

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Estudo das propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz.

Simone Maria Leal Rosa

Dissertação para obtenção de título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2007

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
SUL**

Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Estudo das propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz

Simone Maria Leal Rosa

Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia e nos laboratórios do Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^o. Dr Carlos Arthur Ferreira

Co- Orientadora: Prof^a Dr^a Sônia Marli B. Nachtigall

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler– PPGQUI/PGCIMAT-UFRGS

Prof. Dr. Sandro Campos Amico– PPGEM - UFRGS

Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana- UFRGS

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedicatória

Dedico ao meu marido pela paciência e pelo apoio principalmente financeiro, aos meus filhos pelo estímulo, a minha mãe e irmã por sempre acreditarem na minha capacidade e principalmente agradeço ao mestre de toda minha vida... meu pai Enir Leal (in memoriam).

“Reconhecendo o poder de Deus, você abre as portas à sua vibração e à sua bênção e pode operar grandes feitos.”

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos...

A Deus...

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

À professora e acima de tudo amiga, Sônia Nachtigall pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Ao professor Carlos Ferreira pela oportunidade e por ter acreditado na minha capacidade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação da Engenharia e Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e Instituto de Química pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas do Lapol especialmente a Bianca e Isadora pela linda amizade e estímulo durante todos esses anos.

Aos colegas da química do K212 (principalmente ao Charles Dal Castel e o Tarcísio Pelegrini Jr.) pela dedicação e paciência em todos os momentos, em especial para Patrícia Silva pela ajuda incondicional e pela linda e sincera amizade que surgiu durante esse trabalho. Também agradeço a colega Evelise Fonseca pela atenção e ajuda sempre muito necessária na construção do meu trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	3
CONCEITOS IMPORTANTES E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Compósitos Poliméricos	3
2.2 Polipropileno	4
2.3 Casca de Arroz	5
2.4 Compatibilização	8
2.5 Processamento de Compósitos - Extrusão	13
2.6 Propriedades de Compósitos com Fibras Naturais	14
2.7 Compósitos de Poliolefinas com Casca de Arroz	16
CAPÍTULO 3	18
PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1 Materiais	18
3.3 Procedimentos	20
3.3.1 Preparação da Casca de Arroz	20
3.3.2 Preparação dos Compósitos	20
3.3.3 Caracterização dos produtos	21
CAPÍTULO 4	24
RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Caracterização da Farinha de Casca de Arroz	24
4.1.2 Morfologia da Casca de Arroz (CA)	26
4.2 Compósitos de PP com Farinha de Casca de Arroz	27
4.2.1 Índice de fluidez	27

4.2.2 Propriedades calorimétricas	29
4.2.3 Propriedades termogravimétricas	33
4.2.4 Propriedades dinâmico-mecânicas.....	38
4.2.4.1 Efeito do teor de carga	38
4.2.4.2 Efeito da adição do agente de acoplamento.....	42
4.2.5 Propriedades Mecânicas.....	47
4.2.5.1 Tensão Máxima	48
4.2.5.2 Alongamento na ruptura.....	51
4.2.5.3 Módulo de Elasticidade	52
4.2.5.4 Resistência ao Impacto	53
4.2.6 Morfologia dos compósitos	56
4.2.7 Densidade	60
4.2.8 Absorção de água.....	62
4.2.8.1 Absorção de água em relação à quantidade de fibra incorporada.....	63
4.2.8.2 Tempo de imersão em água	64
4.2.8.3 Absorção de água em relação à presença ou não de um agente de compatibilização	65
CAPÍTULO 5	66
CONCLUSÃO	66
PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

Lista de figuras

FIGURA 2.1 POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO UTILIZANDO CATALISADORES DO TIPO ZIEGLER-NATTA	4
FIGURA 2.2 ESQUEMA DA REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO DA CELULOSE.....	9
FIGURA 2.3 ESQUEMA DA ETERIFICAÇÃO DA CELULOSE COM ANDRIDO DE ÁCIDO ORGÂNICO.....	9
FIGURA 2.4 ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ANDRIDOS USADOS PARA MODIFICAR A CELULOSE	10
FIGURA 2.5 REAÇÃO ENTRE O ISOCIANATO E A CELULOSE	10
FIGURA 2.6 ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS ENTRE: (A) TDI/PPG E (B) PMPPIC ÁREA INTERFACIAL ENTRE A FIBRA CELULÓSICA E A MATRIZ POLIMÉRICA [JOSEPH, 2003].....	11
FIGURA 2.7 ESQUEMA DA REAÇÃO DA CELULOSE COM ALCOXISILANO [RENNECKAR, 2004	12
FIGURA 2.8 PROVÁVEL REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO E INTERAÇÕES POR PONTES DE HIDROGÊNIO DA CELULOSE COM O PP-AM [CORREA, 2003].....	13
FIGURA 3.1 EXTRUSORA DUPLA ROSCA HAAKE CTW100P RHEOMEX	18
FIGURA 4.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA CASCA DE ARROZ A	25
FIGURA 4.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA CASCA DE ARROZ B	25
FIGURA 4.3 MORFOLOGIA DA CASCA DE ARROZ (AMPLIAÇÃO 40 VEZES).....	26
FIGURA 4.4 MORFOLOGIA DA FARINHA DE CASCA DE ARROZ (CA-A) (AMPLIAÇÃO 40 VEZES)	27
FIGURA 4.5 ÍNDICE DE FLUIDEZ DOS COMPÓSITOS EM RELAÇÃO AO TEOR DE CA-A	28
FIGURA 4.6 TERMOGRAMA DE AQUECIMENTO DO PP E DOS COMPÓSITOS PP/PP-AM/CA-A.....	30
FIGURA 4.7 TERMOGRAMA DE RESFRIAMENTO DO PP E DOS COMPÓSITOS PP/CA-A	30
FIGURA 4.8 TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO EM RELAÇÃO AO AUMENTO NO TEOR DE CA-A.....	32
FIGURA 4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA FARINHA DE CASCA DE ARROZ.....	34
FIGURA 4.10 CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO PP PURO E DOS COMPÓSITOS PP/PP-AM/CA-A.....	35
FIGURA 4.11 DERIVADA DA PERDA DE MASSA: PP E COMPÓSITO PP/PP-AM/CA-A 60/0/40	35
FIGURA 4.12 DERIVADA DA PERDA DE MASSA DO PP PURO E COMPÓSITOS DE PP/CA-A / 80/0/20 E 78/2/20	37
FIGURA 4.13 MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DO PP E DOS COMPÓSITOS COM 10, 20, 30 E 40% CA-A	39
FIGURA 4.14 VARIAÇÃO DO TAN DELTA DO PP PURO DOS COMPÓSITOS COM CA-A.....	39
FIGURA 4.15 MÓDULO DE PERDA DO PP E DOS COMPÓSITOS COM CA-A.....	41

FIGURA 4.16 EFEITO DO PP-AM NO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO EM COMPÓSITOS COM 10% DE CARGA	
PP/PP-AM/CA-A	43
FIGURA 4.17 EFEITO DO PP-AM NO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO EM COMPÓSITOS COM 20% DE CARGA	
PP/PP-AM/ CA-A	43
FIGURA 4.18 EFEITO DO PP-AM NO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO EM COMPÓSITOS COM 30% DE CA-A ...	44
FIGURA 4.19 EFEITO DO PP-AM NO MÓDULO DE PERDA DOS COMPÓSITOS COM 10% DE CA-A	44
FIGURA 4.20 EFEITO DO PP-AM NO MÓDULO DE PERDA DOS COMPÓSITOS COM 20% DE CA-A	45
FIGURA 4.21 EFEITO DO PP-AM NO MÓDULO DE PERDA DOS COMPÓSITOS COM 30% DE CA-A	45
FIGURA 4.22 EFEITO DO PP-AM NA VARIAÇÃO DO TAN DELTA EM COMPÓSITOS COM 10% DE CA-A	46
FIGURA 4.23 EFEITO DO PP-AM NA VARIAÇÃO DO TAN DELTA EM COMPÓSITOS COM 20% DE CA-A	46
FIGURA 4.24 EFEITO DO PP-MA NA VARIAÇÃO DO TAN DELTA EM COMPÓSITOS COM 30% DE CA-A	47
FIGURA 4.25 CURVAS TENSÃO/DEFORMAÇÃO DO PP PURO E DOS COMPÓSITOS PP/CA-A	47
FIGURA 4.26 TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CA-A E PP-MA ...	49
FIGURA 4.27 TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA DE CA E DO TEOR DE	
AGENTE DE ACOPLAMENTO PP-MA	50
FIGURA 4.28 ALONGAMENTO NA RUPTURA DOS COMPÓSITOS DE PP/PP-MA/CA-A	51
FIGURA 4.29 MÓDULO ELÁSTICO DOS COMPÓSITOS CONTENDO PP/PP-AM/CA-A	52
FIGURA 4.30 RESISTÊNCIA AO IMPACTO EM RELAÇÃO AO AUMENTO NO TEOR DE CA-A	55
FIGURA 4.31 RESISTÊNCIA AO IMPACTO EM RELAÇÃO À PRESENÇA OU NÃO DE PP-MA	56
FIGURA 4.32 MORFOLOGIA DO COMPÓSITO COM 90/10 (PP/CA-A) (AMPLIAÇÃO 100 VEZES)	57
FIGURA 4.33 MORFOLOGIA DOS COMPÓSITOS COM 20% CA-A (AMPLIAÇÃO 100 VEZES): A) SEM PP-MA; B)	
COM 2%PP-MA	58
FIGURA 4.34 MORFOLOGIA DOS COMPÓSITOS COM 20% CA-A (AMPLIAÇÃO 1000 VEZES): A) SEM PP-MA; B)	
COM 2%PP-MA	59
FIGURA 4.35 SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA SUBMETIDOS AO TESTE DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS COM	
20% CA-A (AMPLIAÇÃO 1000 VEZES): A) SEM PP-MA; B) COM 2%PP-MA	60
FIGURA 4.36: DENSIDADE DOS COMPÓSITOS PP/PP-MA/CA-A	62
FIGURA 4.37 RELAÇÃO ENTRE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DO PERCENTUAL DE CA-A ...	64
FIGURA 4.38 ABSORÇÃO DE ÁGUA COM A PRESENÇA OU NÃO DE AGENTE DE COMPATIBILIZAÇÃO	65

Lista de tabelas

TABELA 2.1 DENSIDADE DAS FIBRAS VEGETAIS CONVENCIONAIS	6
TABELA 2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DIFERENTES FIBRAS ORGÂNICAS	7
TABELA 4.1 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE FARINHA DE CASCA DE ARROZ A (CA-A)	24
TABELA 4.2 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE FARINHA DE CASCA DE ARROZ B (CA-B)	24
TABELA 4.3: ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF).....	29
TABELA 4.4 GRAU DE CRISTALINIDADE, ENTALPIA DE FUSÃO E TEMPERATURAS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PP/CA-A.....	31
TABELA 4.5 GRAU DE CRISTALINIDADE, ENTALPIA DE FUSÃO E TEMPERATURAS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PP/CA-B.....	32
TABELA 4.6 TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PP E COMPÓSITOS DE CA-A	36
TABELA 4.7 TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PP E SEUS COMPÓSITOS PP/CA-B.....	37
TABELA 4.8 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS MATERIAIS.....	40
TABELA 4.9 PROPRIEDADES DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS PP/PP-AM/CA-A E PP/PP-AM/CA-B	48
TABELA 4.10 RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	54
TABELA 4.10: DENSIDADES DO PP E CA-A E CA-B.....	61

Lista de símbolos

CA	casca de arroz
CA-A	casca de arroz de granulometria A
CA-B	casca de arroz de granulometria B
DMA	análise dinâmico-mecânica
DSC	calorimetria diferencial de varredura
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
HDPE	polietileno de alta densidade
IF, ou MFI	índice de fluidez
i-PP	polipropileno isotático
-N=C=O	grupo isocianato
NaCl	cloreto de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
- OH	grupo hidroxila
PE	polietileno
PMPPIC	polimetileno polifenil isocianato
PP-MA	polipropileno enxertado com anidrido maleico
SEBS	elastômero/ estireno-etileno-butadieno-estireno
SEBS-MA	elastômero modificado com anidrido maleico
s-PP	polipropileno sindiotático
T _c	temperatura de cristalização
T _g	temperatura de transição vítrea
T _m	temperatura de fusão
T _p	temperatura de plastificação
TGA	análise termogravimétrica
Tan δ	fator de perda

Resumo

Os principais objetivos deste estudo foram desenvolver e caracterizar compósitos de polipropileno com farinha de casca de arroz. Os compósitos foram preparados para obtenção de novos materiais com boas propriedades, permitindo o aproveitamento desse recurso natural abundante de baixo custo e densidade. Foi avaliada a adição de um agente de acoplamento comercial, baseado em PP modificado com anidrido maleico, visando melhorar as propriedades dos materiais obtidos. Os teores de farinha de casca de arroz utilizados foram de 10 a 40% em massa. Os compósitos foram preparados utilizando-se uma extrusora dupla-rosca, co-rotacional. Após peletização, corpos de prova foram moldados por compressão. Os materiais foram avaliados em relação ao seu comportamento térmico e mecânico. Outras propriedades foram estudadas através da determinação dos índices de fluidez, análises de TGA, DSC, DMA, microscopia eletrônica de varredura, densidade e testes de absorção de água. Com base nos resultados dos testes de tração, de impacto e DMA pode-se concluir que a farinha de casca de arroz atua como agente de reforço sobre a matriz polimérica, melhorando suas propriedades mecânicas. Após os testes de degradação térmica (TGA) observou-se que a massa de resíduo foi maior para as concentrações mais elevadas de casca, devido ao elevado teor de sílica desse material. Verificou-se também, pelos resultados de DSC, que o grau de cristalinidade e a temperatura de cristalização dos compósitos aumentaram na presença da casca de arroz, devido ao efeito nucleador dessa carga sobre a matriz polimérica. A adição do PP-AM como agente de acoplamento alterou algumas propriedades dos sistemas, demonstrando sua boa adesão interfacial, resultando em diminuição do índice de fluidez, aumento do módulo de armazenamento e perda, aumento da resistência à tração e redução do grau de absorção de umidade.

Abstract

The main objectives of this study were to prepare and characterize polypropylene/rice husk flour composites. The composites were prepared viewing new materials with adequate properties, allowing the use of this low cost and low dense abundant natural resource. The addition of commercially PP modified with maleic anhydride was studied, aiming better properties in the composites. Rice husk flour levels varied from 10 to 40 by weight. The composites were prepared in a corotatory twin-screw extruder. After pelletizing samples were prepared by hot compression. The samples were analysed with respect to their thermal and mechanical behavior. Other properties were studied by means of melt flow index determinations, TGA, DSC, DMA, scanning electron microscopy, relative density and water adsorption analysis. Based on tensile and impact tests and DMA analysis it was possible to conclude that the rice husk flour behaved as a reinforcing filler for the PP matrix increasing the mechanical properties. After thermogravimetric experiments (TGA) it was verified that higher residual masses were obtained for higher rice husk flour levels due to the high silica content of this material. By means of DSC analysis, it was also seen that the PP crystallinity and crystallization temperature increased in the presence of the filler due to its nucleating effect. The addition of PP modified with maleic anhydride affected some properties showing its adequate interfacial action. This was shown through the melt flow index reduction, the storage and loss modulus increase, the tensile strength increase and the lowering of the water adsorption.

Capítulo 1

Introdução

Fibras naturais têm sido cada vez mais utilizadas como reforços para termoplásticos, devido ao baixo custo da matéria-prima, sua biodegradabilidade e pelas propriedades mecânicas adequadas conferidas aos compósitos. Além disso, o desenvolvimento de compósitos de polímeros sintéticos com fibras naturais contribui para a redução da poluição ambiental, bem como para a criação de novos empregos e para a utilização de recursos naturais abundantes. Compósitos poliméricos termoplásticos contendo cargas lignocelulósicas têm sido usadas amplamente desde os anos 80, tendo atingido grande desenvolvimento a partir da tecnologia dos WPCs, que são compósitos de termoplásticos contendo derivados da madeira [Yang, 2006a]. O desenvolvimento dessa tecnologia é uma consequência da busca incessante por melhores propriedades, para aplicação em condições cada vez mais severas, além de possibilitar o uso de materiais de baixo custo, baixa abrasividade e baixa densidade [Nuñez, 2002]. Atualmente outras fibras naturais têm substituído os derivados da madeira na produção de compósitos, tais como: juta, rami, linho, sisal, entre outros [Bonelli, 2005].

Os compósitos termoplásticos com fibras naturais apresentam inúmeras vantagens em relação aos compósitos convencionais contendo fibra de vidro, carbonato de cálcio e talco. Entre essas podem ser citadas [Correa, 2003]:

- temperaturas de processamento mais baixas, resultando em economia de energia,
- redução de ciclos de moldagem em produtos injetados, aumentando a produtividade,
- aumento da resistência à tração e flexão,
- menor peso específico, de modo que uma menor quantidade de resina tenha que ser utilizada por componente, reduzindo os custos de transporte por tonelada,
- menor abrasividade, que se reflete na redução do desgaste de ferramentas.

Nos compósitos poliméricos, além das propriedades específicas dos componentes e das condições de processamento, a questão da compatibilidade entre as fases é um requisito fundamental. Visando alcançar os melhores resultados é comum a utilização de aditivos específicos conhecidos como agentes de acoplamento ou de compatibilização.

A casca de arroz é um resíduo da agricultura produzido em grandes volumes e que encontra pouca aplicação devido às suas baixas propriedades nutritivas e elevado índice de cinza [Luyi, 2001]. É um material lignocelulósico que contém elevado teor de sílica, sendo disponível a um baixo custo após o beneficiamento do arroz. Comparativamente aos derivados de madeira, os compósitos com farinha de casca de arroz apresentam maior estabilidade dimensional na presença de umidade e maior resistência ao ataque biológico [Kim, 2007].

Este trabalho visa à redução do consumo de matéria-prima não renovável (petróleo) utilizada na produção do polipropileno, através de sua substituição parcial por farinha de casca de arroz (matéria-prima renovável e abundante), além da conservação do meio ambiente através da utilização de um resíduo da agricultura.

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades de compósitos contendo polipropileno como matriz polimérica e farinha de casca de arroz como fase dispersa. Como agente de adesão entre a carga e a matriz será utilizado o agente de acoplamento reativo polipropileno enxertado com anidrido maleico. Serão empregados teores de casca de arroz variando entre 10 e 40% em massa e duas granulometrias diferentes de casca. Ensaio mecânicos, térmicos e morfológicos serão realizados para avaliação da eficiência do reforço e da estabilidade térmica do sistema. Os compósitos serão preparados através de extrusão direta em extrusora de dupla rosca e posteriormente moldados por compressão para obtenção dos corpos de prova.

Capítulo 2

Conceitos Importantes e Revisão Bibliográfica

2.1 Compósitos Poliméricos

Um compósito é um material multifásico que exibe uma proporção significativa de dois ou mais componentes, que apresentam propriedades diferentes, de modo a produzir uma combinação dessas propriedades. De acordo com esse princípio da ação combinada, melhores combinações de propriedades são criadas através de uma escolha adequada de dois ou mais materiais distintos [Callister, 2002].

Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (forma das partículas, tipo, quantidade, tamanho, distribuição, orientação), além da adesão entre elas [Callister, 2002, Chenemisinoff, 1989].

Os compósitos em geral, são classificados como compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais (laminares ou do tipo sanduíche). Tecnicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa encontra-se na forma de fibras. Os compósitos reforçados com fibras são sub-classificados de acordo com o comprimento da fibra em compósitos com fibras descontínuas e com fibras contínuas. Para cada combinação fibra-matriz existe um dado comprimento crítico; o comprimento das fibras contínuas excede em muito esse valor crítico, enquanto que fibras menores do que esse comprimento crítico são chamadas de descontínuas [Callister, 2002].

O comprimento de fibra crítico pode ser definido como o comprimento mínimo de fibra para a produção de reforço. Se a fibra for mais curta que esse comprimento crítico, facilmente se soltará da matriz quando submetida a um esforço. Quando esse comprimento for maior que o comprimento crítico, um esforço elevado produzirá a quebra das fibras, atribuindo ao compósito uma maior resistência

mecânica [Joseph, 2003].

Para compósitos com fibras curtas e descontínuas, essas podem estar alinhadas ou não. Resistência mecânica e rigidez significativa podem ser observadas na direção longitudinal para os compósitos com fibras curtas e alinhadas. Apesar de algumas limitações na eficiência do reforço, as propriedades dos compósitos com fibras curtas e com orientação aleatória são isotrópicas.

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz. Um reforço significativo só é possível se a ligação fibra-matriz for forte. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para extensão dessa transmissão de carga [Callister, 2002].

2.2 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um dos mais versáteis termoplásticos, tanto em termos técnicos, quanto econômico. O polímero possui baixa densidade em comparação com outros termoplásticos muito consumidos, o que lhe confere uma grande vantagem. Dado às suas boas propriedades, com o desenvolvimento contínuo de novas aplicações, substituindo outros materiais, a produção do PP, tem evoluído constantemente até nossos dias [Fried, 1995].

O polipropileno é obtido pela polimerização do propeno (Figura 2.1), sendo normalmente produzido com elevada massa molecular (de 200.000 a 700.000 g/mol).

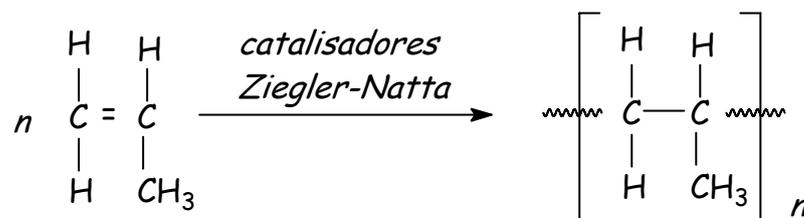


Figura 2.1: Polimerização do propeno utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta

Em geral, as α -olefinas, tais como o propileno, não podem ser polimerizadas por catalisadores radicalares ou iônicos [Fried, 1995]. Em 1950, Natta mostrou que catalisadores de coordenação poderiam ser usados para produzir PP estereoregular com cristalinidade elevada; entretanto, em contraste com a polimerização do etileno, a polimerização de coordenação das α -olefinas é mais lenta e mais dependente da natureza do catalisador. O primeiro PP comercial foi introduzido em 1957, com alta isotaticidade (i-PP).

A alta T_m do PP permite que o mesmo seja usado em produtos que precisam ser esterilizados. Uma desvantagem do PP é a suscetibilidade dos átomos de carbono terciários à degradação termooxidativa [Lui, 1998].

2.3 Casca de Arroz

No Estado do Rio Grande do Sul foram produzidas 6,310 milhões de toneladas de arroz na safra 2003/2004. Sabendo-se que as cascas representam 20% dessa massa, sendo seu subproduto mais volumoso, a produção anual desse rejeito no Estado é da ordem de 1.162.000 t. Há alguns anos, quase todo esse material tinha como destino as lavouras e o fundo dos rios, num descarte prejudicial e criminoso [Foletto, 2005].

Um interesse especial vem crescendo em relação aos compósitos de matrizes termoplásticas contendo materiais lignocelulósicos como carga, tais como, farinha de madeira, trigo, casca de amêndoa e casca de arroz (farinha e cinza). Essas cargas introduzem algumas vantagens quando comparadas às cargas inorgânicas tradicionais incluindo, sua natureza renovável, a baixa densidade (Tabela 2.1), propriedades não-abrasivas, resistência mecânica e rigidez [Ferran, 2006].

Tabela 2.1 Densidade das fibras vegetais convencionais

Fibra	Densidade, g/cm³
Algodão	1.5-1.6 *
juta	1.3 *
flax (linho)	1.5 *
sisal	1.5 *
madeira	1.2-1.5 *

* [Marklund, 2005]

Além disso, esses materiais são mais flexíveis durante o processamento, mais econômicos e ecológicos, sendo possível a utilização dos mesmos equipamentos usualmente empregados no processamento das matrizes poliméricas [Ferran, 2006].

Quando diferentes cargas são adicionadas à matriz polimérica o comportamento reológico do material é substancialmente modificado. A carga tende a se alinhar no sentido da força aplicada, assim a fricção causada pelo movimento da carga durante o seu alinhamento é responsável pela variação da viscosidade do material. Além disso, as superfícies químicas diferentes da matriz e da carga originam aglomerados de carga, responsáveis pelo aumento da viscosidade [Ferran, 2006].

A Tabela 2.2 mostra que a farinha de casca de arroz é, essencialmente, um material lignocelulósico. Porém, embora contenha os componentes típicos de um material lignocelulósico padrão, os índices de lignina e hemicelulose são mais baixos do que os da farinha de madeira, enquanto que o índice de celulose é similar. Contudo, a farinha de casca de arroz contém 15% de sílica, o que não ocorre com a farinha de madeira, Com essa porcentagem de material inorgânico seria possível obter compósitos com propriedades térmicas e mecânicas melhores do que os da farinha de madeira, mas possivelmente com propriedades de impacto mais baixas, porque a carga é menos flexível. Adicionalmente, a carga inorgânica e o baixo teor de lignina poderão aumentar a resistência a chamas dos compósitos, quando

comparados com outras cargas orgânicas.

Tabela 2.2 Composição química de diferentes fibras orgânicas [Ferran, 2006]

Carga Orgânica	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Sílica (%)	Umidade Natural (%)
Pinho (madeira branca)	44.0	27.0	28.0	—	25
Bétula Amarela (madeira dura)	47.0	31.0	21.0	—	25
Juta	73.2	13.6	13.4	—	10
Palha de trigo	48.8	35.4	17.1	—	18
Casca de Arroz	45.0	19.0	19.5	15.0	14

As fibras naturais, de modo geral, têm uma estrutura celular muito complicada e podem ser, também, consideradas como compósitos, constituídos por camadas de celulose, hemicelulose e lignina, dispostas em torno de uma parte oca central, denominada de lúmen [Marklund, 2005]. A celulose é um polissacarídeo linear com alta massa molecular, que apresenta uma estrutura empacotada devido às suas cadeias muito orientadas. É responsável pela rigidez da planta por causa de seu módulo elástico elevado, que varia entre 40 e 130 GPa [Ferran, 2006]. Em contraste, a hemicelulose, é um polissacarídeo ramificado composto por muitas pentoses e hexoses, que contêm um grande número de grupos hidroxila. Por causa de sua formação ramificada e estrutura química complexa, apresenta maior polaridade que a celulose [Ferran, 2006]. As ramificações da hemicelulose dificultam a formação de cristalitos e conseqüentemente, é um polímero amorfo [Marklund, 2005]. A lignina é a mais complexa das três estruturas. É um polímero aromático e não cristalino, de natureza hidrofóbica. Por causa de sua baixa polaridade, a lignina se comporta como um agente de acoplamento em compósitos com polímeros apolares [Ferran, 2006].

As fibras naturais podem ser usadas como preenchimentos orgânicos na forma de pó ou fibra. Nos últimos anos, a utilização de fibra e pó de fibra derivados da

agricultura, tais como banana, sisal e abacaxi, têm se tornado um assunto de grande interesse na preparação de compósitos poliméricos [Hattotuwa, 2002]. O uso de casca de arroz como carga em determinados polímeros resulta em compósitos com melhores propriedades mecânicas, resistência térmica, maior resistência à umidade e menor custo [Moreland, 1999].

2.4 Compatibilização

Na incorporação de fibras naturais em termoplásticos poliolefinicos apolares, o caráter polar da celulose requer a compatibilização do sistema através da incorporação dos chamados agentes de acoplamento ou de adesão interfacial. A escolha de agentes compatibilizantes para promover uma melhor adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefínica deve seguir alguns critérios básicos. Inicialmente, o compatibilizante ou agente de acoplamento, em contato com a superfície do reforço, deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante de modo a possibilitar a reação com as hidroxilas da celulose [Correa, 2003].

Outro aspecto considerado é o comprimento das cadeias do compatibilizante que devem ser suficientemente longas, permitindo a formação de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica na interfase através de ancoramento mecânico [Correa, 2003].

Alguns procedimentos comerciais estão sendo desenvolvidos visando aumentar a compatibilidade da carga orgânica com a matriz polimérica através da modificação química da superfície da carga. Como modificação química da carga celulósica, um dos sistemas usados é a *acetilação*, com a qual se reduz seu caráter hidrofílico [Sydenstricker, 2003]. Outra possibilidade de modificação da carga celulósica é o uso de *ácidos graxos*, que diminuem drasticamente a tensão superficial. Renneckar (2004) reviu recentemente duas categorias importantes para a modificação química da madeira, a *eterificação* e a *esterificação*. Na *eterificação*,

usa-se hidróxido de sódio, o qual forma uma espécie intermediária carregada, que permite a adição nucleofílica a grupos epóxi, cloretos de alquila e benzila, acrilonitrila e formaldeído (Figura 2.2).

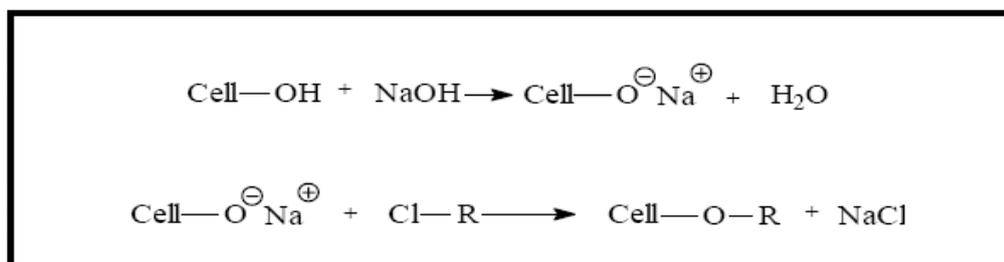


Figura 2.2 Esquema da reação de eterificação da celulose [Renneckar, 2004]

Na esterificação o grupo hidroxila é convertido em um grupo éster, geralmente através da adição nucleofílica de um anidrido de ácido orgânico (Figura 2.3).

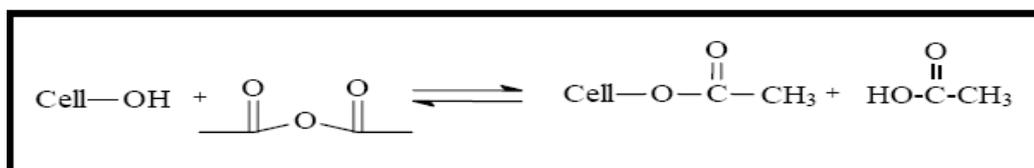


Figura 2.3 Esquema da esterificação da celulose com anidrido de ácido orgânico [Renneckar, 2004].

A esterificação melhora a estabilidade dimensional, a preservação e a compatibilidade da madeira com matrizes termoplásticas (adesão e dispersão). Uma variedade de anidridos, com diferentes catalisadores e solventes, foram usados para essas aplicações, incluindo o anidrido acético, anidrido maleico, anidrido ftálico, anidrido succínico e outros anidridos funcionalizados (Figura 2.4).

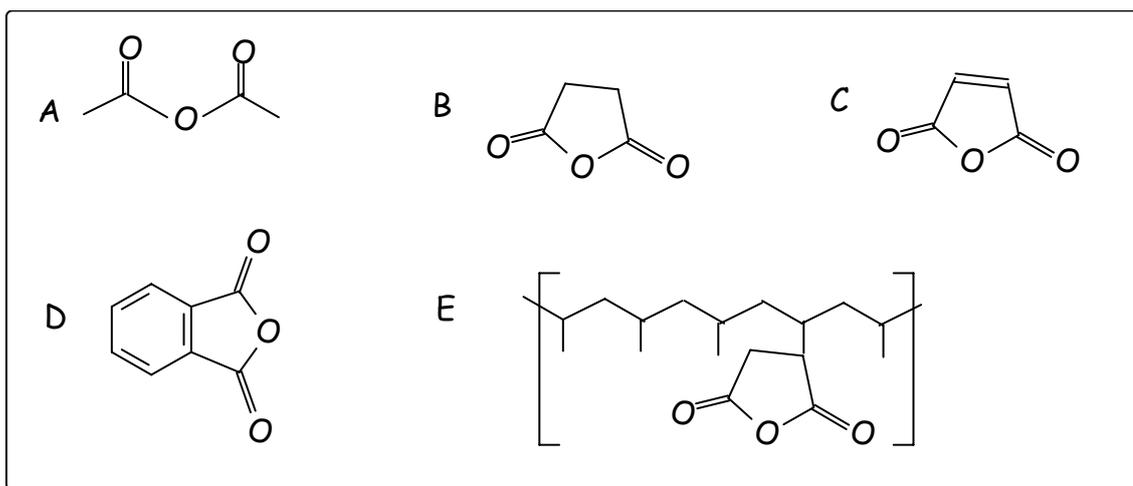


Figura 2.4 Estruturas químicas de anidridos usados para modificar a celulose: (A) Anidrido acético (B) Anidrido succínico (C) Anidrido maleico (D) Anidrido ftálico (E) Polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-AM) [Renneckar, 2004]

Outra forma química de tratar a carga é através do uso do uretano derivado do sistema tolueno diisocianato / polipropileno glicol (TDI/PPG) e polimetileno polifenil isocianato (PMPPIC). Nos dois ocorre a formação do uretano unindo o grupo hidroxila (-OH) da fibra e o grupo isocianato (-N=C=O) do PMPPIC ou do TDI/PPG (Figura 2.5)[Renneckar, 2004].

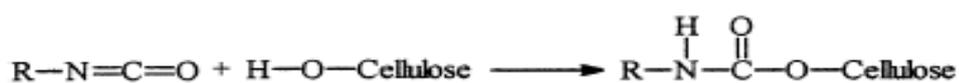


Figura 2.5 Reação entre o isocianato e a celulose

A melhoria nas propriedades mecânicas pela adição de fibras tratadas com isocianato indica que esses tratamentos aumentam a adesão interfacial entre as fibras celulósicas e o polipropileno [Joseph, 2003]. As longas cadeias moleculares presentes no TDI/PPG e PMPPIC interagem com o PP através de ligações do tipo Van der Waals, pois se difundem profundamente na matriz polimérica, favorecendo, deste modo, os entrelaçamentos (Figura 2.6). Isto contribui para um melhor desempenho mecânico do sistema.

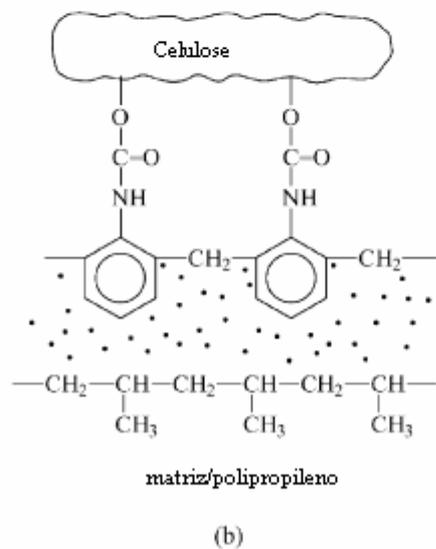
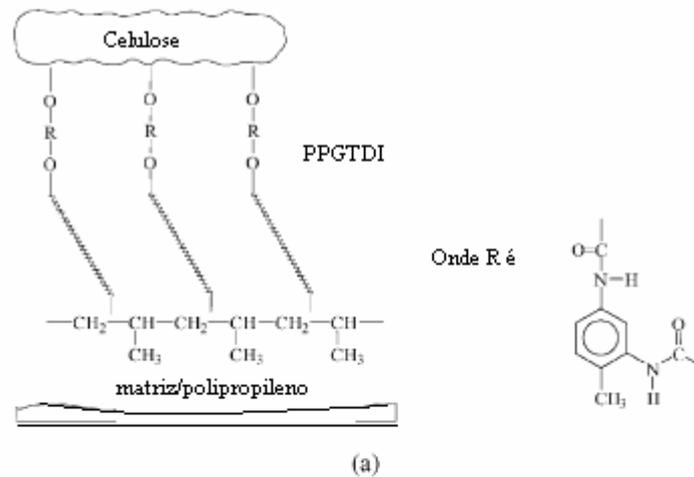


Figura 2.6 Esquema representativo das ligações químicas entre: (a) TDI/PPG e (b) PMPPIC área interfacial entre a fibra celulósica e a matriz polimérica [Joseph, 2003]

Outro modo de modificação química da celulose prevista por Renneckar (2004) é o tratamento com alcoxissilano. Segundo o autor, a modificação ocorre da seguinte maneira: primeiramente os grupos alcoxila do silano são hidrolisados para formar um silanotriol. Esse silanotriol submete-se a uma reação de condensação com outros silanotrióis, formando um polisiloxano. Os grupos hidroxila, localizados na superfície da celulose, interagem com o polisiloxano, através de ligações de hidrogênio (Figura 2.7).

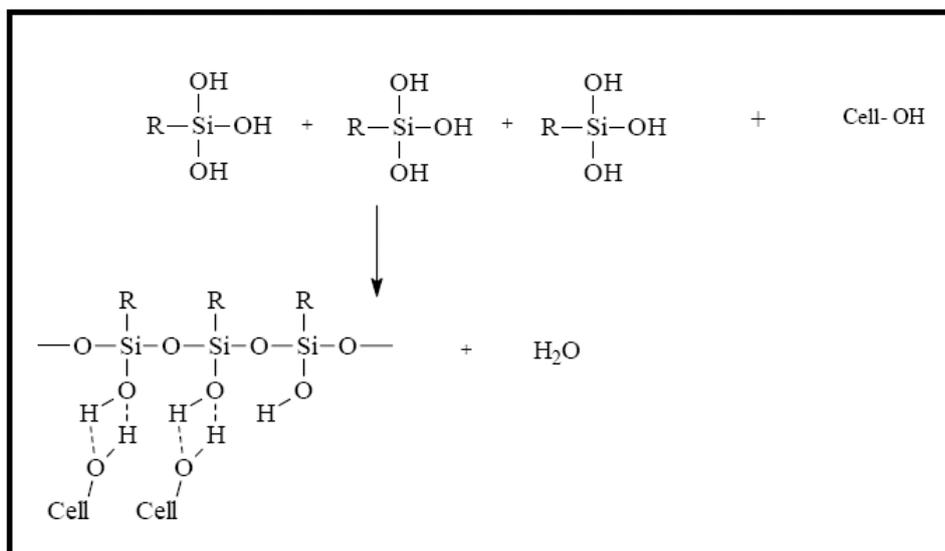


Figura 2.7 Esquema da reação da celulose com alcoxissilano [Renneckar, 2004]

Bledzki (1999), em seu artigo de revisão sobre compósitos reforçados com fibras celulósicas, cita a preparação de copolímeros de celulose, visando o aumento da adesão nos compósitos. Esses copolímeros podem ser preparados copolimerizando a celulose, através de mecanismos radiculares, com diversos monômeros, tais como metacrilato de metila, acrilonitrila. Os copolímeros obtidos apresentam as propriedades dos dois tipos de materiais: das fibras celulósicas e do polímero enxertado.

O tratamento das fibras celulósicas com PP modificado com anidrido maleico é outra alternativa para a compatibilização de matrizes apolares com cargas celulósicas [Bledzki, 1999]. A modificação química do polipropileno com anidrido maleico e sua ligação com a superfície celulósica são visualizadas na Figura 2.8. Observa-se a formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por pontes de hidrogênio entre anidrido maleico do PP-AM e as hidroxilas da celulose [Correa, 2003]. Após esse tratamento, a energia superficial das fibras celulósicas aumenta até um nível próximo ao da matriz polimérica, aumentando a adesão interfacial [Bledzki, 1999].

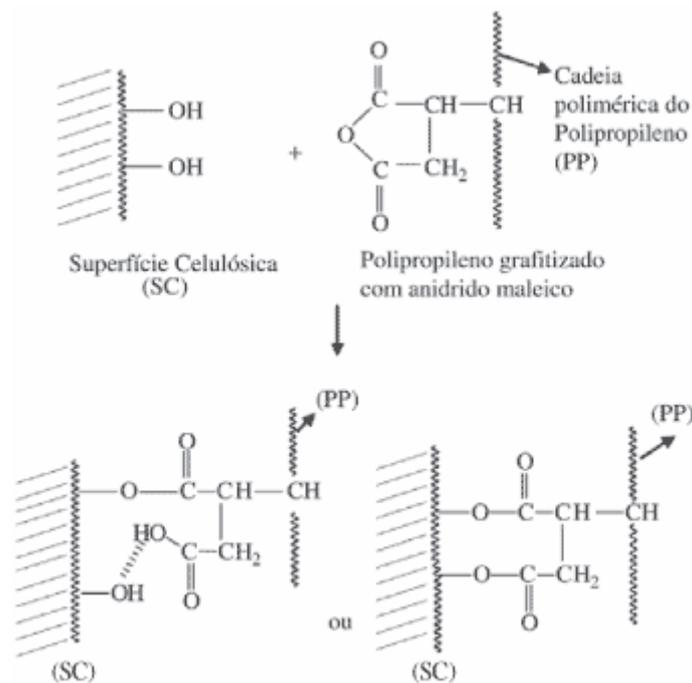


Figura 2.8 Reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o PP-MA [Correa, 2003]

2.5 Processamento de Compósitos - Extrusão

A extrusão é um processo largamente utilizado na produção contínua de produtos plásticos tais como tubos, canos, filmes, chapas, perfis, etc. Esse processo pode ser representado por várias etapas fundamentais. No início, os grânulos do polímero sólido escoam por gravidade no funil de alimentação, seguindo ao interior dos canais do parafuso onde eles são transportados e compactados. Em seguida, o polímero funde sob ação do calor transferido por condução e gerado por forças viscosas. Posteriormente, o polímero fundido é bombeado na seção de dosagem e flui através da matriz. A região de transporte de fundido, ou zona de bombeamento, é a zona funcional mais estudada de uma extrusora, visto que ela determina a produtividade do equipamento [Vignol, 2004]. A extrusão tem lugar à medida que a massa fundida é forçada através de um orifício de uma matriz. A solidificação do segmento extrudado é acelerada por sopradores ou por um borrifador de água

imediatamente antes de sua passagem para um transportador móvel [Callister, 2002].

No campo da extrusão de polímeros, o grande destaque são as misturas poliméricas e os compósitos. Logo, é fácil perceber a necessidade de se dominar o conhecimento teórico e o controle dos processos de mistura, pois o desempenho de materiais multifásicos ou aditivados, depende da qualidade da dispersão e da distribuição espacial dos componentes presentes, do aumento da área interfacial, entre outros fatores [Melo,2002].

Nas operações de mistura e processamento reativo de polímeros, o uso de extrusoras com dupla rosca tornou-se importante nos últimos anos devido à operação ser contínua e à versatilidade em projetar o barril com posições de alimentação variadas e a rosca com diferentes elementos, com uma configuração específica para cada aplicação. A escolha de cada elemento que compõe a rosca deve estar relacionada com a sua função em promover uma melhor mistura dispersiva ou distributiva, cisalhamento, degasagem, capacidade de transporte e tempo de residência adequado [Melo, 2002].

2.6 Propriedades de Compósitos com Fibras Naturais

Nos últimos anos cargas celulósicas têm atraído considerável interesse quando usadas como reforço para termoplásticos como PP e PE. Dentre as cargas orgânicas a fibra de madeira e de celulose oferecem muitos benefícios quando usadas como reforço para polímeros sintéticos tais como resistência mecânica, rigidez específica elevada, densidade relativamente baixa, biodegradabilidade e baixo custo [Prachayawarakorn, 2005].

As fibras naturais oferecem propriedades interessantes quando comparada aos materiais convencionais, tais como baixa natureza abrasiva, que conduz a um reduzido desgaste de ferramentas, além dos aspectos ambientais e de baixa densidade, quando comparadas às fibras de vidro. Podem ser usados na indústria automobilística, aeroespacial e esportiva [Marklund, 2005].

O Brasil apresenta um clima extremamente favorável para a agricultura, com solo fértil e largas extensões territoriais. Essas condições levam à disponibilidade de abundantes recursos renováveis na forma de fibras, tais como curauá, banana, sisal, abacaxi, fibras de coco, entre outras. A fibra de coco tem encontrado uso como reforço em materiais compósitos, desde que sua superfície seja quimicamente modificada. É usada na fabricação de tecidos para assentos e interiores de painéis de carros, ônibus e caminhões (tecido coberto com látex) [Annunciado, 2005].

As fibras naturais podem ser usadas como preenchimentos orgânicos na forma de pó ou fibra. Nos últimos anos, a utilização de fibra e pó de fibra derivados da agricultura, tais como banana, sisal, fibra do abacaxi e óleo de palma, têm se tornado um assunto de grande interesse na preparação de compósitos poliméricos [Hattotuwa, 2002]

Fibras são materiais que têm geometria aproximadamente uniforme, diâmetro reduzido em relação ao seu comprimento e natureza diferenciada variando em função de suas propriedades físico-químicas. Na seleção das fibras vegetais para pesquisa, é necessário o conhecimento de sua composição e estrutura, como também das características importantes, para seu desempenho como: comprimento, resistência, cor e densidade, entre outras.[Tarcísio Jr, Amico] . Materiais lignocelulósicos representam uma classe de materiais orgânicos sintetizados por árvores, gramíneas ou plantas agrícolas. [Glasser, 1984]. Alguns exemplos de materiais lignocelulósicos incluem: algodão, Kapok (excelente material isolante para o calor), caroá (fabricação de roupas), juta, seda, bambu (utilizada como planta ornamental), pinheiro (confecção de móveis), ratam (móveis e utensílios domésticos), sisal, etc.

Segundo Herrera-Franco (2004) as fibras naturais, ao contrário das fibras tradicionais de engenharia (fibras de vidro e carbono), apresentam propriedades específicas como isolamento acústico, devido à natureza oca das fibras vegetais. Além disso, outros benefícios encontrados são o elevado grau de flexibilidade e a ausência de perigo à saúde.

2.7 Compósitos de Poliolefinas com Casca de Arroz

A literatura relata relativamente poucos estudos sobre propriedades de compósitos de poliolefinas com casca de arroz ou farinha de casca de arroz. Os trabalhos descritos se originam predominantemente de países asiáticos, tais como a Coréia, Malásia e Tailândia, onde o consumo de arroz e, por consequência, a produção de subprodutos do arroz são expressivos [Kim 2004, Yang 2006, Premalal 2002, Prachayawarakorn, 2005].

De modo geral, tem-se observado que o módulo de Young e o módulo de flexão de compósitos com PP aumentam com o teor de casca de arroz [Prachayawarakorn, 2005, Premalal, 2002, Yang, 2006]. Entretanto, outras propriedades mecânicas, tais como a resistência à tração, o alongamento na ruptura, a resistência à flexão e a resistência ao impacto diminuem na presença da casca de arroz ou da farinha de casca de arroz, demonstrando a baixa adesão interfacial dessas cargas de enchimento com a matriz polimérica apolar.

A adição de agentes de acoplamento aos compósitos com casca de arroz mostrou que suas propriedades mecânicas podem ser melhoradas através do aumento da adesão entre as fases. Segundo Lee e colaboradores (2004), a adição do agente de compatibilização PP-MA produz um aumento na tensão máxima dos compósitos quando comparados aos compósitos sem agentes de compatibilização.

Yang e colaboradores (2006) verificaram que as propriedades de tração de compósitos de PP com casca de arroz melhoraram significativamente pela adição de PP modificado com anidrido maleico. Entretanto, as propriedades de impacto não se alteraram. O aumento da adesão foi verificado, também, através do estudo morfológico.

Ferran e colaboradores (2006) utilizaram quatro tipos de agentes de acoplamento em compósitos de casca de arroz com um copolímero em bloco de PP: PP modificado com anidrido maleico (PP-MA), um elastômero SEBS modificado com anidrido maleico (SEBS-MA), um organosilano e um titanato. Tanto o PP-MA quando o organosilano produziram um aumento no módulo de armazenamento, sendo que o

PP-MA foi mais eficiente. O SEBS-MA produziu um aumento nas propriedades de impacto, reduzindo o módulo. O efeito menos pronunciado foi do titanato.

A casca de arroz pode também agir como agente fraco de nucleação e aumentar o grau de cristalinidade do PP [Luyi, 2001].

Panthapulakkal e colaboradores (2007) estudaram o efeito do emprego de quatro diferentes agentes de acoplamento em compósitos de HDPE e casca de arroz. Esses agentes de acoplamento eram constituídos por terpolímeros à base de eteno, éster acrílico, anidrido maleico e metacrilato de glicidila. Os autores verificaram que os agentes de acoplamento melhoraram as propriedades de tração e flexão, bem como a resistência à deformação térmica e à absorção de água.

Torna-se relevante destacar o quão imprescindível é secar a fibra antes do processamento, pois a água na superfície da fibra age como um agente de separação na interface fibra/matriz. Adicionalmente, por causa da evaporação da água durante o processamento de extrusão, aparecem vazios (buracos) na matriz polimérica, conduzindo assim, a uma diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras naturais [Bledzki, 1999].

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Materiais

Polipropileno: PP homopolímero (H503, BRASKEM); IF = 3,5g/10min e $\rho = 0,905 \text{ g/cm}^3$; $E_f = 1,47 \text{ GPa}$; $\sigma_y = 34 \text{ MPa}$; $\epsilon_y = 14\%$; Impacto = 37 J/m.

Polipropileno enxertado: Uniroyal 3200, produzido pela Polybond.

Casca de Arroz: Engenho Meirebe, Eldorado do Sul (adquirido em 21/07/05).

3.2 Equipamentos

Picotador de facas rotatórias: Brabender, Laboratório de corrosão/UFRGS.

Extrusora: Haake, Modelo Rheomex CTW 100p, com quatro zonas de aquecimento, equipada com dois parafusos cônicos, co-rotatórios, com diâmetros entre 20 e 31.8 mm e 250mm de comprimento.

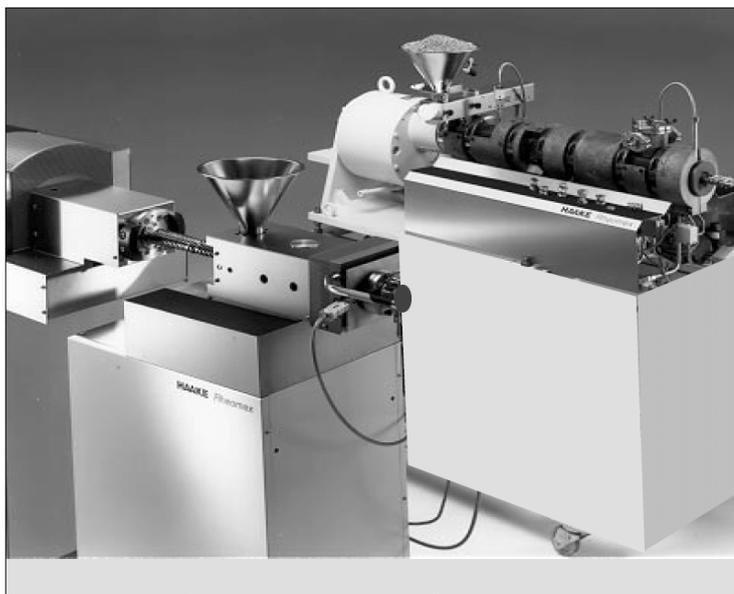


Figura 3.1 Extrusora dupla rosca Haake CTW100p Rheomex

Peletizador: SEIBT modelo PS 50;

Prensa Hidráulica: Carver, Monarch Series, modelo ASTM 3710;

Balança analítica Sartorius modelo 1801-MP8 com precisão de 0,0001g;

Calorímetro Diferencial de Varredura: TA Instruments, modelo 2010 V4. 4E;

Estufa à vácuo Napco modelo 5830;

Análise Termogravimétrica (TGA): Termoanalizador TA Instruments: modelo 2050 V.5 4 ;

Máquina Universal de Ensaio: Marca EMIC Modelo DL 10000 com garras pneumáticas para corpos de prova obtidos por compressão;

Microscópio Eletrônico de Varredura: Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM – 6060, do centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

Índice de Fluidez (IF): Aparelho Universal CEAST, V2. 6D;

Determinação do peso específico de plásticos: Picnômetro, capacidade 50 mL;

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): T.A instrumentals modelo 2980 V1.5B;

Equipamento para teste de Impacto Izod : Marca TMI, modelo 52004.

Aparelho agitador para distribuição granulométrica: Agitador de peneiras RETSH

3.3 Procedimentos

3.3.1 Preparação da Casca de Arroz

A casca de arroz, tão logo recebida do Engenho Meirebe, foi peneirada em peneira manual, para remoção de materiais estranhos que pudessem danificar o moinho. Em seguida, a casca foi triturada no moinho de facas rotatórias. Foram utilizadas as partículas que atravessaram dois tipos de peneiras: 1,00 mm (casca A) e 0,25 mm (casca B).

O teor de umidade final das cascas de arroz foi medido através da relação peso seco/peso úmido após secagem em estufa à vácuo por 48 h, sob temperatura constante de 80°C.

As distribuições granulométricas das amostras de casca de arroz foram obtidas através do método de pesagem de massa residual ou porcentagem retida em peneiras de malhas padrão ASTM. As condições de ensaio foram: massa inicial de 100g e tempo de peneiramento de 30 min, com 60% de intensidade máxima de agitação.

3.3.2 Preparação dos Compósitos

O polipropileno foi pesado em quantidade suficiente para se obter 800g em média de compósito e misturado manualmente a diferentes proporções de casca de arroz (10, 20, 30 e 40% em massa) e agente de acoplamento (PP-MA, de 0,5 a 2,0% em massa), conforme previsto para cada experimento. A mistura foi introduzida pela entrada principal da extrusora, com perfis de temperatura variando de 170-180-190-190°C. A velocidade do parafuso da extrusora foi ajustada em 40 rpm. A adição do material foi feita de modo a manter o torque médio durante a extrusão dos compósitos entre 30-40 N m e a pressão média entre 30-40 bar. Após a extrusão os compósitos foram resfriados ao ar e peletizados.

3.3.3 Caracterização dos produtos

- **Determinação do Peso Específico:** Este método baseia-se na determinação da massa do plástico e na determinação do volume do mesmo, através de um líquido de densidade menor. Os corpos-de-prova, previamente pesados (peso total médio 5,000 g), foram introduzidos em um picnômetro (volume de 50 ml), preenchido com acetona (densidade = 0,79 g/cm³), conforme método MB-1168. A temperatura das amostras foi estabilizada em 25^oC e após foram pesadas em balança analítica, com precisão de ± 0,0001 g.

- **Determinação do Índice de Fluidez (IF):** A amostra (~3g) é introduzida no plastômetro, a 230^oC, e mantida nessa temperatura durante 6 minutos para que ocorra a fusão e atinja o equilíbrio térmico. Um pistão de 2,16kg força a amostra fundida a escoar através de um orifício cilíndrico vertical. Alíquotas de massa são colhidas e pesadas em períodos regulares de tempo, possibilitando assim a determinação do índice de fluidez, ou seja, a quantidade de massa que flui através da matriz do aparelho no tempo de 10 min. Unidade: [g/10 min] ou [dg/min]. O procedimento experimental é regulamentado pela norma ASTM D1238, condição L.

- **Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC):** Frações das amostras previamente submetidas a secagem a vácuo foram prensadas entre folhas de alumínio na forma de filmes com aproximadamente 0,2 mm de espessura e cortadas como disco de 5 mm de diâmetro com auxílio de um furador de papel circular. As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio e apresentaram massa entre 3,8 e 6,4 mg. O padrão de referência foi uma cápsula de alumínio com tampa, sem amostra e as análises foram realizadas sob nitrogênio

O método empregado na determinação das curvas de fusão e cristalização consistiu de:

a) Aquecimento a 10^oC/min até 180^oC, mantendo-se essa temperatura por 3min

para eliminação da história termo-mecânica anterior;

b) Resfriamento até 60°C a taxa de 100°C/min, onde se obteve a curva de cristalização, e,

c) Aquecimento a 10°C/min, até 200°C, obtendo-se a curva de fusão.

- **Análise Termogravimétrica (TGA):** Nesta análise foram utilizados cerca de 11 mg de material a uma taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

- **Análise Dinâmico-mecânica (DMA):** Foram determinados o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e a temperatura de transição vítrea (T_g) do PP e dos compósitos de PP/CA com uma frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 5°C/min entre - 40 até 140°C, e taxa de deformação de 0,1%.

- **Ensaio de Tração:** Foram preparados corpos de prova para os testes de tração por prensagem à quente da seguinte maneira:

- As duas chapas da prensa foram cobertas com lâminas de aço revestidas com poliéster. A temperatura foi ajustada em 190°C;

- O material em pellets, à temperatura ambiente, foi colocado em contato com as superfícies aquecidas para fundir, em molde em forma de gravatinha, até que a temperatura da prensa tivesse se estabilizado em 190°C;

- O material foi submetido a um pré-aquecimento na prensa hidráulica de 10 min a pressão de 2,5 KPa por 4 min;

- Os corpos de prova, assim obtidos, foram confeccionados com molde vazado no formato de 10 mm de largura e 58 mm de comprimento e 1,4 mm de espessura.

Os corpos de prova obtidos por prensagem foram submetidos a testes de tração regulamentados pela norma ASTM D-638-00, à velocidade de 5 mm/min, com célula de carga de 5000 N, com pré-carga de 50N (0,5 kgf) após sua fixação na garra, para reduzir deslizamentos durante os testes. Foram monitoradas a força e a deformação. A partir destes dados foram calculados o módulo de Young, a tensão máxima, a

tensão de ruptura e a deformação de ruptura.

- **Ensaio de Impacto Izod:** O teste de resistência ao impacto Izod foi realizado conforme norma ASTM D256A. Os corpos de prova preparados da mesma maneira empregada para os corpos de prova dos testes de tração (10 mm de largura e 58 mm de comprimento e 1,4 mm de espessura), foram entalhados na metade de seu comprimento, na forma de “V”, com profundidade de 2,5 mm, utilizando-se uma máquina de entalhes. Foram então submetidos ao impacto, efetuando-se a medida da resistência ao impacto diretamente na escala existente no aparelho. A massa do pêndulo foi de 1,13 Joule.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** Foram analisadas as superfícies de dois tipos de corpos de prova:

- a) corpos de prova submetidos à fratura frágil após imersão por 5 min em nitrogênio líquido;

- b) corpos de prova tracionados, resultantes dos testes de tração.

As superfícies foram metalizadas com ouro, obtendo-se uma camada metálica de 7 nm, para possibilitar as análises microscópicas realizadas com ampliações de 200, 500 ou 1000 vezes.

- **Testes de absorção de água:** Os testes de absorção de água foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D 1037-99 sob temperatura controlada de 25°C. Foram determinados variações de peso após 1, 24, 100, 200, 300 e 400 h de imersão em água.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da Farinha de Casca de Arroz

As duas amostras de casca de arroz, caracterizadas pelo método de peneiramento vibratório a seco apresentaram as distribuições granulométricas mostradas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 Classificação granulométrica das amostras de farinha de casca de arroz A (CA-A):

Malha ASTM, mesh	%em massa retido
16 (>1 mm)	0
24 (710 a 1000 μm)	2,0
28 (600 a 710 μm)	4,3
35 (425 a 600 μm)	26,7
65 (212 a 425 μm)	43,4
150 (106 a 212 μm)	13,5
Finos (< 106 μm)	10,1

Tabela 4.2 Classificação granulométrica das amostras de farinha de casca de arroz B (CA-B):

Malha ASTM, mesh	% em massa retido
60 (> 250 μm)	7,0
80 (180 a 250 μm)	20,5
150 (100 a 180 μm)	46,3
325 (45 a 100 μm)	22,9
400 (38 a 45 μm)	2,8
Finos (< 38 μm)	0,5

Verificou-se que cerca de 70% das partículas de CA-A apresentam tamanho entre 212 e 600 μm (sendo 352,3 μm o tamanho médio) enquanto que cerca de 90% das partículas de CA-B apresentam tamanhos entre 45 e 250 μm (sendo 144,2 μm o tamanho médio) (Figuras 4.1 e 4.2). Dessa forma pode-se concluir que o tamanho médio das partículas de CA-A é maior que o tamanho médio das partículas de CA-B.

Verificou-se também que ambas as farinhas de casca de arroz apresentaram distribuição de tamanhos de partículas monomodal.

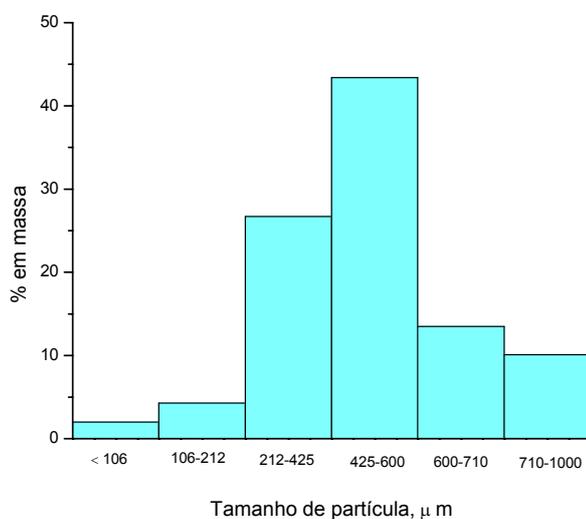


Figura 4.1 Distribuição granulométrica da casca de arroz A

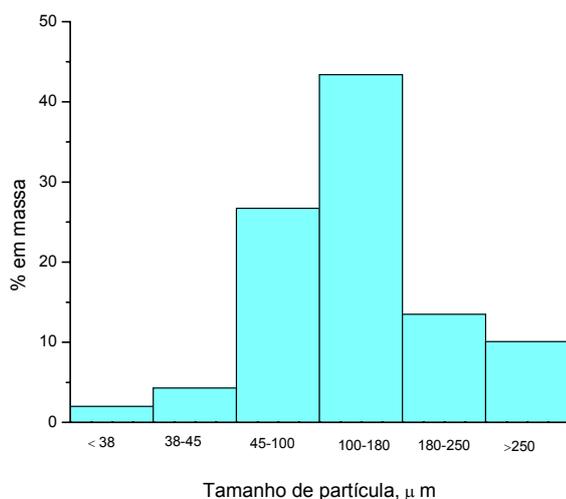


Figura 4.2 Distribuição granulométrica da casca de arroz B

4.1.2 Morfologia da Casca de Arroz (CA)

Por microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que as partículas de casca de arroz como recebidas apresentaram uma superfície muito irregular e tamanhos variáveis (Figura 4.3).

Após a moagem (Figura 4.4)., as partículas ficaram reduzidas a dimensões menores mantendo sua superfície irregular e formando um conjunto de tamanhos bastante variáveis, conforme já verificado na distribuição granulométrica.

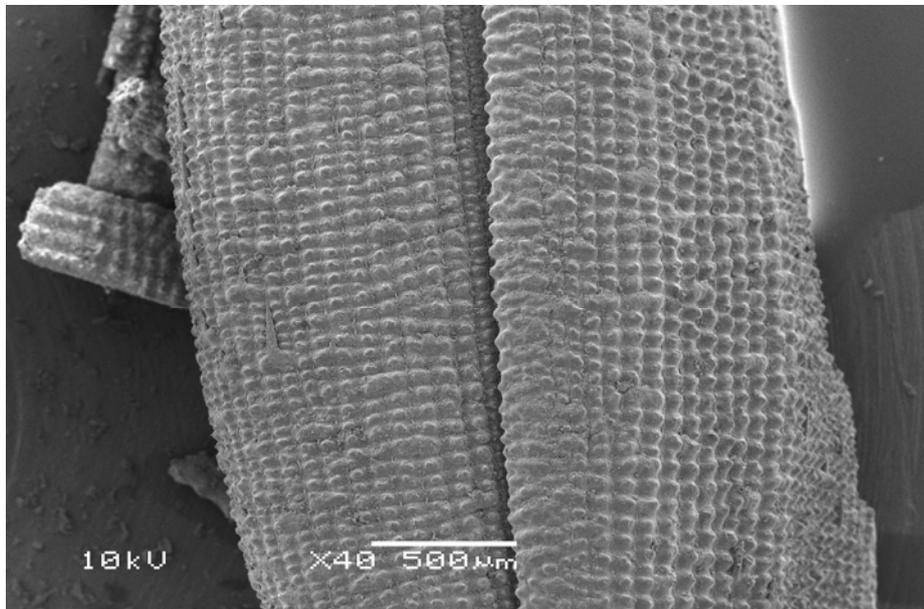


Figura 4.3 Morfologia da casca de arroz (ampliação 40 vezes)

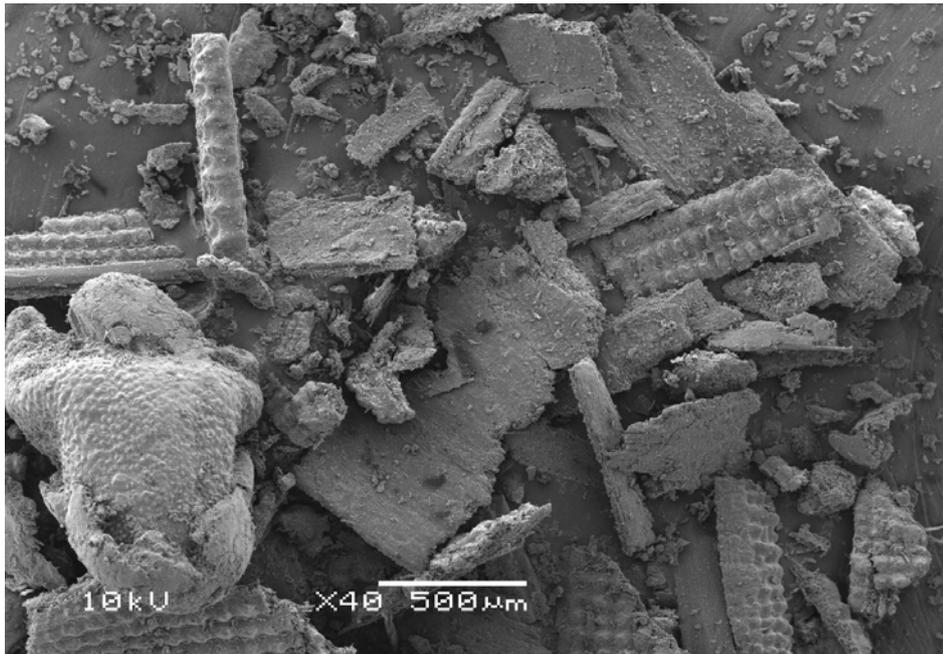


Figura 4.4 Morfologia da farinha de casca de arroz (CA-A) (ampliação 40 vezes)

4.2 Compósitos de PP com Farinha de Casca de Arroz

Foram preparados compósitos de PP contendo de 10 a 40% em massa de farinha de casca de arroz com as distribuições granulométricas definidas como CA-A e CA-B. PP modificado com MA foi empregado como agente de acoplamento.

Foram analisadas diversas propriedades dos materiais obtidos, visando avaliar o efeito da casca de arroz e do agente de acoplamento nos compósitos.

4.2.1 Índice de fluidez

Geralmente, a introdução de carga na matriz polimérica conduz a uma redução na mobilidade das cadeias macromoleculares na vizinhança da carga

[Joseph, 2003]. Essa redução na mobilidade se reflete em um menor índice de fluidez e influencia diretamente a viscosidade do material [Prachayawarakorn, 2005].

Neste trabalho verificou-se que o aumento nas frações mássicas de farinha de casca de arroz (10, 20,30 e 40% em massa), diminuiu o índice de fluidez dos compósitos, como pode ser visualizado na Figura 4.5. Esse mesmo comportamento foi observado por Ferran e colaboradores (2006).

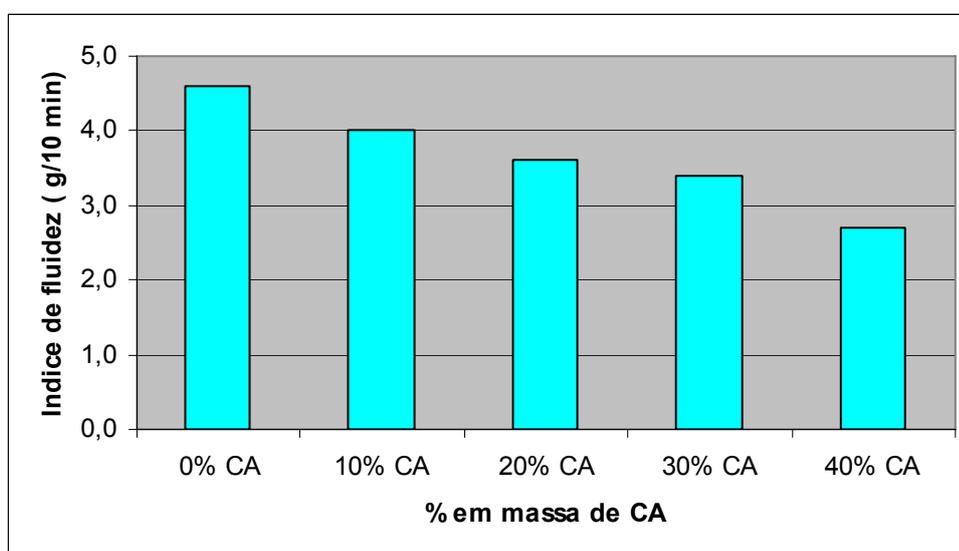


Figura 4.5 Índice de fluidez dos compósitos em relação ao teor de CA-A

Na Tabela 4.3 são mostrados os índices de fluidez de todos os compósitos testados. Como se pode observar a adição do agente de acoplamento PP-MA mostrou uma tendência de redução do índice de fluidez em alguns sistemas. Considerando o erro experimental, esses resultados não são muito significativos, porém sugerem uma redução ainda maior da mobilidade das cadeias. A redução da mobilidade pode indicar o aumento da interação entre as cadeias do polímero e a superfície da partícula. Se a interação entre as superfícies for fraca, ocorre deslizamento livre na interface. No entanto, a presença de grupos polares na matriz pode promover uma interação mais forte com grupos da superfície da casca de arroz. Nesse caso, o deslizamento entre as superfícies é dificultado, resultando um aumento na viscosidade do sistema e conseqüente redução no índice de fluidez

[Han, 1984].

Verificou-se que os compósitos preparados com 10% de CA-B apresentaram índices de fluidez um pouco menores que seus equivalentes preparados com CA-A. Como as partículas de CA-B são menores, na média, devem apresentar maior área superficial, aumentando desse modo a interação das partículas com as cadeias do polímero.

Tabela 4.3: Índice de Fluidez (IF)

PP	CA-A	CA-B	PP-MA	IF
(%)	(%)	(%)	(%)	(g/10 min)
100,0*	0	0	0	4,6 ± 0,1
90,0	10	0	0	4,0 ± 0,2
89,5	10	0	0,5	4,0 ± 0,2
89,0	10	0	1,0	3,7 ± 0,1
88,5	10	0	1,5	4,0 ± 0,1
88,0	10	0	2,0	3,8 ± 0,1
90,0	0	10	0	3,6 ± 0,1
89,0	0	10	1,0	3,7 ± 0,1
88,5	0	10	1,5	3,8 ± 0,2
78,0	0	10	2,0	3,5 ± 0,2
80,0	20	0	0	3,6 ± 0,1
79,5	20	0	0,5	3,5 ± 0,1
79,0	20	0	1,0	3,6 ± 0,1
78,0	20	0	2,0	3,5 ± 0,2
78,0	0	20	2,0	3,5 ± 0,2
70,0	30	0	0	3,4 ± 0,4
69,5	30	0	0,5	3,2 ± 0,1
68,0	30	0	2,0	3,0 ± 0,4
60,0	40	0	0	2,7 ± 0,4
58,0	40	0	2,0	2,7 ± 0,2

* PP processado

4.2.2 Propriedades calorimétricas

Os compósitos foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para avaliação de suas propriedades térmicas. Os termogramas de aquecimento e resfriamento do PP processado e de alguns compósitos PP/PP-MA/CA-A estão representados nas Figuras 4.6 e 4.7. Os valores de parâmetros termodinâmicos relevantes desses materiais são mostrados na Tabela 4.4, sendo que os valores de ΔH_m e T_m se referem ao segundo ciclo de aquecimento.

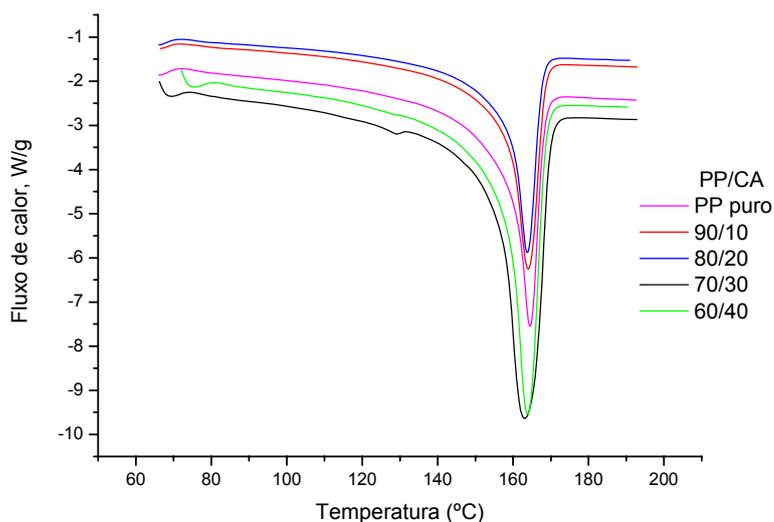


Figura 4.6 Termograma de aquecimento do PP e dos compósitos PP/CA-A

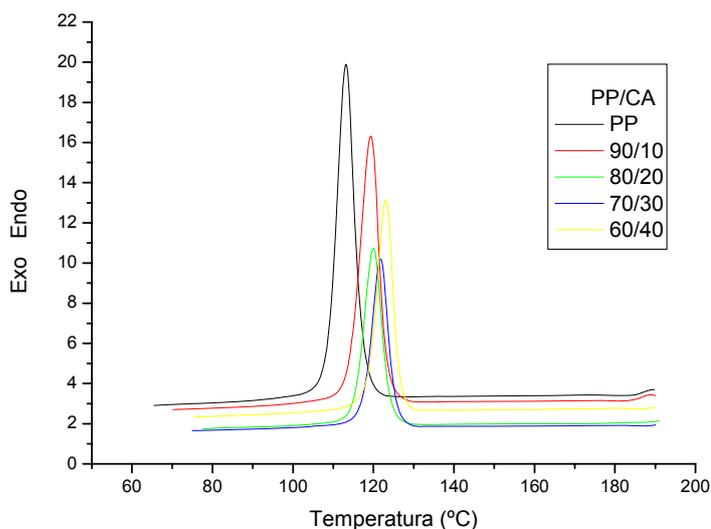


Figura 4.7 Termograma de resfriamento do PP e dos compósitos PP/CA-A

Tabela 4.4 Grau de cristalinidade, entalpia de fusão e temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos PP/PP-MA/CA-A

PP (%)	PP-MA (%)	CA-A (%)	ΔH_m (J/g PP)	X_c (%)	T_m (°C)	T_c (°C)
100,0	0	0	92,9	49	163,5	113,2
90,0	0	10	91,0	48	163,8	119,3
89,0	1,0	10	102,4	54	163,8	118,8
88,5	1,5	10	102,4	54	163,4	118,6
88,0	2,0	10	91,0	48	163,9	118,8
80,0	0	20	111,5	59	163,9	119,9
78,0	2,0	20	109,6	58	164,0	118,3
70,0	0	30	111,3	58	163,8	121,7
68,0	2,0	30	102,4	54	163,7	121,0
60,0	0	40	98,6	52	164,5	123,1
58,0	2,0	40	122,0	64	163,2	121,0

Os resultados mostram que a temperatura de fusão (T_m) do PP puro e do PP nos compósitos permaneceu praticamente constante na presença da fibra, apresentando um único pico endotérmico, próximo a 164°C (Figura 4.6). Este pico corresponde à fusão da fase cristalina α do PP, de acordo com a literatura [Nunez, 2002].

Entretanto, a adição de carga influenciou o grau de cristalinidade e a temperatura de cristalização do PP nos compósitos. Esse comportamento foi observado também por Luyi e colaboradores (2001). Pode-se observar que a adição da casca de arroz ao PP produziu um aumento na cristalinidade e, também, na temperatura de cristalização da matriz polimérica (Figura 4.8). Isso pode ser explicado pela capacidade nucleadora da carga, que acelera o processo de cristalização do PP.

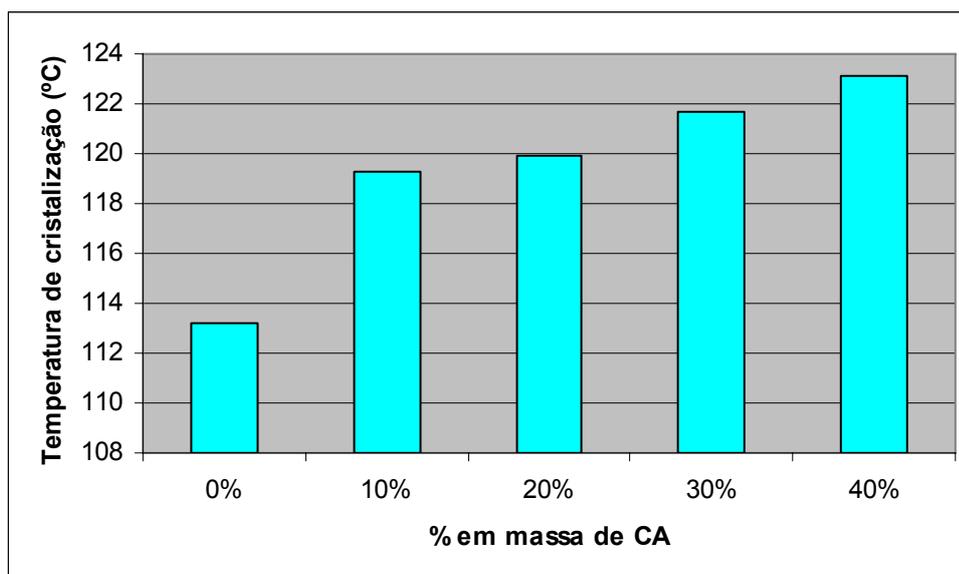


Figura 4.8 Temperatura de cristalização do PP em relação ao teor de CA-A

A adição de PP-MA produziu uma pequena redução na T_c , porém essa variação está dentro do erro experimental, portanto não é conclusiva. Da mesma forma, o efeito do PP-MA sobre o grau de cristalinidade não mostrou uma tendência clara.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados das análises de DSC referentes aos compósitos contendo a casca de arroz de granulometria B, CA-B. O comportamento térmico observado nesses compósitos é semelhante aos anteriores, mostrando que a mudança de granulometria, dentro do intervalo estudado, não altera as propriedades calorimétricas dos materiais.

Tabela 4.5 Grau de cristalinidade, entalpia de fusão e temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos PP/PP-MA/CA-B

PP (%)	PP-MA (%)	CA-B (%)	ΔH_m (J/g/PP)	X_c (%)	T_m (°C)	T_c (°C)
100,0	0	0	92,9	49	163,5	113,2
90,0	0	10	98,8	52	162,3	114,4
89,0	1,0	10	105,0	55	164,3	120,0
88,5	1,5	10	99,0	52	163,4	119,9
88,0	2,0	10	107,8	56	163,5	118,9
78,0	2,0	20	112,7	59	163,4	119,0

4.2.3 Propriedades termogravimétricas

A estabilidade térmica das cargas de origem natural nas condições de processamento é de grande importância. Se uma degradação acentuada ocorre durante o processamento, as propriedades mecânicas dos compósitos ficarão comprometidas. Da mesma forma pode ocorrer o escurecimento do compósito e a produção de substâncias voláteis com odor capaz de persistir por um longo tempo [Fung, 2003].

O comportamento termogravimétrico da farinha da casca de arroz é mostrado na Figura 4.9, onde pode ser observada uma perda de massa da ordem de 3,5% abaixo de 100°C, provavelmente referente à perda de umidade e substâncias voláteis presentes na CA.

Em temperatura próxima a 200°C inicia-se uma nova etapa de degradação, que apresenta dois picos, respectivamente, em 295°C e 345°C, encerrando-se em torno de 450°C. Nesse estágio ocorre a decomposição dos principais constituintes da casca de arroz (celulose, hemicelulose e lignina) [Kim, 2004], correspondendo a cerca de 68% da massa da amostra.

Ao final da análise, realizada em atmosfera inerte, verificou-se um elevado teor de resíduo, em torno de 29%. Esse resíduo possui um alto teor de sílica [Kim, 2004]. A quantidade e distribuição da sílica na casca de arroz é um fator importante a influir na adesão interfacial dessa carga vegetal com as matrizes termoplásticas.

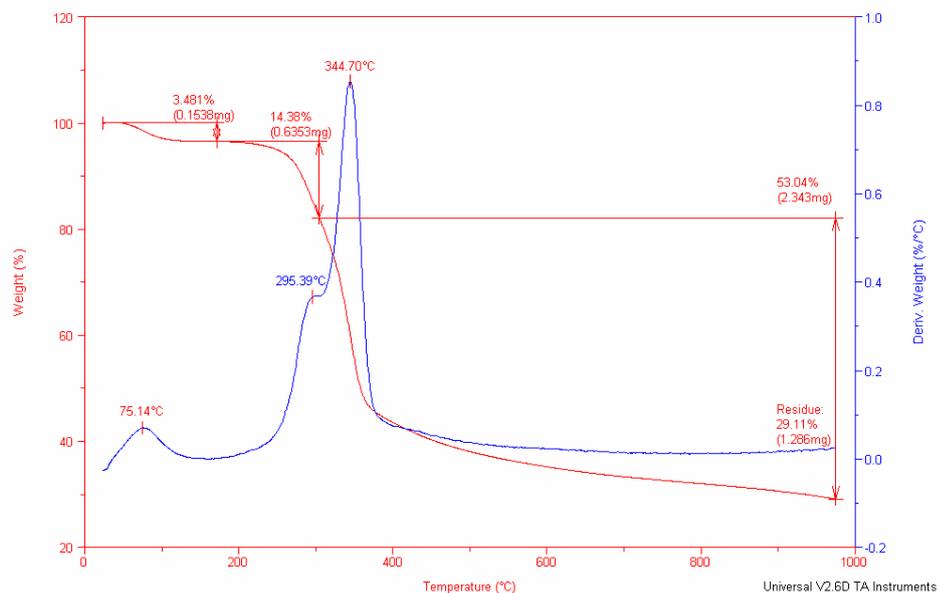


Figura 4.9 Análise termogravimétrica da farinha de casca de arroz

Analisando o perfil de degradação do PP por aquecimento em atmosfera de nitrogênio (Figuras 4.10 e 4.11) observa-se que a degradação térmica do PP inicia-se em uma temperatura próxima a 323°C. Ao final do processo, aos 1000°C, restam cerca de 0,7% de resíduo da amostra de PP. Verifica-se que essa matriz polimérica decompõe-se termicamente em uma única etapa (Figura 4.11), cujo pico de degradação ocorre em torno de 465°C.

Pelos resultados obtidos nos termogramas (Figuras 4.10 e 4.11) constata-se que a adição da casca de arroz diminui a temperatura de início da decomposição dos compósitos com 40% em massa de CA, em comparação à matriz polimérica pura devido à decomposição dos componentes da carga. O compósito com 40% em massa de CA-A apresentou temperatura inicial de degradação em torno de 296°C.

Concentrações crescentes de CA produziram um aumento no teor de resíduos ao final dos experimentos, conforme pode ser visualizado pelos dados da Tabela 4.6

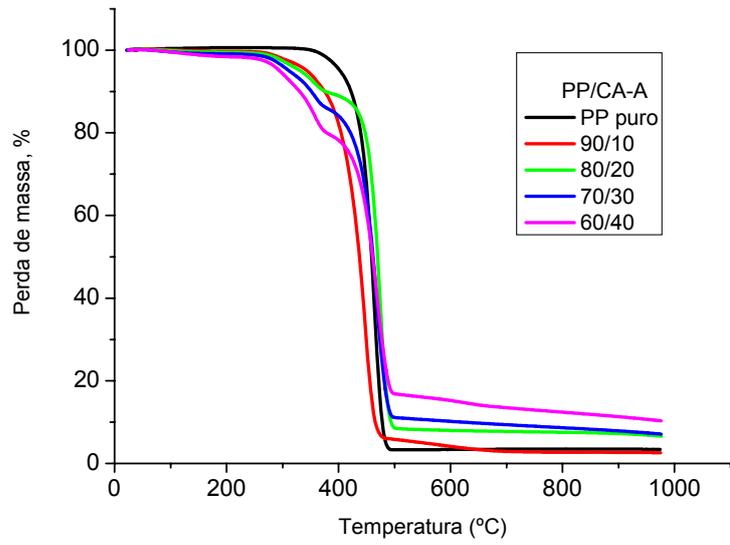


Figura 4.10 Curvas termogravimétricas do PP puro e dos compósitos PP/CA-A

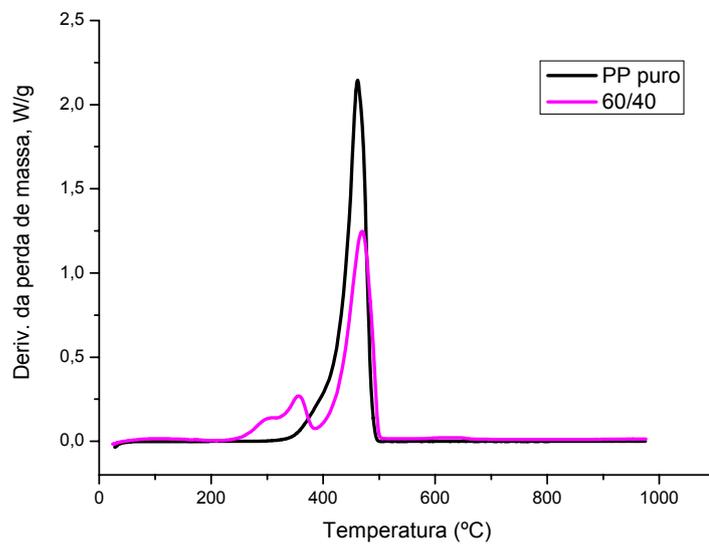


Figura 4.11 Derivada da perda de massa: PP e compósito PP/CA-A 60/40

Tabela 4.6 Temperatura de degradação térmica do PP e compósitos de CA-A

PP/PP-AM/ CA-A	Temp. deg. (°C)	Resíduos (%)	Outras Temp. (°C)
100/0/0	461,7	0,7	390,0
90/0/10	447,2	2,6	293,1 e 358,5
89/1/10	464,0	2,5	297,9 e 357,8
88,5/1,5/10	453,7	2,9	295,4 e 354,4
88/2/10	465,0	2,8	293,4 e 354,3
80/0/20	473,9	6,6	295,0 e 356,3
78/2/20	457,7	4,2	296,7 e 360,1
70/0/30	468,9	7,1	295,0 e 356,6
68/2/30	454,6	6,3	298,1 e 358,0
60/0/40	469,4	10,3	296,6 e 355,4
58/2/40	462,7	9,5	302,8 e 356,9

A adição de PP-MA não apresentou um efeito definido sobre as temperaturas de degradação, nem sobre os teores de resíduo após os testes termogravimétricos, como tem sido observado em outros trabalhos [Wielage, 1999]. A Figura 4.12 mostra a derivada da perda de massa dos compósitos contendo 20% de CA-A e do PP puro. Pode-se perceber que a degradação do polímero ocorre em temperaturas inferiores no compósito contendo PP-MA, permitindo sugerir que as fibras estejam induzindo a degradação da matriz devido à maior interação entre os mesmos na presença do agente de acoplamento.

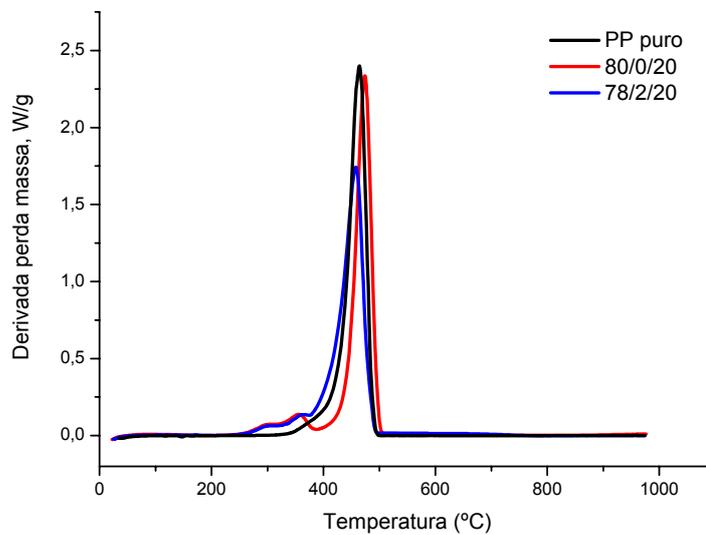


Figura 4.12 Derivada da perda de massa: PP puro, compósitos PP/PP-MA/CA-A 80/0/20 e 78/2/20

A Tabela 4.7 mostra os dados obtidos para os compósitos preparados com CA-B. Observa-se um comportamento similar ao dos compósitos de PP/CA-A, mostrando que a redução do tamanho das partículas não influenciou a temperatura de degradação térmica dos compósitos.

Tabela 4.7 Temperatura de degradação térmica do PP e seus compósitos PP/CA-B

PP/PP-MA/CA-B	Temp. Degrad.(°C)	Resíduos (%)
100,0/0/0	464,4	0,7
90,0/0/10	460,9	3,4
89,0/1,0/10	459,9	2,1
88,5/1,5/10	466,1	2,7
88,0/2,0/10	464,0	3,2
78,0/2,0/20	458,7	5,7

4.2.4 Propriedades dinâmico-mecânicas

Visando avaliar o efeito da concentração de casca de arroz e do agente de acoplamento sobre as propriedades mecânicas do PP em função da temperatura foram realizadas análises termodinâmico-mecânicas. Essas análises permitem separar os componentes elástico e viscoso nas respostas mecânicas.

4.2.4.1 Efeito do teor de carga

De acordo com as análises realizadas, pode-se perceber que os módulos de armazenamento (E'), de perda (E'') e o fator de perda mecânica ($\tan \delta$) variam com a temperatura. Na Figura 4.13 está graficamente representado o comportamento do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, para os compósitos contendo 10, 20, 30 e 40% de casca de arroz. Verificou-se que E' diminui com o aumento da temperatura devido ao amolecimento da matriz polimérica. Em polímeros semicristalinos como o PP, o aumento da temperatura aumenta a mobilidade segmental da parte amorfa, sendo que a região cristalina permanece rígida até a T_m [Joseph, 2003].

Como pode ser observado, a adição da carga aumenta consideravelmente o valor de E' , demonstrando o aumento na rigidez do material (Joseph 2003). Essa rigidez se deve ao efeito reforçante atribuído pela carga, com a transferência das tensões da matriz para as partículas, que têm características mais elásticas que a matriz [Rana, 1998].

Verificou-se que o aumento da temperatura aumentou o efeito reforçante das partículas. Isso indica que o aumento na mobilidade das cadeias pelo aquecimento é compensado pela rigidez da fase dispersa.

Pode-se observar (Figura 4.13) que uma transição termodinâmica de segunda ordem, que está associada à fase amorfa, ocorre entre 0 e 19°C (relaxação β). Entre 60 e 80°C (transição α) a redução do E' é mais brusca.

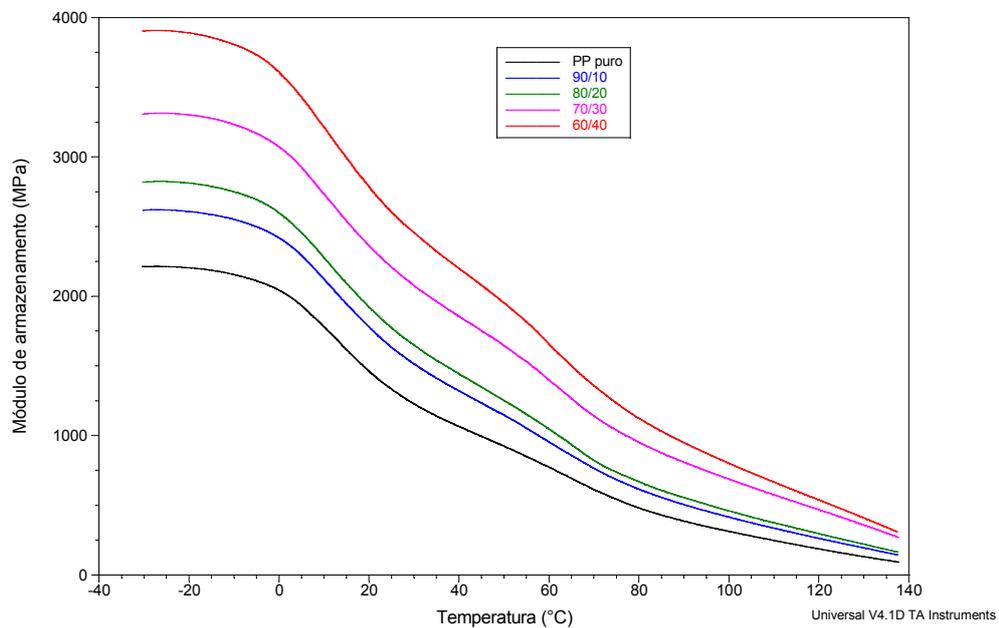


Figura 4.13 Módulo de Armazenamento do PP e dos compósitos com CA-A

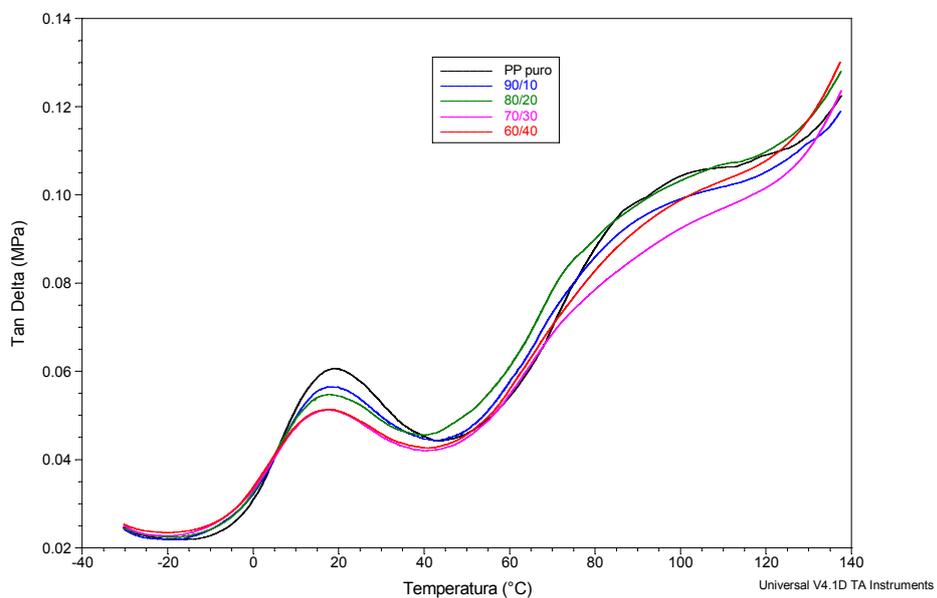


Figura 4.14 Variação do tan delta do PP puro dos compósitos com CA-A

O comportamento do fator de perda mecânica (tan delta) em função da

temperatura, do PP puro e dos compósitos contendo 10, 20, 30 e 40% (em massa) de casca de arroz está representado na Figura 4.14. Novamente, podem ser observadas duas zonas de relaxação nessas curvas, próximas a 20°C e 90°C, sendo que o pico na temperatura mais baixa corresponde à transição vítreo-elastomérica das porções amorfas do polímero, onde as moléculas adquirem mobilidade [Wielage, 2003].

A análise das curvas de tan delta abaixo da região da transição vítrea, mostra que a adição da carga aumenta o fator de perda mecânica, conforme já descrito em outros trabalhos [Wielage, 2003]. Entretanto, na região da transição vítrea, verifica-se que os valores de tan delta dos compósitos ficam menores que do PP puro, com uma menor área sob a curva nessa região. Esse resultado se deve à redução da concentração de PP no material, com conseqüente diminuição do conteúdo amorfo presente, responsável pela transição vítrea [Tajvidi, 2006].

A Tabela 4.8 apresenta os dados de T_g determinados para os compósitos através das curvas de tan delta. Não foi observada mudança significativa no valor da T_g (entre 16 e 18°C) para diferentes concentrações de casca de arroz. Entretanto, comparativamente ao PP puro (19°C) houve uma diminuição na T_g, indicando a maior mobilidade das cadeias.

Tabela 4.8 Temperatura de transição vítrea dos materiais

Amostra (PP/PP-MA/CA-A)	T _g (°C)
PP puro	19
90/0/10	18
88/2/10	18
80/0/20	17
78/2/20	17
70/0/30	16
68/2/30	16

A Figura 4.15 mostra a variação do módulo de perda (E'' , módulo viscoso) em função da temperatura, para diferentes conteúdos de casca de arroz. Se a energia mecânica aplicada não é armazenada elasticamente, então ela é perdida, ou seja, convertida em calor através da fricção molecular (dissipação viscosa) (Rana, 1998). A dissipação viscosa se reflete no valor do módulo viscoso. Verificou-se que a incorporação gradual da casca de arroz ao PP aumentou o módulo de perda dos materiais, em todo intervalo de temperatura analisado. Possivelmente os processos de fricção entre partículas tenham desempenhado um papel importante sobre essa propriedade. O mesmo comportamento tem sido observado por outros pesquisadores [Sumita, 1984; Rana, 1998]. Os picos de transição β , nas curvas de módulo de perda são observados em temperaturas um pouco inferiores às aquelas determinadas pelas curvas de tan delta, mas apresentam a mesma tendência.

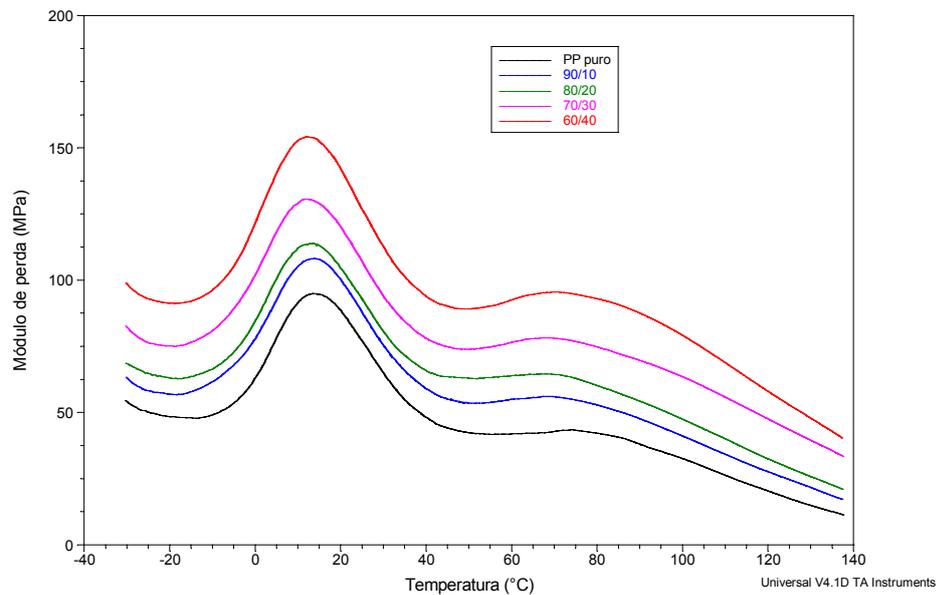


Figura 4.15 Módulo de perda do PP e dos compósitos com CA-A

4.2.4.2 Efeito da adição do agente de acoplamento

A adição do agente de acoplamento PP-MA aumentou os valores do módulo de armazenamento dos compósitos (E') em toda faixa de temperatura estudada, conforme pode ser observado nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18. Rana e colaboradores [1998] verificaram esse mesmo comportamento em compósitos de PP com fibra de juta compatibilizados com PP-MA. Esses autores sugeriram que há migração do agente de acoplamento para a superfície da partícula, estabelecendo ligações com a matriz e assim tornando o material resultante mais rígido. Segundo Joseph e colaboradores, os compósitos compatibilizados com 2% de anidrido maleico apresentaram E' ligeiramente mais alto, a baixas temperaturas, do que os compósitos não-compatibilizados. Os autores explicaram esse comportamento pela adesão do compatibilizante à superfície da fibra com formação de entrelaçamentos com as cadeias da matriz polimérica.

Verificou-se, ainda, que o efeito do agente de acoplamento sobre o módulo de armazenamento foi mais pronunciado no compósito com menor teor de casca de arroz (10%), sendo que na concentração de 30%, especialmente nas temperaturas mais elevadas, as curvas do compósito não compatibilizado e do compósito contendo PP-AM ficaram praticamente sobrepostas (Figura 4.18). Esse resultado pode ser explicado pelo teor constante de PP-AM nos compósitos (2%) que foi, provavelmente, muito baixo para compatibilizar 30% da carga nesse caso.

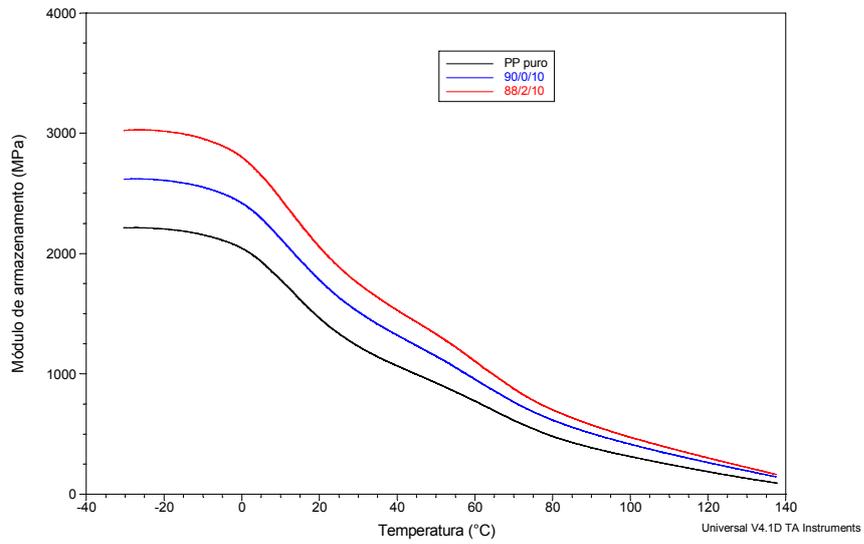


Figura 4.16 Efeito do PP-MA no módulo de armazenamento em compósitos com 10% de CA-A

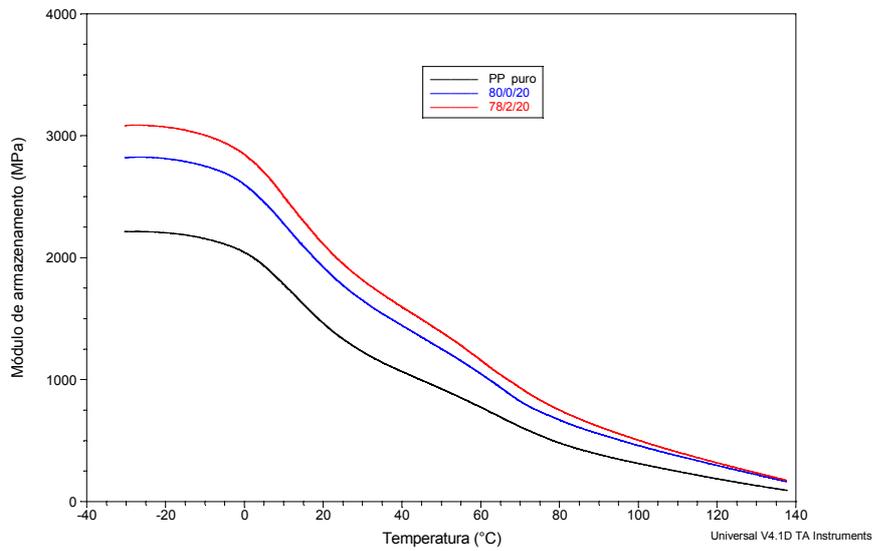


Figura 4.17 Efeito do PP-MA no módulo de armazenamento em compósitos com 20% de CA-A

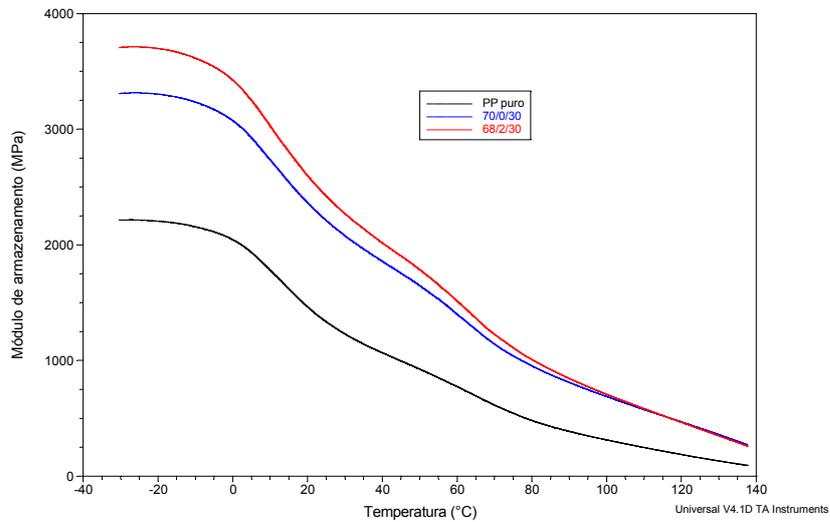


Figura 4.18 Efeito do PP-AM no módulo de armazenamento em compósitos com 30% de CA-A

Os módulos de perda também aumentaram com a adição de PP-MA em todo intervalo de temperatura analisado (Figuras 4.19, 4.20 e 4.21), sendo que o compósito com 10% de casca de arroz teve o maior aumento nessa propriedade pela adição de 2% de PP-MA (Figura 4.19).

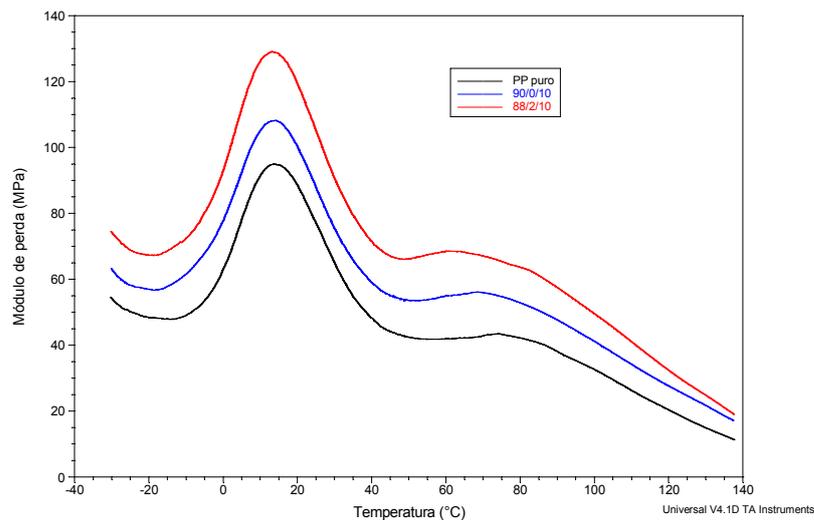


Figura 4.19 Efeito do PP-MA no módulo de perda dos compósitos com 10% de CA-A

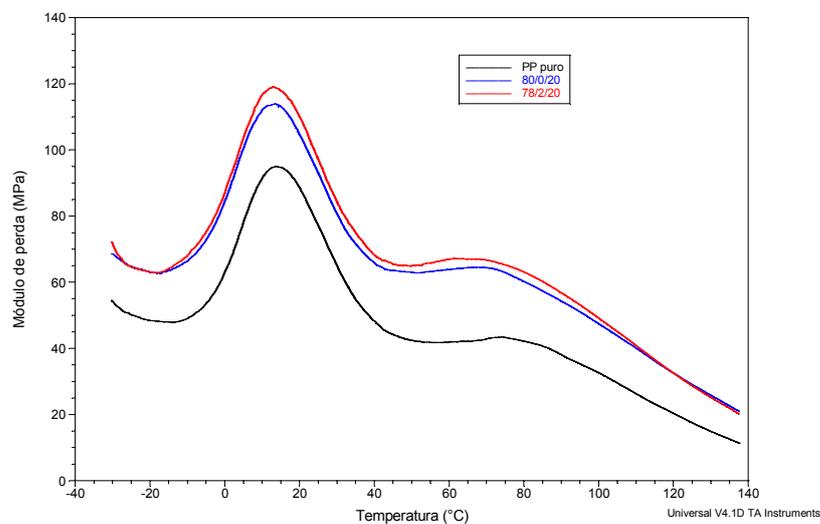


Figura 4.20 Efeito do PP-MA no módulo de perda dos compósitos com 20% de CA-A

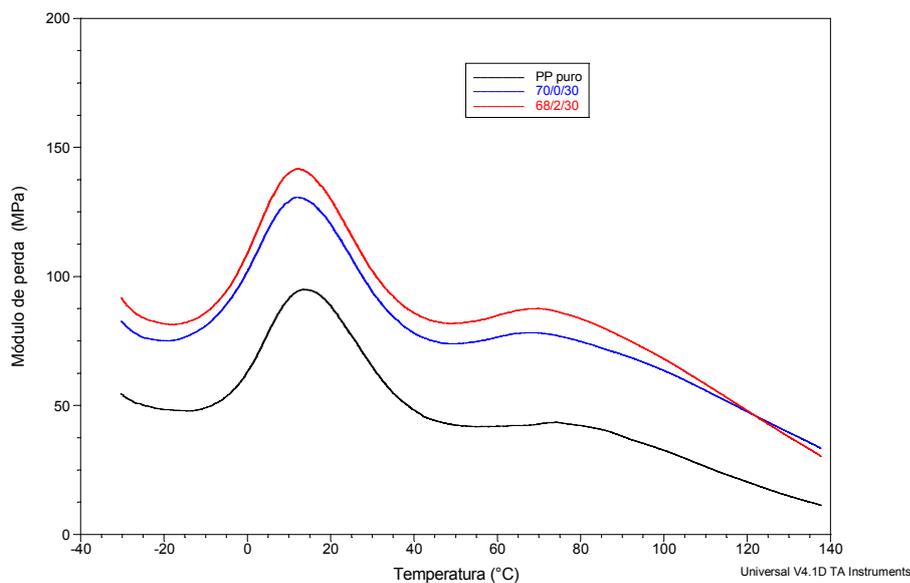


Figura 4.21 Efeito do PP-MA no módulo de perda dos compósitos com 30% de CA-A

O efeito da adição do agente de acoplamento sobre o comportamento de tan delta para os compósitos contendo 10, 20 e 30% de casca de arroz está representado nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24, respectivamente. Os dados da temperatura de transição vítrea (Tabela 4.8) indicam que o PP-MA não modificou a Tg dos compósitos.

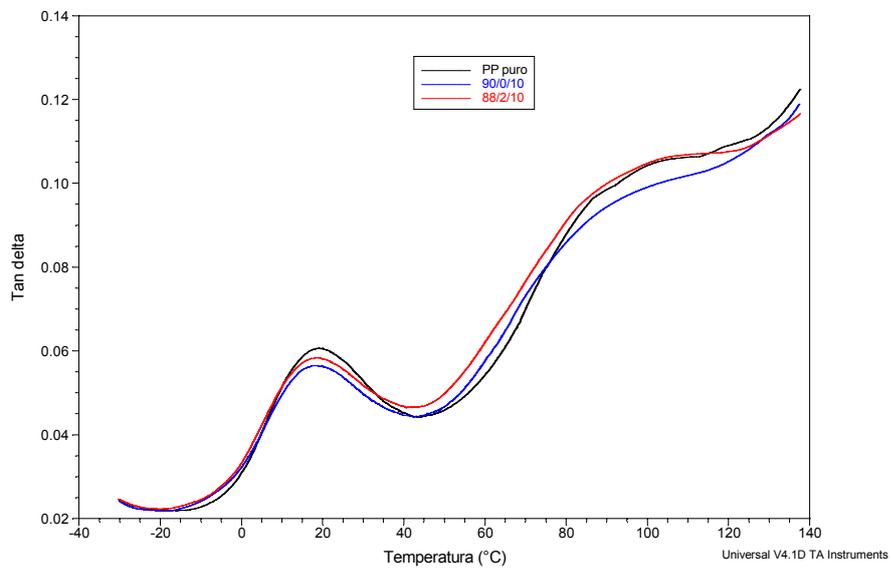


Figura 4.22 Efeito do PP-MA na variação do tan delta em compósitos com 10% de CA-A

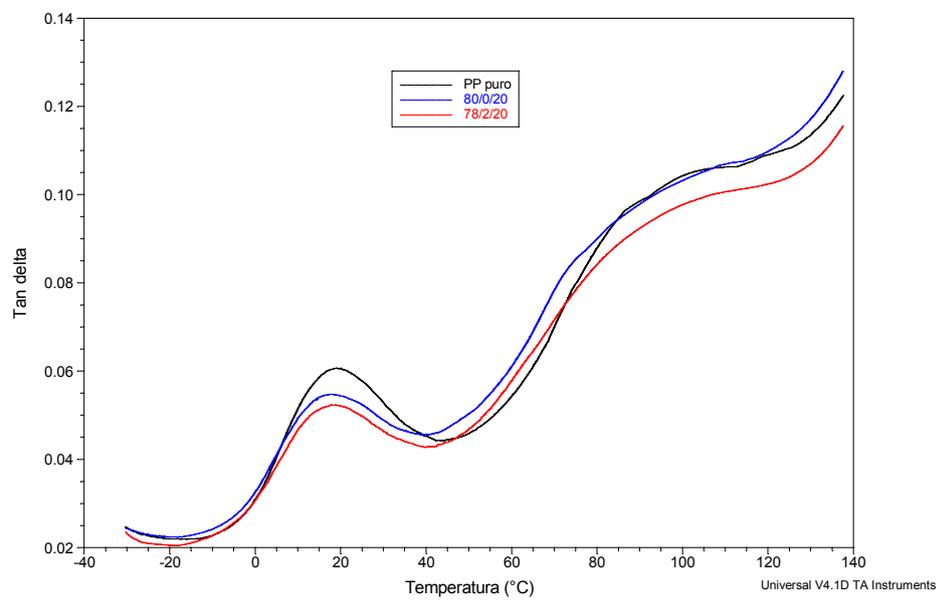


Figura 4.23 Efeito do PP-MA na variação do tan delta em compósitos com 20% de CA-A

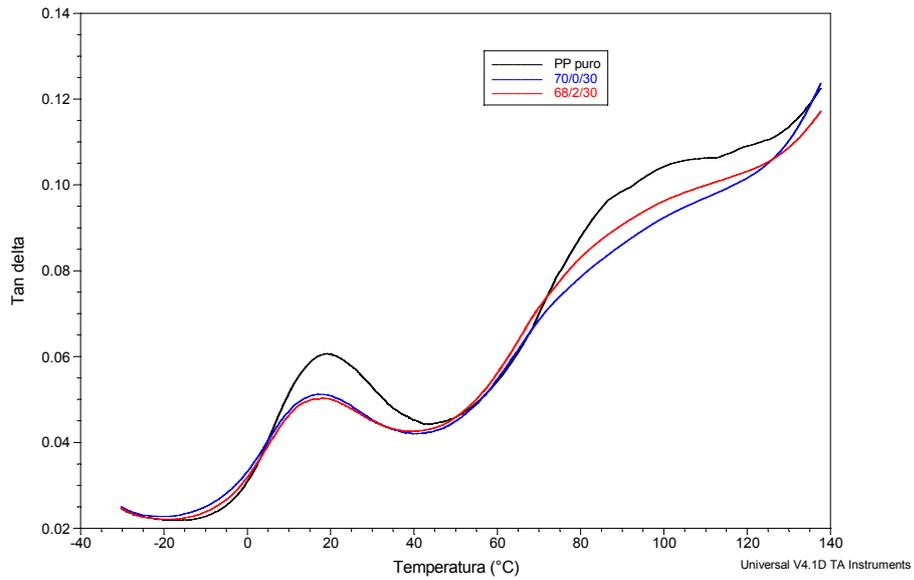


Figura 4.24 Efeito do PP-MA na variação do tan delta em compósitos com 30% de CA-A

4.2.5 Propriedades Mecânicas

A Figura 4.25 mostra curvas representativas do comportamento tensão/deformação do PP puro e dos compósitos contendo 10%, 20% e 40% de CA-A. Na Tabela 4.9, são apresentados as propriedades mecânicas determinadas para os compósitos nos testes de tração.

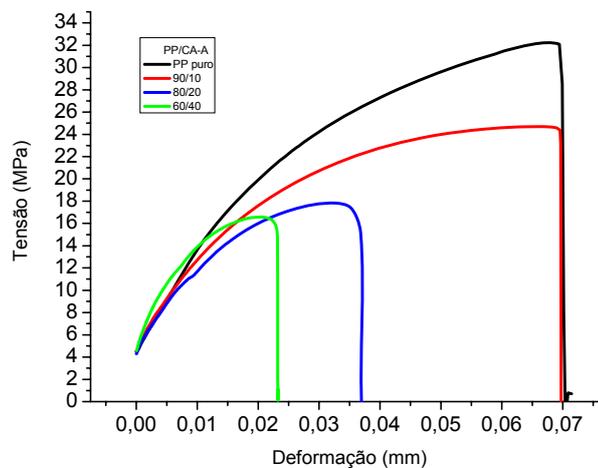


Figura 4.25 Curvas tensão/deformação do PP puro e dos compósitos PP/CA-A

Tabela 4.9 Propriedades de tração dos compósitos PP/PP-MA/CA-A e PP/PP-MA/CA-B

PP (%)	CA-A (%)	CA-B (%)	PP-AM (%)	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
100,0	0	0	0	952± 64	32±2	12±6
90,0	10	0	0	1019±92	22±3	4±1
89,5	10	0	0,5	1172±89	22±3	5±1
89,0	10	0	1,0	955±96	22±4	5±1
88,5	10	0	1,5	1066±82	27±1	5±1
88,0	10	0	2,0	1403±120	25±1	5±1
90,0	0	10	0	1325±120	25±3	5±1
89,0	0	10	1,0	1292±74	28±2	6±1
88,5	0	10	1,5	1038±80	24±4	6±2
88,0	0	10	2,0	1217±79	25±3	5±1
80,0	20	0	0	1069±100	19±2	4±1
79,5	20	0	0,5	1119±88	17±3	4±1
79,0	20	0	1,0	1545±144	21±4	4±1
78,0	20	0	2,0	1155±48	21±1	3±1
78,0	0	20	2,0	1170±124	27±3	4±1
70,0	30	0	0	1511±88	17±2	3±1
69,5	30	0	0,5	1310±140	19±3	3±1
68,0	30	0	2,0	1460±132	19±1	2±1
60,0	40	0	0	1686±166	16±1,5	2±0
58,0	40	0	2,0	1803±159	22±5	2±1

4.2.5.1 Tensão Máxima

A tensão máxima determinada para os compósitos preparados com a casca de arroz A e o agente de acoplamento PP-MA, em diferentes concentrações, está representada na Figura 4.26.

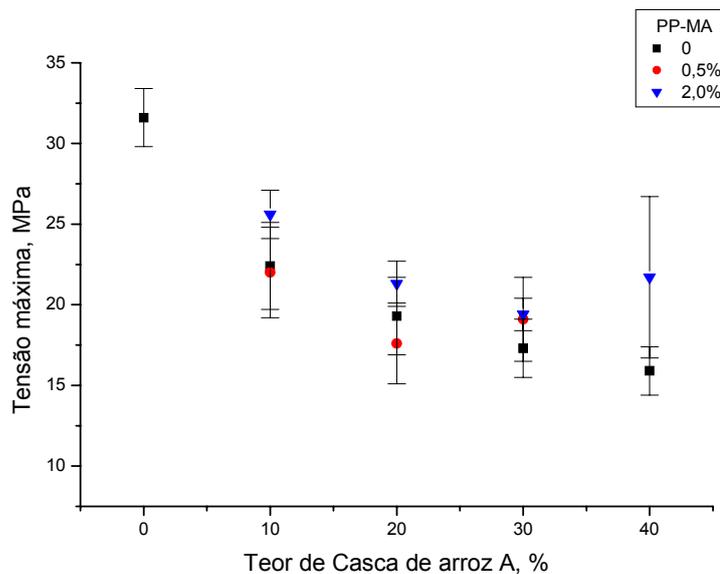


Figura 4.26 Tensão máxima dos compósitos com diferentes concentrações de CA-A e PP-MA

Verifica-se que a tensão máxima dos compósitos PP/CA diminui com o aumento do teor de carga. Aumentando a proporção de carga aumenta a área interfacial entre a matriz hidrofóbica e a carga hidrofílica, produzindo um aumento da fragilidade, que resulta na redução da tensão máxima suportada pelo compósito [Piva, 2004].

Por outro lado, a farinha de casca de arroz aglomera-se facilmente (Yang, 2006). A presença de aglomerados gera falhas, as quais se tornam maiores com o aumento no percentual da carga [Yang, 2006].

Além disso, a adição da carga leva à formação de micro vazios entre a matriz e a carga, o que interfere na distribuição da força nos testes de tração, reduzindo ainda mais sua resistência à tensão [Lee, 2004].

As propriedades de tensão de partículas usadas como reforço para termoplásticos dependem de parâmetros como comprimento da partícula, orientação, microestrutura e distribuição [Espert, 2003].

O uso do agente de compatibilização PP-MA promove uma melhoria na

dispersão e adesão entre a fibra e a matriz devido à formação de ligações covalentes entre o anidrido maleico e os grupos hidroxila presentes na casca de arroz. As cadeias de PP-MA com as partículas de casca de arroz ancoradas formam entrelaçamentos com a matriz polimérica, aumentando a resistência do material [Rana, 1998]. Os valores de tensão máxima determinados para os compósitos compatibilizados (Tabela 4.9) mostram que a presença de PP-MA aumentou a resistência à tensão na maioria das concentrações, confirmando os resultados obtidos nos testes dinâmico-mecânicos.

Compósitos preparados com 10% de casca de arroz com granulometria menor (casca de arroz B, CA-B), foram submetidos a testes de tração visando analisar o efeito da dimensão das partículas sobre as propriedades dos materiais. Observou-se que a tensão máxima do compósito preparado com a casca de arroz B foi superior àquela do compósito preparado com a casca de arroz A, na ausência de PP-MA, conforme mostrado na Figura 4.27. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que a diminuição na granulometria permite uma distribuição mais homogênea da carga, reduzindo as irregularidades no material [Bledzki, 1999]. Com a adição de PP-MA os resultados não foram tão conclusivos, entretanto os resultados obtidos sempre foram semelhantes ou superiores aos dos compósitos sem PP-MA.

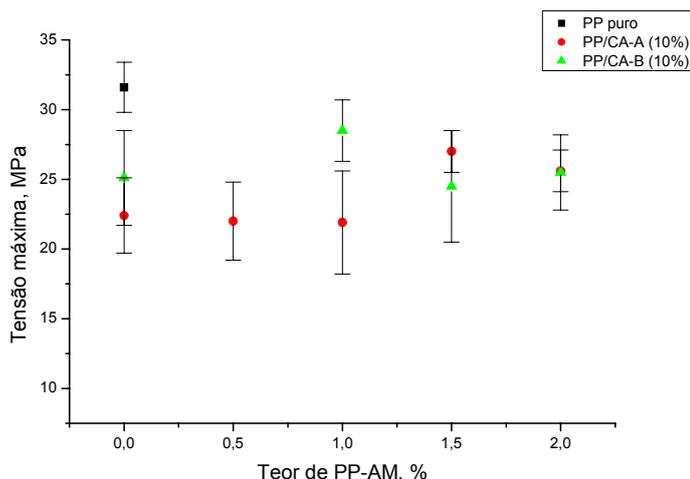


Figura 4.27 Tensão máxima dos compósitos em função da granulometria de CA e do teor de agente de acoplamento PP-MA

Em função da preparação dos corpos de prova por compressão, esses corpos de prova não apresentavam perfeita homogeneidade. Por isso os resultados dos testes mostraram grande dispersão.

4.2.5.2 Alongamento na ruptura

Assim como a tensão máxima, o alongamento na ruptura é uma propriedade extremamente dependente da adesão entre as fases polímero/carga em um compósito. Se a adesão não é perfeita, ocorre a formação de vazios e o material acaba rompendo na região da interface [Caraschi, 2002]. Considerando o teor de casca de arroz utilizado (de 0 a 40%) verificou-se que o alongamento na ruptura diminuiu sensivelmente, em comparação ao homopolímero (Figura 4.28). A presença do agente de acoplamento PP-MA não produziu nenhum efeito aparente sobre o valor do alongamento na ruptura, com exceção da composição contendo 10% de casca de arroz, onde um pequeno aumento no percentual de alongamento foi verificado nas duas concentrações de PP-MA testadas. Possivelmente concentrações maiores de PP-MA poderiam ter efeito mais pronunciado nos compósitos com teores mais elevados de CA.

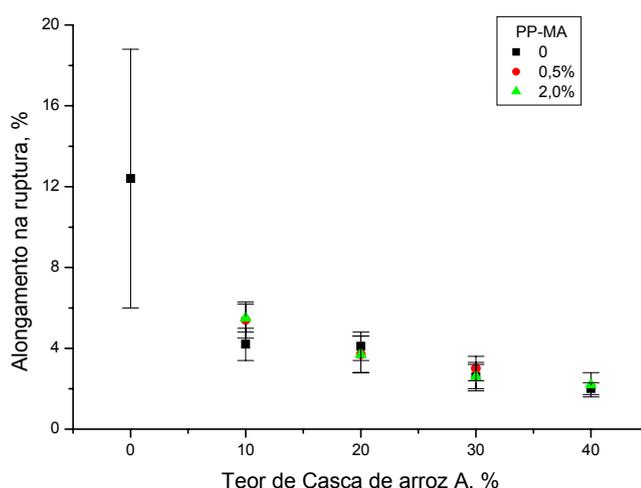


Figura 4.28 Alongamento na ruptura dos compósitos de PP/PP-MA/CA-A

Com relação ao tamanho das partículas, observou-se que a casca de arroz de granulometria menor (CA-B) apresentou maior alongamento na ruptura, na maioria dos casos (Tabela 4.9). De acordo com a literatura [Caraschi, 2002] partículas mais curtas dão melhores resultados pois apresentam uma maior área superficial, são distribuídas mais homogeneamente e dessa maneira a compatibilidade entre a fase dispersa e a matriz aumenta.

4.2.5.3 Módulo de Elasticidade

A Figura 4.29 mostra o comportamento dos compósitos com relação ao módulo elástico.

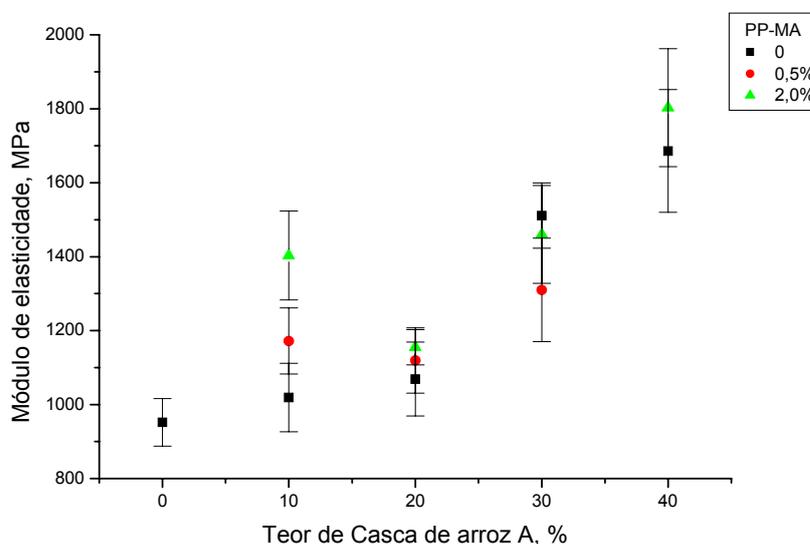


Figura 4.29 Módulo Elástico dos compósitos contendo PP/PP-AM/CA-A

Os resultados de módulo elástico apresentaram aumento em todas as amostras quando comparados ao PP puro, confirmando os resultados obtidos por

DMA. Os grandes desvios padrão encontrados provavelmente estão relacionados a imperfeições dos corpos de prova, produzidos durante sua preparação pelo processo de prensagem a quente. De acordo com a literatura, um aumento no percentual de carga restringe a mobilidade das cadeias do polipropileno, refletindo-se em um aumento nos valores de módulo [Rana, 1998].

Verificou-se que a grande maioria dos compósitos sem agente de compatibilização PP-MA apresentaram módulo elástico inferior aos compósitos compatibilizados. A utilização de 2% de PP-MA apresentou o maior efeito sobre o módulo sugerindo uma melhoria na adesão interfacial entre as partículas e a matriz polimérica.

Em alguns casos, o uso do agente de compatibilização PP-MA não alterou substancialmente os valores do módulo elástico. De acordo com os resultados obtidos, o efeito mais significativo foi verificado nos compósitos contendo 10% de casca de arroz. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a concentração de agente de acoplamento foi calculada em função da concentração de PP utilizado como matriz. Como essa concentração diminui com o aumento da fração de carga, as concentrações absolutas de PP-MA não aumentaram proporcionalmente ao aumento do teor de carga. Assim, as composições contendo maiores teores de carga possivelmente não apresentavam níveis suficientes de agente de acoplamento necessários para uma boa ação interfacial.

Nos compósitos preparados com a casca de arroz de menor granulometria (CA-B) os valores de módulos foram semelhantes em todas composições testadas, não apresentando efeito significativo da variação da concentração de agente de acoplamento.

4.2.5.4 Resistência ao Impacto

Uma das maiores desvantagens do uso de compósitos polímero/carga orgânica é a sua baixa resistência ao impacto [Bledzki, 1999]. Muitas vezes a adição de um novo componente, de natureza mais tenaz, se torna necessária. Os

resultados dos testes de impacto apresentados na tabela 4.10 ilustram aspectos relevantes observados com a adição da farinha de casca de arroz ao polipropileno.

Tabela 4.10 Resistência ao Impacto

PP (%)	CA-A (%)	CA-B (%)	PP-MA (%)	Resistência Impacto Izod (j/m)
100,0*	0	0	0	22±0
90,0	10	0	0	26±1
89,5	10	0	0,5	22±1
89,0	10	0	1,0	22±2
88,5	10	0	1,5	27±1
88,0	10	0	2,0	31±2
90,0	0	10	0	27±1
89,0	0	10	1,0	27±1
88,5	0	10	1,5	27±1
88,0	0	10	2,0	27±1
80,0	20	0	0	29±1
79,5	20	0	0,5	26±1
79,0	20	0	1,0	35±3
78,0	20	0	2,0	20±1
78,0	0	20	2,0	27±1
70,0	30	0	0	27±1
69,5	30	0	0,5	20±1
68,0	30	0	2,0	22±1
60,0	40	0	0	26±2
58,0	40	0	2,0	22±3

* PP processado nas mesmas condições dos compósitos

Neste estudo verificou-se que a energia absorvida no impacto dos compósitos aumenta com o aumento do percentual de carga (Figura 4.30) principalmente em compósitos com 20% de carga quando comparados ao PP puro processado.

No processamento, com a adição de um maior percentual de carga, houve uma redução desta propriedade devido ao enrijecimento das cadeias poliméricas pela ligação com as partículas. Para boas propriedades de impacto é desejável uma

média adesão [Bledzki, 1999].

Em relação as diferentes granulometrias, os resultados sugerem melhor comportamento nos compósitos preparados com CA-B, de menor granulometria.

Os dados experimentais demonstraram a mesma tendência de resultados com a adição ou não de agente de compatibilização PP-MA, ou seja, o efeito do compatibilizante teve pouco efeito na melhoria da resistência ao impacto dos compósitos. Isto pode ser atribuído à migração demasiada do agente compatibilizante em torno da fase dispersa, causando entrelaçamentos, tendo como resultado o resvalamento [Rana, 1998].

A resistência ao impacto em compósitos termoplásticos depende em parte da capacidade da matriz em dissipar energia deformacional à altas taxas e as características da interface são determinantes nesse processo. Outra possível explicação para a redução da tenacidade nas amostras compatibilizadas poderia ser uma maior dificuldade de delaminação da fibra na matriz que constitui um mecanismo importante de dissipação de energia [Correa, 2003].

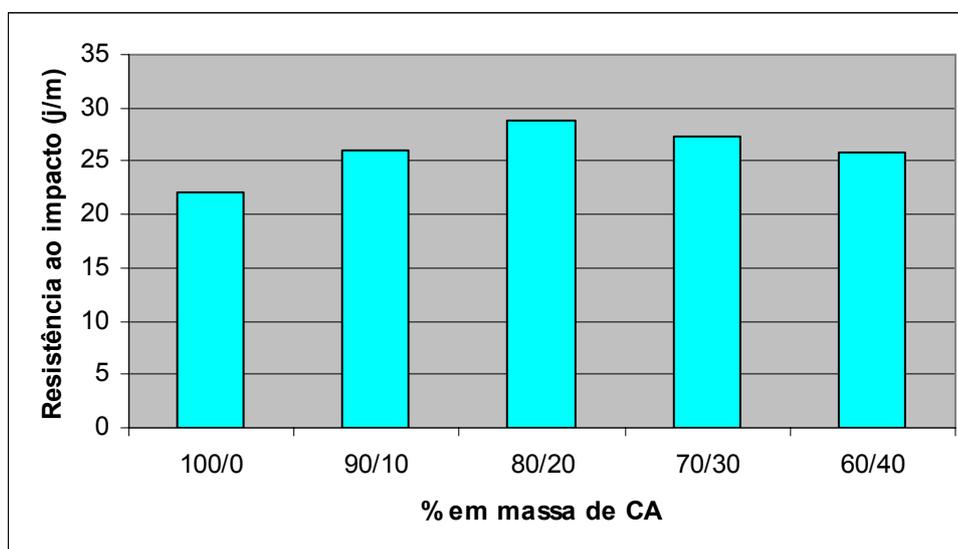


Figura 4.30 Resistência ao impacto em relação ao aumento no teor de CA-A

Outro fator relevante que pode influenciar no desempenho dos compósitos ao impacto é o grau de dispersão da carga visto que seu efeito foi minimizado pela adição do agente de acoplamento que promoveu uma melhoria na adesão interfacial de alguns compósitos. A resistência ao impacto é afetada tanto pela iniciação quanto

pela propagação da trinca entre a partícula e a matriz. A iniciação da trinca pode ocorrer a partir das extremidades de partículas dentro do compósito. Devido à grande probabilidade de aglomeração da farinha de casca de arroz a adição de partículas cria regiões de concentração de stress, propiciando a formação de trincas [Rana, 1998].

Quando comparada a outras partículas vegetais tais como a farinha de madeira, o comportamento frente ao impacto é similar, pois o aumento do teor de partícula de madeira diminui a resistência ao impacto [Bledzki, 1999].

As partículas constituem-se em pontes para o início da fratura. Para 40 e 60% de farinha de madeira a resistência ao impacto diminui, mas 5% de PP-MA, melhorou, segundo relata a literatura [Bledzki, 1999].

No caso de compósitos de farinha de casca de arroz, para 20, 30 e 40% de CA-A a resistência ao impacto diminuiu mas com 10% e adição de 2% de PP-MA, melhorou (Figura 4.31).

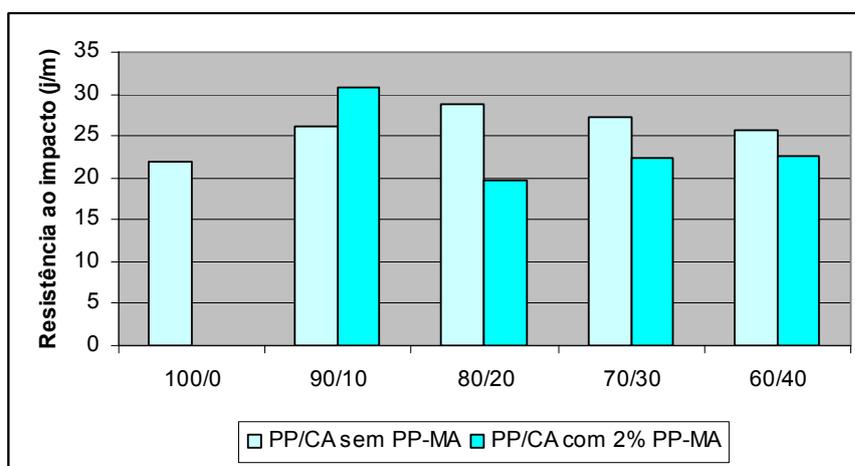


Figura 4.31 Resistência ao impacto em relação à presença ou não de PP-MA

4.2.6 Morfologia dos compósitos

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos de PP com casca de arroz, após fratura frágil, evidenciam a presença de poros e saliências, mostrando uma morfologia muito heterogênea, como pode ser

visualizado na Figura 4.32.

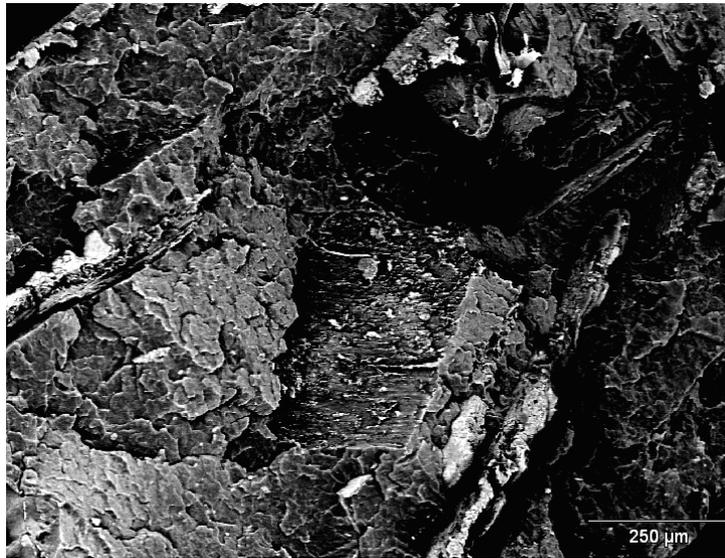
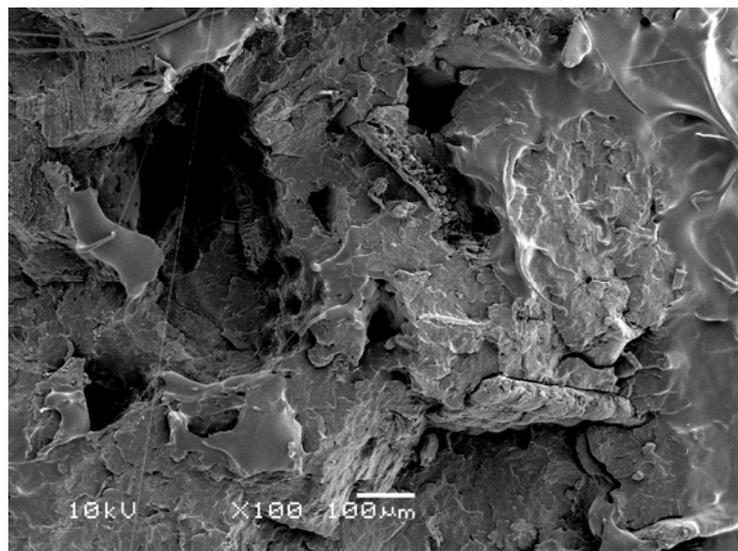
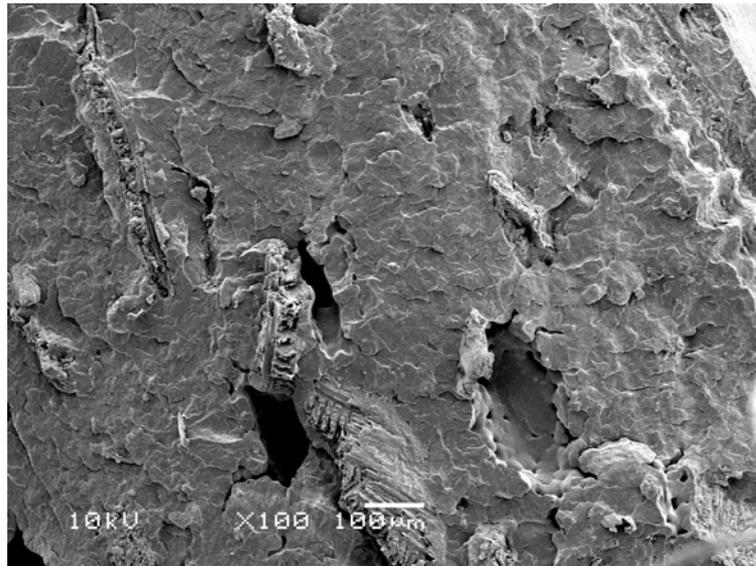


Figura 4.32 Morfologia do compósito com 90/10 (PP/CA-A) (ampliação 100 vezes)

Comparando as imagens da superfície de fratura dos compósitos preparados com 20% de CA-A, sem PP-MA (Figura 4.33 a) e com PP-MA (Figura 4.33 b) pode-se verificar que a presença do agente de acoplamento reduziu o tamanho dos poros e tornou a superfície mais homogênea, confirmando sua capacidade de promover a adesão na interface fibra-matriz.



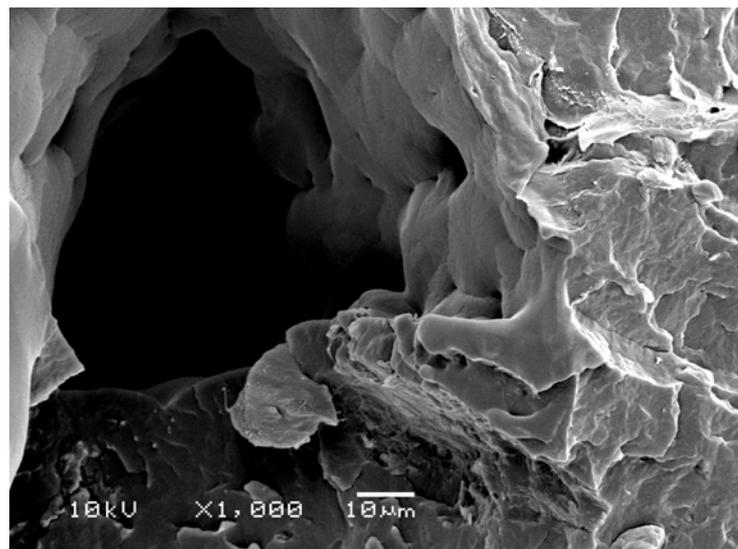
a)



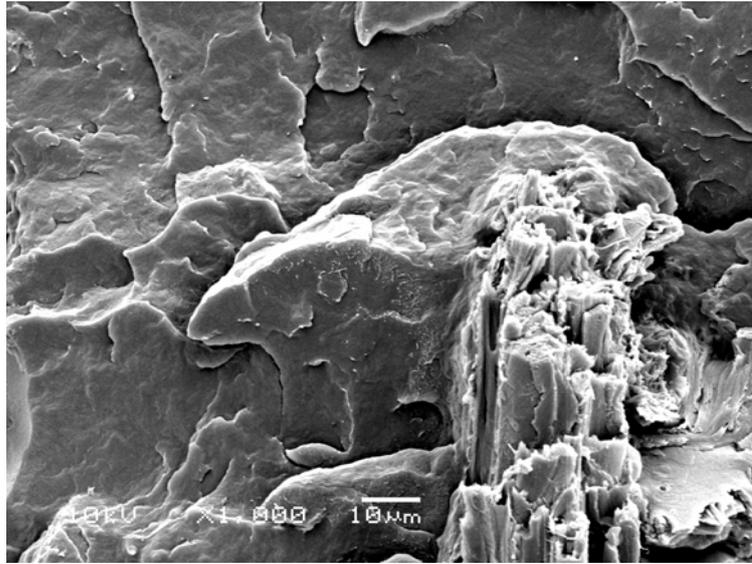
b)

Figura 4.33 Morfologia dos compósitos com 20% CA-A (ampliação 100 vezes): a) sem PP-MA; b) com 2%PP-MA

Observando-se a morfologia das mesmas amostras com uma ampliação de 1000 vezes (Figura 4.34) verifica-se que, na presença de PP-MA, não existe espaço vazio entre a superfície das fibras e a matriz polimérica, dificultando o arrancamento das fibras durante a fratura frágil.

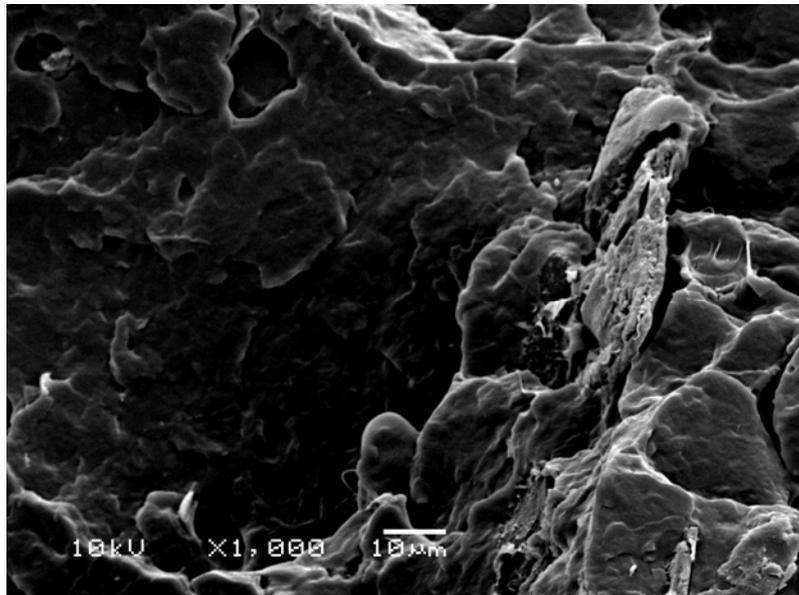


a)

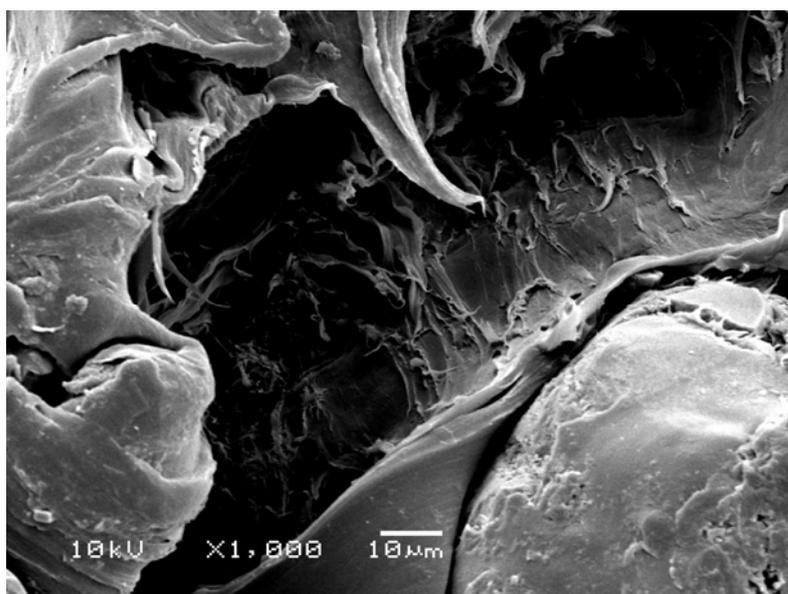


b)

Figura 4.34 Morfologia dos compósitos com 20% CA-A (ampliação 1000 vezes): a) sem PP-MA; b) com 2%PP-MA



a)



b)

Figura 4.35 Superfície dos corpos de prova submetidos ao teste de tração dos compósitos com 20% CA-A (ampliação 1000 vezes): a) sem PP-MA; b) com 2%PP-MA

Como pode ser visualizado na Figura 4.35, em ambos os casos, podem ser identificadas cavidades resultantes da remoção das partículas de casca de arroz. A presença dessas cavidades indica que a adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica é fraca.

4.2.7 Densidade

Uma das propriedades que tornam mais interessantes o uso de compósitos de termoplásticos com derivados celulósicos é a densidade relativamente baixa desses materiais, quando comparados aos compósitos tradicionais preparados com carbonato de cálcio, fibras de vidro ou outras cargas usuais. A combinação de poliolefinas com cargas de natureza celulósica, ambos materiais de baixo peso específico, produz materiais com baixas densidades e, por isso, altas propriedades específicas. Entretanto, a densidade dos produtos obtidos não segue geralmente a regra das misturas, no sentido de produzir compósitos com densidades

intermediárias entre as densidades de seus componentes [Wang, 2005]. Pode-se esperar que, durante a preparação, a matriz polimérica penetre na estrutura celular das fibras celulósicas, preenchendo espaços antes vazios e, assim, aumente a densidade do material. Embora a literatura destaque a baixa densidade como uma qualidade importante dos compósitos lignocelulósicos, estudos sistemáticos de avaliação de densidade não são facilmente encontrados.

Por outro lado, comparativamente com outros materiais celulósicos, a casca de arroz apresenta uma densidade mais elevada, pois possui um teor mais baixo de lignina (baixa densidade) e uma concentração elevada de sílica [Ferran , 2006].

Neste trabalho, as densidades determinadas para os componentes individuais dos sistemas estão representadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Densidades do PP e CA-A e CA-B

Material	Densidade g/cm³
PP virgem	0,93
PP processado	0,91
Casca de arroz A	1,31
Casca de arroz B	1,31

* Erro experimental: ~ 1,0 %

Os valores determinados para as densidades dos compósitos estão ilustrados na Figura 4.36.

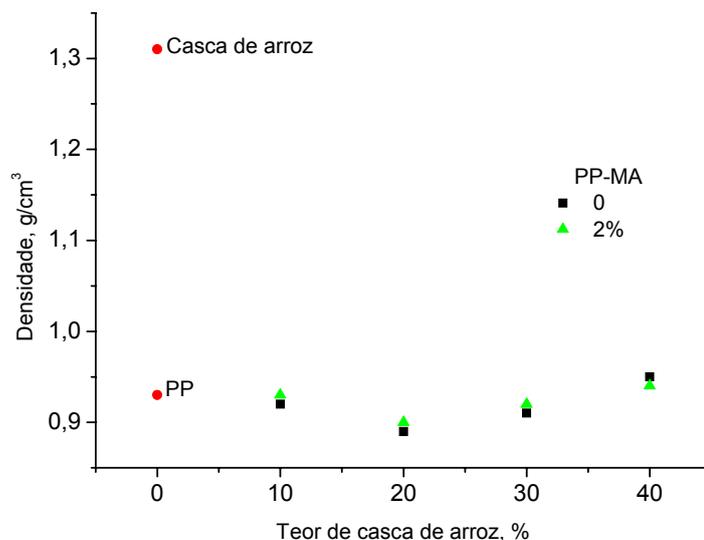


Figura 4.36: Densidade dos compostos PP/PP-MA/CA-A

Alguns autores (Pracella, 2006) têm verificado que, quando o PP é resfriado em contato com certas fibras celulósicas, observa-se o desenvolvimento de uma morfologia transcristalina na interface, a qual se caracteriza pelo crescimento de cristalitos alinhados perpendicularmente à superfície das fibras e que resulta no aumento da densidade nessa região [Pracella, 2006]. Essa possibilidade poderia explicar o aumento da densidade com a concentração de casca, pois o aumento da superfície de contato entre as partículas da carga e o polímero poderiam favorecer a formação da região de transcristalinidade e, por conseqüência, aumentar a densidade. Mesmo considerando o erro experimental estimado nas medidas (~3,0%), a composição contendo 40% de casca de arroz (com e sem PP-MA) apresentou valores de densidade mais elevados em relação aos outros. Nesses casos, bem como nas demais composições contendo o agente de acoplamento, é de se esperar que o aumento na adesão entre as fases produza um aumento na densidade em alguns casos.

4.2.8 Absorção de água

Segundo a literatura, materiais lignocelulósicos são hidrofílicos por

apresentarem em sua estrutura grupos hidroxila (OH) provenientes da celulose, hemicelulose e lignina. Esses grupos absorvem água com a formação de ligações de hidrogênio resultando em um aumento no peso e nas dimensões do compósito [Rozman, 2005].

Neste trabalho, os resultados encontrados mostraram que a incorporação de água nos compósitos dependeu de três fatores relevantes: a quantidade de fibra incorporada, a adição ou não de um agente de acoplamento e o tempo de imersão em água.

4.2.8.1 Absorção de água em relação à quantidade de fibra incorporada

Percebe-se pelos resultados obtidos (Figura 4.37) que uma maior quantidade de fibra absorve uma maior quantidade de água.

É possível observar, que os compósitos com 40% de carga exibiram mais absorção de água do que aqueles com menos carga. Além da maior concentração de grupos hidroxila para formar ligações de hidrogênio com a água. Uma maior quantidade de carga gera na matriz polimérica um maior número de micro vazios fazendo com que a água seja mais facilmente absorvida [Yang b, 2006].

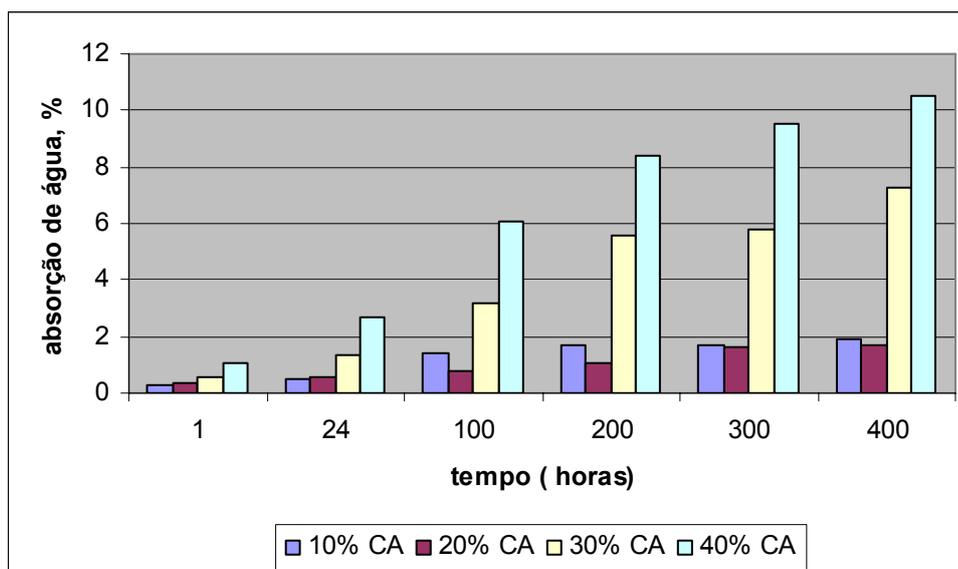


Figura 4.37 Relação entre absorção de água em função do aumento do percentual de CA-A

4.2.8.2 Tempo de imersão em água

Constatou-se também (Figura 4.38), que o percentual de água incorporada aumenta em função do tempo de imersão em água. A absorção de água é alta devido à grande porcentagem volumétrica de vazios permeáveis presentes na fibra [Savastano, 1997].

A sensibilidade da farinha de casca de arroz à umidade é notável. A absorção de água causa mudanças importantes na morfologia dos compósitos.

O índice de umidade influencia diretamente as propriedades mecânicas do compósito devido à destruição da estrutura da fibra que pode conduzir ao inchamento e instabilidade dimensional. Durante o processamento de extrusão ocorre evaporação das moléculas de água pré-existentes conduzindo assim, ao aparecimento de buracos (vazios) na matriz polimérica.

A água na superfície da fibra age como um agente de separação na interface fibra/matriz.

4.2.8.3 Absorção de água em relação à presença ou não de um agente de compatibilização

Um fator significativo percebido foi o efeito positivo do agente de compatibilização fazendo com que o inchamento e a absorção de água das amostras ficassem menores, conforme mostrado na Figura 4.39. A presença do PP-MA, ao permitir o estabelecimento de ligações químicas entre o PP e a partícula celulósica, diminui a concentração de grupos hidroxila livres, diminuindo o caráter hidrofílico do material. A adição do agente de acoplamento diminuiu alguns valores de absorção de água nos compósitos (40% em massa de casca de arroz) e pode ser atribuída à reação entre as hidroxilas da partícula hidrofílica e o grupo hidroxila do compatibilizante.

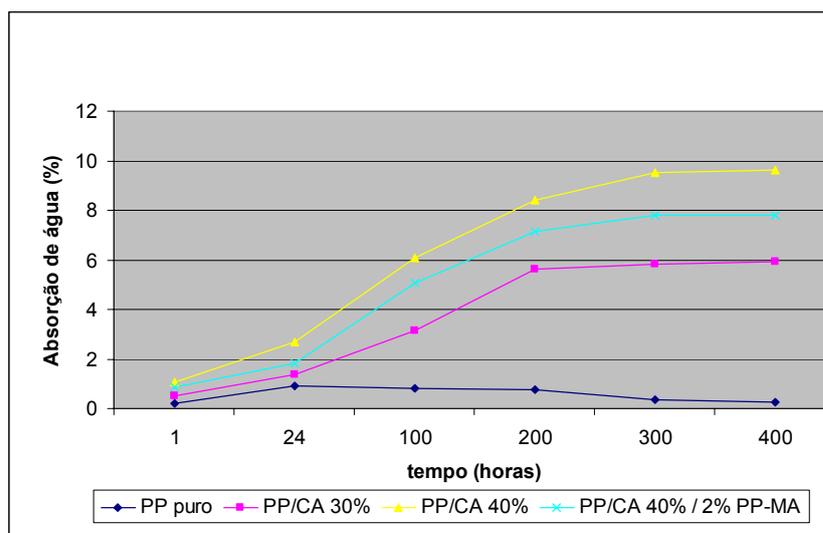


Figura 4.38 Absorção de água com a presença ou não de agente de compatibilização

Nos compósitos compatibilizados com PP-MA, devido à boa adesão interfacial partícula/matriz, as partículas ficaram encapsuladas dentro da matriz polimérica, dificultando assim, a penetração das moléculas de água, conseqüentemente, diminuindo sua absorção [Qiu, 2006]. Nos compósitos não-compatibilizados, parte da água pode ter se acumulado nos vazios, entre as partículas e a matriz, devido à fraca adesão interfacial, aumentando assim, a absorção de água nos compósitos.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de compósitos de polipropileno com farinha de casca de arroz preparados em extrusora e o efeito da adição de PP modificado com anidrido maleico (PP-MA) sobre suas propriedades. Foram preparados compósitos contendo diferentes proporções de PP e farinha de casca de arroz (10, 20, 30 e 40% em massa) com duas granulometrias, CA-A e CA-B.

Verificou-se que a adição da casca de arroz reduziu o índice de fluidez dos materiais, indicando um aumento de viscosidade.

Os resultados de DSC mostraram que o grau de cristalinidade e a temperatura de cristalização dos compósitos aumentaram na presença da casca de arroz, devido ao efeito nucleador dessa carga sobre a matriz polimérica.

Considerando a presença de componentes menos estáveis termicamente na casca de arroz, verificou-se que o início da degradação térmica dos compósitos ocorreu em temperaturas mais baixas do que para o PP puro. Após os testes termogravimétricos a massa de resíduo determinada foi maior para as concentrações mais elevadas de casca, principalmente devido ao elevado teor de sílica desse material.

As propriedades dinâmico-mecânicas como módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda (E' , E'' e $\tan \delta$, respectivamente) foram avaliadas numa faixa de temperatura de -40 para 140°C. E' e E'' diminuíram com o aumento da temperatura, essa redução está associada ao amolecimento da matriz polimérica em altas temperaturas. Os compósitos apresentaram E' mais alto que o PP puro, devido à adição de fibra na matriz polimérica. A temperatura de transição vítrea dos compósitos foi um pouco menor do que a do PP puro devido a menor

mobilidade da matriz com a presença da fibra.

Os resultados dos testes de tração e de impacto mostram que a adição de carga produz uma redução na tensão máxima e no alongamento na ruptura, porém produz um aumento no módulo e na resistência ao impacto dos compósitos, mostrando que esses materiais podem ser utilizados como reforço para o PP, melhorando suas propriedades.

De acordo com os resultados dos testes feitos conclui-se que a adição de casca de arroz ao PP diminui sua densidade, que é uma propriedade tecnologicamente importante.

Devido ao caráter higroscópico da casca de arroz, um aumento na sua concentração produziu um maior grau de absorção de água nos testes de inchamento.

Comparando as cascas de arroz A e B, de diferentes granulometrias, pode-se verificar que os compósitos preparados com CA-B (menor granulometria) apresentaram índice de fluidez um pouco menor, maior resistência à tração, maior alongamento e maior resistência ao impacto. As outras propriedades analisadas foram similares às obtidas com a casca de arroz A.

A utilização de PP-MA como agente de acoplamento alterou algumas propriedades dos sistemas, indicando sua ação interfacial. Nos compósitos contendo PP-AM houve uma tendência à redução dos índices de fluidez, devido ao aumento da adesão entre as fases. Os valores dos módulos de armazenamento e de perda aumentaram na presença de PP-MA. Os resultados de resistência à tração mostram um pequeno aumento na presença de PP-MA.

Foi observado o efeito da presença do PP-MA sobre o grau de absorção de umidade dos compósitos, que foi reduzido significativamente, e sobre a morfologia dos compósitos, que apresentou menos espaços vazios e superfícies mais homogêneas na presença do agente de acoplamento.

Através dos resultados obtidos pode-se deduzir que a farinha de casca de arroz, uma matéria-prima de baixo custo e pouca aplicação, pode ser utilizada como carga em compósitos de PP, exercendo uma ação reforçante, com redução da

densidade do material. A adição de PP-MA melhora as propriedades desses compósitos. O compósito preparado com 10% de casca de arroz A e 2% de PP-MA foi o que apresentou as melhores propriedades finais.

Perspectivas de continuidade

- Estudar compósitos PP/CA com maiores concentrações de PP-MA;
- Preparar compósitos por extrusão utilizando a modificação química da partícula da farinha de casca de arroz simultaneamente com a modificação da matriz polimérica;
- Preparar corpos de prova em injetora e comparar com os corpos de prova obtidos por compressão em termos de suas propriedades;
- Testar o uso de outros agentes de acoplamento, tais como PP silanizado e PP modificado com anidrido maleico de outras procedências;
- Testar outros aditivos, tais como lubrificantes e modificadores de impacto;
- Comparar as propriedades obtidas com compósitos utilizando outras cargas vegetais e minerais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[Amico, 2004]: Amico S. C.; Mochnacz e Sydenstricker T. H. D.; **Tratamento melhora propriedades de fibras de sisal para uso em compósitos**, Plástico Industrial, mar. 2004.

[Anunciado, 2005]: Anunciado T. R.; **Estudo da chorisia speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**; Dissertação de mestrado, Curitiba, 2005.

[Bharadwaj, 2004]: Bharadwaj A.; Wahg Y.; Sridhar S.; Arunachalam V. S.; **Pyrolysis of rice husk**, Current Sci., vol. 87, 2004.

[Bhattacharyya, 2006]: Bhattacharyya D.; Manikath J.; Jayaraman K.; **Stress relaxation of woodfiber- thermoplastic composites**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, p. 401-407, 2006.

[Bledzki, 1999]: Bledzki A. K.; Gassan J.; **Composites reinforced with cellulose based fibres**, Prog. Polym. Sci., v. 24, p. 221-274, 1999.

[Bledzki, 2005]: Bledzki, A. k; **A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre-PP composites**, Compos.Part A :applied science and manufacturing,vol.36 p. 789-797, 2005.

[Bledzki, 2005]: Bledzki A. K.; Faruk O.; **Effects of the chemical foaming agents, injection parameters, and melt-flow index on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection-molded wood-fiber/polypropylene composites**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 97, p. 1090-1096, 2005.

[Bonelli, 2005]: Bonelli C. M. C.; Elzubair J. C.; Suarez M.; **Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta**

densidade reciclado com fibra de piaçava, Polímeros: Ciência e tecnologia, vol. 15, n.4, p. 256-260, 2005.

[Bronzeoak, 2003]: Bronzeoak Ltd. UK Companies. **Rice husk ash market study**, Crown Copyright, 2003.

[Callister, 2002]: Callister Willian D. Jr.; **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução**. Editora LTC, Livros Técnicos e Científicos S.ARJ, p.318-382, 2002.

[Caraschi, 2002]: Caraschi J. C.; Leão A. L.; **Woodflour as reinforcement of polypropylene** ; Materials research, vol. 5(4), p. 405-409, 2002.

[Carborn, 2006]: Carborn K.; Matuana L. M.; **Functionalization of wood particles through a reactive extrusion process**, Journal Applied of Polymer Science, vol. 101, p.3131-3142, 2006.

[Carlsson, 1991]: Carlsson L. A.; **Thermoplastic Composite Materials**; Elsevier, vol 7, p.28,1991.

[Chen, 2006]: Chen P.; Lu C.; Gao Y.; Jianfeng L.; Li X.; **Influence of fiber wettability on the interfacial adhesion of continuous fiber-reinforced PPESK composite**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, p. 2544-2551, 2006.

[Chenemisinoff, 1989]: Chenemisinoff Nicholas P.; **Handbook of Polymer Science and Technology, Composites and Specialty Applications**, :v.4, Editado por Nicholas P.,New York , p. 265, 1989.

[Correa, 1999]: Correa, C.A.; Fonseca C.N.P.; Neves S.,2003; **Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites**. J. Matl. Sci.,Vol.34, p.6189-6199, 1999.

[Correa, 2003]: Correa C. A.; Fonseca C. N. P.; Neves S.; **Compósitos termoplásticos com Madeira**, Polímeros: Ciência e tecnologia, vol. 13, p. 154-165, 2003.

[Correa, 2007]: Correa P. C.; Schwanz da Silva F. S.; Jaren C.; Afonso Jr P. C.; Arana I.; **Physical and mechanical properties in rice processing**, Journal of Food Engineering, vol. 79, p.137-142, 2007.

[Espert, 2003]: Espert A.; **Natural fibres / polypropylene composites from residual and recycled materials: surface modification of cellulose fibers, properties and environmental degradation**, Akademisk Avhandling, 2003.

[Ferran, 2006]: Ferran M.F.; Vilaplana F.; Amparo R-G.; Borrás B-A.; Concha S-B.; **Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: Effect of different coupling agents**. J. Applied Polym. Science, vol 99, p.1823-1831, 2006.

[Foletto, 2005]: Foletto E. L.; Hoffmann R. S.; Portugal Jr. U. L.; Hoffmann R.; Jahn S. L.; **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**. Quím. Nova. Vol 28, n.6, p.1055-1060, 2005.

[Fried, 1995]: Fried, J. R; **Polymer Science and Technology**. New Jersey: Editora Prentice-Hall do Brasil, Ltda, RJ, p. 294, 1995.

[Fung, 2003]: Fung K. L. et al ;**An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites**; Compos. Sci. and Technol. vol. 63, p.1255-1258, 2003.

[Han, 1984]: Han, C. D.; Kwack, T. H.; Luo, H. L.; Appl. Polym. Sci., vol. 29, p. 2599,1984.

[Haines, 1995]: Haines P. J.; **Principles, Applications and Problems**, Thermal Methods of Analysis, Oxford, 1995.

[Hatakeyama, 1994]: Hatakeyama T. and Quinn F. X.; **Fundamentals and Applications to Polymer Science**, Thermal Analysis, National Inst. Of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan, 1994.

[Hattotuwa, 2002]: Hattotuwa G. B. P.; Ismail H. ; Baharin A.; **Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites.** Polymer Testing, vol. 21, p.833-839, 2002.

[Herrera, 2004]: Herrera Franco P. J.; González-Valadez A.; **Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites,** Sciencedirect, parte A, p.339-345, 2004.

[Hristov, 2004]: Hristov V. N.; Krumova M.; Vasileva St.; Michler G. H.; **Modified polypropylene wood flour composites. LI. Fracture, deformation and mechanical properties,** Journal of Applied Polym. Sci., vol. 92, p. 1286-1292, 2004.

[Joseph, 2003]: Joseph P.V.; Mathew G.; Joseph K.; Groeninckx G.; Thomas S.; **Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites,** Composites: Part A, vol. 34, p. 275-290, 2003.

[Jukasem, 2006]: Jukasem J.; Menges J.; Supaphol P.; **Mechanical properties of injection-molded isotactic polypropylene/roselle fiber composites,** Journal Applied of Polymer Science, vol. 101, p. 3291-3300, 2006.

[Kim, 2004]: Kim H-S.; Yang H-S.; Kim H-J.; Park H-J.; **Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites,** Journal of thermal analysis and calorimetry, vol. 76, p. 395-404, 2004.

[Kim, 2005]: Kim H-S.; Yang H-S.; Kim H-J.; Lee B-J.; Hwang T-S.; **Thermal properties of agro-flour filled biodegradable polymer biocomposites,** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.81, p.299-336, 2005.

[Kim, 2007]: Kim H-S.; Lee B-H.; Choi S-W.; Kim S.; Kim H-J.; **The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion**

properties of bio-flour-filled polypropylene composites, Composites: Part A, vol. 38, p. 1473-1482, 2007.

[Lee, 2004]: Lee S-Y.; Yang H-S.; Kim H-J.; Jeong C-S.; Lim B-S.; Lee J-N.; **Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites**, Sci. Direct, vol. 65 p.459-469, 2004.

[Lu, 2002]: Lu J. Z.; Wu Q. and Negulescu; **The Influence of Maleation on Polymer Adsorption and Fixation, Wood Surface Wettability, and Interfacial Bonding Strength in Wood-PVC Composites**, Wood fiber and Science, vol. 34, n.3, p. 434-459, 2002.

[Lucas, 2001]: Lucas F. E.; Soares G. B.; Monteiro E.; **Caracterização de Polímeros**, E-papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, p. 278, 2001.

[Lui, 1998]: Lui F.; **“Processing of Polyethylene and Polypropylene foams in rotational molding”**; Thesis the degree of Master; University of Toronto, 1998.

[Luyi, 2001]: Luyi, S.; Kecheng G.; **Silicon-Based Materials from Rice Husk and Their Applications**; Ind. Eng. Chem., vol.40, p.5861-5877, 2001.

[Marklund, 2005]: Marklund E.; **Micromechanism based materials models for natural fiber composites**; Thesis, Lulea University of Technology, 2005.

[Melo, 2002]: Melo T. J. A. ;Canevarolo Jr. S. V.; **Determinação de distribuição de tempos de Residência em tempo real no processamento reativo de blendas poliméricas**; Polímeros, vol.12, n.4, p.255-264, 2002.

[Milani, 2006]: Milani A. P. S.; Freire J. W.; **Características físicas e mecânicas de misturas de solo, cimento e casca de arroz**; Eng. Agríc. Jaboticabal, v.26, n.1, p.1-10, 2006.

[Moreland, 1979]: Moreland, J. E; **The first decade of inorganic and organic surface modification.** In **Society of the Plastics Industry. Reinforced Plastics/Composites Institute, Proceedings of the 34th Annual Conference.** Jan 30- Feb 2, 1979.

[Mothé, 2002]: Mothé C. G.; Azevedo A. D.; **Análise Térmica de Materiais,** São Paulo, 2002.

[Mutjé, 2006]: Mutjé P.; Vallejos M. E.; Gironés J.; Vilaseca F.; López J. P.; Méndez J. A.; **Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands,** Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, p. 833-840, 2006.

[Nuñez, 2003]: Nuñez A. J.; Sturm P. C.; Kenny J. M.; Aranguren M. I.; Marcovich N. E.; Reboredo M. M.; **Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites,** Journal of Applied Polymer Science, vol. 88, p. 1420-1428, 2003.

[Nuñez, 2002]: Nuñez A. J., Kenny J. M., Reboredo M. M., Aranguren M. I., Marcovich N. E.; **Thermal and dynamic mechanical characterization of polypropylene-woodflour composites,** Polymer Eng. And Science, vol. 42, n. 4, 2002.

[Panthapulakkal, 2007]: Panthapulakkal S.; Sain; Mohini; **Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties,** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 38, p. 1445-1454, 2007.

[Piva, 2004]: Piva, A. M.; Steudner, S. H.; Wiebeck, H.; **Physico-mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with coupling agent study,** Proc. of the 5th Intern. Symposium on natural polymer and composites, 2004.

[Pompe, 2000]: Pompe G.; Mäder E.; **Experimental detection of a transcrystalline intrephase in glass-fibre/polypropylene composites**, Comp. Sci. and Tech., vol. 60, p. 2159-2167, 2000.

[Possamai, 2001]: Possamai V. D.; Kuhn I.; Hotza D.; **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratário de sílica**; Quim. Nova, v.24, n. 6, 2001.

[Pracella, 2006]: Pracella M.; **Functionalization, compatibilization and properties of PP composites with hemp fibres**; Compos. Sci. and Technol., vol. 66, p. 2218, 2006.

[Prachayawarakorn, 2005]: Prachayawarakorn J.; Yaembunying N.; **Effect of recycling on properties of rice husk-filled-polypropylene**. Songklanakarín J. Sci.Technol.,vol. 27(2), p.343-352, 2005.

[Qiu, 2006]: Qiu W.; Endo T.; Hirotsu T.; **Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight**; European Polymer Journal, vol.42, p.1059-1068, 2006.

[Quan, 2005]: Quan H.; Li Z-H ; Yang M-B ; Huang R.; **On transcrystalline in semi-crystalline polymer composite**; Polymers Science and Engineering., vol.65, p.999-1021, 2005.

[Rana, 1998]: Rana A. K.; Mandal B. C.; Mitra R.; Jacobson R.; Rowell A.; Banerjee N.; **Short jute fiber reinforced polypropylene composites: Effect of compatibilizer**, Journal of Applied Polymer Science, vol 69, p. 329-338, 1998.

[Rajulu, 2006]: Rajulu A. V.; Nadhan V. A.; Devi R. R.; **Properties of ligno-cellulosic bilayered vegetable fabric from ridge gourd**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, p.2338-2342, 2006.

[Renneckar, 2004]: Renneckar S. H.; **Dissertation: Modification of Wood fiber with Thermoplastic by Reactive steam-explosion Processing**;The Faculty of Virginia Polytechnic Ins.& State University, 2004.

[Rozman, 2005]: Rozman H. D.; Musa L.; Abubakar A.; **Rice husk-polyester composites: The effect of chemical modification of rice husk on the mechanical and dimensional stability properties**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 97, p. 1237-1247, 2005.

[Sanadi, 1995]: Sanadi A. R.; Caulfield D. F.; Jacobson R. E.; Rowell R. M.; **Renewable agricultural fiber as reinforcing fillers in plastics: Mechanical properties of kenaf fiber-polypropylene**, Composites, I&EC Research, vol. 34, 1995.

[Sanadi, 1999]: Sanadi A. R.; Caulfield D. F.; Stark N. M.; Clemons C. C.; **Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic-polypropylene composites**, The Fifth Internacional Conference on Woodfiber-Plastic Composites, 1999.

[Savastano, 1997]: Savastano J. H.; Agopyan V.; Oliveira L.; **Estudo da microestrutura das fibras vegetais e de suas implicações sobre o desempenho de compósitos cimentícios**, Eng. Agríc. Jaboticabal, vol.17,n.1,p.113-124, 1997.

[Satyanarayana, 2005]: Satyanarayana K. G.; Wypych F.; Guimarães J. L.; Amico S. C.; Sydenstricker T. H. D.; Pereira R.; **Studies on natural fibers of Brazil and green composites**; Metals Materials and processes, vol 17, p.183-194, 2005.

[Stefani, 2006]: Stefani P. M.; Cyras V.; Barchi A. T.; Vazquez A.; **Mechanical Properties and Thermal Stability of rice husk ash filled epoxy foams**, Journal of Applied Polym. Sci., vol. 99, p.2957-2965, 2006.

[Sumita, 1984]: Sumita M.; Tsukihi H.; Miyasaka K.; Ishikawa K.; **Dynamic Mechanical Properties of polypropylene Composites Filled with Ultrafine Particles**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 29, p. 1523-1530, 1984.

[Sydenstricker, 2003]: Sydenstricker T. H. D.; Mochnaz S.; Amico S.; **Pull-out evaluations in sisal-reinforced biocomposites.**; Pol. Testing , vol.22, p.375-380, 2003.

[Tajvidi, 2006]: Tajvidi M.; Falk R. H.; Hermanson J. C.; **Effect of Natural fibers thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studies by dynamic mechanical analysis**; Journal of Applied Polymer Science, vol.101, p.4341-4349, 2006.

[Vignol, 2004]: Vignol L. A.; Cardozo N. S. M.; Secchi A. R.; Angiolini F.; Pizzol M. D. ; Muniz A. R.; **Simulação do processo de extrusão do estireno.** II Congresso Bras. de Termodinâmica Aplicada; CBTERMO, p.26-29, 2004.

[Wang, 2005]: Wang W.; Sain M.; Cooper P. A.; **Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions**, Polymer Degradation and Stability, vol. 90, p.540-545, 2005.

[Wielage, 1999]: Wielage B.; Lampke Th.; Marx G.; Nestler K.; Starke D.; **Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene**, Thermochimica Acta, vol. 337, p. 169-177, 1999.

[Wielage, 2003]: Wielage B.; Lampke Th.; Utschick H.; Soergel F.; **Processing of natural-fibre reinforced polymer and the resulting dynamic-mechanical properties**, Journal of Materials Processing Technology, vol. 139, p. 140-146, 2003.

[Yang, 2006a]: Yang H-S.; Wolcotta M. P.; Kimb H-S.; Kimb S.; Kimb H-J.; **Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes**, Polymer Testing, vol. 25, p. 668-676, 2006.

[Yang, 2006b]: Yang H.S.; Kim H.J.; Park H-J.; Lee B-J.; Hwang T-S.; **Water Absorption behaviour and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites**, Composites Structures, vol.72, p.429-437, 2006.

[Zhang, 2006]: Zhang S. Y.; Chui Y. H.; **Water vapor adsorption and volumetric swelling of melt-impregnated wood-polymer composites**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, p.2668-2676, 2006.