mostra este gráfico para PP virgem e PP reciclado. O mesmo comportamento foi observado para todas as outras amostras, por isso não há a necessidade de ser mostrado novamente. O menor o valor de R^2 foi de 0,985, correspondente ao compósito de PP virgem com farinha de madeira e 5% de PP-g-AA, o que mostra que todas as regressões foram estatisticamente adequadas.

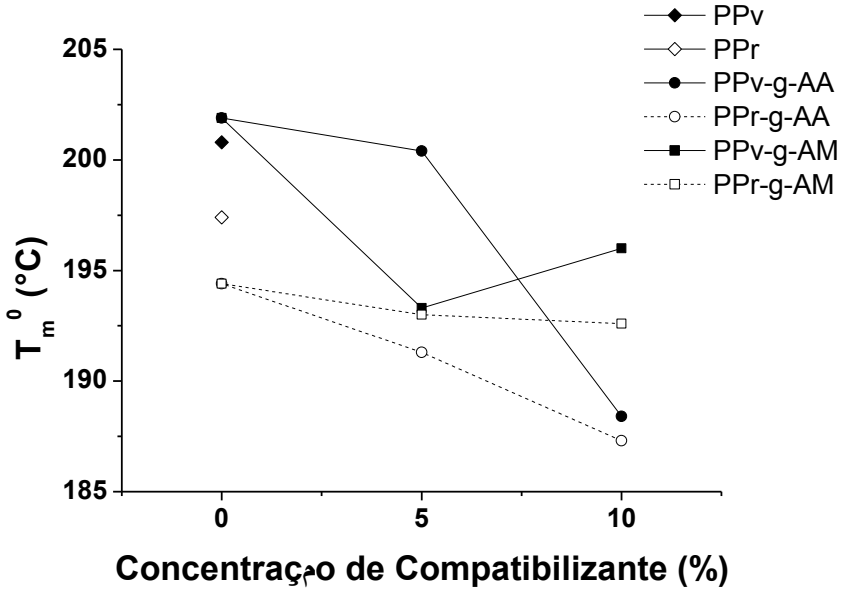
A Figura 36 mostra os valores de T_m^0 tanto para o PP virgem quanto para o PP reciclado e seus compósitos com a farinha de madeira, em função da concentração de compatibilizante utilizada nestes.

Figura 35: Gráfico de Hoffman-Weeks para PP virgem e PP reciclado. Para ambos os materiais, $R^2 > 0{,}985$.



Fonte: A autora.

Figura 36: Gráfico de T_m^0 em função da concentração de compatibilizante, para PP virgem e PP reciclado e seus compósitos.



Fonte: A autora.

A temperatura de fusão do polipropileno aumenta à medida que a temperatura de cristalização também aumenta, que está diretamente relacionada com o tamanho dos cristais de PP formados. O PP virgem tem T_m^0 maior ao PP reciclado. Os T_m^0 dos compósitos de PP

virgem tiveram um ligeiro acréscimo em comparação ao PPv puro, o que deixa evidente que a cristalinidade nestes compósitos torna-se maior com a adição de carga. Este efeito também tem sido observado com diversas cargas minerais em compósitos de PP [84], [87]. No entanto, a adição de farinha de madeira ao polímero torna esse comportamento o oposto para os compósitos com PP reciclado, onde a adição de carga levou à uma diminuição do ponto de fusão, justamente pela fragilidade do material já reciclado, atribuída as curtas macromoléculas resultantes do processo de degradação durante a segunda etapa de extrusão. Estas cadeias mais curtas não são capazes de produzir cristais com lamelas mais espessas. A adição de compatibilizantes nos compósitos mostrou pouca influência nas temperaturas de fusão.

Para todos os compósitos, a tendência geral é que a utilização de compatibilizantes resulta em uma redução no T_m^0. As partículas de farinha de madeira podem levar à formação de esferulitos imperfeitos e instáveis. Lopez-Manchado e Arroyo [86] também concluíram que a adição de fibras sintéticas de PP resulta em um decréscimo de T_m^0.

Além disso, a aderência entre a madeira e polímero favorecem a nucleação de pequenos cristais. De fato, o aumento da concentração de compatibilizante aumenta a aderência entre a madeira e polímero e resulta em uma diminuição no valor de T_m^0. Isto é corroborado com os dados da energia de ativação da cristalização, em que os valores resultantes de energias mais baixas são atribuídas às amostras com compatibilizante, devido ao efeito de nucleação que eles exercem sobre o polipropileno.

5.5.2 Cinética de Cristalização Não-Isotérmica

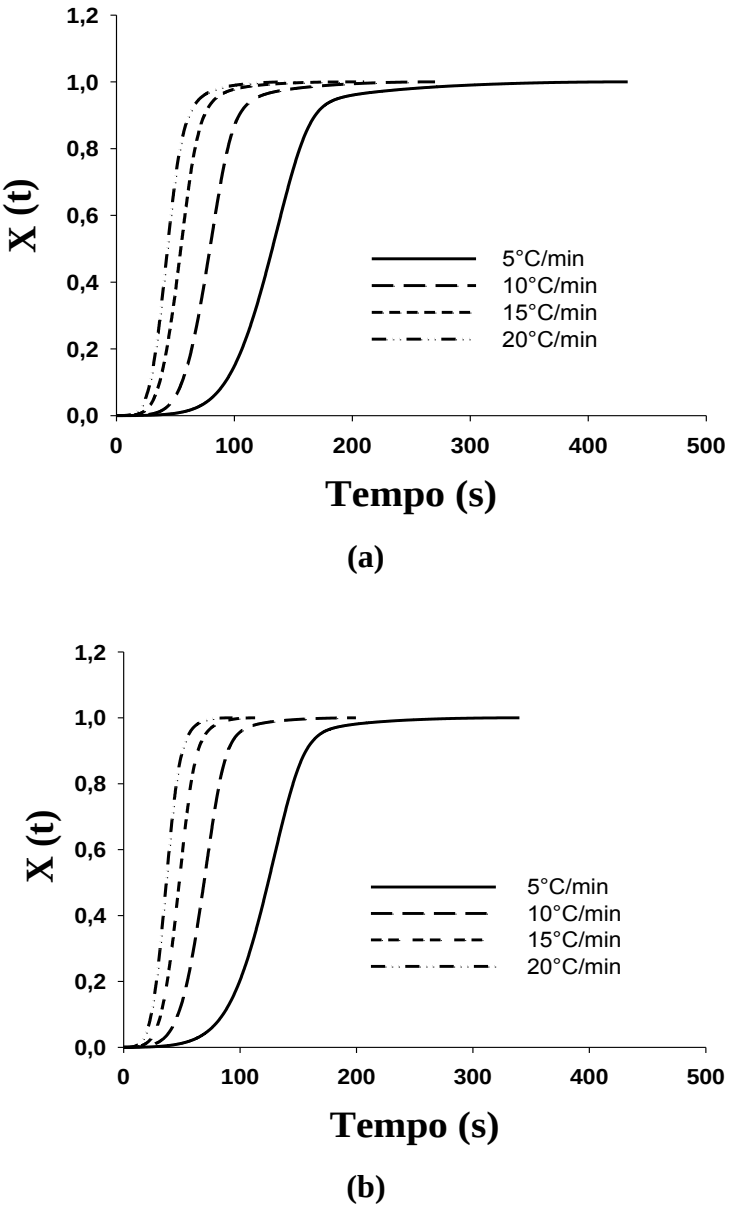
A equação de Avrami foi desenvolvida para a cristalização isotérmica, entretanto, ela também pode ser usada para o estudo em processo não-isotérmico.

O PP virgem, PP reciclado e seus compósitos foram submetidos ao tratamento térmico em diferentes velocidades de resfriamento, utilizando o DSC, e a cristalização desses materiais foi estudada sob condições não-isotérmicas. A cinética de cristalização não-isotérmica, então, foi avaliada pelo modelo cinético de Avrami, com suas devidas correções à medida do necessário.

De acordo com o estudo já realizado na cinética de cristalização isotérmica, a taxa de cristalinidade relativa, $X(t)$, está relacionado com o tempo de cristalização de acordo com a equação de Avrami (Equação 12) [78]. A cristalinidade relativa (X), então, foi obtida através da integração do pico exotérmico durante o processo de cristalização em função do tempo,

podendo ser também obtida em função da temperatura. A Figura 37 mostra a cristalinidade relativa em função do tempo para o PP virgem e o PP reciclado em diferentes taxas de resfriamento. As curvas de todos os compósitos seguiram a mesma tendência, por isso não há a necessidade de serem mostradas.

Figura 37: Curvas das cristalinidades relativas em função do tempo em diferentes taxas de resfriamento. Em (a) PPv e (b) PPr.



Fonte: A autora.

A variação da taxa de resfriamento não alterou o formato das curvas, indicando que somente o efeito de retardação da taxa de resfriamento na cristalização é observado nessas

curvas [88]. Observa-se que a cristalização das amostras submetidas a taxas de resfriamento menores ocorreu em um intervalo de tempo maior, consequentemente, o processo de cristalização é controlado pela nucleação. Segundo a constatação de Di Lorenzo [89], as amostras inicialmente apresentaram uma cristalização mais lenta, já entre 20 e 80% a cristalização ocorre rapidamente, em curto espaço de tempo, e após esta etapa, o processo volta a tornar mais lento devido aos encontros que ocorrem entre os cristais.

A partir dos dados destas curvas, pôde-se obter o tempo necessário para a cristalização de 50% da fração total cristalizada das amostras, $t_{1/2}$, e a taxa de cristalização (G_c). A taxa de cristalização é calculada pelo inverso de $t_{1/2}$, e todos estes resultados estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Dados cinéticos do PP e seus compósitos do processo de cristalização não-isotérmica.

	5°C/min		10°C/min		15°C/min		20°C/min	
Amostras	**$t_{1/2}$ (s)**	**G_c (s^{-1})**	**$t_{1/2}$ (s)**	**G_c (s^{-1})**	**$t_{1/2}$ (s)**	**G_c (s^{-1})**	**$t_{1/2}$ (s)**	**G_c (s^{-1})**
PPv	132,1	7,6E-03	79,3	1,3E-02	54,6	1,8E-02	43,6	2,3E-02
PPv + M	108,9	9,2E-03	63,4	1,6E-02	46,6	2,2E-02	34,5	2,9E-02
PPv + M + 5%AA	109	9,2E-03	59,2	1,7E-02	41,2	2,4E-02	32,7	3,1E-02
PPv + M + 5%AM	110,6	9,0E-03	61,4	1,6E-02	41,4	2,4E-02	33,8	3,0E-02
PPv + M + 10%AA	109,1	9,2E-03	59,3	1,7E-02	43,1	2,3E-02	32,6	3,1E-02
PPv + M + 10%AM	116,7	8,6E-03	59,5	1,7E-02	39,8	2,5E-02	32,2	3,1E-02
PPv + M + 15%AA	109,1	9,2E-03	62,5	1,6E-02	44,7	2,2E-02	34,9	2,9E-02
PPv + M + 15%AM	113,5	8,8E-03	62,8	1,6E-02	61,2	1,6E-02	34,6	2,9E-02
PPr	124,1	8,1E-03	69,1	1,4E-02	47,8	2,1E-02	37,5	2,7E-02
PPr + M	126,8	7,9E-03	70,6	1,4E-02	65	1,5E-02	37,6	2,7E-02
PPr + M + 5%AA	120,8	8,3E-03	62,5	1,6E-02	45,8	2,2E-02	33,8	3,0E-02
PPr + M + 5%AM	116,9	8,6E-03	64,6	1,6E-02	58,3	1,7E-02	34,6	2,9E-02
PPr + M + 10%AA	112	8,9E-03	60,1	1,7E-02	37,2	2,7E-02	33	3,0E-02
PPr + M + 10%AM	106,1	9,4E-03	64,4	1,6E-02	44	2,3E-02	34,4	2,9E-02
PPr + M + 15%AA	112,8	8,9E-03	66	1,5E-02	42,1	2,4E-02	35,9	2,8E-02
PPr + M + 15%AM	112,2	8,9E-03	61,4	1,6E-02	43,9	2,3E-02	34,4	2,9E-02

Fonte: A autora.

De acordo com a Tabela 7, observa-se, que as amostras apresentam valores de $t_{1/2}$ que decrescem com o aumento da taxa de resfriamento. A massa molar também inflencia a T_c dos materiais, pois quanto maior ela é, mais rápida será a cristalização. Isto pode ser observado ao adicionar a farinha de madeira ao PPv, que faz com que o tempo de cristalização diminua devido à maior MM do compósito. Com o PPr, não houve alteração significante no $t_{1/2}$ com a adição de carga, possivelmente decorrente das menores cadeias de PPr pelo

reprocessamento. Com a presença dos compatibilizantes, o tempo de cristalização também diminuiu, fato que pode ser explicado pela maior adesão da farinha de madeira à matriz polimérica, tornando-se um eficaz agente de nucleação, demandando menos tempo para completar a etapa de cristalização do material. Logo, o tempo de cristalização (t_c) é influenciado pela adição de agente nucleante e pela taxa de resfriamento (R_c).

No geral, comparando-se o PP puro (sem adição de cargas) ao PP com agente nucleante (farinha de madeira), tanto para o PPv quanto para o PPr, é possível observar que os compósitos apresentaram menor $t_{1/2}$ e maior taxa de cristalização, já que estes são inversamente proporcionais. Entre os compatibilizantes houve pouca alteração no meio-tempo de cristalização, não sendo significante. Entre o PPv e o PPr puros, o primeiro cristaliza em maior tempo, em todas as taxas de resfriamento, justamente pelo fato do PPr apresentar curtas macromoléculas em sua estrutura, decorrentes da cisão de suas cadeias durante a etapa de segunda extrusão, tornando o material susceptível a cristalizar antes.

Apesar da equação de Avrami ter sido desenvolvida para estudos em casos de cristalização isotérmica, ela pode também ser usada para estudos em processos não-isotérmicos. Porém, a equação de Avrami (Equação 12) deve ser corrigida para este tipo de tratamento, onde o valor de *K*, taxa de cristalização, sofre modificações, uma vez que a temperatura está em constante mudança durante as medições. Assim, o parâmetro caracterizando a cinética de cristalização não-isotérmica foi definido por Jeziorny, citado por Freitag [55], como:

$$\ln Z_c = \frac{\ln K}{R_c} \qquad \textbf{Equação 15}$$

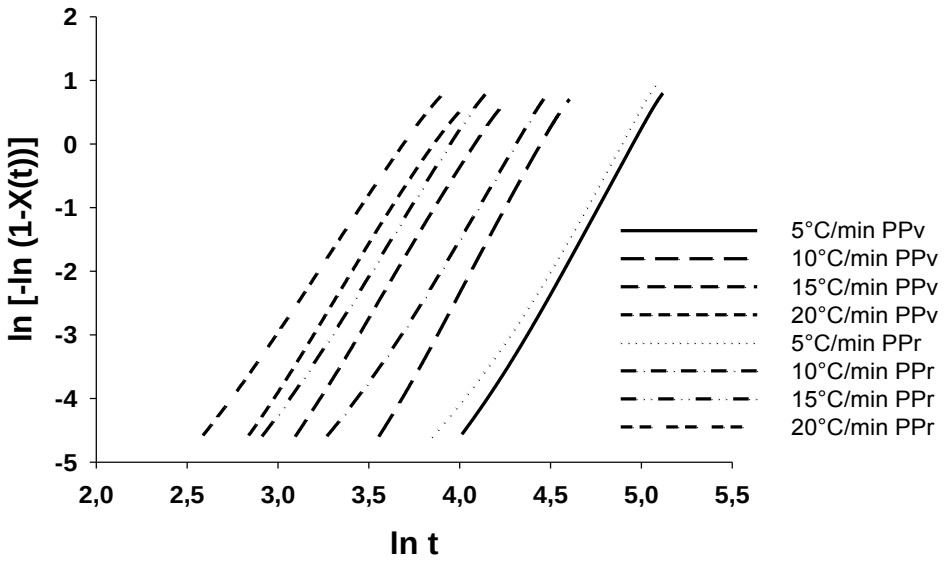
onde R_c é a taxa de resfriamento.

As curvas ln[-ln[1-(X(t)]] versus ln t para as amostras de PPv e PPr estão representadas na Figura 38, através da qual pôde-se obter, por regressão, o cálculo dos valores estimados de *n*, Z_c e *K*, que estão mostrados na Tabela 8. O gráfico de Avrami foi feito apenas para PPv e PPr, mas as condições de todos os compósitos seguem a mesma tendência.

No geral, os valores de *n* ficaram entre 4 e 5 para. Segundo Hiemenz [90], com os valores de *n* próximos a 4, pode-se dizer que a nucleação deu-se com a forma de crescimento tridimensional, esporadicamente nucleado e cristalizou em uma morfologia esferulítica. Estes valores de *n* foram superiores em comparação com as amostras que foram tratadas por cristalização isotérmica, pois no tratamento da cinética de cristalização não-isotérmica levam-

se em consideração as diferentes taxas de resfriamento, enquanto que na cinética de cristalização isotérmica os dados são tratados com uma única taxa.

Figura 38: Gráfico de ln [-ln (1-X(t))] em função de ln t para PPv e PPr, em diferentes taxa de resfriamento.



Fonte: A autora.

Tabela 8: Parâmetros cinéticos do processo de cristalização não-isotérmica de PPv, PPr e seus compósitos.

	5°C/min			10°C/min			15°C/min			20°C/min		
Amostras	**n**	**Z_c**	**k**	**n**	**Z_c**	**k**	**n**	**Z_c**	**k**	**n**	**Z_c**	**k**
PPv	5	0,0068	1,50E-11	5,2	0,099	8,80E-11	4,6	0,28	5,50E-09	4,6	0,41	2,08E-08
PPv + M	4,2	0,019	2,44E-09	4,3	0,16	1,18E-08	4,7	0,29	9,20E-09	4,2	0,46	2,25E-07
PPv + M + 5%AA	4,9	0,0095	7,91E-11	4,7	0,14	2,61E-09	4,6	0,31	2,42E-08	4,4	0,45	1,44E-07
PPv + M + 5%AM	4,6	0,013	3,31E-10	4,5	0,15	4,94E-09	4,3	0,34	7,42E-08	4,3	0,46	1,64E-07
PPv + M + 10%AA	4,7	0,011	1,54E-10	4,6	0,14	3,96E-09	5	0,28	4,22E-09	4,5	0,45	1,34E-07
PPv + M + 10%AM	5,1	0,0071	1,86E-11	4,6	0,14	3,78E-09	4,4	0,33	4,90E-08	4,5	0,45	1,19E-07
PPv + M + 15%AA	4,8	0,01	1,09E-10	4,9	0,13	1,18E-09	4,9	0,28	5,67E-09	4,6	0,43	7,19E-08
PPv + M + 15%AM	4,7	0,011	1,79E-10	4,6	0,14	3,98E-09	5,5	0,22	1,08E-10	4,5	0,44	7,21E-08
PPr	4,7	0,01	1,01E-10	4,6	0,14	2,31E-09	4,5	0,3	1,69E-08	4,3	0,45	1,18E-07
PPr + M	4,9	0,0079	3,01E-11	4,8	0,12	7,99E-10	5,1	0,24	3,85E-10	4,6	0,42	3,80E-08
PPr + M + 5%AA	5,4	0,0055	4,90E-12	5,3	0,11	2,11E-10	5,1	0,26	1,96E-09	4,7	0,43	5,71E-08
PPr + M + 5%AM	5	0,0083	3,86E-11	5	0,12	6,85E-10	5,2	0,24	4,48E-10	4,8	0,42	2,72E-08
PPr + M + 10%AA	4,9	0,0091	6,27E-11	4,7	0,14	2,44E-09	4,4	0,33	7,41E-08	4,7	0,43	5,72E-08
PPr + M + 10%AM	4,6	0,012	2,72E-10	5	0,12	5,91E-10	4,7	0,3	1,31E-08	4,7	0,43	3,99E-08
PPr + M + 15%AA	4	0,02	3,15E-09	5,1	0,12	4,21E-10	5,2	0,26	2,00E-09	5	0,4	1,13E-08
PPr + M + 15%AM	4,7	0,011	1,32E-10	4,6	0,15	4,45E-09	4,6	0,3	1,80E-08	4,7	0,43	3,97E-08

Fonte: A autora.

Para o PPv, os valores de *n* decresceram com a adição da farinha de madeira e compatibilizantes. Segundo Medeiros [91] supõe-se que cargas nucleantes, quando incorporadas aos polímeros, possam dar início à nucleação em temperaturas mais próximas à temperatura de fusão ou inibir o crescimento normal do cristal por causa da curta distância entre os centros de nucleação, afetando todo o processo. Então, a partir dos resultados obtidos, tem-se que o expoente de Avrami, *n*, diminuiu com a incorporação do agente nucleante efetivo – farinha de madeira – em comparação ao PPv puro, porém, a diferença dos valores de *n* não foi tão grande, afim de alterar a geometria dos cristais. Para o PPr, os valores de *n* aumentaram com a adição de carga e compatibilizantes à matriz polimérica, tornando a geometria dos cristais mais complexos, em resposta das cisões que as cadeias do polímero sofreram durante o reprocessamento.

Ainda, de acordo com os dados obtidos, a taxa de cristalização não-isotérmica de Avrami (Z_c) aumentou em comparação ao valor de *K* para todas as amostras, entre as diferentes velocidades de resfriamento. Na Figura 38, é possível observar que as curvas se desenvolvem em diferentes tempos, de acordo com a taxa de resfriamento, indicando justamente que a cristalização é influenciada pela mesma. Jain e colaboradores [92] encontraram comportamento semelhante de Z_c ao analisar PP com sílica, e observaram que a adição de carga resulta em um aumento nos valores de Z_c do polímero para uma mesma taxa de resfriamento.

Dessa forma, foi possível chegar a resultados condizentes com os da literatura quando analisa-se o PPv, o PPr e seus respectivos compósitos, pela cinética de cristalização não-isotérmica a partir do modelo de Avrami.

5.6 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

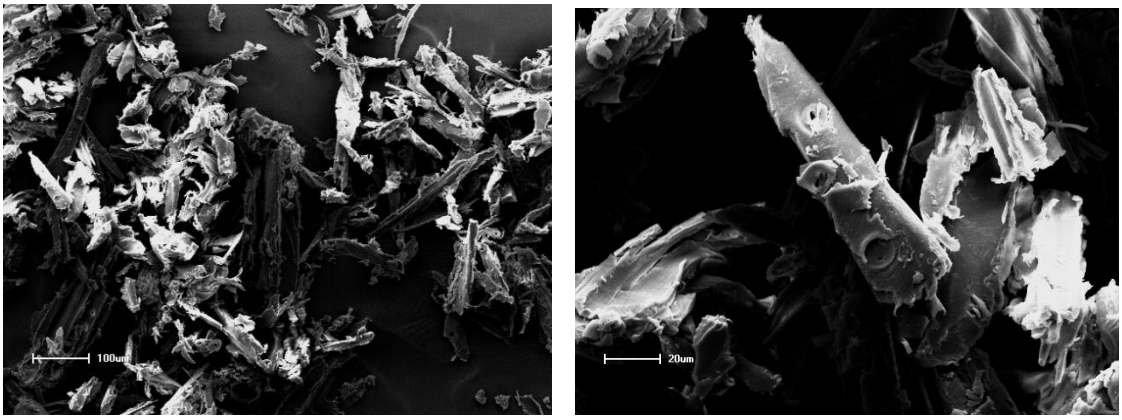
As imagens foram obtidas por diferentes ferramentas do MEV, através de incidência do feixe de elétrons em baixas e altas voltagens, aumentos baixos e altos, diferentes contrastes, imagens obtidas por elétrons secundários, entre outras. As informações contidas numa imagem só podem ser corretamente interpretadas se o mecanismo que originou este contraste for corretamente entendido.

Assim, seguem-se as diversas imagens obtidas das amostras que foram analisadas.

5.6.1 Morfologia da Carga Vegetal (Farinha de Madeira)

Foram feitas análises da estrutura física da farinha de madeira para que se possa, posteriormente, diferenciar sua presença no interior do compósito polimérico (Figura 39).

Figura 39: Micrografias da farinha de madeira pura (mesh 100).



(a) **(b)**

Fonte: A autora.

Percebe-se que farinha de madeira tende a forma de pequenas partículas. A utilização de cargas de pequenas dimensões em compósitos de matrizes termoplásticas facilita o processamento dos compósitos, devido ao fato de que podem ser empregados processos que são comumente utilizados para matrizes. Quanto menor o tamanho das partículas, menores são os efeitos da redução de tamanho causados pela sua quebra durante o processamento, pois quanto menor o tamanho de partícula, maior a energia necessária para ocasionar sua quebra [93].

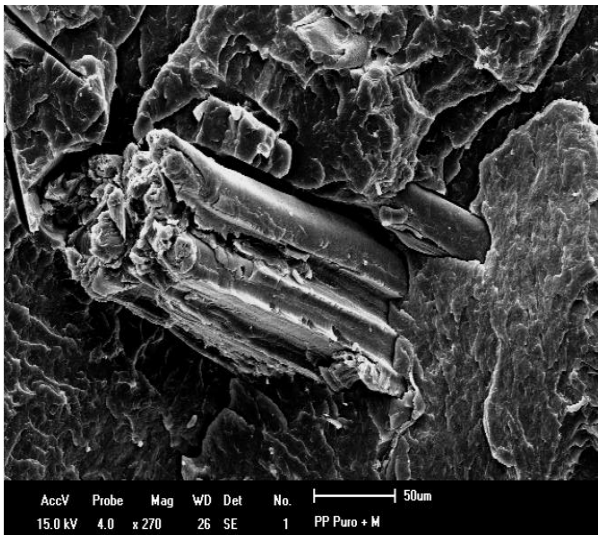
5.6.2 Avaliação Morfológica do Polipropileno e seus Compósitos

A Figura 40 mostra algumas micrografias de MEV da superfície de fratura criogênica das amostras. Para mais detalhes das micrografias de PP e de todos os seus compósitos, tanto PPv quanto PPr, ver Apêndice A.

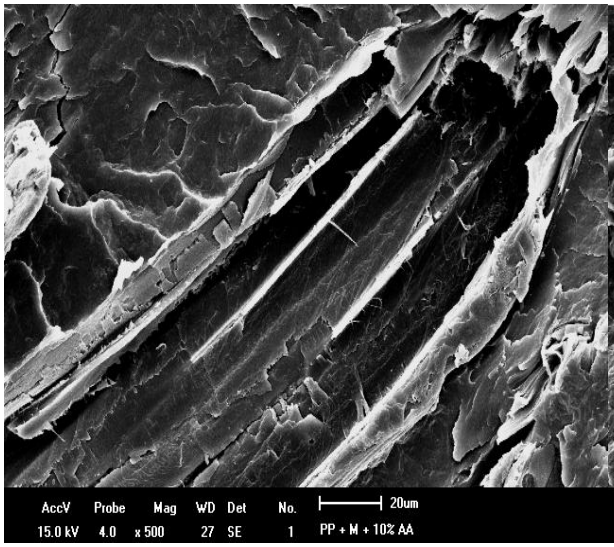
As micrografias deixam evidente a presença nos compósitos de poros e saliências entre a farinha de madeira e a matriz polimérica, pela falta de adesão entre estas duas fases, ou seja, os compósitos preparados sem a adição de compatibilizante mostraram uma superfície

menos homogênea e mais deformada, devido à fraca adesão interfacial formada neste sistema. A farinha de madeira presente nas superfícies das amostras, sem a presença de compatibilizante, apresentou espaços vazios ao redor, indicando a baixa molhabilidade e adesão da carga na matriz polimérica, para estes sistemas. Nestas micrografias é possível observar que se conserva a forma preferencial de partículas da farinha de madeira, mesmo após os processos de extrusão e injeção. Essas formas atribuem a característica reforçante do pó de madeira à matriz polimérica. Observa-se também que há a formação de aglomerações da farinha de madeira, o que deve influenciar negativamente no desempenho mecânico desses compósitos.

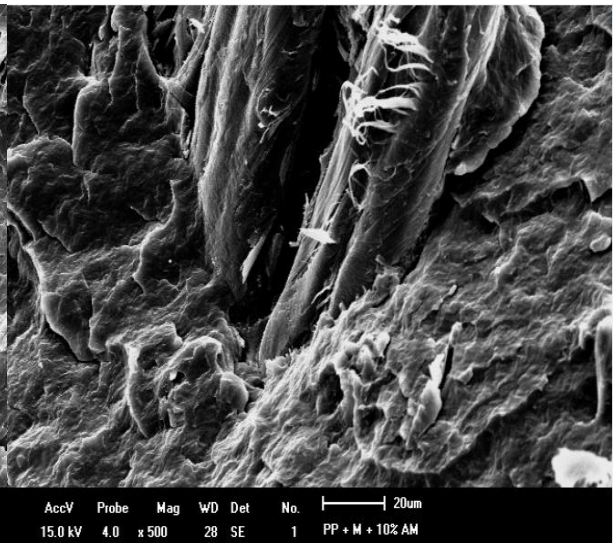
Figura 40: Micrografias dos compósitos com PPv: (a) PPv+M; (b) PPv+M+10%AA e (c) PPv+M+10%AM.



(a)



(b)



(c)

Fonte: A autora.

Já para os compósitos contendo compatibilizantes, as superfícies mostraram-se visivelmente mais homogêneas, pois a farinha de madeira ficou presa na matriz de PP, resultando em forte interação entre as fases dos sistemas, e pouca aglomeração. Desse modo, as superfícies dos compósitos contendo tanto o compatibilizante PP-g-AA quanto o PP-g-AM apresentaram uma maior homogeneidade do que a superfície dos compósitos contendo apenas a carga dispersa na matriz polimérica. Assim, constata-se uma boa interação interfacial entre a carga de reforço e a matriz polimérica, na presença de compatibilizantes.

Segundo Hristov et al, citado por Moresco [93], realmente é possível observar a falta de adesão da farinha de madeira à matriz polimérica sem a presença do compatibilizante. Já com o uso destes, observa-se uma camada de polímero revestindo a fase dispersa, indicando a maior compatibilidade entre as fases. Bledzki e Gassan [74] também concordam que compósitos de polipropileno/farinha de madeira, na presença de compatibilizantes, permitem a produção de compósitos com melhor dispersão da farinha de madeira à matriz polimérica, boa molhabilidade e adesão entre as duas fases.

Dessa forma, foi possível observar a eficácia dos papéis dos compatibilizantes nos compósitos polipropileno/farinha de madeira.

6 CONCLUSÃO

A Espectroscopia por Infravermelho mostrou, pela absorção dos picos e bandas características, que houve formação do produto de compatibilização, tanto com o PP-g-AA como para o PP-g-AM, assim como também a formação de grupos ésteres, os quais indicam a ligação da região polar dos compatibilizantes às hidroxilas da farinha de madeira.

Os experimentos reológicos mostraram que o cruzamento entre *G'* e *G''* de polipropileno reciclado foi deslocado para valores mais elevados de frequência e módulo, consequente da menor massa molar destes materiais decorrentes das cisões de cadeia pela segunda extrusão do PP reprocessado. Isto implica que o polipropileno reciclado sofreu degradação, havendo estreitamento na sua DMM. A adição de compatibilizantes aos compósitos também indicou menor massa molar destes, e também DMM mais estreita, o que significa que havia enovelamentos presentes nas estruturas dos compósitos, resultando em maiores interações entre os componentes da mistura.

A partir das caracterizações mecânicas, os compósitos em estudo apresentaram menor resistência aos esforços de impacto, em comparação ao PPv e PPr puros. A carga deveria atuar como reforço, dissipando a energia imposta ao material, porém, a compatibilidade entre as fases não foi suficiente para suportar tais tensões.

O processo de cristalização ocorreu mais rapidamente nas amostras preparadas com PPr e a adição de PP-g-AA como compatibilizante. Este composto é um agente de nucleação muito eficiente. Com o estudo da cinética de cristalização isotérmica pelo modelo de Avrami, foi observado que para todas as temperaturas de cristalização isotérmica, o PPr atinge o desenvolvimento de inteira cristalinidade em tempos mais baixos que o PPv. O valor de n foi mantido entre 1,9 e 2,3, o que significa a formação de cristais com geometria esferulítica e nucleação intermediária entre instantânea e esporádica. Como o expoente de Avrami n diminui para os compósitos, comparando com o PP puro, é possível afirmar que as partículas de madeira interferem na cristalização de polipropileno, resultando em esferulitos imperfeitos. O meio-tempo de cristalização para o PPr diminuiu, assim como também para os compósitos com a presença de compatibilizantes, principalmente PP-g-AA, devido à melhoria da adesão interfcial entre a madeira e o polipropileno. Os maiores valores de meio-tempo de cristalização foram encontrados para os compósitos PPv/madeira, sem a presença de compatibilizante. A energia de ativação da cristalização isotérmica foi mais baixa para PPr como matriz e PP-g-AA como compatibilizante. O gráfico de Hoffman-Weeks permitiu o cálculo da temperatura de fusão de equilíbrio, que foi elevado para PPv e PP-g-AM como

compatibilizante, fato atribuído ao desenvolvimento de cristais maiores e mais espessos. Como o compatibilizante PP-g-AA tem um efeito de nucleação mais forte, e cadeias de PPr mais curtas não estão propensos a promover o crescimento de cristal, estes materiais estão relacionados aos valores mais baixos de T_m^0.

Ainda com o modelo de Avrami, agora para a cinética de cristalização não-isotérmica, o meio-tempo de cristalização dos compósitos foi inversamente proporcional as taxas de resfriamento. A massa dos compósitos influenciou nas temperaturas de cristalização das amostras, pois a adição de carga diminuiu o tempo de cristalização das mesmas. Com a presença de compatibilizantes, este tempo também diminuiu, resultando em melhor efeito de nucleação com a adesão da farinha de madeira ao polímero. Com o ajuste do modelo de Avrami para diferentes taxas de cristalização, os valores encontrados de n ficaram entre 4 e 5, indicando que a nucleação ocorreu na forma de crescimento tridimensional, esporadicamente nucleado e cristalizou em uma morfologia esferulítica. Estes valores de n foram superiores em comparação com as amostras que foram tratadas por cristalização isotérmica, pois no tratamento da cinética de cristalização não-isotérmica levam-se em consideração as diferentes taxas de resfriamento, enquanto que na cinética de cristalização isotérmica os dados são tratados com uma única taxa.

O MEV ilustrou a interação polímero/farinha de madeira nos compósitos com e sem a presença de compatibilizantes. A adesão interfacial é melhorada com a adição de compatibilizantes.

Entre os dois compatibilizantes estudados, tanto na comparação geral entre os próprios agentes de acoplamento, quanto às diferentes concentrações utilizadas entre os mesmos, os resultados se mostraram muito próximos. Fato este muito interessante, já que grande parte dos estudos nesta área optam em trabalhar com o PP-g-AM, pois este mostra resultados muito bons na compatibilização polímero/madeira, mais satisfatórios que quando comparado ao PP-g-AA.

REFERÊNCIAS

1 BECKER, D. **Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU**. 2002, 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <www.fapesb.ba.gov.br>. Acesso em: 24 fev. 2010.

2 KLOCK, U. et al. **Química da Madeira.** 3. ed. rev. Curitiba, 2005. Disponível em:<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/quimicadamadeira.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2010.

3 LAMPO, R.; D T. NOSKER. Development and testing of plastic lumber materials for construction applications. **USACERL Technical Report 97/95**, jun. 1997. Disponível em: <http://www.cecer.army.mil/techreports/lamlum/LAMLUM_post.PDF>. Acesso: 22 jun 2010.

4 PCL – Polymers & Liquids Crystals. Virtual Textbook. Disponível em: <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>. Acesso em: 17 jun. 2010.

5 CENTRO Integrado de Manufatura e Tecnologia. **Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com Sisal – PP-SISAL**. 2005, 54 f. Relatório Técnico Final, Salvador, 2005. Disponível em: <www.fapesb.ba.gov.br>. Acesso em: 24 fev. 2010.

6 CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros:** Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 184 p.

7 ESTRUTURA da celulose. Disponível em: <www.fcfar.unesp.br>. Acesso em: 26 nov. 2011.

8 MARINELLI, A.L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 2, abr./jun. 2008.

9 SIRESP – Sindicato da Indústria de Resinas Plásticas. **Suzano Petroquímica e Marfinite desenvolvem produto à base de polipropileno e madeira.** Disponível em: <http://www.siresp.org.br/imprens/associadosr.php?nid=41>. Acesso em: 23 fev. 2010.

10 SCHLICKMANN, A. et al. **Composto de polipropileno reciclado com pó de madeira PPWOOD**. Disponível em:

<http://www.enq.ufrgs.br/cursos/grad/Pol_Intr/Grupo%202/pesquisa.htm>. Acesso em: 23 fev. 2010.

11 TOMASELLI, I. Mercado e comercialização de madeiras**. Revista da Madeira,** n. 38, p. 10-16, 1999.

12 YAMAJI, F. M. **Produção de compósito plástico-madeira a partir de resíduos da indústria madeireira.** 2004, 182 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

13 CAMARGO, A. S. de. **Compósitos de polipropileno reforçado com farinha de madeira para aplicações em produtos moldados por injeção**. 2006, 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade São Francisco, Itatiba, São Paulo, 2006.

14 DIAS, M. H. M. **Envelhecimento higrotérmico de compósitos de polipropileno/polipropileno maleado (PP-g-MAH)/fibra de vidro.** 2009, 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2009.

15 CASARIL, A. et al. Análise micromecânica dos compósitos com fibras curtas e partículas. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 408-419, 2007.

16 MILAGRES, E. G. et al. Compósitos de partículas de madeira de Eucalyptus grandis, polipropileno e polietileno de alta e baixa densidades. **Revista Árvore**, Viçosa, 2006, vol. 30, n. 3, p. 463-470, 2006.

17 LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR., A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites Part A:** Applied Science and Manufacturing**,** v. 38, n. 6, p. 1455-1461, jun. 2007.

18 DATTA, S.; LOHSE, D. J. **Polymeric Compatibilizers:** Uses and Benefits in Polymer Blends. Munish; Vienna; New York: Hanser Publishers, 1996. 543 p.

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

20 CORREA, A. C. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, vol. 13, n. 3, p. 154-165, jul./set. 2003.

21 MAI, K.; LI, Z.; ZENG, H. Physical properties of PP-g-AA prepared by melt extrusion and its effects on mechanical properties of PP. **Journal of Applied Polymer Science**, Guangzhou, v. 80, p. 2609–2616, 2001.

22 PARK, H.-J.; NA, C.-K. Adsorption characteristics of anionic nutrients onto the PP-g-AA-Am non-woven fabric prepared by photoinduced graft and subsequent chemical modification. **Journal of Hazardous Materials,** South Korea, v. 166, p. 1201–1209, 2009.

24 RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 242p.

25 ENGLISH, B. E CLEMONS, C.M. **Weight reduction: wood versus mineral fillers in polypropylene**. In: PROCEEDINGS OF THE FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WOODFIBER-PLASTIC COMPOSITES. Disponível em: <http://www.rmmn.org/documnts/pdf1997/engli97e.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2010.

26 FÁVARO, S. L. et al. Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites. **Composites Part A:** Applied Science and Manufacturing, v. 41, n. 1, p. 154-160, jan. 2010.

27 PETERS, S. T. **Handbook of Composites**. 2ª edition. London: Chapman & Hall, 1998. 1118 p.

28 MESQUITA FILHO, J. de. Compósito Plástico-Madeira. **Disciplina: Aproveitamento de Resíduos da Madeira**. Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental de Itapeva. Disponível em: <http://www.itapeva.unesp.br/docentes/cristiane/Plastico%20madeira.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2010.

29 HARPER, C. A. **Modern Plastics Handbook**. Lutherville, Maryland: Technology Seminars, Inc., 1999. 1231 p.

30 RODRIGUES, A. W. et al. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 3, p. 219-227, 2007.

31 SILVA, A. H. M.da F. T. da. et al. Análise da adição de polipropileno maleatado (PMMA) a misturas de polipropileno (PP) e fibras de madeira. **Paper.** Instituto Politécnico, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, ago./set. 2004. Disponível em: <http://www.abcm.org.br/xi_creem/resumos/MT/CRE04-MT02.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2010.

32 WALLHEINKE, K. et al. Localizing compatibilizers in immiscible blends by SEM. **Polymer Testing,** n. 17, p. 247-255, 1998.

33 COUTINHO, F.M.B., e COSTA, T.H.S. Performance of polypropylene-wood fiber composites. **Polymer Testing,** n. 18, p.581, 1999.

34 RECYCLED Plastic Lumber: A strategic Assessment of its Production, Use and Future Prospects. **A Study Sponsored by: the Environment and Plastics Industry Council (EPIC) and Corporations Supporting Recycling (CSR).** Janeiro, 2003. Disponível em: <http://www.cpia.ca/files/files/files_PlasticLumber-Final-Report.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2010.

35 AMIM, P. R. P. **Estudo de misturas de HDPE e fibra de coco como mecanismo de desenvolvimento limpo para utilização em madeira plástica**. 2006, 93p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006.

36 FARIA, F. P.; PACHECO, E. B. A. V. **Aplicação da ferramenta Produção Mais Limpa na reciclagem de plástico**. In: INTERNATIONAL WORKSHOP / ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2, 2009, São Paulo.

37 STRAPASSON, R. **Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem**. 2004, 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

38 PAOLI, M. A. de. **Degradação e estabilização de polímeros.** 2ª versão on-line (revisada), 2008. 221 p. Disponível em: <lpcr.iqm.unicamp.br>. Acesso em: 28 abr. 2011.

39 AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de polipropileno: Aspectos teóricos e recentes - Avanços em sua estabilização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 2, n. 3, p. 27-31, jul./set. 1992.

40 ÖZMEN, N. et al. A new route for the functionalization of wood through transesterefication reactions. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1617-1624, jan. 2005.

41 INFRARED Spectroscopy. Disponível em: <http://www.cem.msu.edu/%7ereusch/virtualtext/spectrpy/spectro.htm#contnt>. Acesso em: 03 mar. 2010.

42 OLIVEIRA, C. F. P. **Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas**. 2010, 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

43 BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**, 2ª ed., São Carlos: EdUFSCar, 2005. 257p.

44 SADICOFF, B. L.; BRANDÃO, E. M.; LUCAS, E. F. Copolimerização micelar de poli(acrilamida-g-óxido de propileno): Avaliação reológica e caracterização de suas soluções. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 11, n. 2, p. 41-50, 2001.

45 SANTI, C. R. de. **Desenvolvimento de perfis extrudados de compósitos de polietileno de alta densidade com farinha de madeira**. 2009, 198 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

46 MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar**. 2009, 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

47 STANDARD test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of Plastics. Designation: D256-10. **ASTM International**. Download/printed by Universidade Federal de São Carlos.

48 LOPES, P. E.; SOUSA, J. A. de. Modificação nas características da interface/interfase em compósitos de polipropileno/fibras de vidro com compatibilizante PP-g-MAH e sua influência nas propriedades mecânicas. Boletim Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 43, p. 104-110, abr./jun. 2000.

49 PAIVA, J. M.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 4, out./dez 1999.

50 SCHAFFAZICK, S. R. et al. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 726-737, 2003.

51 RODRIGUES, P. O. Aplicação da Calorimetria Exploratória Diferencial no estudo de compatibilidade fármaco: excipiente visando o desenvolvimento de formulações sólidas orais: exemplo do antiretroviral Lamivudina. **4ª Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão**, Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <http://www.sepex.ufsc.br/anais_4/trabalhos/156.html >. Acesso em: 13 jul. 2010.

52 LUCAS, E. F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros:** Determinação de Massa molar e Análise Térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

53 GRAY, D. **Preferential nucleation of isotactic polypropylene at cellulose nanocrystal surfaces**. In: 10th INTERNATIONAL CONFERENCE ON WOOD AND BIOFIBRE PLASTIC COMPOSITES. Cellulose Nanocomposites Symposium, Madison, WI, May 13, 2009.

54 LORENZO, M. L. Di; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 917-950, 1999.

55 FREITAG, C. P. M. da. **Estudo do processo da cristalização e das propriedades de poliuretanos termoplásticos com agentes nucleantes**. 2009, 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

56 MARTINS, J. C. A.; NOVACK, K. M.; GOMES, A. S. Estudo cinético da cristalização dinâmica de um poliéster líquido-cristalino termotrópico com espaçadores flexíveis na cadeia principal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 8, n. 2, p. 76-80, br./jun. 1998.

57 CARVALHO, B. M.; BRETAS, R. E. S. Determinação da constante cinética de cristalização não-isotérmica de polipropilenos modificados com ácido acrílico e anidrido maleico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 4, p. 305-311, 2006.

58 MALISKA, A. M. **Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura.** Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica – Laboratório de Materiais. 97 p.

59 SCLAVONS, M. et al. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. **Polymer**, v. 41, p.1989-1999, 2000.

60 WASCHBURGER, M. R. **Compósitos de polipropileno com nanocarga**. 2006, 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

61 PINHEIRO, L. A. **Monitoramento em tempo real da morfologia na extrusão da blenda polimérica polipropileno/nylon 6**. 2006, 171 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

62 FERRAZ, A. et al. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 201-212, 2000.

63 ESTRUTURA Química da Lignina. Composto Químico. Disponível em: <www. infoescola.com>. Acesso em: 26 nov. 2011.

64 FOCHER, B. et al. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 193–208, 2001.

65 POLOVKA, M. et al. The application of FTIR spectroscopy on characterization of paper samples, modified by Bookkeeper process. **Vibrational Spectroscopy**, v. 41, p. 112–117, 2006.

66 ZEN, H. A. et al. **Caracterização de filmes de polipropileno modificados para uso como membrana trocadora de prótons**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. Disponível em: <www.metallum.com.br>. Acesso em: 23 mai. 2011.

67 CRUZ, A. C. da. et al. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 385-389, 2011.

68 MIRANDA, F. A. A. et al. Aplicação de análise multivariada aos dados de Espectroscopia no Infravermelho obtidos na polimerização in situ de adesivo à base de cianoacrilato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 8, n. 2, abr./jun. 1998.

69 ROSU, D. et al. FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 99, p. 144-149, 2010.

70 CAI, C. et al. Preparation, structure and properties of PP-g-AA grafting copolymer. Front. Chem. China, v. 3, n. 2, p. 133–137, 2008. Traduzido de Chinese Journal of Applied Chemistry, v. 24, n. 7, p. 737–741, 2007.

71 YANG, J. M.; LIN, H. T. Properties of chitosan containing PP-g-AA-g-NIPAAm bigraft nonwoven fabric for wound dressing. **Journal of Membrane Science**, v. 243, p. 1-7, 2004.

72 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. v. 2, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2005, 588p.

73 PADILHA JR., E. J.; ZARD, C. L. Comportamento mecânico e reológico de compósitos de polipropileno e fibras de bananeira: Influência do teor de fibra. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5, p. 10-16, 2010. Disponível em: <www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em: 16 mai. 2011.

74 BLEDSKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in *Polymer Science,*** v. 24, p. 221-274, 1999.

75 YAO, H. et al. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, p. 1808-1814, 2002.

76 ZHANG, Y; LEE, J.; RHEE, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 1383-1389, 2004.

77 MASSON, T. J.; AGNELLI, J. A. M. Desenvolvimento e reciclagem do polipropileno modificado pela presença de pó de madeira. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação,** São Paulo, Ano 2, n. 2, p. 109-125,2001.

78 AVRAMI, M. Kinetics of phase change: I. General Theory. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 7, p. 1103-1113, jul. 1939.

79 HARPER, D.*;* WOLCOTT, M. Interaction between coupling agent and lubricants in wood–polypropylene composites. **Composites A**, v. 35, p.385–394, 2004.

80 CAMPOY, I. et al. Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends. **European Polymer Journal**, v. 31, n. 5, p. 475-480, 1995.

81 LORENZO, A. et al. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: guidelines to avoid common problems. **Polymer Testing**, v. 26, p. 222-231, 2007.

82 QUILLEN, D.T.; CAULFIELD, D.F.; KOUTSKY, J.A. Crystallinity in the polypropylene/cellulose system. II. Crystallization kinetics. ***Journal* of *Applied Polymer Science,*** v**. 52. p**. 605–615, 1994.

83 PATEL, R. M.; SPRUIEIL, J. E.; **Polymer Engineering Science**, v. 31, p. 730, 1991.

84 AHMAD FUAD, M. Y. et al. Thermal properties of polypropylene/rice husk ash composites. **Polymer International, v. 38, p. 33-43, sep. 1995.**

85 ZHAO. C.; CAI, Z.; XIN, Z. A highly active novel b-nucleating agent for isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 49, p. 2745-2754, 2008.

86 LOPEZ-MACHADO, M. A.; ARROYO, M. Crystallization kinetics of polypropylene part 4: Effect of unmodified and azide-modified PET and PA short fibres. **Polymer,** Madrid, Spain, v. 40, p.487-495, 1999.

87 ALONSO, M. et al. Air-borne sound absorption and sound speed in talc-filled polypropylene. **Polymer Testing**, v. 11, p. 71-78, 1992.

88 LIU, X.; WU, Q. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1383-1389, 2002.

89 DI LORENZO, M. L.; ERRICO, M. E.; AVELLA, M. Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Material Science**, v. 37, p. 2351-2358, 2002.

90 HIEMENZ, P. C. **Polymer Chemistry: The basic concepts**. New York: Marcel Dekker, 1984. 219 p.

91 MEDEIROS, E. S. et al. Nucleating effect and dynamic crystallization of a poly(propylene)/talc system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, p. 523-531, 2001.

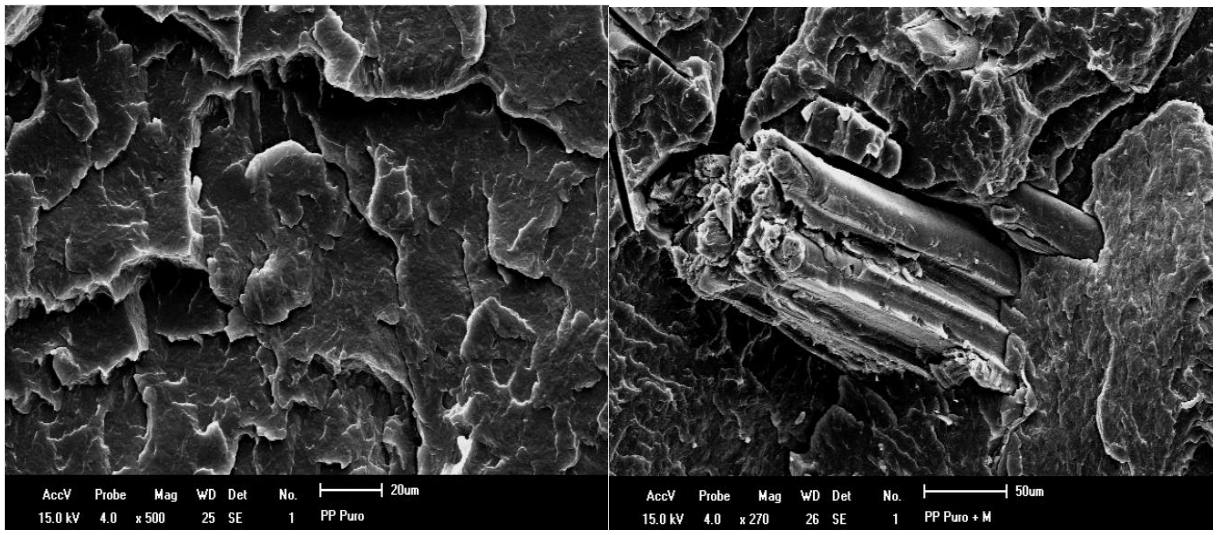
92 JAIN, S. et al. Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene. **Polymer**, v. 46, p. 8805-8818, 2005.

93 MORESCO, M. **Efeito de agente de acoplamento em compósitos de polipropileno com cargas vegetais.** 2009, 57 f. Trabalho de Diplomação (Escola de Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

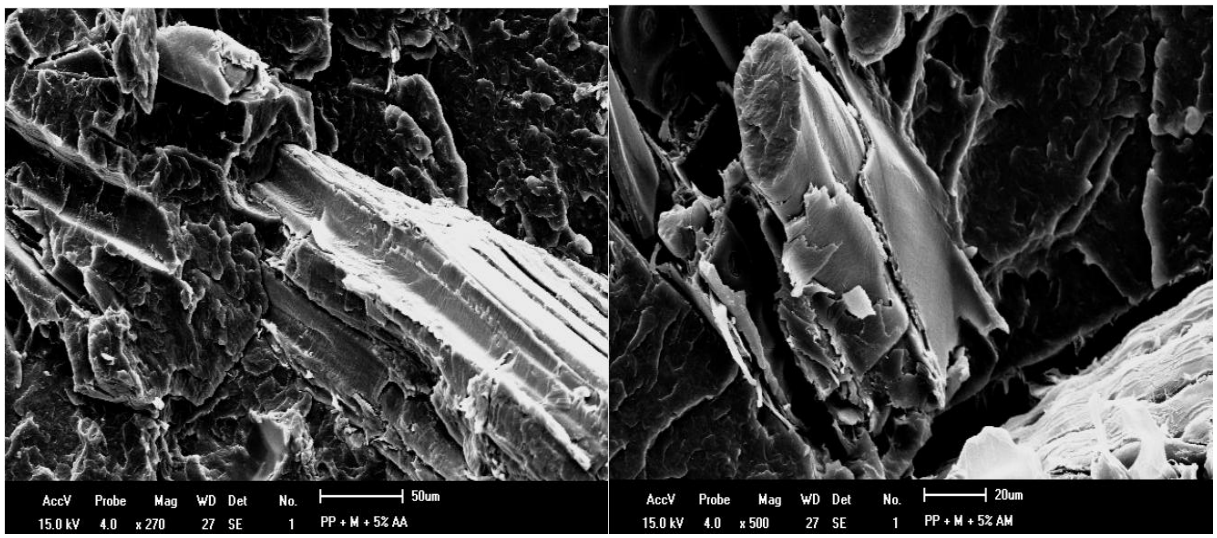
APÊNDICE A – Micrografias de PPv, PPr e seus compósitos

Figura 41: Micrografias dos compósitos com: (a) a (h) PPv e (i) a (p) PPr.

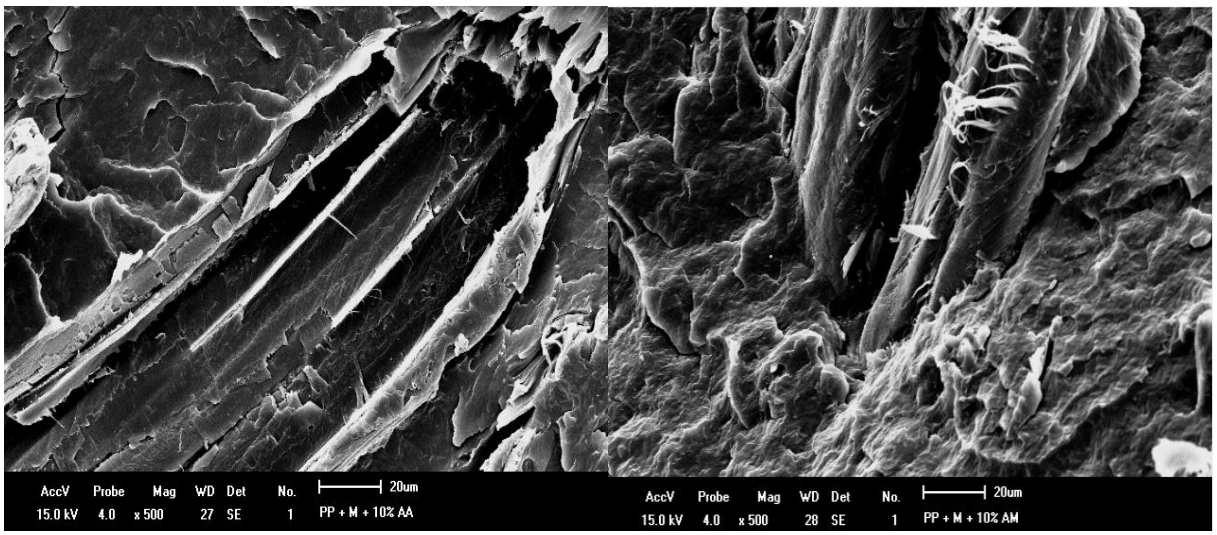
(continua)



(a) **(b)**



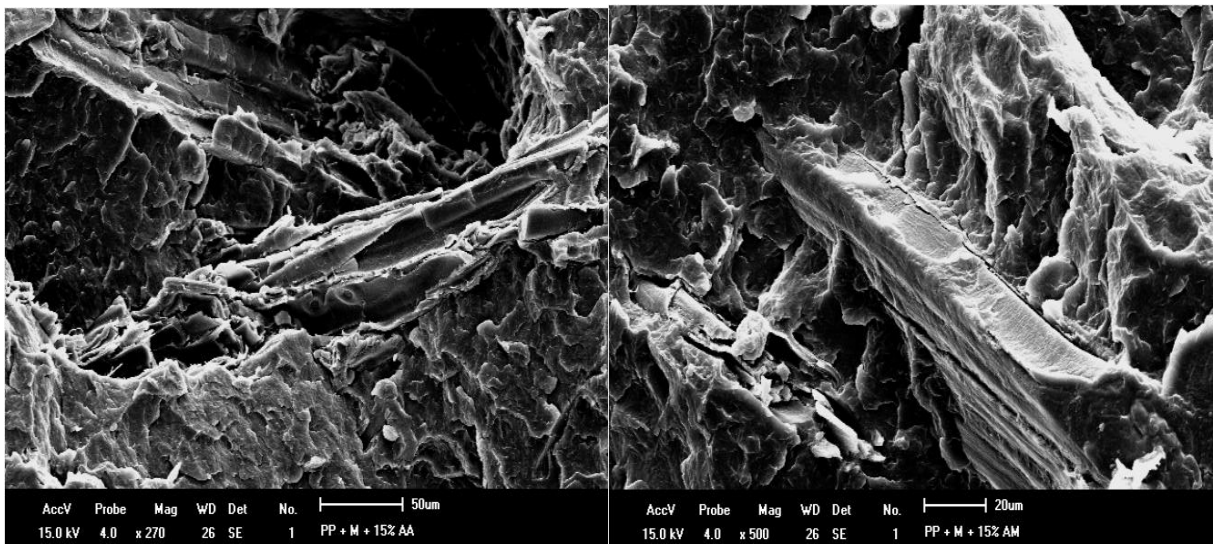
(c) **(d)**



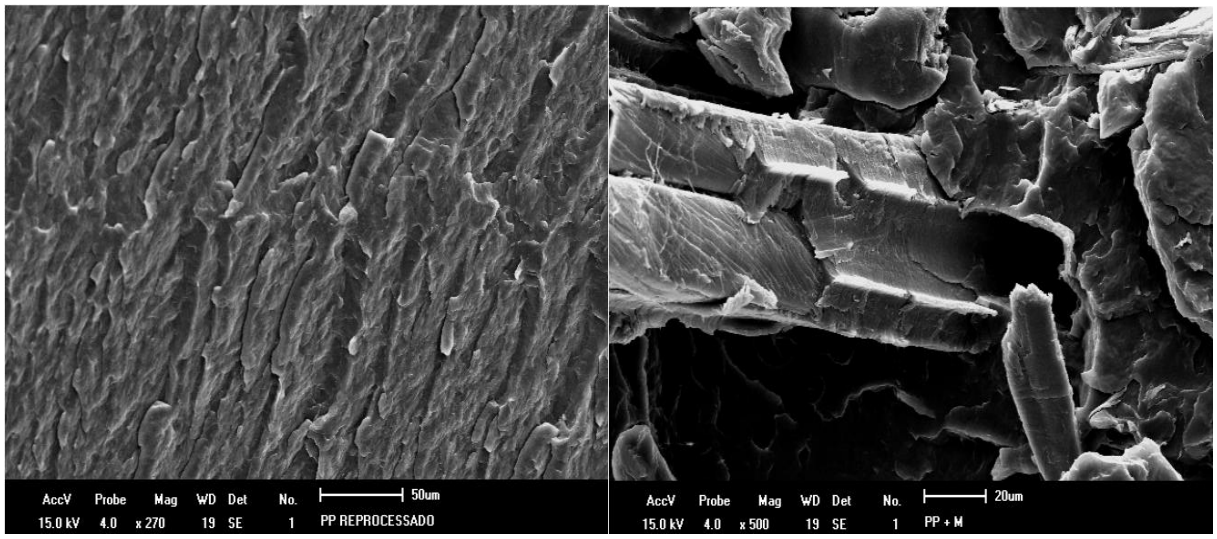
(e) **(f)**

Figura 41: Micrografias dos compósitos com: (a) a (h) PPv e (i) a (p) PPr.

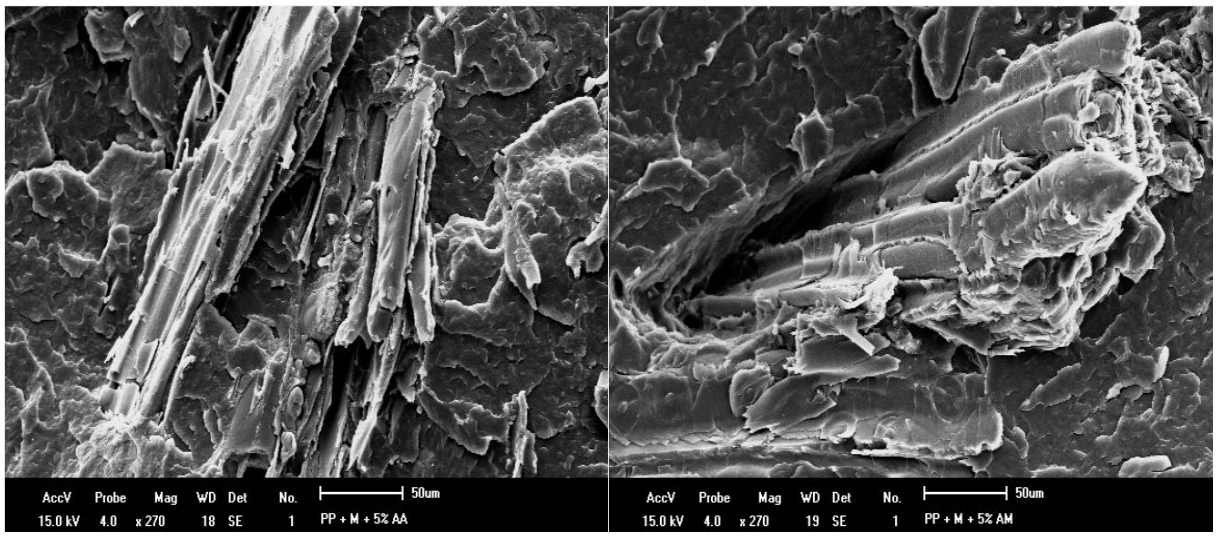
(continuação)



(g) **(h)**



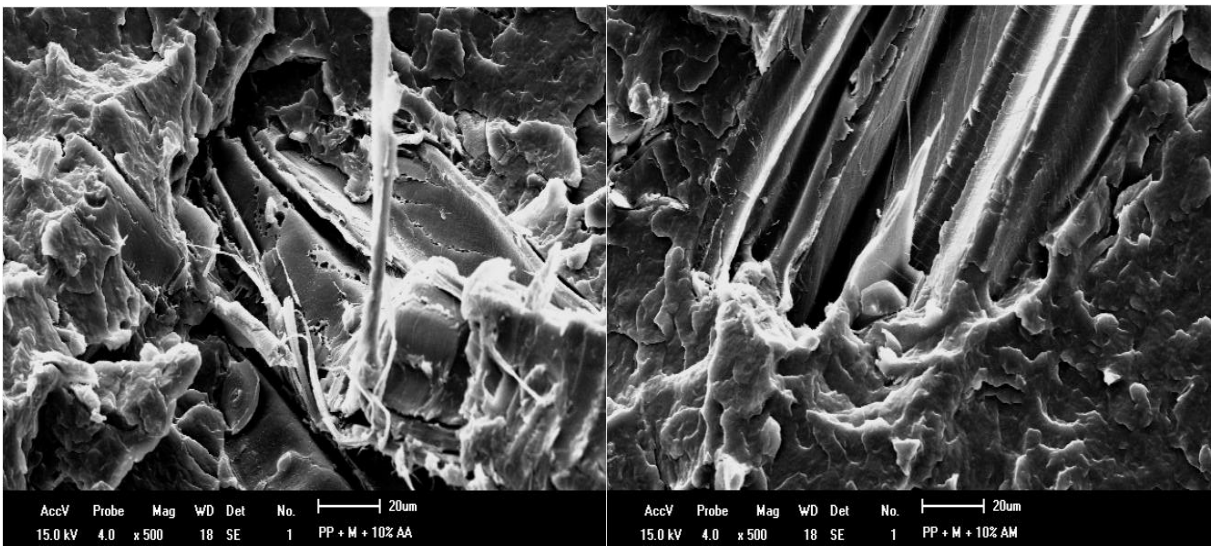
(i) **(j)**



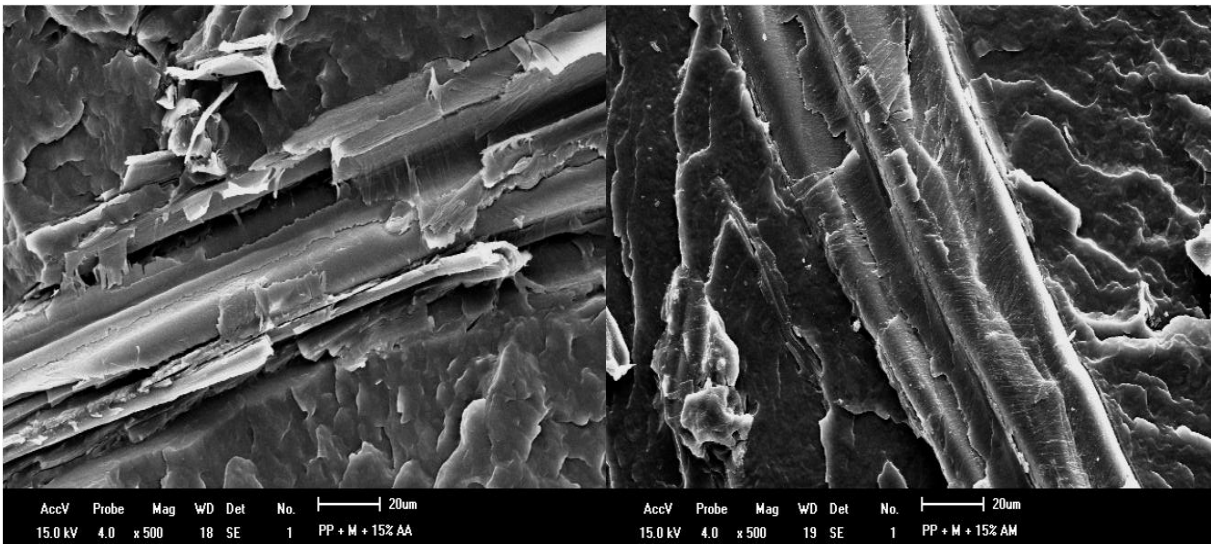
(k) **(l)**

Figura 41: Micrografias dos compósitos com: (a) a (h) PPv e (i) a (p) PPr.

(conclusão)



(m) **(n)**



(o) **(p)**