



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO COMO REFORÇO DE
POLIPROPILENO**

Fernando Schaedler
191715

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Porto Alegre
Junho de 2015

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	iv
RESUMO	1
1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. MATERIAIS COMPÓSITOS.....	5
3.2. MATRIZ	7
3.2.1. Matriz Polimérica.....	8
3.3. POLIPROPILENO (PP)	10
3.4. REFORÇO	11
3.4.1. Fibras Naturais.....	16
3.5. AGENTE DE ACOPLAMENTO	17
3.5.1. Polipropileno Grafitizado com Anidrido Maleico (PPgAM).....	17
3.6. WOOD PLASTIC COMPOSITE (WPC).....	19
3.6.1. Madeira	20
3.6.2. Processamento de WPC	21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.1. MATERIAIS	25
4.2. MÉTODOS	26
4.2.1. Preparação dos corpos de prova	26
4.2.2. Caracterização mecânica.....	28
4.2.3. Caracterização física.....	28
4.2.4. Caracterização térmica	29
4.2.5. Diagramas de Ashby.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30

5.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	30
5.1.1. Ensaio de Impacto Izod.....	30
5.1.2. Ensaio de Tração	31
5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA (ABSORÇÃO DE UMIDADE).....	34
5.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	35
5.4. DIAGRAMAS DE ASHBY.....	38
6. CONCLUSÕES.....	42
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	44
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM: American Society for Testing and Materials

CMC: Compósitos de Matriz Cerâmica

CMM: Compósitos de Matriz Metálica

CMP: Compósitos de Matriz Polimérica

DTG: Derivada da Análise Termogravimétrica

IF: Índice de Fluidez

MDF: Medium Density Fireboard

PE: Polietileno

PET: Politereftalato de etileno

PP: Polipropileno

PPgAM: Polipropileno Grafitizado com Anidrido Maleico

PPGAM: Polipropileno maleatado

PPr: Polipropileno reciclado

PS: Póliestireno

PVC: Policloreto de vinila

SC: Superfície celulósica

TGA: Análise Termogravimétrica

WPC: Wood Plastic Composite

RESUMO

Este trabalho visou avaliar a viabilidade de se utilizar a serragem de eucalipto, proveniente do fresamento e do torneamento de tacos, como reforço para o polipropileno (PP). Essa associação de madeira e polímero é denominada madeira plástica, ou, em inglês, *Wood Plastic Composite* (WPC). Como a madeira possui caráter hidrofílico e o PP hidrofóbico, foi utilizado o agente de acoplamento polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PPgAM) para sua compatibilização. A serragem foi coletada e peneirada para separar a granulometria mais apropriada. Em seguida, foram formuladas as composições: 100% de PP; 10, 20 e 30% (em peso) de fibra com 7% (em peso) de PPgAM cada; e 30% de fibra sem PPgAM. As misturas foram secas em estufa para serem processadas em um misturador. Tais misturas foram trituradas em moinho de facas para obtenção dos pellets necessários à injeção, onde foram confeccionadas amostras. Ensaio de tração, de impacto, de absorção de umidade e de termogravimetria foram realizados. Após os testes, verificou-se que a família com 30% de fibra e 7% de PPgAM obteve maior resistência e apresentou o maior módulo de elasticidade. As análises térmicas indicaram que a faixa de temperatura apropriada para o processamento é entre 200 e 240°C. As amostras absorveram umidade quando imersas em água. O processamento de fibra de eucalipto e PP foi tecnicamente possível e pode possibilitar redução no custo, já que a serragem é mais barata que o polímero, e, ainda, há a reutilização do resíduo da usinagem da madeira.

1. INTRODUÇÃO

Diante da escassez de recursos naturais, é iminente o encarecimento das matérias-primas utilizadas na manufatura dos produtos industriais. Por outro lado, a geração de resíduos, inerente a qualquer processo produtivo, é outro vetor que integra e incentiva o desafio pelo uso racional dos materiais existentes. Nesse sentido, materiais que aparentemente não têm mais utilidade, mostram-se uma alternativa eficiente para a minimização do desperdício e redução de custos. Com essa perspectiva, profissionais da área de tecnologia de processos e produtos investem cada vez mais no desenvolvimento de alternativas para o gerenciamento e reaproveitamento dos resíduos provenientes do próprio processo de fabricação e transformação.

Os polímeros são produtos de engenharia que se enquadram nesta busca pelo uso versátil do material durante a manufatura de algum artigo, bem como após o seu ciclo útil. Suas características de ajuste fino por aditivação, baixa densidade, alta flexibilidade, boa resistência química e à corrosão o tornam substituinte ao metal em algumas aplicações, inclusive a um custo inferior (1) devido à possibilidade de eliminação de operações secundárias, já que pode ser produzido em cores e com melhor acabamento, com a peça podendo sair pronta do molde. Todavia, essa troca de matérias-primas apresenta como desvantagem a questão da biodegradabilidade: plásticos tradicionais, como o polipropileno, podem levar até 200 anos para serem consumidos pelo meio ambiente; já metais, como o aço, cerca de 100 anos. Dessa maneira, o gerenciamento adequado da matéria-prima e o desenvolvimento de opções para o uso dos polímeros provenientes de artigos inutilizados são importantes para a minimização de custos e do impacto ambiental.

A madeira é outra matéria-prima que gera volume significativo de resíduos durante o seu processamento. Esse aspecto é observado principalmente no corte e na usinagem, que produzem madeira no formato de pó e fibras, cujo destino mais comum é o descarte. Esse material, contudo, pode ser reaproveitado, por exemplo, no reforço de polímeros: a resina pode ter suas propriedades melhoradas pela incorporação de pó ou fibra de madeira, resultando em um produto com características superiores ao produzido somente com resina. Não obstante, há a possível redução de custo, atrelada ao uso de uma menor quantidade de polímero, material mais caro que a madeira. A madeira incorporada ao polímero fundamenta o conceito do compósito de madeira plástica, ou, em inglês, “Wood Plastic Composite” (WPC).

O WPC surgiu na Europa, mas foi nos Estados Unidos que foi disseminado. Nesse país, o custo para aquisição de um produto de WPC é cerca de três vezes maior do que o mesmo obtido a partir da madeira. Em contra partida, produtos de madeira requerem um gasto elevado em sua manutenção, o que não é necessário com o compósito, minimamente afetado pelo intemperismo, de modo que a relação custo x benefício compensa a aquisição de madeira plástica (2). O WPC pode também ser uma alternativa para substituir artigos constituídos exclusivamente de polímero, como cabos de utensílios, por exemplo. O processamento é outra vantagem apresentada pelo WPC: através de processos simples, como injeção e extrusão (3,4), é possível fabricar facilmente os produtos, como bancos de praças, janelas, lixeiras, painéis de automóveis, forros, escadas e madeira para paisagismo.

A principal dificuldade na manufatura, entretanto, é a disparidade química entre a madeira e o polímero, isto é, enquanto o primeiro possui grupos hidroxila disponíveis para interagir com a água, a resina é hidrofóbica. Essa diferença de afinidade dificulta a interação entre a matriz e o reforço, comprometendo o desempenho do compósito (5,6,7). Para contornar essa adversidade, podem ser adicionadas substâncias que alteram a estrutura química da matriz através da inserção de grupos polares à cadeia (5), fazendo com que haja adesão entre as fases. Desse modo, há transferência de carga e o compósito apresenta propriedades superiores em relação ao produto composto exclusivamente de polímero (8).

Por essas características, o WPC é um material promissor, podendo ser usado de diversas maneiras. Para explorar todo o seu potencial, é necessário investir no desenvolvimento tecnológico, pois a otimização das propriedades do WPC só é possível com um processo de manufatura eficiente.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é estudar o efeito da adição de diferentes frações de fibra de eucalipto ao polipropileno a fim de verificar a condição que propicia a melhor combinação de propriedades na madeira plástica produzida.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir, por injeção, madeira plástica de diferentes composições químicas;
- Avaliar a resistência à tração e ao impacto das composições, para observar a influência do teor de fibra e do agente de acoplamento nessas propriedades;
- Avaliar o comportamento dos compósitos quanto à absorção de água;
- Avaliar a modificação das propriedades térmicas do polímero decorrente da adição de fibra de madeira;
- Desenvolver diagramas de Ashby para comparar a madeira plástica produzida com outras classes de materiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATERIAIS COMPÓSITOS

Materiais compósitos são uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos e insolúveis entre si. Essa insolubilidade desencadeia a existência de uma interface definida no material. Compósitos possuem boas propriedades estruturais, térmicas, elétricas, tribológicas e ambientais, fazendo desta uma promissora classe cujas propriedades não seriam obtidas por componentes constituídos exclusivamente de metais, de cerâmicos ou de polímeros (9,10).

O conceito de materiais compósitos não é recente. A madeira, por exemplo, é um compósito fibroso: fibras de celulose em uma matriz de lignina (10). As fibras de celulose possuem elevada resistência à tração, mas são pouco flexíveis, e a lignina as une, provendo rigidez ao composto. O osso também é outro caso de compósito natural: trata-se de fibras curtas e leves de colágeno incorporadas em uma matriz mineral denominada apatita.

A natureza está repleta de casos que elucidam o conceito de compósito (11). Todavia, nos dias de hoje, o interesse científico e tecnológico faz com que certos critérios sejam adotados para se enquadrar um material como compósito (11):

- É um material manufacturado, isto é, não se aplicam insumos de ocorrência natural, como a madeira;
- É composto por duas ou mais fases físicas e/ou químicas, adequadamente arranjadas ou distribuídas, com uma interface separando-as;
- Possui características não encontradas em nenhum dos componentes isolados.

No campo tecnológico, os esforços para desenvolver estes materiais datam da Segunda Guerra Mundial, em que a busca por produtos com rigidez e resistência à tração apropriadas para o uso na indústria aeroespacial originou os compósitos de matrizes poliméricas (CMP) para serem alternativas às ligas de alumínio existentes, sujeitas a adversidades como corrosão e fadiga. Ao final do conflito, polímeros com reforços de fibra de vidro foram eficientemente empregados em motores de foguete, sendo que estudos mais amplos durante a década de 1950 resultaram em importantes melhorias na resistência à corrosão.

A partir de 1960, com o desenvolvimento de materiais para artigos esportivos, houve crescimento do mercado consumidor de compósitos, o que incentivou não só o aprimoramento em termos de design e fabricação, mas o estabelecimento de familiaridade e confiança com o cliente (9). No mesmo período, surgiram os compósitos de matriz metálica (CMM), que aliavam as inúmeras vantagens de metais com a tentativa de expandir a sua eficiência estrutural. Os primeiros CMM foram monofilamentos de elevada resistência à tração, inicialmente de boro e posteriormente de carboneto de silício. A obtenção de compósitos de matriz cerâmica (CMC) se deu pelo interesse em artigos com boas propriedades estruturais em altas temperaturas.

Fatos históricos contribuíram para disseminar os compósitos. O investimento em defesa durante a Guerra Fria assegurou recursos suficientes para pesquisa de novos materiais, bem como mercado para sua venda e aplicação. A crise energética durante os anos 70 impulsionou a inserção de CMP na aviação comercial, e a boa experiência em aviação militar foi um importante fator para sua aceitação por parte da indústria comercial. No período subsequente, investimentos governamentais e privados auxiliaram o desenvolvimento, fabricação e avaliação de compósitos para aplicações estruturais. Com o passar do tempo, e com o avanço de tecnologias e boas experiências, acentuou-se o interesse nestes materiais de engenharia.

Tecnicamente, um compósito pode ser entendido como o material que contém uma matriz contínua vinculada a um reforço: o produto resultante possui um balanço de propriedades superior aos constituintes individuais, decorrente de um mecanismo de divisão de carga. Na Figura 1, são apresentados diagramas comparativos que corroboram esta constatação:

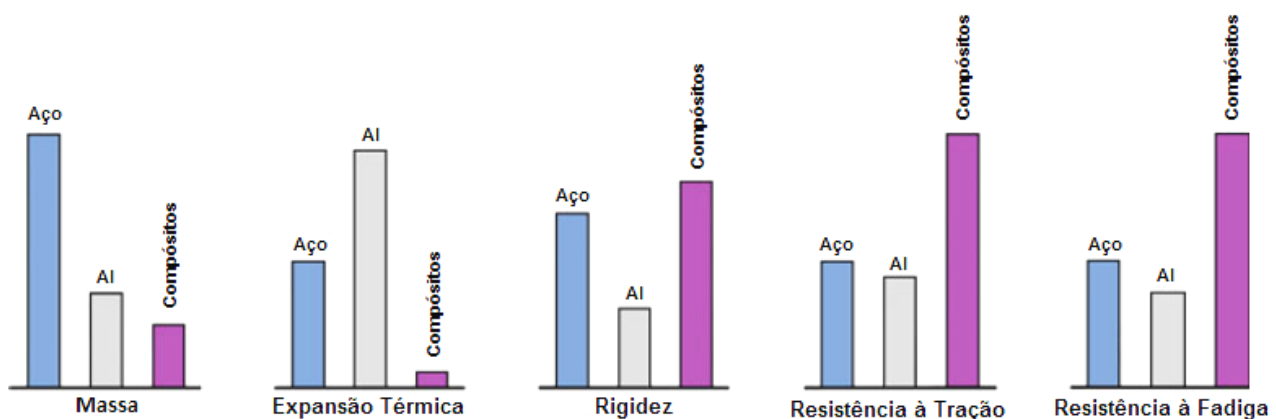


Figura 1. Diagramas comparativos entre propriedades de materiais (11).

O reforço consiste de uma fase geralmente mais dura do que a matriz, sendo que alguns dos diversos tipos existentes propiciam boa condutividade térmica e elétrica, coeficiente de expansão térmica inferior ao da matriz e ainda boa resistência ao desgaste (12). Entretanto, há exceções, que também são consideradas compósitos, tais como borrachas poliméricas modificadas, em que o reforço é mais dúctil do que a resina, ocorrendo melhora de tenacidade (9). A rigidez e a resistência à tração de um compósito são providos pelo reforço, e essas propriedades são verificadas somente quando o reforço está associado a uma matriz.

3.2. MATRIZ

A matriz é a fase contínua responsável pela distribuição de carga para o reforço (10,13). As funções atribuídas a ela são:

- Unir o reforço em virtude de suas propriedades coesivas e adesivas;
- Transferir a carga para e entre o reforço. A matriz o mantém na orientação e posição adequadas para que suporte a carga e a distribua uniformemente ao longo da extensão do compósito;
- Isolar o reforço do ambiente;
- Prover resposta inelástica quando o produto for solicitado, aspecto essencial que faz com que pontos de concentração de tensões sejam consideravelmente atenuados e tensões internas sejam redistribuídas a partir de reforços danificados;
- Conferir forma sólida ao compósito, propiciando a manipulação durante a fabricação, o que é particularmente necessário em compósitos com reforços descontínuos, que não possuem comprimento suficiente para prover essa estrutura ao produto.

A matriz, em geral, compreende de 30 a 40% da estrutura do material compósito (13). No que tange a solicitações mecânicas, ela exerce maior influência quando o compósito for submetido a esforços compressivos e cisalhantes. As propriedades adesivas e de rigidez da matriz são essenciais, pois é seu papel manter as fibras em sua posição e unidas umas às outras, promovendo a distribuição da carga e prevenindo a flambagem (12), ilustrada na Figura 2.



Figura 2. Aplicação de esforços compressivos (esquerda) e cisalhantes (direita) ao compósito (12).

Tendo como critério a matriz, os compósitos se subdividem em três classes (9,12,13), as quais são:

- CMM: largamente empregados na indústria automotiva, são materiais cuja matriz é um metal, como alumínio, a qual é reforçada por fibras ou partículas, como carvão de silício;
- CMC: utilizam um cerâmico como matriz, e são reforçados com fibras curtas ou partículas, como os whiskers. Whiskers são partículas formadas por um único cristal;
- CMP: também conhecidos como polímeros reforçados por fibras, esses materiais possuem uma resina polimérica como matriz reforçada por fibras como carbono, vidro e aramida, por exemplo.

3.2.1. Matriz Polimérica

Compósitos cuja matriz é uma resina são os tipos mais comuns, sendo que o polímero que a constitui pode ser termofixo, termoplástico ou ainda elastômero (9,11,13).

A produção de resinas termofixas envolve reações de cura, em que há o mecanismo de crosslinking entre as moléculas das cadeias, que resulta em intensas ligações covalentes. Essas ligações são tão fortes que tornam a cura um processo irreversível, quer dizer, não é possível fundir o polímero após a conclusão da reação, o que justifica a denominação termofixos (10,11,12). A cura pode ser iniciada por agentes químicos ou pela aplicação de pressão e calor. Por outro lado, termoplásticos consistem daqueles polímeros que fluem quando sujeitos à ação do calor e de pressão. O resfriamento até a temperatura ambiente ocasiona o seu enrijecimento.

Essa diferença de comportamento que distingue termoplásticos e termofixos é decorrente das características de massa e estrutura moleculares, bem como do tipo de ligação química.

Termofixos estruturam-se em arranjos cross-linked, ao passo que as cadeias dos termoplásticos são lineares, e dessa maneira, flexíveis devido às fracas ligações químicas (10), permitindo que possam ser reprocessados com o aquecimento apropriado. A taxa de resfriamento é um parâmetro importante, pois ela afeta o grau de cristalinidade do material, uma vez que as cadeias demandam tempo para se ordenarem conforme o padrão de cristalinidade. Embora termoplásticos possam ser reprocessados, sabe-se que a exposição à temperatura e à ação mecânica tem o potencial de quebrar as cadeias, reduzindo seu peso molecular, e, com isso, degradando as suas propriedades, sobretudo a resistência ao impacto (11,14).

A impregnação da fibra à matriz é facilitada com o emprego de resinas termofixas, pois sua viscosidade é menor, tornando o processo mais simples (15,16), o que, por sua vez, propicia a obtenção de produtos de diversos tamanhos, enquanto o uso de termoplásticos comuns restringe esse tamanho, já que o controle da viscosidade é mais complexo e a taxa de resfriamento interfere nas propriedades do material (16).

Na Tabela 1, é apresentada uma comparação qualitativa entre as propriedades associadas a matrizes termoplásticas e termofixas:

Tabela 1. Comparação qualitativa entre as propriedades de matrizes poliméricas de compósitos (15).

Propriedade	Matriz	
	Termofixa	Termoplástica
Custo	+	
Resistência à Temperatura	+	
Expansão Térmica	+	
Retração Volumétrica	+	
Rigidez	+	
Resistência	+	
Vida em Fadiga	+	
Deformação	+	
Resistência Química		+
Informações disponíveis sobre o material	+	
Vida de prateleira		+
Simplicidade na formulação química		+
Viscosidade	+	
Temperatura de Processamento	+	
Pressão de Processamento	+	
Duração do Processamento		+

+ denota vantagem comparativa.

De acordo com a tabela anterior, termorrígidos possuem um maior número de características favoráveis comparados aos termoplásticos. Entretanto, a menor duração do processamento, a reciclabilidade, a resistência química e a do material ao tempo associados aos termoplásticos são propriedades relevantes que contribuem para que, em alguns casos, como para a madeira plástica, essa classe se sobressaia em relação à primeira e se torne a opção para a matriz do compósito.

Há diversas resinas termoplásticas que podem constituir a matriz, dentre as quais se destacam o polietileno (PE), poliamida, póliestireno (PS), policarbonato, policloreto de vinila (PVC), acrílico, politereftalato de etileno (PET) e polipropileno (PP).

3.3. POLIPROPILENO (PP)

O PP é produzido a partir do gás propileno, ou propeno, que é proveniente do craqueamento do petróleo e de reações de gaseificação do carvão. Desse gás se obtém o monômero de mesmo nome. A adição ao monômero propileno de um agente catalisador apropriado, como o trietilalumínio + $TiCl_3$, deflagra reações químicas de polimerização por adição. Tais reações consistem na junção contínua dos monômeros idênticos entre si, resultando na composição das macromoléculas que constituem a resina termoplástica (17). Na Figura 3, é representada a estrutura do propileno e do monômero do polipropileno.

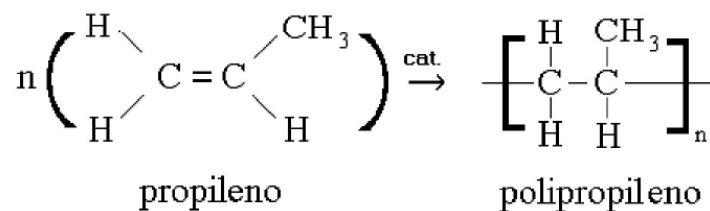


Figura 3. Polimerização do monômero obtido do gás propileno para obtenção de PP.

O polipropileno é um dos termoplásticos commodities mais importantes em virtude de sua alta temperatura de fusão, alta resistência química, baixa densidade, boas propriedades físicas, mecânicas e antiaderentes (18,19), baixa absorção de umidade, atoxicidade (17,20) e ainda pela possibilidade de ser aditivado. O PP é uma resina versátil: pode ser combinada com altos teores de reforços, originando materiais compósitos, e ainda ter algumas de suas propriedades modificadas, por meio da alteração da regularidade, distribuição e tamanho das cadeias poliméricas, bem como pela

incorporação de um comonômero. Essas vantagens, aliadas ao seu fácil processamento, justificam a crescente diversificação de aplicações, contribuindo para que o polipropileno desempenhe um importante papel na indústria de plástico (11,17).

O polipropileno pode ser a alternativa como matriz em compósitos reforçados com fibras naturais (21), constituindo compostos de elevado potencial tecnológico. Nesse sentido, já foram desenvolvidos diversos estudos, como:

- Ernani Trombetta (5) estudou a utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno. Foi possível a injeção do friso interno do painel da porta de automóvel com um compósito PP/fibras de madeira. O componente, comparado à peça original feita em compósito PP/talco, foi aprovado nos testes;
- Stephanie Gonçalves Nunes (22) investigou compósitos de polipropileno reciclado (PPr) e fibra natural para a fabricação de perfis ecológicos com a adição do agente de acoplamento polipropileno maleatado (PPGAM). Observou que os compósitos com formulação de 60% de PPr, 10% de PPGAM e 30% de fibra apresentaram maior dureza, módulo e resistência à tração e à flexão;
- Caroline Pigatto (23) pesquisou PP e blendas PP/EPDM reforçadas com fibras curtas de sisal. Concluiu que teores elevados de fibra reduzem a fluidez, pois elas diminuem o escoamento, aumentando a viscosidade, e que a presença de fibra aumentou a resistência ao impacto do PP reforçado;
- Lucas Pereira dos Santos (24) explorou a otimização da preparação de PPGAM via extrusão reativa para reforço mecânico em compósitos, constatando que o uso de agentes de acoplamento é fundamental para promover o reforço mecânico do produto.

3.4. REFORÇO

O reforço é a outra fase que compõe os materiais compósitos. É ele que incrementa as propriedades mecânicas da resina, pois sustenta grande parte da carga a que o material está submetido, que foi transferida pela matriz.

Para Lawrence Drzal (25), o reforço é o constituinte que possui propriedades mecânicas superiores, mas o seu formato, em fibra ou pó, por exemplo, dificulta o seu uso. Em vista disso, é disperso em uma matriz.

Na Figura 4, há uma ilustração comparativa da resistência à tração da fibra e da resina individualmente, e ainda quando associadas na forma de compósito.

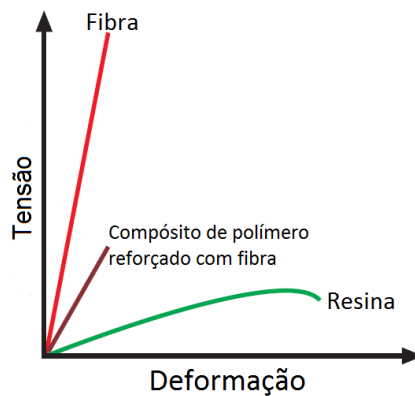


Figura 4. Curvas típicas de tensão x deformação da fibra, resina e compósito. Adaptado de (12).

O reforço pode se apresentar de forma contínua, como longas fibras, ou descontínua, como flakes, partículas dispersas, whiskers ou fibras curtas (11). O reforço é mantido em sua posição devido à ação adesiva da matriz. Apesar de as fibras serem mais frágeis do que a resina, a ruptura do polímero em regiões localizadas do compósito não significa a falência do produto, pois as fibras contêm a propagação da trinca, conforme apresentado na Figura 5:



Figura 5. Representação de como as trincas são impedidas de se propagar devido às fibras presentes em seu percurso (26).

Além disso, com o reforço fibroso, a ruptura se dará em um número restrito de fibras, com as remanescentes apresentando ainda a resistência nominal e sustentando o material (12).

Para Krishan Chawla (11), o uso de fibras em materiais de engenharia de alto desempenho se deve a:

- Diâmetro pequeno com relação ao tamanho de grão ou a outro micro constituinte: isso permite que a resistência teórica à tração seja atingida mais efetivamente do que é possível na forma de *bulk*. Esse é o resultado direto do chamado efeito do tamanho, isto é, quanto menor o tamanho, menor a probabilidade de se ter imperfeições no material;
- Elevada razão de aspecto comprimento/diâmetro (l/d), que possibilita que boa parte da carga aplicada seja transferida da matriz para a fibra rígida: esse efeito foi observado em um estudo realizado por Chauchan et al., com produtos de eucalipto e polipropileno (ambos em fração de 50% de peso da madeira) obtidos através de extrusora de dupla rosca. Em alguns corpos de prova, a madeira foi utilizada na forma de fibras; em outros, como pó. Verificou-se uma melhora significativa nos módulos de elasticidade e de cisalhamento com a madeira em fibras: nesse caso, o módulo elástico foi de 4456 MPa, enquanto que os compósitos cujo reforço consistia de partículas apresentou 3987 MPa (27);
- Proeminente grau de flexibilidade, característica de materiais que possuem baixo módulo e diâmetro pequeno: a flexibilidade permite o emprego de uma variedade de técnicas de fabricação de compósitos com essas fibras.

Existem alguns fatores relacionados às fibras que influenciam as propriedades mecânicas do compósito. Os principais são os seguintes:

- A interface fibra/matriz. A adesão entre a fibra e a matriz exerce papel fundamental no desempenho do produto: é através da interface que ocorre a transferência da carga externa da matriz para a fibra (10,11). Desse modo, a partir do momento em que os constituintes do compósito sejam estabelecidos, deve-se focar no desenvolvimento da interface otimizada que proporcione o melhor desempenho do produto (25). Isso pode ser obtido com o auxílio de agentes compatibilizantes, que, do ponto de vista mecânico, atuam na prevenção do processo de descolamento da fibra na matriz polimérica.
- Geometria da fibra: compósitos com fibras descontínuas apresentam maior facilidade de processamento e menor custo, mas menor eficiência de reforço do que aqueles com fibras contínuas. No primeiro caso, o carregamento na fibra é função de seu comprimento, sendo que seus extremos são pontos concentradores de tensão, conforme pode ser observado na Figura 6 (5):

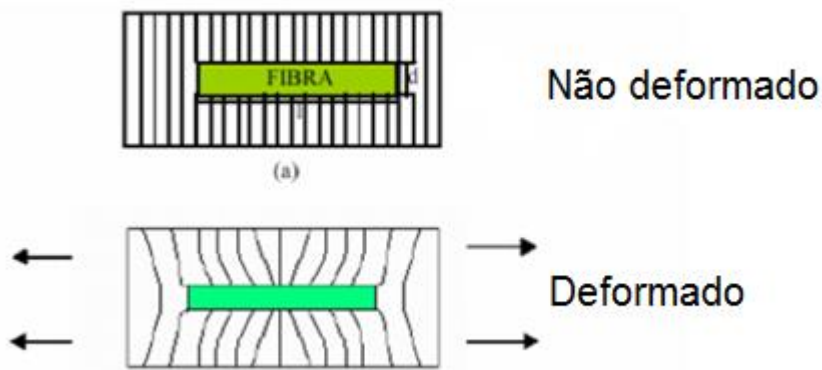


Figura 6. Efeito da deformação ao redor da fibra na matriz sob tensão: fibra descontínua sem deformação (a) e deformada (b).

Outra variável relacionada à geometria da fibra é o seu comprimento. No diagrama da Figura 7, pode-se observar o comportamento de algumas propriedades conforme o comprimento. Quanto maior o comprimento, maior a área superficial na interface, mais efetiva a transferência de carga, e, dessa maneira, a ductilidade e a resistência (10). Fibras longas são mais difíceis de processar em virtude de se aglomerarem e da complexidade de se obter o alinhamento apropriado. Nesse sentido, fibras curtas têm a vantagem, com a duração inferior do processamento

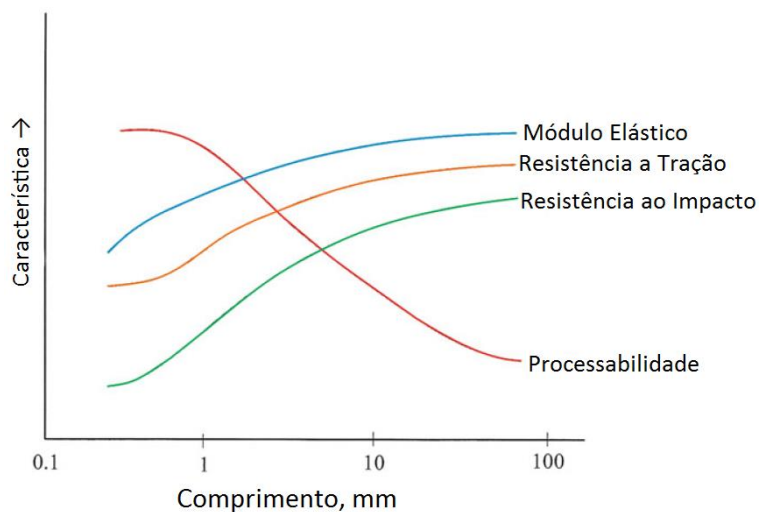


Figura 7. Variação de algumas propriedades dos compósitos como função do comprimento da fibra. Adaptado de (11).

O diâmetro também influencia no desempenho mecânico da fibra. Ao se optar por fibras de menor diâmetro reduz-se a probabilidade de haver defeitos (28),

aproximando a resistência do material do valor ideal. Além disso, quanto menor o diâmetro da fibra, maior a área da interface fibra/matriz, o que é desejável nestes materiais.

- Fração volumétrica de fibra: para uma melhora consistente nas propriedades mecânicas, o reforço deve ser apropriadamente incorporado à matriz. Para tanto, existe um limite para a adição de reforço, tal que haja o recobrimento adequado da seção transversal da fibra pela matriz para que a transferência de carga de fato ocorra.
- Orientação das fibras no material: a orientação altera significativamente a resistência do material, pois as propriedades mecânicas das fibras são mais efetivas ao longo de seu comprimento do que na largura (28).

Durante a etapa de concepção de algum produto, é importante que engenheiros e designers entendam a magnitude e a direção da aplicação da carga, pois o desalinhamento das fibras resulta em depreciação das propriedades mecânicas, particularmente de compressão, devido à tendência de flambagem. Por outro lado, o comportamento anisotrópico colabora no sentido de que somente é necessário ter material nos locais em que haverá aplicação de carga, prevenindo o uso ineficiente de recursos (5,12).

Na Figura 8, pode-se observar como a adoção de fibras como matéria prima propiciou materiais mais apropriados para o desenvolvimento de produtos de engenharia:

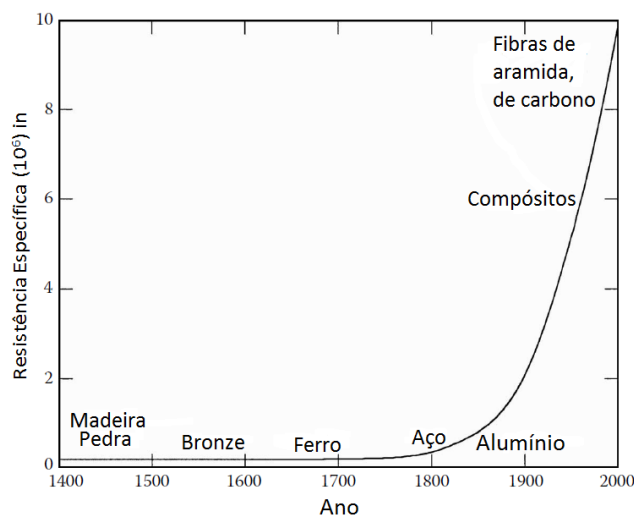


Figura 8. Resistência específica obtida ao longo do tempo para diferentes materiais.

Modificado de (10).

Existem duas classes de fibras: as naturais, oriundas de recursos animais, vegetais e minerais, e as sintéticas. Fibras de vidro, de carbono, de aramida, Kevlar e de boro correspondem aos exemplos mais comuns desse segundo tipo (9,11), de interesse em aplicações tecnológicas, como fibras ópticas e componentes aeronáuticos.

Em se tratando de fibras naturais, aquelas provenientes de plantas compõem a classe mais empregada e estudada. Fibras de celulose derivadas de cânhamo, juta, sisal, eucalipto e piaçava são alguns exemplos daquelas utilizadas em aplicações “low tech”, sujeitas a baixas tensões e obtidas por métodos mais simples de fabricação.

3.4.1. Fibras Naturais

Os benefícios do uso de fibras naturais em compósitos são:

- Biodegradabilidade;
- Baixa densidade. Enquanto os reforços convencionais, como minerais, talco e fibras de vidro, exibem densidade na faixa de 1,7 a 2,8 g/cm³, esse intervalo é de 1,1 a 1,6 g/cm³ para as fibras de celulose (29);
- Boa tenacidade;
- Boas propriedades térmicas;
- Disponibilidade;
- Uso reduzido de instrumentos para o tratamento e processamento, oferecendo recurso suficiente a um custo inferior ao de fibras sintéticas. Quando reforços sintéticos e minerais são usados, desgaste e danos no maquinário são mais suscetíveis do que quando se processa reforços de madeira, pois a fibra natural é menos abrasiva e dura (29,30).

Um dos entraves no uso de fibras naturais em compósitos poliméricos está associado à baixa temperatura de processamento permitida devido à possibilidade de degradação da fibra, podendo liberar voláteis com potencial para afetar as propriedades do produto final. A temperatura de processamento é limitada a no máximo 200 °C.

Outra dificuldade é o efeito da umidade, sorvida por vazios formados no processamento (30). A alta absorção induz baixa resistência biológica e pode levar ao inchamento das fibras, causando instabilidade dimensional. Dessa maneira, é importante conhecer o efeito do teor de umidade na fibra vegetal a ser utilizada.

A idade da planta, o tipo de solo, as condições climáticas do local e as de processamento também afetam o desempenho mecânico da fibra (31). O maior empecilho, no entanto, é a incompatibilidade entre as matrizes hidrofóbicas (6,7) e as

fibras naturais hidrofílicas, que dispõem de inúmeros grupos hidroxila para interagir com a água por ligação de hidrogênio, o que compromete as propriedades mecânicas do compósito (30). Para contornar essa adversidade, grupos apolares podem ser inseridos nas fibras, resultando em características hidrofóbicas compatíveis com matrizes termoplásticas (5), embora a alternativa mais comum seja a adição de agentes de acoplamento, substâncias que modificam as características químicas da matriz (5,25).

3.5. AGENTE DE ACOPLAMENTO

Por definição, agente de acoplamento é a substância que auxilia na adesão entre o reforço e a matriz (6). Para tanto, deve ser capaz de interagir com o reforço, normalmente polar, bem como com as moléculas apolares da resina.

O agente de acoplamento pode atuar de diferentes maneiras: modificando quimicamente a matriz, ou pela sua simples adição como aditivo para acentuar a interação na interface. Os primeiros agentes de acoplamento utilizados, os silanos orgânicos funcionais, fundamentavam-se neste último mecanismo: em uma extremidade, os silanos possuem um grupo hidrolizável, ou seja, um intermediário na formação de grupos de silanóis, quimicamente compatíveis com o reforço, e no outro extremo há grupos orgânicos funcionais que se unem às cadeias poliméricas através de interações físicas (6). Titanatos, zirconatos e anidrido maleico são outros exemplos de agentes de acoplamento (6,32).

3.5.1. Polipropileno Grafitizado com Anidrido Maleico (PPgAM)

Para os compósitos com matriz de polipropileno, há várias maneiras de contornar a incompatibilidade com as fibras. Um método comum é alterar quimicamente a resina, adicionando-se grupos polares à cadeia por meio da reação de grafitização com ácido acrílico ou anidrido maleico (6).

A grafitização do polipropileno com anidrido maleico pode ocorrer por diversas técnicas. Uma das possibilidades é a realizada pela empresa Eastman Kodak, que consiste em combinar o polipropileno amorfo e de baixa viscosidade com o anidrido maleico em um reator denominado autoclave, onde há o aquecimento da mistura a 325°C durante 30 min. O material resultante possui um nível elevado de funcionalidade, embora seu peso molecular reduza consideravelmente em decorrência da degradação térmica (6).

Em outra técnica, proposta por Hercules Inc., o PP cristalino reage com o anidrido maleico na presença de peróxido orgânico em um solvente orgânico inerte. Esse

processo é caro, pois requer a separação do solvente e do anidrido maleico presentes em excesso do polipropileno modificado (6).

O efeito na incorporação do reforço à matriz desencadeado pelo uso de resina modificada por grafitação pode ser entendido pela reação de esterificação demonstrada na Figura 9. As interações por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno grafitado ocasionam a redução da suscetibilidade à umidade, pois os grupos hidroxila da fibra estarão quimicamente ligados aos grupos anidrido do PPgAM, tornando o reforço menos hidrofílico (33,34,35). Outro reflexo dessa ligação química é uma melhor interação matriz-reforço, gerando transferência de carga mais efetiva, e dessa maneira, maior resistência mecânica (8).

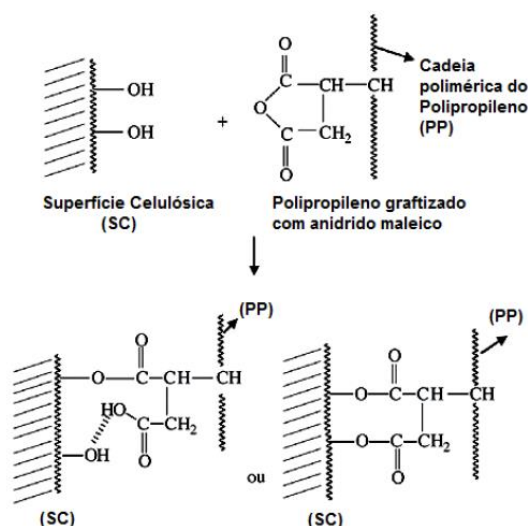


Figura 9. Provável reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o PPgAM. Adaptado de (36).

Como toda substância química, cada agente de acoplamento possui características específicas que afetam seu desempenho. Nygard et al. (27) estudaram PPgAM de duas diferentes massas moleculares. A primeira amostra (denominada de PB 3200) consistia de PPgAM de 26000 g/mol, cujo conteúdo de anidrido maleico era de 0,3%; a segunda (EP 43), possuía massa molecular de 3900 g/mol, com 2,2% de anidrido na composição. Os sistemas com PB 3200 apresentaram resistência à tração e alongamento na fratura superiores àqueles em que EP 43 foi incorporado. Isso ocorreu pela maior massa molecular e pela quantidade limitada de anidrido maleico do PP 3200, que causam maior reticulação e co-cristalização do PP 3200 com a matriz polimérica, promovendo maior dispersão do reforço e, conseqüentemente, uma distribuição mais uniforme da tensão aplicada, justificando sua maior eficiência em relação ao EP 43.

De acordo com pesquisas já realizadas (37,38), o teor de 5% em peso de PPgAM foi considerado melhor para o desempenho de compósitos de madeira plástica. Porém, Stephanie Gonçalves Nunes (22) e Faludi et. al (28) adotaram o teor de 10% para a composição de suas formulações.

3.6. WOOD PLASTIC COMPOSITE (WPC)

A denominação madeira plástica, tradução da expressão em inglês *Wood Plastic Composite*, descreve a classe de materiais compósitos que consiste de uma resina termoplástica com reforço de fibras naturais.

Por ser composto por fibra natural e polímero, o WPC assemelha-se à madeira de nome técnico *medium density fiberboard*, mais conhecida como MDF. A diferença primordial entre WPC e MDF é a natureza da resina: a matriz do primeiro é um polímero termoplástico, enquanto o MDF é fabricado a partir de um termofixo.

Produtos de WPC possuem diversas vantagens, tais como:

- Variedade de formas que podem ser produzidas;
- Durabilidade, devido à resistência aos agentes ambientais;
- Baixa necessidade de manutenção, pois o material é resistente ao ataque biológico;
- Possibilidade de reciclagem, já que pode ser fundido e reprocessado;
- Resistência térmica superior ao plástico individualmente;
- Eficiência no design do produto e do processo.

Esses benefícios fazem do WPC um compósito com potencial para ser alternativa à madeira, ganhando popularidade na última década, principalmente nos Estados Unidos.

Como limitações desse material, podem-se citar:

- Absorção de umidade: água pode penetrar no WPC, mas a uma taxa consideravelmente inferior àquela que ocorre na madeira;
- A madeira plástica é pesada e menos rígida do que a madeira convencional. Isso limita o potencial do compósito em algumas aplicações e eleva a possibilidade de deformação, sobretudo em ambientes quentes;
- WPC é, em geral, mais caro do que a madeira. Todavia, a baixa necessidade de manutenção dos produtos desse compósito pode compensar o investimento (3).

O WPC é viável para ser utilizado em janelas, marcos de portas, grades, painéis internos de carros, bancos de parques, mobília, madeira para paisagismo, cercas e revestimentos de materiais (3,4,39). Um uso muito comum do WPC nos Estados Unidos é em decks, como pode ser visto na Figura 10.



Figura 10. WPC como alternativa à madeira em decks.

A diversidade de aplicações dos produtos em WPC é devido à possibilidade de fabricá-lo em várias cores, formatos e tamanhos, com diferentes texturas, atendendo a praticamente qualquer design desejado (4).

3.6.1. Madeira

A madeira utilizada na fabricação de WPC deve estar na forma de partículas secas, na forma de serragem ou aglomeradas como pó, sendo denominada, neste caso, farinha de madeira. Equipamentos como moinhos de martelos são usados para reduzir a serragem a partículas menores. Se ainda estiverem grosseiras, pode-se utilizar moinho de facas para se obter o tamanho apropriado (3). O pó de madeira obtido após a redução de tamanho ou da manufatura de madeira contém várias granulometrias, que podem ser separadas com o auxílio de peneiras.

Um aspecto relevante da madeira para o uso em WPC é a proporção comprimento-diâmetro das partículas, que normalmente varia entre 1 e 5. Proporções maiores melhoram as propriedades mecânicas, mas reduzem a processabilidade.

Qualquer espécie de madeira pode ser utilizada; os fatores-chave na seleção são a disponibilidade regional e os custos envolvidos na produção. Um estudo da Washington State University concluiu que até 25% de casca de madeira pode ser adicionada à farinha de madeira sem comprometer significativamente as propriedades mecânicas do produto extrudado; a resistência à absorção de umidade foi, inclusive, melhorada (3).

Um cuidado importante é secar a madeira, pois a sua umidade pode evaporar e elevar a pressão de gás durante a conformação, além de ocasionar a formação de vazios que comprometem a resistência do produto (8). O teor de umidade varia de 2 a 8% (baseado no peso seco), mas pode mudar dependendo do processo usado (3). Uma maneira de remover a água da madeira é secá-la em estufa sob condições controladas antes do processamento.

3.6.2. Processamento de WPC

O primeiro critério a ser levado em conta na seleção de um termoplástico para WPC deve ser sua temperatura de amolecimento ou de fusão, que deve ser inferior a de degradação térmica da madeira, em torno de 200 °C (28). Esse vetor restringe a escolha ao grupo de polioleofinas, como poliestireno, PVC e polipropileno (30,33). Também há limitação quanto ao teor de reforço: dependendo da conjuntura do processo, um excesso de fibra pode interromper a operação, devido ao entupimento do equipamento, a danos na fibra ou ainda pela dificuldade de incorporação à matriz.

Há uma variedade de rotas para a fabricação de WPC. Em geral, a primeira etapa é a mistura, crucial para a dispersão eficiente das fibras de madeira na matriz termoplástica (30), que pode ser feita por uma extrusora de dupla rosca, por um misturador de alta velocidade ou outra técnica de mistura a quente (3,30). Os pellets são obtidos a partir dessa mistura. O compósito pode ser, então, conformado na forma final por diversos métodos, embora os mais comuns sejam extrusão e injeção (3,4).

A obtenção de produtos longos e contínuos, como janelas, ocorre por extrusão. A mistura madeira/termoplástico na forma de pellets é alimentada no funil da extrusora. À medida que o material entra no barril, ou canhão da máquina, dois mecanismos atuam para a plastificação: cisalhamento desencadeado pela rosca e fricção decorrente do atrito com a parede do cilindro, que também gera calor. Com essas forças, o polímero amolece e funde. O movimento da rosca não só cisalha e plastifica o polímero, mas homogeniza-o e transporta-o. A rosca gera energia mecânica, mas também 60% da energia térmica

necessária para transformar o polímero (o restante vem de aquecedores internos). Na Figura 11 é representada a estrutura básica de uma extrusora.

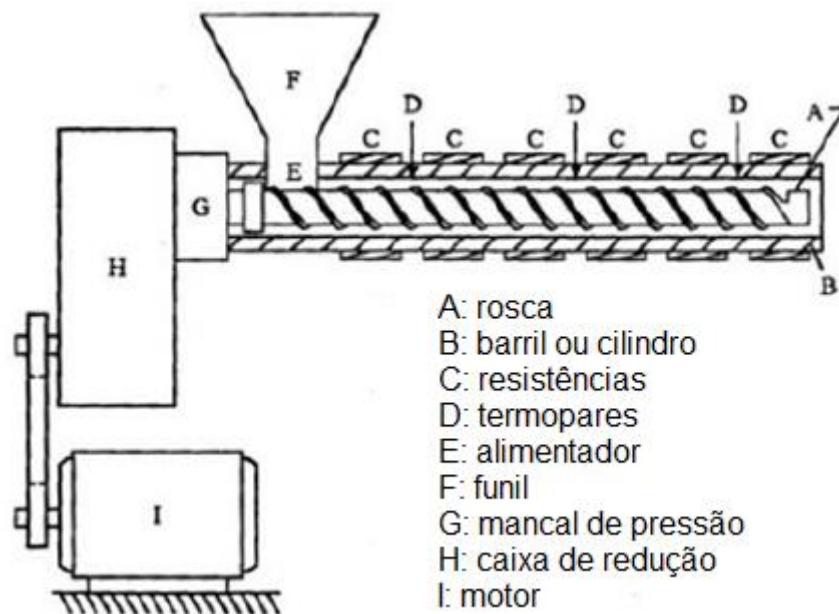
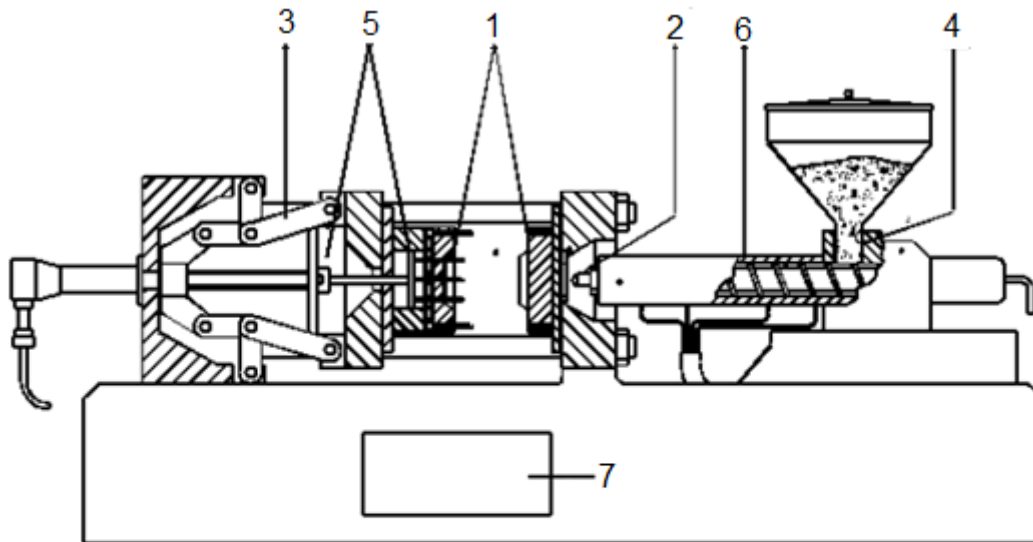


Figura 11. Estrutura básica de uma extrusora. Adaptado de (40).

O material fundido é forçado a passar por uma matriz que confere o formato desejado ao produto. O WPC fundido é altamente viscoso; assim, o equipamento deve ter a capacidade apropriada para o processo ser bem sucedido. Ao sair da extrusora, o produto é resfriado por um spray ou por um banho de água. Posteriormente, há o corte nas dimensões desejadas. O perfil de pressão e velocidade nas diferentes regiões do barril varia conforme a matriz, forma de alimentação, atrito entre a rosca e o material e as paredes do barril, sobretudo na região do funil. A temperatura, e conseqüentemente, a viscosidade, também contribuem para a variação da pressão.

Já a conformação por injeção possui o diferencial de permitir a fabricação de diversas geometrias, inclusive formas irregulares, com as vantagens de elevada taxa de produção e de automação (41,42). O processo acontece em duas etapas: a primeira consiste em fundir os pellets de WPC, e a segunda em forçar o fundido sobre um molde através da aplicação de alta pressão. Essa pressão elevada é um dos fatores que contribui para a menor duração do ciclo de injeção (41). Na Figura 12, é ilustrada a estrutura de uma injetora. Esse equipamento possui um sistema capaz de homogeneizar e injetar o polímero fundido, sendo constituído, basicamente, por uma rosca recíproca, um canhão e mantas elétricas. Além disso, é acoplado um molde que dá forma à massa polimérica que é ali injetada, sob pressão e velocidade controladas. O molde pode resfriar

o produto de forma adequada, por meio de fluidos que circulam em seu interior. Há um mecanismo que executa a ejeção do produto após a finalização do ciclo, momento em que ocorre a abertura da cavidade do molde.



- 1 - Área do molde
- 2 - Área da unidade de injeção (movimento do bico)
- 3 - Área do mecanismo de fechamento
- 4 - Área da alimentação de material
- 5 - Área dos extratores de machos e peças (se existentes)
- 6 - Área das resistências de aquecimento
- 7 - Área da descarga de peças

Figura 12. Estrutura básica de uma injetora. Adaptado de (40).

Um estudo conduzido por Sebastien Migneault et. al (42) com WPC's, cuja matriz era de polietileno de alta densidade e o reforço de pó de pinho, evidencia que: a superfície das amostras obtidas por extrusão estava repleta de defeitos, como vazios e pontas de fibras expostas, as quais estavam retorcidas e distribuíam-se randomicamente. Já as amostras obtidas por injeção apresentavam uma superfície rica em polímero, com o reforço orientado na direção do fluxo de injeção, evitando a danificação das fibras durante o processamento, o que, associado ao alinhamento preferencial, resultou em propriedades físicas superiores, e alterou a absorção de umidade, em virtude de que as fibras expostas permitem a difusão de umidade para o interior do material, enquanto a superfície rica em polímero, de caráter hidrofóbico, formou um filme ao redor da madeira, prevenindo a difusão de água.

Considerando a mesma razão l/d, Migneault et. al (42) observaram que os compósitos moldados por injeção possuíam maior rigidez, resistência, tenacidade e

deformação na carga máxima do que aqueles extrusados. Isso se deve, em parte, pela orientação da fibra durante a injeção. A extrusão pode danificar o reforço, ocasionando falhas que atuam como concentradores de tensão, o que prejudica o desempenho.

O processamento por injeção resulta em produtos com densidade superior àqueles obtidos por extrusão. Essa densidade maior faz com que haja um contato mais íntimo entre a fibra e a matriz, o que, em geral, justifica o desempenho superior dos compósitos injetados.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

As matérias primas deste trabalho foram o PP, PPgAM e a serragem de eucalipto. Algumas informações técnicas do polipropileno constam na Tabela 2:

Tabela 2. Informações técnicas do polímero utilizado como matriz dos compósitos processados.

Propriedades do PP CP 442 XP			
	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,895
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1100
Resistência à Tração no Escoamento	D 638		24
Alongamento no Escoamento		%	7
Dureza Rockwell (escala R)	D 785	-	68
Resistência ao Impacto Izod a 23 °C	D 256	J/m	Non Break
Densidade	D 792	g/cm ³	0,895
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	93
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa			52
Índice de Fluidéz (230 °C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	6

Segundo a ficha técnica desse material, fabricado pela Braskem, o PP CP 442 XP é um copolímero heterofásico de propeno e eteno com médio índice de fluidez indicado para o processo de injeção. Possui um ótimo balanço de propriedades de rigidez/impacto. Essa resina apresenta excelente acabamento superficial e boa processabilidade.

A serragem foi proveniente do processo de usinagem de tacos de madeira. A subespécie de eucalipto utilizada é a *saligna*. Trata-se de uma madeira com a densidade aproximada de 850 kg/m³. Geralmente é usada em construção civil e painéis, sendo economicamente valorizada para a fabricação de móveis e pavimentação em virtude de sua tonalidade mel escura.

O polipropileno grafitizado foi disponibilizado pela Universidade Federal de Campina Grande, da Paraíba. O PPgAM, de nome comercial Polybond 3200, é fabricado pela empresa Chemtura. Algumas de suas informações técnicas:

- O ponto de fusão 157°C;
- Teor de anidrido maleico de 1% em peso;

- Mantê-lo seco antes de utilizá-lo, pois pode ocorrer perda na funcionalidade do anidrido devido à reação entre os grupos ácidos e a umidade da atmosfera.

4.2. MÉTODOS

Na Figura 13 é apresentado o fluxograma da metodologia deste trabalho:

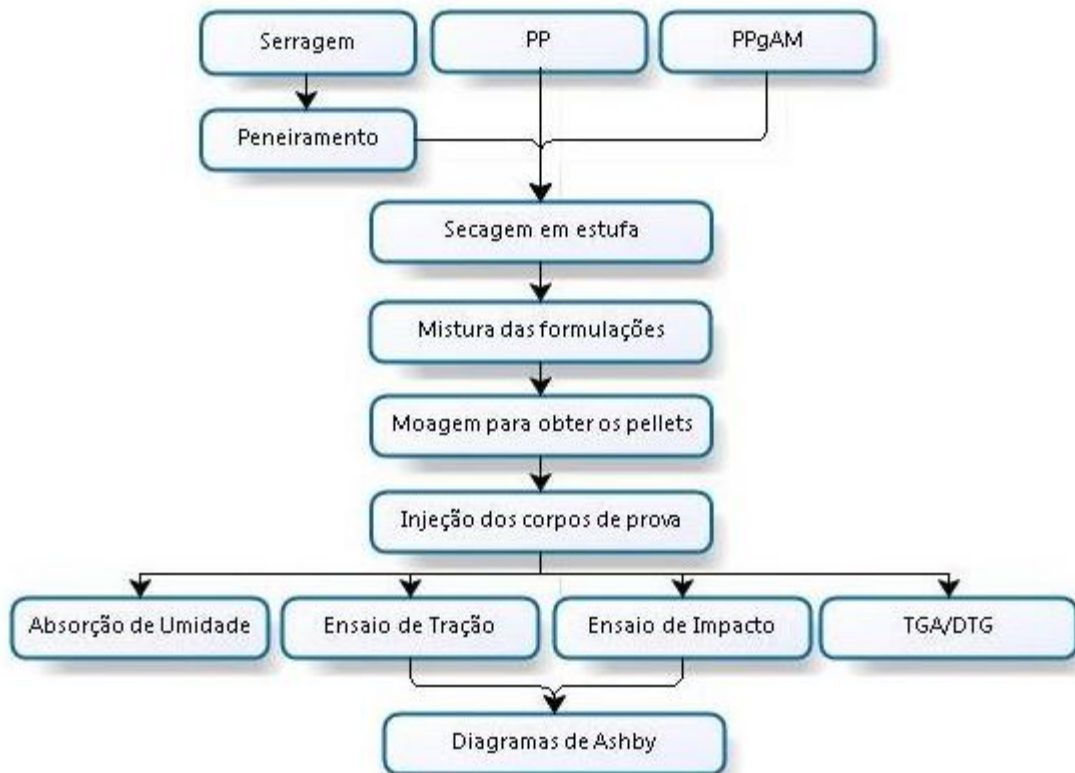


Figura 13. Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

4.2.1. Preparação dos corpos de prova

O primeiro estágio na preparação das composições foi a separação das fibras em diferentes granulometrias. Para tanto, a serragem foi peneirada em um agitador de peneiras da marca Bertel das séries Tyler, de 16, 32 e 60 mesh, por seis minutos. Foram selecionadas as partículas da peneira de 60 mesh, equivalente a granulometria entre 250 e 500 μm .

O segundo passo foi o estabelecimento das formulações a serem estudadas. Na Tabela 3, consta a proporção das matérias primas em cada uma dessas famílias:

Tabela 3. Formulações estudadas.

Denominação	Teor do componente (%)		
	PPgAM	Fibra	PP
0.0.100	-	-	100
0.30.70	-	30	70
7.10.83	7	10	83
7.20.73	7	20	73
7.30.63	7	30	63

Essas proporções nortearam a determinação da massa dos componentes em cada uma das famílias. A aferição da massa foi feita em uma balança analítica.

O excesso de água das fibras é prejudicial à manufatura de WPC. Dessa maneira, as famílias foram secas por 4 h a 60 °C em estufa e retiradas no instante do processo de mistura, que foi a técnica utilizada para a incorporação da fibra à resina.

A mistura dos materiais foi executada no misturador Haake, modelo Rheomix OS, da marca Thermo Scientific. Como o volume de fibras a ser agregado variou, as amostras foram processadas com diferentes parâmetros para assegurar uma mistura apropriada, isto é, homogênea e sem a degradação do material. As condições para cada composição são apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4. Parâmetros de processamento para obtenção das misturas.

Família	Velocidade dos rotores (rpm)	Tempo de mistura (min)	Temperatura nas zonas (°C)		
			1	2	3
0.0.100	60	7	170		
0.30.70		11	185		
7.10.83		9			
7.20.73		11			
7.30.63		11			

Após o resfriamento das misturas por 24 h, elas foram trituradas em um moinho de facas da marca SEIBT, modelo MGHS 2/180 200 RPM, obtendo-se pellets para a injeção. A injeção dos corpos de prova foi realizada em uma injetora Haake, modelo MiniJet II, da marca Thermo Scientific. A Tabela 5 apresenta as condições desse processamento:

Tabela 5. Parâmetros de injeção dos corpos de prova.

Temperatura do cilindro: 200 °C	Pressão de injeção: 400 bar
Temperatura do molde: 40 °C	Pressão de recalque: 350 bar
Tempo de amolecimento dos pellets: 4 min	Tempo de injeção: 10 s

Os corpos de prova de tração e de absorção de água foram produzidos conforme o formato da norma ASTM D 638 e os de impacto segundo a ASTM D 256. Em seguida, foram agrupados por composição e armazenados em sacos plásticos.

4.2.2. Caracterização mecânica

4.2.2.1. Ensaio de Impacto Izod

O ensaio de impacto, norteado pela ASTM D 256, foi executado no LaPol/UFRGS, com o equipamento Impactor II. O método do teste foi o tipo A. Os corpos de prova do WPC, avaliados com o pêndulo de 2,75 J, não foram entalhados, devido à sua baixa tenacidade. Em contra partida, as amostras do polímero foram entalhadas no entalhador da marca Natchvis. A profundidade do entalhe foi de 0,26 mm e o pêndulo utilizado, de 11 J. Para o teste dessa família, os corpos de prova foram dispostos de modo que a face não entalhada fosse a primeira a sofrer o impacto do pêndulo. Os resultados encontrados são a média de seis espécimes de cada formulação.

4.2.2.2. Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado no LaPol/UFRGS em uma máquina universal de ensaios Instron 3382, com carga de 5 kN e sob velocidade de 5 mm/min, de acordo com a ASTM D 638. A deformação axial foi medida com um vídeo extensômetro. Foram ensaiados seis corpos de prova em forma de gravata tipo V de cada formulação. Os resultados obtidos correspondem à média da resistência à tração e do módulo de elasticidade das amostras de cada compósito.

4.2.3. Caracterização física

4.2.3.1. Absorção de água

O teste de absorção de água foi baseado no procedimento sugerido na ASTM D 570. Os corpos de prova foram acondicionados na estufa da marca Odontobrás, modelo

EL 1.1 timer, por 24 h a 50 °C, conforme especificado pela norma. Após este período, foram imediatamente pesados, sendo este o valor correspondente à “massa após acondicionamento”, e, em seguida, submersos em água à temperatura ambiente, de modo que as amostras ficassem completamente imersas. Depois de 24 h nessas condições, os corpos de prova foram removidos da água, secos em dissecador e pesados na balança de precisão da marca Marte, modelo AS 2000 C, valor este referido como “massa após imersão”. A porcentagem de aumento de massa decorrente da absorção de água foi determinada segundo a Equação (1):

$$\text{Aumento de massa, \%} = \frac{\text{massa após imersão} - \text{massa após acondicionamento}}{\text{massa após acondicionamento}} \times 100\% \quad \text{Equação (1)}$$

Os corpos de prova foram novamente imersos e, após 168 e 336 h de submersão, o procedimento para aferição da massa das amostras foi repetido.

Depois da conclusão da quantificação da absorção de umidade, os corpos de prova utilizados nesse teste também foram submetidos ao ensaio mecânico de tração.

4.2.4. Caracterização térmica

Foi realizada análise termogravimétrica nas composições 0.0.100 e 7.30.63. O ensaio foi executado no LaPol/UFRGS, no equipamento Shimadzu, modelo TGA 50, sob atmosfera de nitrogênio, no intervalo de 25 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. A massa de cada amostra analisada foi de 10 mg.

4.2.5. Diagramas de Ashby

Após a caracterização física e mecânica da madeira plástica, foi selecionada a formulação que propiciou o melhor desempenho nos ensaios. Os valores das propriedades auferidas nos testes foram inseridos no programa CES EduPack 2014, disponibilizado pelo Laboratório de Design e Seleção de Materiais, do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia.

Diagramas de Ashby foram desenvolvidos para relacionar o módulo de Young e a resistência à tração do WPC com outras classes de materiais, como polímeros commodities, madeiras, compósitos e metais de uso comum.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.1.1. Ensaio de Impacto Izod

Na Figura 14 é apresentada a média da energia absorvida por cada uma das composições avaliadas. Houve redução da resistência ao impacto à medida que aumentou o teor de fibra no compósito, pois a energia absorvida por esse material foi substancialmente inferior àquela suportada pelo polímero puro.

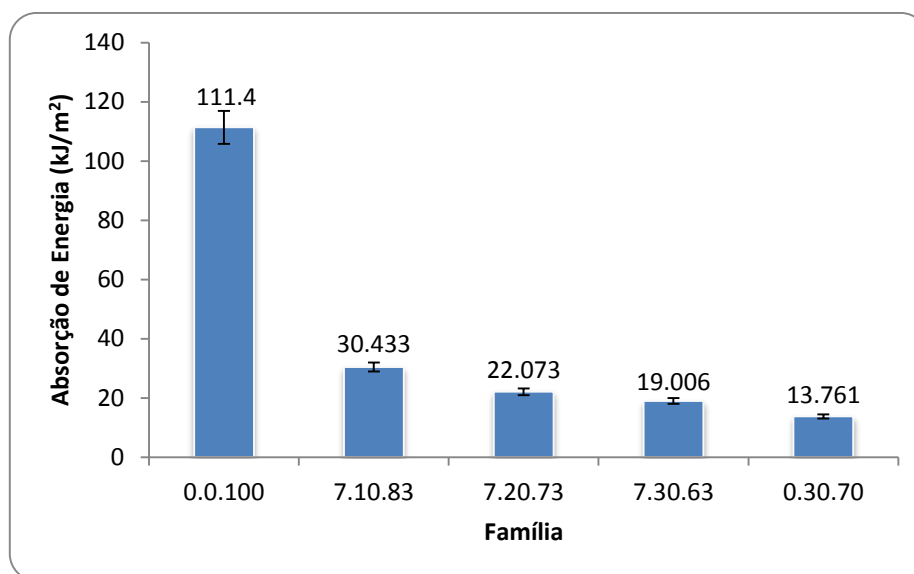


Figura 14. Resultados do ensaio de impacto Izod das diferentes amostras.

De acordo com Nygard et. al. (27), durante o impacto é esperado que as trincas atravessem a matriz polimérica e também a interface matriz/reforço. A introdução da fibra fez com que se desenvolvam regiões de fraca interação entre as fases, resultando na diminuição da resistência ao impacto. Aliado a isso, há o fato de que as extremidades das fibras atuam como concentradores de tensões, isto é, pontos para início de propagação de trincas, de modo que o incremento na fração de fibra aumenta a probabilidade de descolamento e de fratura do material. Não obstante, a adição de fibras reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, o que induz a redução na habilidade de absorver energia durante o avanço da trinca (27). Esse comportamento também foi observado por Ashori et. al (43).

Segundo Santos (24), quanto maior é a quantidade de serragem a ser incorporada, pior é a distribuição da fibra na matriz, o que deprecia a transferência de carga em virtude da menor interação entre as fases. Esse fator é influenciado pelo índice de fluidez (IF) da matriz: quanto menor o valor dessa propriedade, maior a viscosidade, isto é, maior é a resistência ao fluxo quando o polímero estiver fundido. Conforme a seção 4.1., o PP CP 442 tem IF de 6,0 g/10 min, inferior ao do poliestireno (18 g/10 min) (44), por exemplo. A fibra vegetal impede o escoamento da matriz polimérica (45), e o incremento da fração de serragem tende a aumentar ainda mais a viscosidade, prejudicando a distribuição de fibra no compósito. Isso pode desencadear a formação de aglomerados de fibra, representando locais concentradores de tensão.

O efeito benéfico da adição do agente de acoplamento também pôde ser observado nesta caracterização. Conforme a Figura 14, a composição de 7.30.63 absorveu, em média, 19,01 kJ/m², mais que a família 0.30.70, 13,76 kJ/m², ou seja, a introdução do PPgAM desencadeou desempenho cerca de 38% superior. Esse aumento é decorrente da melhor interação interfacial entre a matriz e o reforço segundo as razões discutidas no item 3.5.da revisão bibliográfica.

5.1.2. Ensaio de Tração

Na Figura 15 constam os diagramas representativos do resultado de média de carga máxima suportada pelos corpos de prova de cada família. A Figura 16 apresenta as informações de média de resistência à tração. Os dados indicam que o processamento do compósito de serragem de eucalipto, PP e PPgAM foi bem sucedido, pois a incorporação das fibras ao polímero resultou em um material de resistência à tração maior daquele manufaturado somente de polímero, isto é, um novo material foi produzido.

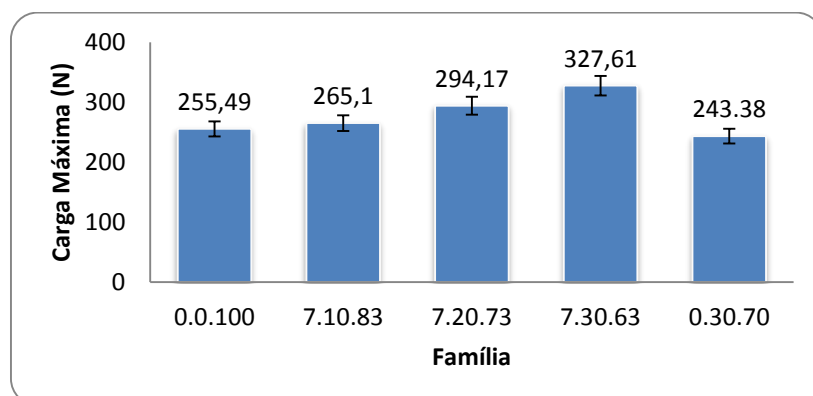


Figura 15. Resultados de média de carga máxima suportada pelas amostras.

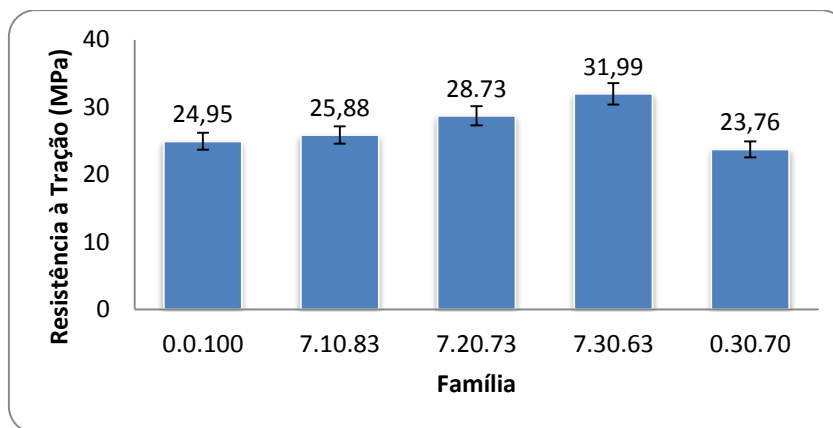


Figura 16. Média de resistência à tração por família.

Houve acréscimo na carga máxima suportada durante o ensaio mecânico, e a família 7.30.63 apresentou desempenho 28% superior em relação a 0.0.100. No entanto, a incorporação de fibras não foi o único fator que contribuiu para o melhor desempenho do WPC frente ao polímero, como se vê pela discrepância entre o desempenho das famílias 0.30.70 e 7.30.63, ambas com 30% de fibra vegetal em sua composição. Tal comportamento está atrelado à presença do agente de acoplamento.

Conforme discutido na seção 3.5, essa substância visa otimizar as interações entre a matriz e o reforço do compósito para que a transferência de carga seja mais efetiva e se alcance um melhor desempenho do material (32). A fibra sem acoplamento atuou como defeito na forma de vazios na estrutura, podendo representar pontos concentradores de tensão, o que esclarece o desempenho inferior de 0.30.70 em relação a 0.0.100: o material constituído somente de PP e fibra de eucalipto apresentou resistência de 23,76 MPa até fraturar, cerca de 5% a menos do que o polímero puro. Desse modo, na manufatura de artigos constituídos de fibra de eucalipto e polipropileno, faz-se necessária a incorporação de agente de acoplamento para se obter um produto mais resistente.

O desempenho à tração do WPC de eucalipto foi inferior àquele do compósito obtido a partir da fibra de piaçava pesquisado por (22). Além da diferença em comprimento da fibra, a fibra de eucalipto utilizada foi proveniente de usinagem de tacos de madeira, em que a serragem é o resíduo do processo. Portanto, é plausível haver contaminação na superfície da matéria prima colhida. Essa contaminação dificulta a interação entre as fases, pois reduz a interface de contato devido ao menor recobrimento da fibra pela matriz e pelo agente de acoplamento, prejudicando o desempenho do material.

A injeção dos pellets dos materiais sem etapa prévia de secagem é outro aspecto relativo ao procedimento experimental deste trabalho que pode ter induzido redução na resistência à tração dos corpos de prova. Como as misturas foram trituradas em moinho de facas, os pellets produzidos podem ter ficado com fibras expostas (27). Essa exposição possibilita a absorção de umidade, fragilizando o compósito e depreciando seu desempenho (46). Portanto, duas alterações na rota de processamento podem ser propostas para melhorar o desempenho mecânico da madeira plástica, sendo elas o uso de alguma técnica de lavagem das fibras após a coleta, com água destilada e secagem em estufa, por exemplo, e a secagem dos pellets de WPPC em estufa antes da moldagem dos corpos de prova. Embora a literatura sugira que os pellets de WPC devam ser secos para se eliminar a umidade, esse procedimento pode não ser adotado quando a produção é de grande escala, pois a secagem constitui uma etapa adicional no processamento.

Outra propriedade auferida no ensaio de tração foi o módulo de Young das famílias testadas. Quanto maior o módulo de Young do material, mais rígido ele é. A partir da Figura 17, infere-se que o aumento do teor de fibra intensificou essa propriedade, sendo que a família 7.30.63 apresentou o maior módulo de Young. Esse comportamento é esperado, pois a tendência dos polímeros commodities é de aumentar sua rigidez à medida que se agrega mais serragem na matriz como reforço (24). Assim, quanto mais rígido o material, menor a sua deformação até a ruptura em virtude de que a fibra reduz a mobilidade da matriz, refletindo na redução da ductilidade do compósito.

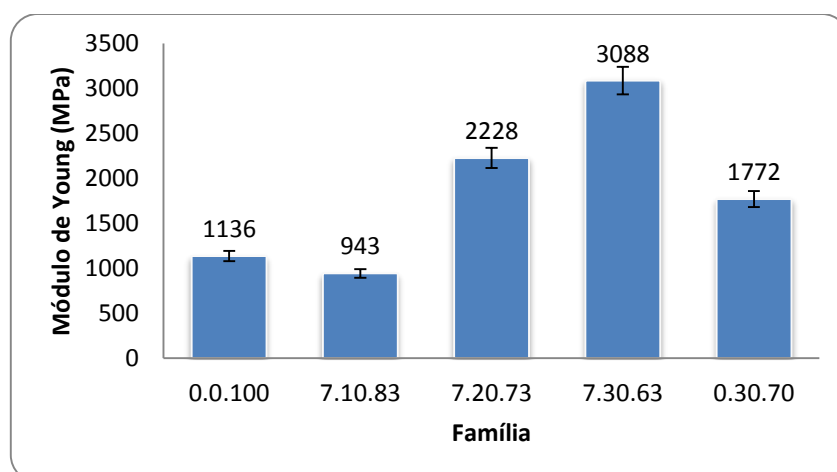


Figura 17. Resultados de módulo de Young médio das amostras.

5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA (ABSORÇÃO DE UMIDADE)

Na Tabela 6 estão os resultados referentes à variação percentual mássica decorrente da imersão em água por 24, 168 e 368 h, bem como o desempenho em tração dos corpos de prova após a conclusão do ensaio de absorção de umidade.

Tabela 6. Variação mássica devido à absorção de água e desempenho em tração posterior.

Família	Variação % na Massa Após Imersão			Carga Máxima (N)	Tensão Média (MPa)	Módulo de Young (MPa)
	24 h	168 h	336 h			
0.0.100	0,813	0,813	0,813	255,23	25,27	400
	0	0	0	266,49		
	0	0	0	263,9		
7.10.83	0	0,781	0,781	275,49	26,51	1361
	0	0,781	0,781	265,2		
	0,775	0,775	0,775	273,65		
7.20.73	1,515	2,272	2,272	296,06	28,98	1914
	0,751	0,751	1,503	290,21		
	0,751	1,503	1,503	303,93		
7.30.63	0,719	0,719	0,719	323,92	32,05	3504
	0,719	0,719	0,719	333,54		
	0,719	0,719	0,719	327,19		
0.30.70	0,719	0,719	0,719	248,60	24,53	1283
	0,719	0,719	1,438	248,88		
	0,719	0,719	0,719	255,95		

A difusão de umidade em materiais compósitos poliméricos é governada por três mecanismos (7,47): (a) difusão de moléculas de água dentro dos vazios entre as cadeias poliméricas; (b) transporte por capilaridade através dos vazios na interface entre a matriz e a fibra resultante da mistura insuficiente nas etapas iniciais do processamento; (c) propagação pelas micro trincas pela matriz devido à expansão volumétrica das fibras.

A Tabela 6 mostra que todas as famílias absorveram água durante a imersão. A força motriz desse processo é o gradiente de água existente entre os meios: conforme a lei de Fick, quando existe gradiente de concentração de uma substância se estabelece um fluxo de partículas que tende a homogeneizar a dissolução e uniformizar a concentração (49). As famílias com 30% de fibra atingiram a saturação antes das demais, pois a difusão de umidade também depende do volume de fibra (48): com a maior quantidade de fibra presente, a distribuição do reforço é pior, dando origem a

aglomerados, fato esse que inclusive influenciou a resistência ao impacto. Esses pontos de aglomeração fazem com que as fibras não sejam adequadamente envolvidas pela matriz e pelo agente de acoplamento, resultando em maior fração de vazios e regiões sem recobrimento polimérico, deixando a fibra livre para absorver umidade a uma taxa superior às famílias com 10 e 20% de serragem na composição. Além disso, a difusividade aumenta com o acréscimo do teor de fibra (46), pois, conforme a Figura 9, a superfície da fibra possui grupos hidroxila, que representam sítios para ancoramento de moléculas de água através de pontes de hidrogênio.

O efeito da absorção de umidade é a degradação da adesão na interface matriz/fibra, desencadeando pontos de baixa transferência de tensão e, conseqüentemente, redução das propriedades mecânicas (46). Entretanto, o ensaio de tração realizado após a imersão indica que os corpos de prova tiveram desempenho similar, ou seja, as propriedades não foram afetadas pela submersão. Esse comportamento pode estar atrelado à ausência de secagem dos pellets antes da moldagem dos corpos de prova: nessas condições, as fibras contidas nos pellets já continham elevado teor de umidade e, como durante a injeção a matriz envolve o reforço, a umidade em excesso não pode ser eliminada na secagem em estufa realizada antes da imersão. De fato, mesmo após a submersão as amostras continham teor similar de umidade.

De acordo com a Tabela 6, o aumento percentual mássico do PP puro foi de 0,8%, próximo ao observado por Catto (45) para polietileno de alta densidade e polipropileno, que foi em torno de 0,4% após 168 h de imersão. Já as amostras constituídas de madeira de eucalipto, PP e PPgAM absorveram até 1,3% de água no mesmo período. Trombetta (5) verificou que compósitos de polipropileno, serragem de pinus e PPgAM absorveram em torno de 0,7% de água após 484 h de imersão, índice equivalente ao da maioria das amostras constantes na Tabela 6.

5.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Nas Figuras 18 e 19 constam os diagramas referentes à análise termogravimétrica (TGA) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG) das famílias 0.0.100 e 7.30.63, respectivamente. As curvas ilustram que a decomposição da formulação 7.30.63 iniciou em torno de 249 °C, e o polímero puro apresentou maior estabilidade térmica em relação ao compósito: nesse caso, a perda de massa foi deflagrada em 370 °C.

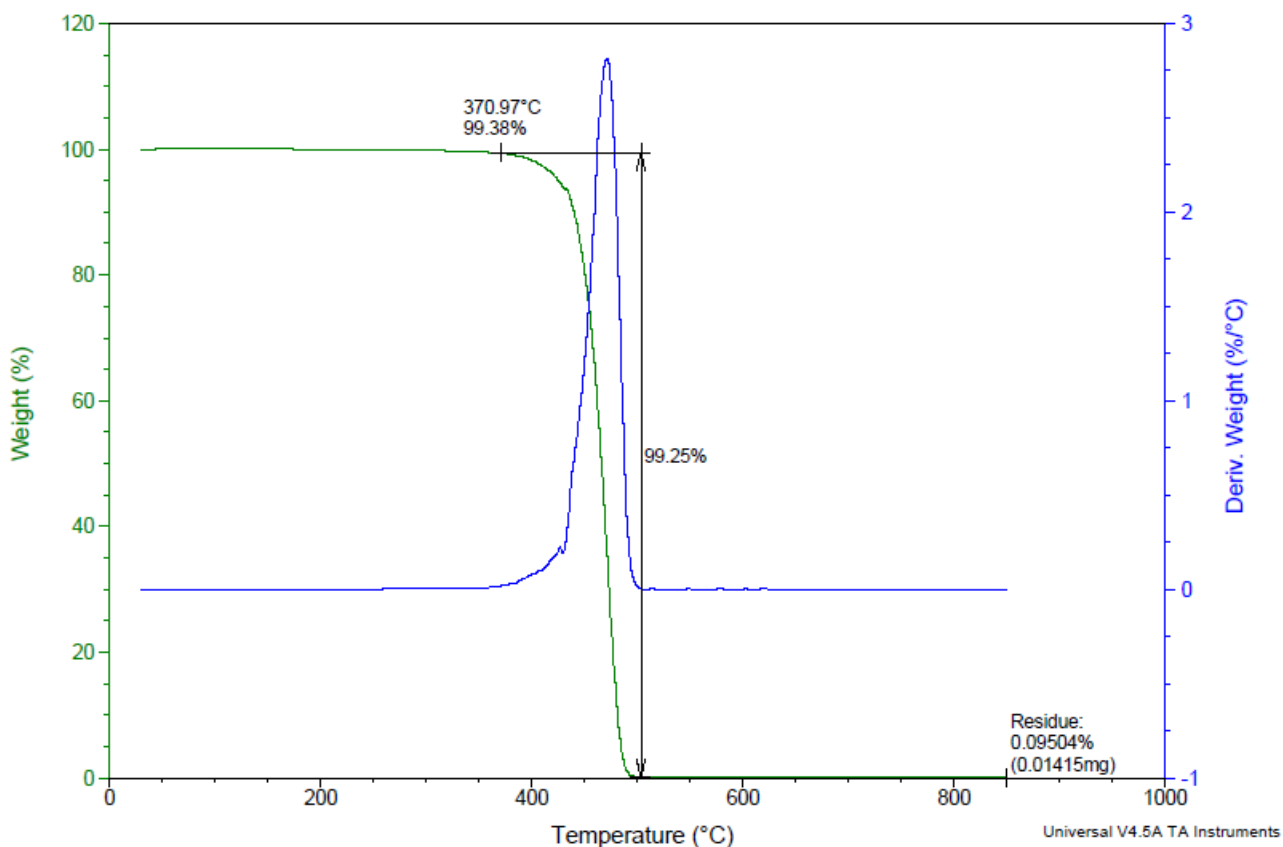


Figura 18. TGA e DTG da família 0.0.100.

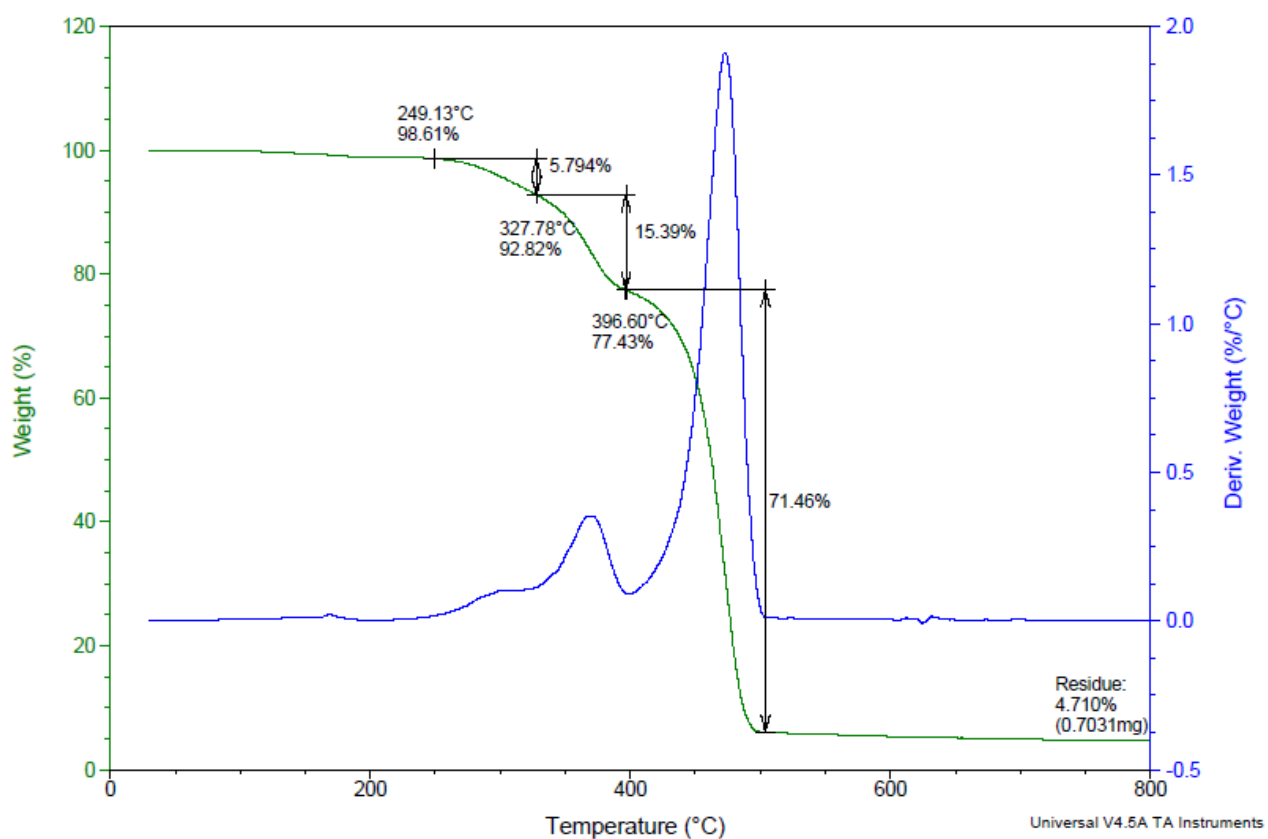


Figura 19. TGA e DTG da família 7.30.63.

A fibra vegetal se deteriora a partir de 220 °C (1), sendo que seus constituintes principais, celulose, lignina e hemicelulose, são eliminados em etapas. Dessa maneira, o primeiro evento da Figura 19 representa a perda de voláteis e umidade remanescente nas fibras (50). Como discutido anteriormente, os pellets não foram submetidos à secagem previamente à etapa de injeção e as fibras do material produzido continham teor elevado de água. Portanto, até a temperatura de 249 °C, período no qual a redução de massa foi de 1,4%, a vaporização de água e voláteis é o fenômeno predominante; a partir deste ponto, devido à alta temperatura, as substâncias estruturais da fibra de eucalipto são decompostas. Embora alguns autores, como (22), (23) e (45) delimitem faixas de temperatura específicas para a degradação térmica de cada constituinte da madeira, segundo (51) e (52), esse procedimento não é apropriado.

De acordo com (51) e (52), o comportamento da degradação térmica reflete a contribuição das respostas térmicas dos três componentes principais. Eles identificaram os picos em 217 °C, 270 °C e 327 °C cujos valores de temperatura não correspondem necessariamente à temperatura de decomposição da lignina, da celulose e da hemicelulose separadamente. Os picos indicam a decomposição térmica das três juntas, pois estão ligadas quimicamente (51,52).

Portanto, como não há consenso quanto ao intervalo de temperatura que afeta particularmente algum dos componentes, o que permitiria definir a faixa de degradação térmica característica deles, para assegurar a funcionalidade do material, a Figura 19 sugere que o processamento de WPC constituído de serragem de eucalipto, PP e PPgAM deve ser executado em até 200-240 °C, pois a partir daí pode haver deterioração da fibra. Essa restrição limita a escolha do polímero que será a matriz do compósito. O PP CP 442, nesse sentido, foi uma boa alternativa, já que a sua temperatura de amolecimento é relativamente baixa, cerca de 145 °C. Conforme a Figura 19, houve outro evento em 327 °C, também correspondente à decomposição das fibras, e que se estendeu até cerca de 397 °C, quando começou a deterioração da matriz polimérica. Dentre os eventos apresentados nessa análise termogravimétrica, o maior pico, registrado entre 376 °C e 480 °C, indica que a taxa de variação de massa foi máxima nesse intervalo. Ou seja, dentre os distintos estágios de degradação, o do PP foi o que ocorreu com maior velocidade.

A DTG da Figura 18 apresentou somente uma inflexão, indicando que houve somente uma etapa de decomposição do PP puro, a qual iniciou em torno de 396 °C. A TGA da Figura 19 também mostra um evento iniciando em 396 °C, e se estendendo até

480 °C. Nesse período houve também somente uma inflexão, sendo que a quantidade de amostra no início desse período era de 77% e ao final, de 4,7%. Esse percentual remanescente da amostra, de 4,7%, refere-se ao material carbonizado ou mesmo a outros constituintes/contaminantes, como óleos, presentes na fibra de eucalipto.

5.4. DIAGRAMAS DE ASHBY

Para a construção dos diagramas de Ashby, a formulação selecionada foi a da família 7.30.63, em virtude de que seu desempenho no ensaio de tração e de impacto foi o melhor. Em todos os diagramas, a madeira plástica é descrita através de sua expressão em inglês, *Wood Plastic Composite (WPC)*.

A Figura 20 relaciona o módulo de Young e a resistência à tração da madeira plástica com alguns polímeros commodities, tais como PP homopolímero e copolímero, PVC e PE de alta e baixa densidade, e outros materiais, como PP reforçado com talco e fibra de vidro.

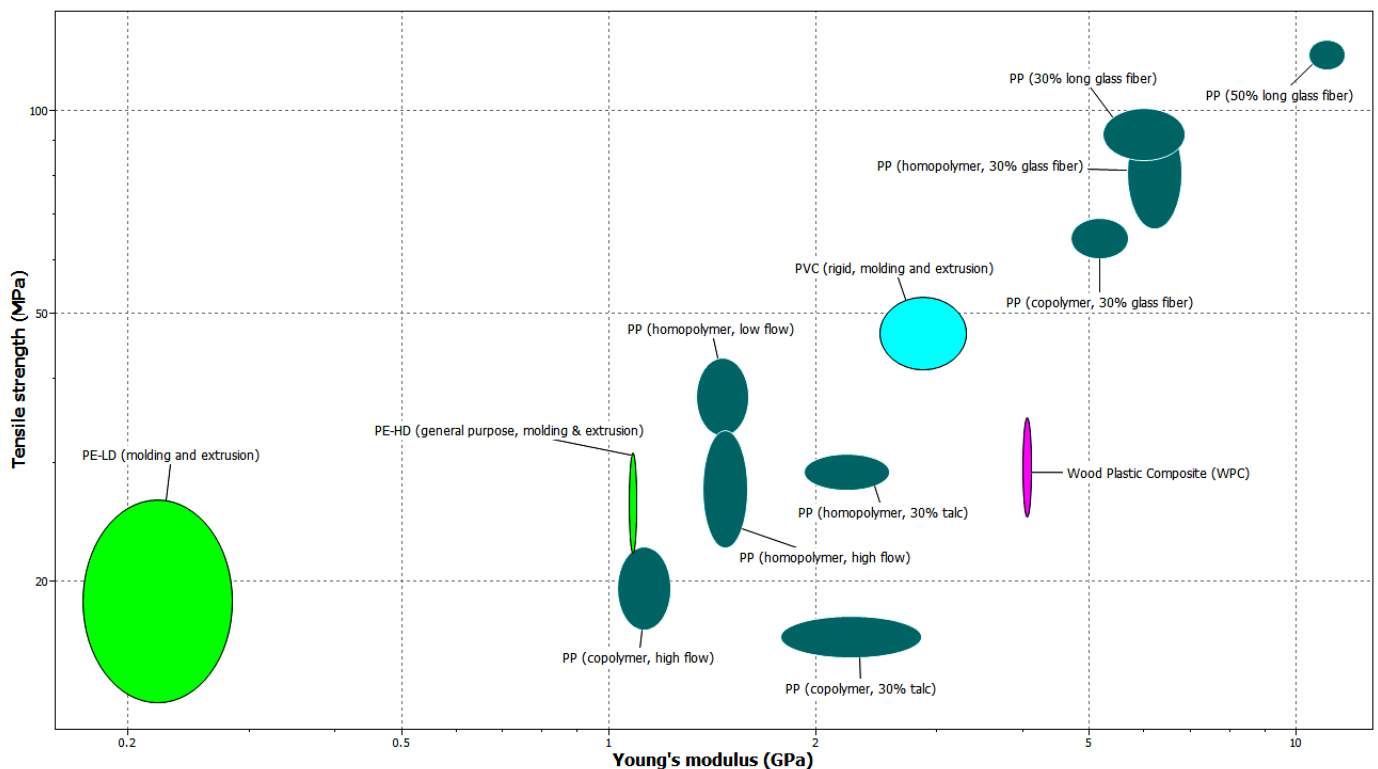


Figura 20. Diagrama de Ashby para o WPC, alguns polímeros commodities, PP reforçado com fibra de vidro e talco.

O diagrama indica que o WPC possui maior módulo de Young do que os polímeros commodities, e perde em resistência para o PVC e para o PP reforçado com

fibra de vidro. A incorporação da serragem e do agente de acoplamento ao PP CP 442 gerou um novo material, com propriedades superiores ao PP puro. Entretanto, o WPC possui menos resistência do que o PVC rígido para extrusão e injeção. Todavia, se rigidez for um pré-requisito na seleção de materiais para determinada aplicação, a madeira plástica compete com o PVC, pois seu módulo de Young é cerca de 1 GPa maior do que o do termoplástico. Essa diferença é mais saliente do que a observada na resistência: o valor dessa propriedade é de 31 MPa para a madeira plástica, e entre 40-60 MPa para o PVC.

A Figura 20 aponta que o WPC de eucalipto tem propriedades inferiores aos compósitos reforçados com fibras de vidro. Esse comportamento já era esperado, pois a fibra natural é mais heterogênea e com maior quantidade de defeitos superficiais do que a sintética, fatores esses que reduzem a resistência do material. Entretanto, a madeira de PP e eucalipto pode ter resistência superior a do PP com carga de talco, dependendo do polímero utilizado.

Em relação ao PP homopolímero reforçado com talco, o WPC tem resistência à tração semelhante. Já o material constituído por PP copolímero e talco é superado pela madeira plástica. A madeira plástica tem maior módulo de Young do que o material de PP e talco, possivelmente, devido ao formato do reforço: o eucalipto foi utilizado na forma fibrosa, e o talco como particulado. A fibra dificulta o escoamento das cadeias do polímero de uma maneira mais significativa do que o talco em partículas e essa restrição imposta às cadeias poliméricas resulta em maior rigidez.

O segundo diagrama de Ashby plotado confronta a madeira plástica de eucalipto com a resistência à tração longitudinal e transversal e o módulo de Young de algumas madeiras. Na Figura 21, (l) significa longitudinal, e (t), transversal. O WPC apresenta propriedades intermediárias entre os materiais analisados. É possível ver que a madeira tem maior resistência à tração na longitudinal.

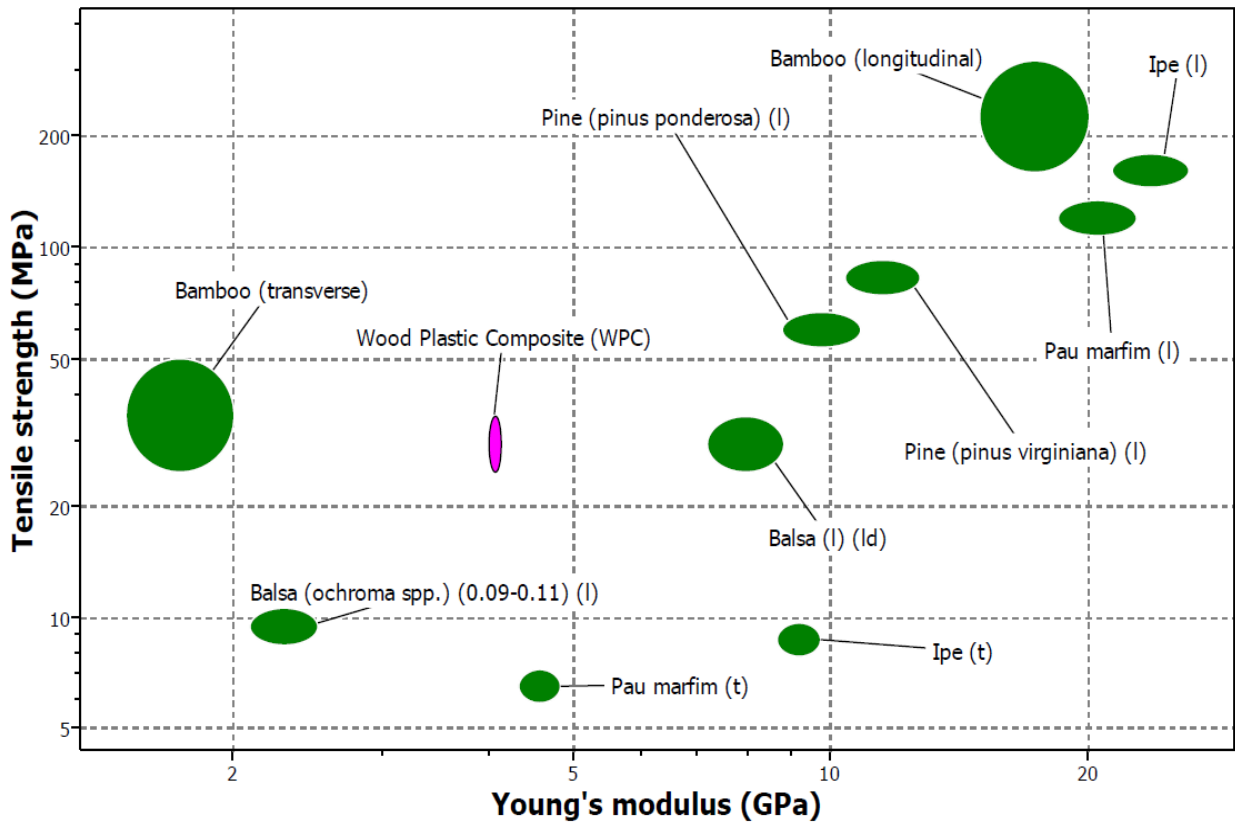


Figura 21. Diagrama de Ashby para a madeira plástica de eucalipto e madeira de diferentes qualidades.

Outra informação que pode ser extraída da Figura 21 é que a madeira plástica de eucalipto, na conjuntura analisada, possui propriedades intermediárias em decorrência da distribuição aleatória do reforço na matriz. A ausência de orientação preferencial faz com que a resistência seja menor do que aquela que seria obtida com o alinhamento longitudinal, mas possibilita que haja reforço mecânico intermediário em todas as direções.

Na Figura 22, consta o diagrama de Ashby relacionando a madeira plástica, polímeros commodities, alumínio e aço ao carbono:

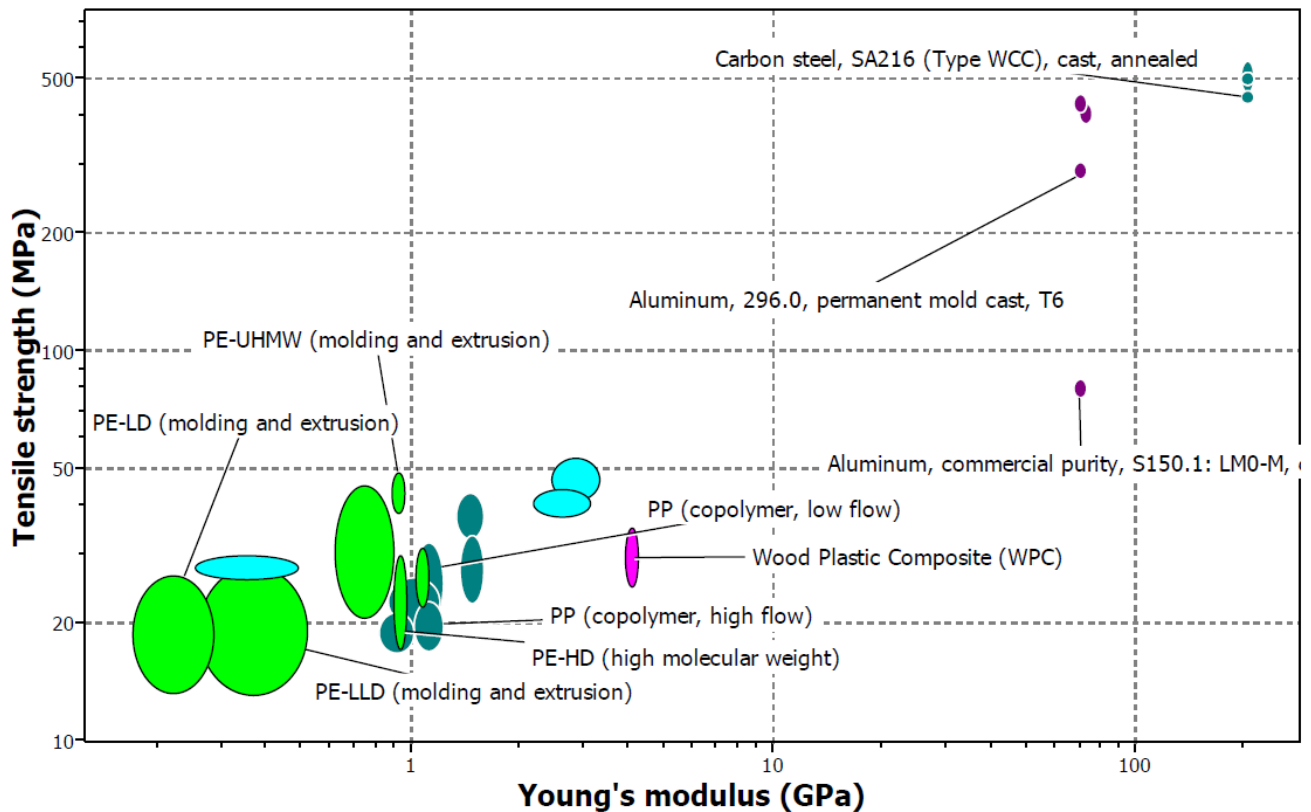


Figura 22. Diagrama de Ashby para a madeira plástica, para alguns polímeros commodities e metais.

A partir da Figura 22, pode-se concluir que as propriedades da madeira plástica de PP e fibra de eucalipto destoam significativamente daquelas verificadas para metais como o alumínio e o aço ao carbono. O metal é, ao menos, dez vezes mais rígido, enquanto que a resistência a tração da madeira plástica é vinte vezes inferior ao do aço ao carbono recozido, isto é, a madeira plástica não atende aos requisitos para ser usada em aplicações estruturais. Para tanto, devem-se considerar compósitos projetados para essa função. Tais compósitos podem ser uma alternativa aos metais, com as vantagens de adequabilidade ao projeto, minimização do peso e otimização das propriedades. Contudo, o elevado custo desses materiais, a dificuldade no controle de qualidade e na reciclagem são barreiras que dificultam a sua disseminação no mercado.

6. CONCLUSÕES

- O ensaio de impacto Izod demonstrou que o incremento do teor de fibra leva à redução na tenacidade do material. Isso ocorreu em virtude de que as extremidades das fibras incorporadas ao PP representam pontos de concentração de tensão, isto é, regiões para início da propagação de trincas. Além disso, as fibras reduzem a mobilidade da matriz, prejudicando o avanço da trinca e resultando em falha prematura do material;
- O índice de fluidez do PP CP 442 é relativamente baixo, o que pode ter reduzido a dispersão das fibras, resultando em aglomerados que podem atuar como concentradores de tensão;
- No ensaio de tração, a fibra de eucalipto atuou de duas maneiras: como reforço ou carga do PP. No primeiro caso, a presença do PPgAM contribuiu para uma melhor adesão entre as fases, e, com isso, o WPC suportou maiores tensões quando solicitado. Já na ausência de PPgAM, não houve interação entre as fases. Nesse caso, a fibra representou um defeito na estrutura, fragilizando o material e o levando a fraturar antes dos corpos de prova constituídos unicamente de PP;
- A família 7.30.63 teve a maior resistência à tração, e a 0.30.70, a menor;
- Como a fibra vegetal utilizada foi residual, proveniente da usinagem de tacos de madeira, possivelmente estava contaminada com sujidades, o que prejudicou o recobrimento da fibra pela matriz e pelo agente de acoplamento, o que, aliado ao fato de que os pellets das misturas não terem sido secos antes da injeção, pode ter reduzido o desempenho da madeira plástica no ensaio de tração. Dessa maneira, correções na rota de processamento, como lavagem com água destilada e secagem em estufa bem como a secagem dos pellets previamente à injeção devem contribuir para a otimização do desempenho do material;
- O ensaio de absorção de umidade indicou que quanto maior o teor de fibra, mais rapidamente se atinge a saturação de água. A aglomeração de fibras pode produzir regiões sem recobrimento polimérico, deixando o reforço livre para absorver água. Além disso, quanto maior a fração de fibra, maior a difusividade;
- A análise de TGA e da DTG da família 7.30.63 permitiu constatar que a faixa máxima de temperatura para execução do processamento corresponde a 200-240 °C. A partir deste limite, a lignina, componente da fibra vegetal que confere rigidez, pode se degradar e perder sua funcionalidade;

- A fabricação de WPC constituído de serragem de eucalipto, PP e PPgAM é tecnicamente possível;
- Os diagramas de Ashby indicam que o material produzido é adequado para aplicações que requeiram maior resistência e rigidez do que termoplásticos commodities;
- Não é possível utilizar a madeira plástica fabricada em aplicações estruturais. O material estudado pode ser uma alternativa aos polímeros commodities em paisagismo, em que o aspecto de terra é visado, com a vantagem de aliar a baixa densidade, característica das resinas poliméricas, com as propriedades mecânicas da fibra vegetal.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar a quantidade do agente de acoplamento nas misturas para constatar qual teor de PPgAM propicia as melhores propriedades;
- Realizar a mistura da serragem e dos pellets de PP e PPgAM bem como obter pellets da madeira plástica via extrusora de dupla rosca a fim de verificar qual técnica de mistura proporciona o melhor desempenho do material;
- Expandir a caracterização do WPC produzido, incluindo, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura e índice de fluidez, para colher mais informações acerca do comportamento do material.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOMEZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. *“Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian cararuá fibers.”* Composites: Part A 38 (2007): 2227-2236.
2. CANDELORIO, Pollyana Daniella. *“Adsorvedores de gás natural de origem vegetal”*. Dissertação de mestrado: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (2007).
3. *“Wood Plastic Composites: A Primer”*. Institute of Agriculture of the University of Tennessee and Washington State University.
4. EL-HAGGAR, Salah M.; KAMEL, Mokhtar A. *“Wood Plastic Composites”*. Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man Made Materials, Editora InTech (2011): 325-344.
5. TROMBETTA, Ernani. Tese de Mestrado: *“Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno”*. Universidade Federal do Paraná (2010).
6. ROBERTS, Darilyn; CONSTABLE, Robert C. *“Chemical Coupling Agents for Filled and Grafted Polypropylene Composites”*. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites (2003).
7. ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. *“Comparison of Water Absorption in Natural Cellulosic Fibers from Wood and One-year Crops in Polypropylene Composite and Its Influence of Their Mechanical Properties”*. Composites: Part A, v. 35 (2004): 1267-1276.
8. BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. *“Composites reinforced with cellulose fibers”*. Progress in Polymer Science 24 (1999): 221-274.
9. MIRACLE, Daniel B.; DONALDSON, Steven L. *“Introduction to Composites”*. ASM Handbook: Composites. Volume 21, ASM International (2001).
10. KAW, Autar F. *Mechanics of Composite Materials*. 3ª edição. Taylor and Francis Group (2006).
11. CHAWLA, Krishan K. *Composite Materials: Science and Engineering*. Editora Springer, 3ª edição (2011).
12. *Guide to composites*. Empresa Gurit.
13. AKOVALI, G.; UYANIK, N. *“Introduction”*. Handbook of Composite Fabrication. Editora Rapra Technology LTD (2001).
14. DICKSON, Alan R.; EVEN, Damien; WARNES, Jeremy B.; FERNYHOUGH, Alan. *“The effect of reprocessing on the mechanical properties of polypropylene reinforced with wood pulp, flax or glass fiber”*. Composites: Part A 61 (2014): 258-267.
15. ASTROM, B. Tomas. *“Thermoplastic Composites Manufacturing”*. ASM Handbook: Composites. Volume 21, ASM International (2001) 1343.
16. AKOVALI, G.; KAYNAK, C. *“Constituent Materials”*. Handbook of Composite Fabrication, Editora Rapra Technology LTD (2001): 28.
17. Datasheet do Polipropileno (PP). Disponível em www.vick.com.br/vick/novo/datasheets/datasheet-polipropileno-pp-nit.pdf
18. MANCHADO, M.A.L; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J.M. *“Rheological behaviour and processability of polypropylene blends with rubber ethylene propylene diene terpolymer”*. Journal of Applied Polymer Science, v. 81 (2001): 1-10.
19. MOORE, E.P JR. *“Polypropylene Handbook”*. Hanser (1996).

20. CORREA, C.A.; RAZZINO, C.A.; HAGE, E. ***“Role of Maleated Coupling Agents on the Interface Adhesion of Polypropylene-Wood Composites”***. Journal of Thermoplastic Composite Materials, v. 20 (2007).
21. OSKMAN, K.; CLEMONS, C. ***“Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene”***. Journal of Applied Polymer Science, v. 67 (1998): 1503-1513.
22. NUNES, Stephanie Gonçalves. Tese de mestrado: ***“Estudo de compósitos de polipropileno reciclado e fibra de piaçava para fabricação de perfis ecológicos”***. Universidade Estadual de Santa Cruz (2014).
23. PIGATTO, Caroline. Tese de Mestrado: ***“Polipropileno e blendas PP/EPDM reforçadas com fibras curtas de sisal”***. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2009).
24. SANTOS, Lucas Pereira dos. Tese de mestrado: ***“Otimização da preparação de polipropileno maleatado via extrusão reativa para reforço mecânico em compósitos”***. Universidade Federal do Paraná (2011).
25. DRZAL, Lawrence T. ***“Interfaces and interphases”***. ASM Handbook: Composites. Volume 21, ASM International (2001).
26. MORTENSEN, A. ***“Coincise Encyclopedia of Composite Materials”***. 2ª edição, Elsevier Ltd. (2007).
27. NYGARD, P.; TANEM, B.S.; KARLSEN, T.; BRACHET, P.; LEINSVANG, B. ***“Extrusion-based wood fiber-PP composites: Wood powder and pelletized wood – a comparative study”***. Composite Science and Technology 68 (2008): 3418-3424.
28. FALUDI, Gábor; LINK, Zoltán; RENNER, Károly; MÓCZÓ, János; PUKÁNSZKI, Béla. ***“Factors Determining the performance of thermoplastic polymer/wood composites; the limiting role of fiber fracture”***. Materials and Design 61 (2014): 203-210.
29. SOBCZAK, Lukas; LANG, Reinhold W.; HAIDER, Andreas. ***“Polypropylene composites with natural fibers and wood – General mechanical property profiles”***. Composites Science and Technology 72 (2012): 550-557.
30. BLEDZKI, A.K.; LETMAN, M.; VIKSNE, A.; RENCE, L. ***“A comparison of compounding processes and wood type for wood fiber – PP composites”***. Composites: Part A 36 (2005) 789-797.
31. GOWDA, T.M.; NAIDU, A.C.B.; CHAYA, R. ***“Some Mechanical properties of Untreated Jute Fabric-Reinforced Polyester Composites”***. Composites Part A – Applied Science and Manufacturing, v. 30 (1999): 277-248.
32. AWAL, A.; GHOSH, S.B.; Sain, M. ***“Development and morphological characterization of wood pulp reinforced biocomposite fibers”***. Journal Mater Science (2009) 44: 2876-2881.
33. ISLAM, Md. Saiful; HAMDAN, Sinin; HASAN, Mahbub; AHMED, Abu Saleh; RAHMAN, Md. Rezaur. ***“Effect of coupling reactions on the mechanical and biological properties of tropical wood polymer composites (WPC)”***. International Biodeterioration & Biodegradation, 72 (2012): 108-113
34. BLEDZKI, Andrzej K.; FARUK, Omar. ***“Injection Moulded Microcellular wood fiber-polypropylene composites”***. Composites: Part A 37 (2006): 1358-1367.
35. BLEDZKI, Andrzej K.; FARUK, Omar. ***“Creep and impact properties of wood fiber-polypropylene composites: influence of temperature and moisture content”***. Composites Science and Technology 64 (2004): 693-700.
36. CORREA, C.A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. ***“Compósitos termoplásticos com madeira”***. Polímeros: Ciência e Tecnologia, versão 13, número 003 (2003): 154-165.
37. KLYOSOV, Anatole A. ***“Wood-Plastic Composites”***. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.(2007).
38. BENGTSOON, Magnus; OSKMAN, Kristiina. ***“Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties”***. Composite Science & Technologie, nº 66 (2006): 2177-2186.

39. ***“Modifiers for wood plastic composite”***. Empresa BYK Additives & Instruments.
40. MANRICH, S. ***“Processamento de Termoplásticos”***. 1ª edição, Artliber Editora (2006).
41. KENIG, S. ***“Closed Mould (Matched Die) Processes”***. Handbook of Composite Fabrication, Editora Rapra Technology LTD (2001).
42. MIGNEAULT, Sebastien; KOUBAA, Ahmed; ERCHIQUI, Fouad; CHAALA; Abdelkader; ENGLUND, Karl; WOLCOTT, Michael P. ***“Effects of processing methods and fiber size on the structural and properties of wood-plastic composites”***. Composites: Part A 40 (2009) 80-85.
43. ASHORI, Alireza; NOURBAKHS, Amir. ***“Reinforced polypropylene composites: Effects on chemical composition and particle size”***. Bioresource Technology 101: 2515-2519 (2010).
44. BORSOI, Cleide. ***“Compósitos de poliestireno e poliestireno expandido reciclado reforçado com fibras de curauá: propriedades e degradação”***. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul: 2012.
45. CATTO, André Luís. ***“Estudo da compatibilização da matriz polioleofínica em compósitos termoplásticos a partir de resíduos pós-uso”***. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio do Sul: 2012.
46. DHAKAL, H. N.; ZHANG, Z. Y.; RICHARDSON, M. O. W. ***“Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fiber reinforced unsaturated polyester composites”***. Composites Science and Technology (2006).
47. KARMAKER, AC. ***“Effect of water absorption stability and impact energy of jute fiber reinforced polypropylene”***. Journal of Master Science: 462 (1997).
48. THOMASAN, JL. ***“The interface region in glass fiber-reinforced epoxy resin composites: 2. Water absorption, voids and the interface”***. Composites: 477-485 (1995)
49. CALLISTER, Willian D. Jr. ***“Diffusion”***. Fundamentals of Materials Science and Engineering. Editora John Wiley & Sons (2001).
50. KAISER, G.; MEYER, M.; HODOR, K.. ***“Determining the properties of wood plastic composites (WPC) by thermal analysis”***. JEC Composites Magazine, número 93: 49-51 (2014).
51. GRIOULI, Najla; HALOUANI, K.; ZOULALIAN, A.; HALOUANI, F.. ***“Thermogravimetric analysis and kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere”***. Thermochemica Acta, volume 440, número 1: 23-20 (2006).
52. OUAJAI, S.; SHANKS, A.. ***“Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments”***. Polymer degradation and stability, volume 89, número 2: 327-335 (2005).