

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM
POLPA DE MADEIRA**

DISSERTAÇÃO

ÉRICK AFONSO AGNES DE LIMA

IRATI-PR

2018

ÉRICK AFONSO AGNES DE LIMA

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM POLPA DE MADEIRA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Florestais, área de concentração em Manejo Sustentável dos Recursos Florestais, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Éverton Hillig
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara
Coorientador

IRATI-PR
2018

Catálogo na Fonte
Biblioteca da UNICENTRO

L732c LIMA, Erick Afonso Agnes de
Compósitos poliméricos reforçados com polpa de madeira / Erick Afonso Agnes de Lima. – Irati, PR : [s.n.], 2018.
70f.

Orientador: Prof. Dr. Éverton Hillig
Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Florestais. Área de concentração em: Manejo Sustentável dos Recursos Florestais. Universidade Estadual do Centro-Oeste, PR.

1. Engenharia Florestal – dissertação. 2. Ciências Florestais. 3. LDPE. 4. *Pinus taeda*. 5. Polpas celulósicas. 6. Farinha de madeira I. Hillig, Éverton. II. Miyahara, Ricardo Yashimitsu. III. UNICENTRO. IV. Título.

CDD 634.98

TERMO DE APROVAÇÃO

Defesa Nº 118

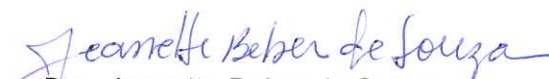
Érick Afonso Agnes de Lima

“Compositos poliméricos reforçados com polpa de madeira”

Dissertação aprovada em 07/03/2018 como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, área de concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, pela seguinte Banca Examinadora:



Dr. Clovis Roberto Haselein
Universidade Federal de Santa Maria
Primeiro Examinador



Dra. Jeanette Beber de Souza
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Segunda Examinadora



Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Terceiro Examinador



Dr. Éverton Hillig
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Orientador e Presidente da Banca Examinadora

Irati - PR
2018

Ao meu Avô José Roque (*in memoriam*) que segurou minhas mãos no início e meu coração para sempre.

À minha mãe Rubiane, que me ensinou a beleza das palavras antes mesmo que eu soubesse escrever.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e alegria para superar as dificuldades, pela vida e pelas oportunidades.

À minha família, em especial minha mãe Rubiane Agnes e meu tio Régis Agnes, pelo apoio, paciência e firmeza em todos os momentos de minha vida. Por serem coadjuvantes da minha conquista.

A esta Universidade, em especial o programa de pós-graduação em Ciências Florestais, seu corpo docente que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior fortalecido pelo mérito e ética aqui presentes.

Ao Prof. Dr. Éverton Hillig, pelas lições, confiança, amizade, orientação e principalmente pela serenidade sempre que precisei de suporte. Sua inteligência e profissionalismo me inspiram ao profissional que almejo ser.

Ao Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara pelo apoio, orientação e disponibilidade sempre que precisei.

Aos amigos Tânia Mello, Danielle Moraes, Nicholas Marochi, Pamela Caroline Lau, Reinaldo Júnior, Érick Mustefaga, Luciano Lanssanova, que foram pilares dessa trajetória, auxiliando, apoiando e me fazendo sorrir todos os dias nesses dois anos. Essenciais para que eu pudesse concluir com sucesso essa caminhada.

A todas as pessoas aqui não mencionadas que contribuíram para este trabalho. Carinhosamente, à minha mãe, minha heroína, por tudo!

RESUMO

A utilização de reforço proveniente de fibras vegetais em compósitos é vantajosa quando comparada aos materiais inorgânicos, por apresentarem menor densidade, serem menos abrasivos e menos onerosos, além de se apresentarem como uma matéria-prima proveniente de recursos renováveis. O objetivo desse estudo foi avaliar a influência do uso de polpa celulósica obtida por processo químico, branqueada e não-branqueada, de polpa obtida por processo mecânico e de farinha de madeira de *Pinus taeda* como reforço em matriz polietileno de baixa densidade (LDPE), virgem e reciclado, juntamente com um agente de acoplamento de anidrido maleico, nas propriedades de compósitos madeira-plástico. Os compósitos foram produzidos por extrusão e os corpos de prova moldados por compressão. As amostras foram caracterizadas por análise térmica (TGA e DTG), densidade, propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Verificou-se que quando as polpas e a farinha foram incorporadas na matriz as propriedades mecânicas dos compósitos foram melhoradas. A análise térmica mostrou que a adição de reforço à matriz reduziu a velocidade de degradação do material. Verificou-se que todos os tipos de reforço agiram como agentes nucleantes, porque os compósitos apresentavam melhores propriedades mecânicas do que o LDPE puro. Nesse estudo, a tensão na força máxima de tração e de flexão foi influenciada por todos os parâmetros estudados e as interações foram significativas. Em geral, os maiores valores de resistência e rigidez foram obtidos com o uso da polpa de processo termo-mecânico como reforço e os menores valores com o uso da polpa de processo químico, não branqueada. A análise das fotomicrografias mostrou que o agente de acoplamento foi eficaz para compatibilização do reforço com a matriz nos compósitos. Foi possível produzir materiais compósitos com boas propriedades físico-mecânicas e estabilidade térmica melhorada.

Palavras-chave: LDPE, Polpas celulósicas, Farinha de madeira.

ABSTRACT

The use of reinforcement from cellulosic fibers in composites is advantageous when compared to inorganic materials, because they have a lower density, are less abrasive and less expensive, and present themselves as a raw material from renewable resources. The objective of this study was to evaluate the influence of the bleached and unbleached cellulosic pulp obtained by the chemical process, mechanical process pulp and wood-flour, of *Pinus taeda* as reinforcement in low density polyethylene (LDPE) matrix, virgin and recycled, together with a maleic anhydride coupling agent, in the properties of wood-plastic composites. The composites were produced by extrusion and the specimens molded by compression. The samples were characterized by thermal analysis (TGA and DTG), density, mechanical properties and scanning electron microscopy (SEM). It was found that when the pulp and flour were incorporated into the matrix the composites mechanical properties were improved. Thermal analysis showed that the addition of reinforcement to the matrix reduced the rate of material degradation. It was found that all reinforcement types acted as nucleating agents because the composites had better mechanical properties than pure LDPE. In this study, the tensile strength and flexural strength was influenced by all parameters studied and the interactions were significant. In general, the highest values of strength and stiffness were obtained with the use of thermo-mechanical process pulp as reinforcement and the lowest values with the use of unbleached chemical process pulp. Photomicrographs analysis showed that the coupling agent was effective for compatibilizing the reinforcement with the matrix in the composites. It was possible to produce composite materials with good physico-mechanical properties and improved thermal stability.

Key words: LDPE, Cellulosic pulps, Wood-flour.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1. Conceito de Compósito	5
3.2. Matriz	5
3.3. Matrizes Termoplásticas	6
3.3.1. Polietileno (PE)	7
3.3.1.1. Polietileno de Baixa Densidade (LDPE)	8
3.3.1.2. Reciclagem do LDPE	9
3.3.2. Agente de Acoplamento	10
3.4. Reforços fibrosos	10
3.4.1. Farinha de Madeira	12
3.4.2. Fibras de madeira	14
3.4.3. Processos de Polpação	14
3.4.3.1. Polpação Química	15
3.4.3.1.1. Branqueamento	16
3.4.3.2. Polpação Termomecânica	18
3.5. Compósitos Polímero-madeira	19
3.5.1. Histórico	20
3.5.2. Mercado e utilização de Compósitos	21
3.5.3. Métodos de Moldagem	23
3.5.3.1. Moldagem por injeção	23
3.5.3.2. Moldagem por compressão	24
3.6. Propriedades Tecnológicas do Material	25
3.6.1. Propriedades Físicas	25
3.6.1.1. Análises Térmicas	26
3.6.1.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	26
3.6.1.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	28
3.6.1.2. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	29

3.6.2. Propriedades Mecânicas	31
3.6.2.1. Resistência do material	32
3.6.2.2. Módulo de Elasticidade	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1. Matéria Prima	34
4.2. Modelo Experimental.....	36
4.3. Processo de produção.....	36
4.3.1. Confeção dos compósitos	36
4.3.2. Confeção dos corpos de prova.....	38
4.4. Caracterização tecnológica do compósito	39
4.4.1. Caracterização Física.....	39
4.4.1.1. Análise Térmica (TGA e DSC)	39
4.5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
4.5.1.3. Densidade	41
4.4.2. Caracterização Mecânica	41
4.4.2.1. Resistência à Tração.....	41
4.5.2.2. Resistência à Flexão	42
4.5. Análise estatística	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Propriedades físicas dos compósitos.	44
5.1.1. Análises térmicas	44
5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura	48
5.1.3. Densidade	54
5.2. Propriedades mecânicas dos compósitos.	55
5.2.1. Tração	55
5.2.2. Flexão.....	59
6. CONCLUSÕES	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do LDPE utilizado para a confecção do compósito.	9
Tabela 2. Propriedades do LDPE utilizado para confecção dos compósitos.	35
Tabela 3. Propriedades físicas do Polybond 3009.	35
Tabela 4. Modelo experimental.	36
Tabela 5. Valores médios de densidade dos compósitos.	54
Tabela 6. Média de resistência e módulo de elasticidade à tração separados por fatores estudados.	55
Tabela 7. Média de resistência e módulo de elasticidade à flexão separados por fatores estudados.	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Processo de moldagem por injeção.	24
Figura 2. Materiais utilizados para confecção dos compósitos. A – Polpa branqueada. B – Polpa química não branqueada, C – Polpa mecânica, D – Farinha de madeira. E – LDPEr. F – LDPEv.	34
Figura 3. Moinho tipo willye de laboratório, marca TECNAL, modelo T6 – 650.	37
Figura 4. Esquematização das etapas do Processo de Extrusão.	37
Figura 5. Prensa laboratorial.	38
Figura 6. Molde de aço para confecção dos corpos de prova.	38
Figura 7. Equipamento para realização de análise térmica.	39
Figura 8. Análise em andamento. Microscópio eletrônico de varredura.	40
Figura 9. Máquina universal de ensaio. Ensaio de tração em andamento.	42
Figura 10. Esquema do corpo de prova para o ensaio de tração.	42
Figura 11. Esquema do corpo de prova para o ensaio de flexão.	43
Figura 12. Análises TGA-DTG dos tratamentos com matriz virgem.	44
Figura 13. Análises TGA-DTG dos tratamentos com matriz reciclada.	45
Figura 14. Análises TGA-DTG dos reforços.	46
Figura 15. Análises TGA-DTG LDPE virgem e LDPE reciclado.	47
Figura 16. Análise DSC das matrizes.	48
Figura 17. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEv com a Polpa química branqueada.	48
Figura 18. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEv com a Polpa química não branqueada.	49
Figura 19. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEv com a Polpa mecânica.	50
Figura 20. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEv com a farinha de madeira.	50
Figura 21. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEr com a Polpa química branqueada.	51
Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEr com a Polpa química não branqueada.	52
Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEr com a Polpa mecânica.	53
Figura 24. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEr com a farinha de madeira.	53
Figura 25. Resistência à tração em cada tratamento.	56
Figura 26. Módulo de elasticidade à tração em cada tratamento.	56
Figura 27. Resistência à flexão em cada tratamento.	60
Figura 28. Módulo de elasticidade à flexão em cada tratamento.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	- Anidro Maleico
ANOVA	- Análise de variância
ASTM	- American Society for Testing and Materials
ATH	- Alumina Trihidratada
CV	- Coeficiente de variação
DEF	- Departamento de Engenharia Florestal
DSC	- Differential scanning calorimetry (Calorimetria diferencial de varredura)
DTG	- Termogravimetria derivativa
E	- Módulo de elasticidade em tração
HDPE	- High density polyethulene (Polietileno de alta densidade)
ISO	- International Organization dor Standardization
LDPE	- Low density polyethylene (Polietileno de baixa densidade)
LDPEr	- Polietileno de baixa densidade reciclado
LDPEv	- Polietileno de baixa densidade virgem
LLDPE	- Polietileno linear de baixa densidade
MDF	- Medium Density Fiberboard
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MOE	- Módulo de elasticidade em flexão estática
NBR	- Norma Brasileira
PE	- Polyethylene (Polietileno)
PP	- Polypropylene (Polipropileno)
PVC	- Policloreto de polivinila
TGA	- Termogravimetria
TY	- Tyler Mesh
UHMWPE	- Polietileno de ultra peso molecular
ULDPE	- Polietileno de ultra baixa densidade
WPC	- Wood Plastic Composite (Compósitos de madeira plástica)

1. INTRODUÇÃO

O Brasil vem apresentando um crescimento quantitativo de um produto que apresenta, dentre suas vantagens, a preservação do meio-ambiente e a otimização do uso dos recursos naturais, podendo reduzir a quantidade de resíduos descartados e contribuir para um maior uso de produtos renováveis. Popularmente conhecido como madeira plástica, o compósito polímero-madeira ou *wood plastic composites* (WPC) é a combinação de plástico e madeira que apresenta utilização crescente, consistindo de uma mistura de resíduos de madeira e material termoplástico que resulta em um produto com novas propriedades.

Devido à enorme diversidade e disponibilidade de fibras vegetais, esses materiais se apresentam como potenciais para diferentes estudos científicos, dentre os quais estão pesquisas desenvolvidas a partir do fracionamento dos materiais constituintes destas fibras, permitindo que se conheçam as propriedades de cada constituinte, bem como maximizar as propriedades específicas de cada um para conhecer seu potencial para uso em determinado objeto de pesquisa.

A madeira é um composto polimérico natural de três constituintes, que são celulose, hemicelulose e lignina. Esses polímeros são responsáveis pela maioria de suas propriedades, como sua natureza hidrofílica e sua polaridade inerente. As propriedades da madeira, incluindo a sua estrutura física, propriedades mecânicas, densidade e relação de aspecto (comprimento médio sobre o diâmetro das fibras) mudam de espécies para espécies (BLEDZKI et al., 1998).

Os enchimentos básicos de madeira mais utilizados para a produção de compósitos com termoplásticos são partículas e farinha de madeira, bem como vários tipos de polpa de madeira. Para produzir e separar as fibras de madeira, existem diferentes processos de polpação. A polpação química, como o processo Kraft, separa as fibras, dissolvendo a lignina, e é produzida pasta de celulose muito forte, celulose quase pura (BLEDZKI et al., 1998). Por polpação mecânica e com aditivos térmicos ou químicos, as aparas de madeira são desfibradas fisicamente, no caso da polpa termomecânica o refinador é mantido a uma temperatura próxima de 120°C (KOKTA, 1989). As fibras de madeira produzidas a partir de polpas mecânicas ainda retêm a maior parte de sua lignina e extrativos naturais - materiais que ajudam a dispersão de fibras em polímeros de hidrocarbonetos apolares (SIMPSON et al., 1992).

As propriedades físicas dos plásticos reforçados com fibras vegetais geralmente são afetadas pelas propriedades de seus componentes, madeira e termoplásticos, e sua relação fibra e matriz. O componente de fibra influencia as propriedades do compósito, não apenas pelo tipo de espécie de madeira utilizada, mas também pela geometria, sua relação de aspecto e o processo de fabricação de polpas.

Tanto a farinha de madeira quanto a polpa mecânica são compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, já a polpa de celulose refere-se somente à fibra de celulose, com as demais fibras de madeira já dissolvidas por processos químicos. Carvalho (2009), estudou a composição da madeira, e concluiu que devido a celulose apresentar tamanho de fibra, cristalinidade e grau de polimerização maior que os demais constituintes, a polpa apresenta características mecânicas, físicas e térmicas melhores que a farinha de madeira. Logo, espera-se que a sinergia obtida por este material quando utilizado na produção de compósitos apresente otimização das características mecânicas quando comparado com o compósito utilizando farinha de madeira comum (celulose, hemicelulose e lignina). O refino tende a melhorar a fibrilação e como consequência aumentar a aderência entre o reforço e a matriz.

À medida que a indústria de plásticos se torna mais receptiva ao uso de cargas derivadas de madeira para materiais termoplásticos, é necessário um maior esforço para melhorar as propriedades desses materiais. Novos nichos de negócios precisam ser reinventados em resposta às rápidas alterações e evoluções do mundo moderno. Novos materiais devem estar em constante evolução de suas propriedades intrínsecas, buscando custos cada vez mais acessíveis, como é o caso dos compósitos de fibras naturais, fazendo com que este se torne atraente para várias aplicações.

Neste contexto, são necessárias pesquisas que apresentem novas composições a fim de se descobrir novas fórmulas que possam ser inseridas no mercado ou sirvam de aperfeiçoamento ao mercado já existente. Com base nesta necessidade e na carência de pesquisas que incentivem o crescimento deste nicho, estão sendo iniciadas pesquisas na área de compósitos polímero-madeira junto ao Laboratório de Painéis de Madeira da UNICENTRO.

Este estudo foi realizado com a matriz polietileno de baixa densidade (LDPE) e com quatro tipos de reforços: polpa química de *Pinus taeda* branqueada e não-branqueada, polpa mecânica e farinha de madeira de pinus. Identificando-se as características particulares dos compósitos produzidos a fim de determinar qual a composição agregaria maior qualidade ao compósito.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a qualidade de compósitos poliméricos reforçados com polpa proveniente de diferentes processos, consorciados com polietileno de baixa densidade (LDPE) como matriz.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir corpos de prova com compósitos polímero-madeira por meio do processo de moldagem por compressão.
- Determinar as propriedades físico-mecânicas e térmicas dos compósitos produzidos em diferentes composições de mistura.
- Verificar se as características da polpa obtida por diferentes processos afetam a qualidade do compósito.
- Avaliar as propriedades físico-mecânicas dos compósitos produzidos com polpas de madeira e comparar com as propriedades de compósitos produzidos com farinha de madeira.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Conceito de Compósito

Compósito é uma mistura física de dois ou mais materiais combinados para formar um novo material útil na engenharia, com propriedades diferentes em relação aos componentes puros, podendo ser obtido por combinação de metais, cerâmicas ou polímeros (ASTM, 2001). Tita (1999), ainda complementa que são materiais constituídos de duas ou mais matérias-primas dispersas em uma matriz, podendo estas serem chamadas de reforço ou carga.

Este efeito sinérgico entre o reforço e a matriz no compósito é o que garante a boa qualidade das características finais do sistema, uma vez que unifica as melhores propriedades de cada matéria-prima isolada em um só material, criando assim um composto melhorado (CALLISTER, 2002). Conforme Sanadi (1999), a interação e adesão entre a fibra e matriz tem um efeito significativo na determinação do comportamento mecânico e físico dos compósitos com fibras. Segundo Hillig (2006), a dureza e a resistência mecânica do compósito são aumentadas, na maioria das vezes, devido a distribuição das fibras curtas de serragem na matriz polimérica.

Os compósitos polímero-madeira são produzidos em duas etapas, sendo que na primeira ocorre a incorporação das fibras na matriz e na segunda etapa verifica-se a moldagem do produto final. Nas duas etapas pode-se utilizar de variados processos, mas tanto a indústria como as pesquisas científicas tendem a utilizar a extrusão dos materiais em uma extrusora de dupla-rosca, com posterior adição da mistura para formação do produto final (SAHEB et al., 1999).

3.2. Matriz

Segundo Callister et al. (2011), a matriz envolve o reforço, dando forma ao compósito, esta, admite a função de fazer a ligação entre as fibras (reforço) servindo como meio de transmissão de tensão e disseminação para as fibras, também tem função de preservar o reforço, protegendo de possíveis pequenas rachaduras, uma vez que estas apresentam dureza e plasticidade consideradas pelo autor como baixa e relativa, respectivamente. O autor ainda afirma que a matriz é capaz de admitir apenas uma pequena parcela da carga aplicada ao compósito, sendo assim, o módulo

de elasticidade da fibra deve ser consideravelmente superior ao da matriz. Em seus estudos, Callister et al. (2011) concluíram que quando a ligação entre a fibra e a matriz se mostra eficiente, ocorre uma otimização na transferência de tensão da matriz de baixa resistência para a fibra de alta resistência, garantindo assim a formação de um material compósito que agregue as propriedades desejáveis de resistência provenientes do reforço com as propriedades de plasticidade, durabilidade, etc., proveniente da matriz.

Segundo Kumar et al. (2003) há uma grande variedade de polímeros termoplásticos que são preferivelmente utilizados em compósitos, isso se deve ao fato de que, apesar das resinas termorrígidas apresentarem maior resistência, os termoplásticos podem ser derretidos e moldados pela utilização de calor, além da possibilidade de sua reciclagem. A "compatibilidade com o meio ambiente" pode ser conseguida com o uso de plásticos reciclados pós-consumo em lugar de matrizes de polímero virgem. No entanto pode-se afetar a homogeneidade do material.

3.3. Matrizes Termoplásticas

Termoplásticos são fabricados para diversas finalidades de uso, principalmente por apresentarem baixo custo de produção, uma grande variedade de propriedades e a possibilidade de renovação da matéria-prima por meio da reciclagem (NWABUNMA et al., 2007).

O polipropileno (PP), polietileno (PE) e policloreto de polivinila (PVC), para citar alguns, são exemplos conhecidos de termoplásticos (SHENOY et al., 1996). De acordo com Raj et al. (1989, apud Hillig, 2008) os termoplásticos preferidos para utilização na fabricação de compósitos são o polipropileno (PP), o polietileno de baixa densidade (LDPE) e o polietileno de alta densidade (HDPE).

O PE pode ter sua estrutura de cadeia organizada de diferentes formas, variando em cristalinidade e densidade, como ocorre com o LDPE e HDPE por exemplo. Já no caso das poliolefinas, como o PP, a densidade pode se apresentar em três diferentes formas estéreis específicas: isotáticos, sindiotáticos e formas atáticas (NWABUNMA et al., 2007).

Callister et al. (2011) destacam que todo termoplástico, quando aquecido tende a amolecer, a reação contrária ocorre quando são resfriados, uma vez que se tornam

rígidos em baixas temperaturas, por se tratarem de materiais elásticos, esse processo pode se reverter e se repetir sucessivas vezes. No entanto, quando em estado original, estes materiais se encontram em estado sólido, podendo apresentar aspecto granuloso, em lascas ou em pó, mas que podem ser reaquecidos e moldados na forma desejada para formação de diferentes produtos.

Os polímeros que derretem, podem ser denominados como viscoelásticos, ou seja, apresentam resposta quando entre os estados sólido e líquido, diante de uma carga exercida, como é o caso dos termoplásticos. Estes são obtidos por meio de reações e interações químicas de compostos de baixo peso molecular por meio da polimerização, desenvolvendo assim, compostos de alto peso molecular (SHENOY et al., 1996). Kumar et al. (2003), citam como exemplo o polietileno, que é obtido a partir do monômero etileno.

Para Schwarzkopf (2016), genericamente falando, pode-se classificar os termoplásticos em duas classes segundo seu grau de cristalinidade, são elas amorfo e semicristalino. Como exemplos, tem-se o poliestireno e o policarbonato que são amorfos e o polietileno, o polipropileno e o nylon que são semicristalinos. As duas classes apresentam transição vítrea, onde abaixo da temperatura de transição o polímero é considerado vítreo e quando acima dessa temperatura ele passa a ser elástico e flexível.

Uma das explicações para o êxito na utilização de termoplástico em compósitos polímero-madeiras é o fato da temperatura de trabalho destes ser baixa quando relacionada com a temperatura de degradação da fibra vegetal (180 - 200°C). Também, pelo fato do compósito produzido apresentar os mesmos benefícios da madeira quando beneficiados, cortados, parafusados, etc. (SCHWARZKOPF et al., 2016).

3.3.1. Polietileno (PE)

Constituído por carbono (C) e hidrogênio (H), o polietileno é um polímero que pode apresentar cadeia linear, ramificada ou reticulada, é flexível e parcialmente cristalino. Esta cristalinidade afeta diretamente nas características do material, as quais são induzidas pela variação das fases cristalina e amorfa. Polímeros em geral,

apresentam regiões cristalinas, mas devido ao comprimento das cadeias, a cristalização total é dificultada, formando fases amorfas (COUTINHO et al., 2003).

Pelo fato de ser possível produzi-lo com diversas densidades, o PE abrange um vasto mercado, além de apresentar um baixo custo e ter fácil processabilidade, sendo usado na produção de embalagens, vasilhas, etc. São materiais leves e resistentes do ponto de vista químico, sem ser tóxicos, devido a isto, podem servir para diversas utilidades sem que haja transferência de cheiro ou sabor (COUTINHO et al., 2003).

O PE é o polímero comercial mais simples e utilizado, comparado às demais resinas termoplásticas, em geral obtido por polimerização do monômero gasoso etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), sob pressão e temperaturas definidas em reator. Podem ser produzidos cinco tipos diferentes de PE, dependendo das condições reacionais e do sistema de polimerização empregado, são eles: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE) ou polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) (CANDIAN, 2007; COUTINHO et al., 2003).

3.3.1.1. Polietileno de Baixa Densidade (LDPE)

O Polietileno de Baixa Densidade ou *Low Density Polyethylene* (LDPE) é produzido sob temperaturas entre 100°C e 300°C e pressões que variam de 1000 a 3000 atmosferas. Em temperaturas superiores a faixa apropriada, o LDPE tende a apresentar sinais de degradação. Este polímero apresenta cristalinidade baixa, na faixa de 50-60% e temperatura de fusão entre 110 e 115°C . O LDPE apresenta cadeias ramificadas que apresentam ramificações formadas por dois possíveis processos: no primeiro, as ramificações são formadas pela transferência de cadeia intermolecular, na qual são características as ramificações serem tão longas quanto a cadeia principal do polímero, com centenas de átomos de carbono. A presença dessas ramificações interfere na dimensão dos cristalitos e determina o grau de cristalização. O segundo processo de formação se dá pela transferência de cadeia intramolecular, formando ramificações mais curtas, geralmente grupos n-butila e, em menor número, grupos etila e n-exila (COUTINHO et al., 2003).

Ainda segundo Coutinho (2003), o LDPE apresenta menor cristalinidade quando comparado ao polietileno linear e como apresenta ramificações longas, apresenta também, uma maior desordem cristalina pois as ramificações não podem ser bem acomodadas na rede de cristalitos. Possui alta resistência ao impacto, boa processabilidade, estabilidade, tenacidade e propriedades elétricas notáveis, além da baixa permeabilidade à água se comparado com outros polímeros. Devido a estas propriedades, o LDPE é utilizado em larga escala para extrusão de cabos, fios e filmes, além de ser um bom material para fabricação de moldes por sopro e injeção (COUTINHO *et. al.*, 2003). Na Tabela 1 são listadas algumas características do LDPE.

Tabela 1. Propriedades do LDPE utilizado para a confecção do compósito.

Propriedade	Norma	Unidade	Valores
Densidade	ASTM D 1505	g/cm ³	0,921
Índice de Fluidez 190/2,16	ASTM D 1238 – 01	g/10 min	1,4
Tensão no Escoamento (em	ASTM D 638 – 02	MPa	10
Tensão de Ruptura	ASTM D 638 – 02	MPa	15
Temperatura de Amolecimento	ASTM D 1525 – 04	°C	90

FONTE: BRASKEM (2015)

3.3.1.2. Reciclagem do LDPE

O LDPE representa considerável fatia dos resíduos plásticos reciclados dentre os termoplásticos. Em razão de apresentar boas propriedades mecânicas, fácil acessibilidade a este resíduo e grande aplicação em embalagens, está ocupando posições cada vez mais relevantes entre os plásticos mais reciclados na categoria (CARASCHI *et al.*, 2002).

Pode-se obter polímeros reciclados por meio de quatro diferentes categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. Essas quatro categorias são associadas às três técnicas: mecânica, química e energética (SPINACÉ *et al.*, 2005).

A técnica mecânica é representada, sucintamente, pela separação de resíduos, moagem, lavagem, secagem, aglutinação e extrusão, apresentando ao final um material moldado ou grânulos. A reciclagem mecânica é a mais comum e os pellets gerados por esta técnica são usados como matéria-prima para qualquer designação, com exceção de finalidades hospitalares, alimentares, etc. A técnica química acontece pelo método de despolimerização por solvólise ou por meios térmicos (pirólise, hidrogenação, gaseificação), entretanto, no método térmico observa-se produção de

subprodutos e gasto de solvente. A técnica de reciclagem energética é conveniente quando a reutilização do resíduo não é viável economicamente. Nessa técnica o plástico é queimado para uso da energia resultante (SPINACÉ et al., 2005).

Hoje em dia, os resíduos de LDPE são reciclados em larga escala por empresas e cooperativas de reciclagem, deixando de ter como destino ruas, aterros sanitários, rios e matas, desta forma, reduzindo os riscos de contaminação do meio-ambiente e, conseqüentemente, redução dos impactos ambientais e aumento da qualidade de vida (SPINACÉ et al., 2005).

3.3.2. Agente de Acoplamento

Agentes de acoplamento são aditivos utilizados em compostos poliméricos com a finalidade de melhorar a interação entre a matriz e o reforço do compósito, tais componentes podem ser químicos ou poliméricos modificados por meio de reações químicas com elementos reativos, como o anidro maleico por exemplo, que reforça a adesão no acoplamento de polietilenos, titanatos, eva, etc. (GARBIM, 2013).

Agentes de acoplamento trabalham de maneira que a matriz polimérica consiga transferir suas tensões internas para o reforço no ato da sollicitação. Uma vez que a resistência do reforço é maior que a da matriz, o resultado de dada propriedade mecânica também evolui (SANADI et al., 1999).

De acordo com Sanadi et al. (1999), a utilização de agentes de acoplamento é determinante para alcançar uma eficiente transferência de tensão entre a fibra e a matriz, segundo o autor, as propriedades de flexão são melhoradas em compósitos acoplados, mesmo em composições com até 20% menos reforço, em toda faixa de temperatura de -70 ° C a 160 ° C. Sanadi ainda complementa, que o uso de agentes de acoplamento influencia na temperatura de amolecimento, sendo maior para o compósito acoplado, tais circunstâncias são devidas às mudanças morfológicas do compósito provocada pelo agente de acoplamento.

3.4. Reforços fibrosos

A segunda fase do compósito, sendo a primeira denominada matriz, é o reforço. O reforço é responsável por fornecer resistência ao compósito, este pode ser proveniente de uma matéria-prima inorgânica como vidros e carbonos, orgânica como

aramidas e poliamidas, metálica como por exemplo o alumínio e cerâmica que é o caso dos carbonetos e nitretos.

Para compósitos polímero-madeira, Hillig (2008) destaca que os reforços derivados de madeira podem variar de uma partícula a uma única fibra ou feixe de fibras proveniente de fibras longas ou curtas, contínuas ou não, dentre outras características, sempre mantendo a função de resistência ao material final. Para que fibras vegetais sejam classificadas como reforço, o autor cita que estas devem ter um comprimento mínimo o qual abaixo dele deixam de ser reforço e passam a atuar como carga.

Stark et al. (2003) afirmam que o aspecto do reforço tende a ser mais importante que o seu tamanho para as propriedades mecânicas do compósito.

A procedência da fibra é um fator decisivo na qualidade do reforço, uma vez que o processo de obtenção destes e a diversidade de espécies fornecedoras de fibras, com diferentes estruturações químicas e físicas são fatores decisivos na determinação das propriedades do compósito polímero-madeira (HILLIG, 2008).

Segundo Sanadi (1999), os reforços provenientes de fibras vegetais são vantajosos quando relacionados aos materiais inorgânicos por apresentarem menor densidade, serem menos abrasivos e menos onerosos, além de se apresentarem como uma matéria-prima proveniente de recursos renováveis. No entanto, o autor atenta que vários fatores devem ser considerados ao fazer uso de um reforço vegetal, como teor de umidade, pureza, procedência e tamanho da fibra, sendo a procedência um fator difícil de ser controlado, uma vez que depende da disponibilidade regional da espécie enquanto as demais variáveis podem ser controladas no processo de produção e/ou na seleção do material não necessitando criar uma variável geográfica.

No entanto, certas desvantagens, como a incompatibilidade com a matriz polimérica hidrofóbica, a tendência para formar agregados durante o processamento, e a fraca resistência à umidade reduzem muito o potencial das fibras naturais para serem utilizadas como reforço em polímeros (SAHEB et al., 1999).

O uso de reforços, aditivos e agentes de acoplamentos alteram a morfologia do termoplástico, desenvolvendo complexidades adicionais ao sistema, o que influencia diretamente nas propriedades mecânicas e dinâmicas do compósito (SANANDI et al., 1999).

De acordo com Myers (1991) reforços vegetais, quando comparados com reforços minerais, apresentam maior taxa de deformação, acarretando em menos danos na integração das matérias-primas durante o processamento e menos abrasividade ao equipamento.

English et al. (1996), citam as principais preocupações para o processamento de material fibroso vegetal, como a absorção de umidade pela fibra de madeira antes de se misturar com o polímero e a sensibilidade à temperatura que, segundo o autor, pode ser controlada para que não ultrapasse 204° C, evitando a sua degradação térmica.

Stark (2001), aborda este ajuste de temperatura requerido pela sensibilidade do reforço, como uma vantagem no processamento de compósitos com reforços orgânicos, uma vez que acabam por demandar menos tempo de processamento, resultando em maiores taxas de produção quando comparado com reforços que demandam de maiores temperaturas, como, por exemplo, os reforços minerais.

Após processado, no caso de encapsulamento total, a absorção de umidade pelo compósito passa a ser desprezível uma vez que a fibra é totalmente envolta e protegida pela matriz que, por se tratar de um polímero termoplástico, é hidrofóbica. No entanto, para altas porcentagens de reforço orgânico, um composto ainda absorve umidade, podendo afetar negativamente em suas propriedades mecânicas (BALATINECZ et al., 1997).

A farinha de madeira é o material de reforço mais utilizado em compósitos plástico-madeira, no entanto não se exclui a possibilidade de se utilizar em pesquisas e/ou na indústria outras fontes orgânicas de grande potencial para enchimento em termoplásticos como fibras, polpas, resíduos agrícolas, etc. (STARK, 1999).

3.4.1. Farinha de Madeira

Conforme Reineke (1996), o termo farinha de madeira é aplicado à madeira reduzida a partículas finamente divididas que se aproximam das farinhas de cereais em tamanho, aparência e textura. Embora sua definição seja imprecisa, o termo farinha de madeira é de uso comum. A farinha de madeira geralmente se refere a partículas de madeira que são pequenas o suficiente para passar por uma tela com aberturas de 850 microns.

A farinha de madeira foi produzida comercialmente desde 1906 e tem sido utilizada em muitos e variados produtos, incluindo modificações do solo, extensores para colas e absorventes para explosivos (PANSWIN, 1988). Um dos seus primeiros usos em plásticos foi um composto de fenol-formaldeído e farinha de madeira chamado Bakelite. Seu primeiro produto comercial foi supostamente um botão de mudança de marchas para Rolls Royce em 1916 (GORDON, 1988).

Embora possível como um enchimento para os termorrígidos, o seu uso é pequeno. Em contraste com a sua utilização em termoplásticos, o uso em larga escala de farinha de madeira em termoplásticos só ocorreu nas últimas décadas. O uso de compósitos polímero-madeira cresceu de menos de 50 mil toneladas em 1995 para quase 600 mil toneladas em 2002, devido ao rápido crescimento na fabricação de produtos para construção exterior, como trilhos, perfis de janelas e portas, e especialmente decks (MORTON, 2003).

A farinha de madeira, em geral, é derivada de produtos reciclados. Para manter a qualidade, deve ser de uma espécie específica ou grupo de espécies e deve estar livre de cascas, sujeira e outras matérias estranhas. Diferentes espécies são utilizadas para produção de farinha de madeira e muitas vezes são baseadas na disponibilidade regional de matérias-primas limpas das indústrias de processamento de madeira. Devido à sua baixa estabilidade térmica, a farinha de madeira é usualmente utilizada como enchimento apenas em plásticos que são processados a temperaturas inferiores a cerca de 200 °C (CLEMONS et al., 2010).

De acordo com Rowe (1979), as farinhas de madeira mais utilizadas para compósitos polímero-madeira são feitas de coníferas. Muitas razões são dadas para a seleção de espécies, incluindo pequenas diferenças de cores, disponibilidade regional e familiaridade. Algumas espécies, como o carvalho vermelho, podem conter compostos fenólicos de baixo peso molecular, o que pode causar manchas se o composto for repetidamente molhado.

Embora não haja um método padrão de produção de farinha de madeira, algumas generalidades podem ser discutidas. Os principais passos na produção de farinha de madeira são a redução de tamanho e a classificação do tamanho. Se forem usadas matérias-primas maiores, seu tamanho inicial pode ser reduzido usando equipamentos como moinho de martelo ou “*chipper*”. Uma vez grosseiramente moído,

a madeira é pulverizada por moagem entre discos como nos moinhos de atrito ou esmagando entre rolos como em moinhos de rolos (PANSHIN, 1988).

A pulverização resulta em uma mistura de partículas que contém feixes de fibras e fragmentos de fibras. Estas partículas tipicamente têm relações de aspecto (relações de comprimento para diâmetro) de apenas 1-5. Essas baixas proporções de aspecto permitem que a farinha de madeira seja mais facilmente manuseada do que fibras de madeira individuais, que tendem a unir. No entanto, a baixa relação de aspecto limita a capacidade de reforço (BIGG, 1988).

A maioria das farinhas de madeira comercialmente fabricadas utilizadas como enchimento em termoplásticos são inferiores a 425 µm. As farpas de madeira muito finas podem custar mais e aumentar a viscosidade de fusão comparado às farinhas de madeira mais grossas, mas os compósitos feitos com eles tipicamente têm aparência mais uniforme e um acabamento mais suave. Se molhado demais, os feixes de fibras tornam-se poeiras de madeira, fragmentos que não se parecem mais com fibras ou feixes de fibras (CLEMONS, 2010).

3.4.2. Fibras de madeira

As fibras são elementos celulósicos extraídos de árvores e utilizados para produzir materiais, incluindo papel. Estas podem ser extraídas como um produto primário, ou coletada durante a moagem da madeira serrada. Trata-se de um produto da desfibrção da madeira, produzido a partir de cavacos ou aparas, provenientes da madeira não processada. Durante a produção, os cavacos de madeira são convertidos em fibra. As fibras de madeira são tratadas combinando-as com outros aditivos que quebram as fibras em uma massa denominada polpa . A polpa é então processada, e a rede de pequenas fibras é utilizada para produção de chapas, papel e demais elementos, dependendo do processo de polpação a que é submetida (FOREST PRODUCTS LABORATORY 1999; CAI, 2006; CLEMONS, 2010).

3.4.3. Processos de Polpação

Polpas de madeira podem ser produzidas por meio de métodos químicos, mecânicos ou termomecânicos, sendo o processo kraft, também denominado como método químico dos sulfetos, o mais utilizado e conhecido. Basicamente, este método

se resume no cozimento da matéria-prima em solução-alcálica sob altas temperaturas. Esta solução, juntamente com os efeitos da temperatura, decompõem os componentes não-celulósicos presentes na madeira (SANTOS, 2005).

Outro método, menos difundido, é o processo químico-térmico-mecânico de polpação, denominado de CTMP21, onde as fibras são cozidas com cal hidratada, posteriormente, são passadas em equipamentos de refinamento e desfibrção mecânica. Este processo produz polpas mais baratas e emite menor quantidade de efluentes quando comparado ao Kraft. As transformações que ocorrem nas fibras no processo de polpação podem danificá-las ou encurtá-las, entretanto, essas modificações melhoram o desempenho mecânico dos compósitos. O refino tende a melhorar a desfibrção e, como consequência, aumentar a aderência entre o reforço e a matriz (McKENZIE, 1994; SANTOS, 2005).

3.4.3.1. Polpação Química

Para produção de polpa química, as fibras de celulose são quimicamente separadas do resto da madeira. A maior parte da lignina é removida no processo de polpação em que os cavacos de madeira, produtos químicos e vapor reagem num digestor. Saindo do digestor, a polpa é lavada para remover o licor negro, uma mistura de lignina degradada, outros componentes de madeira e produtos químicos. A polpa não branqueada (polpa kraft) obtida, consiste em fibras longas e fortes que são ideais para sacos e embalagens de papelão ondulado. O licor negro é enviado para a caldeira de recuperação, onde os resíduos orgânicos são queimados, produzindo vapor e eletricidade para operações de moinhos. Os produtos químicos são recuperados para reutilização dentro do moinho (DUKE UNIVERSITY et al., 1995).

A polpação química resulta na polpa de celulose mais comumente utilizada na fabricação do papel. Os elementos fibrosos submetidos à polpação são redes de polímeros que possuem tamanhos variados, sendo os maiores a celulose e os menores a lignina. A celulose apresenta grau de polimerização próximo a 25.000 e estão organizadas entre hemicelulose e lignina amorfa as quais apresentam grau de polimerização na faixa de 50 a 200. O grau de polimerização define a solubilidade em meio alcalino ou aquoso. Quanto menor o grau de polimerização de uma substância, maior sua solubilidade, logo, no caso da lignina, pode ocorrer perda das qualidades

mecânicas de resistência, principalmente por decomposição, quando utilizada como reforço em compósito (CARVALHO, 2009).

O tamanho das fibras tem influência direta nas características dos materiais. Fibras com relação comprimento/espessura alta, tende a apresentar maior resistência à tração, o que devido à melhor ancoragem da matriz pode colaborar para uma maior resistência à flexão do compósito (McKENZIE, 1994).

Por apresentar alto grau de polimerização e maior cristalinidade que os demais componentes não-celulósicos formadores das fibras, a celulose tende a demonstrar maior resistência a degradação mecânica, química ou térmica e por apresentar moléculas maiores que as macrofibras, a celulose tende a ser mais resistente à tensões térmicas e mecânicas, logo, sua durabilidade e resistência como fibra individual é perceptivelmente superior que os compostos agregados com moléculas menores (CARVALHO, 2009).

A utilização de reforços com hemicelulose e lignina explica parte das adversidades nos resultados alcançados em estudos de compósitos com uso de fibras vegetais. Mesmo demonstrando boas qualidades mecânicas, essas macrofibras tendem a se decompor, principalmente por causa da dissolução da lignina pelo efeito da alcalinidade da água, diminuindo a longo prazo, o desempenho do compósito (GUIMARÃES, 2011).

3.4.3.1.1. Branqueamento

As polpas químicas não branqueadas ainda contêm lignina em uma quantidade de 3-6% no caso de madeira de coníferas e 1,5-4% no caso de polpas de folhosas. A lignina na madeira nativa apresenta pouca coloração, enquanto que a lignina residual de uma polpa após a cozedura - especialmente no processo kraft - é altamente colorida. Além disso, as polpas não branqueadas também apresentam outras impurezas que dão coloração, como certos extrativos (compostos de resina) e sujeira que é definida como matéria estranha com uma cor contrastante marcada ao resto da folha (SIXTA, 2006).

De acordo com Dence (1996) e Sixta (2006), o branqueamento é um processo químico aplicado aos materiais celulósicos para clarear as fibras aumentando seu brilho. É processo químico destinado à remoção de cor em polpas derivadas de lignina

residual ou outras impurezas coloridas. O brilho é a refletância da luz visível do tecido celulósico ou fibras. O branqueamento, além de purificar a polpa removendo partículas indesejadas e contaminantes, aumenta a utilidade do papel, uma vez que quando branqueado aceita melhor tintas e impressões. O autor afirma que o processo também pode aumentar algumas propriedades e a estabilidade do material.

A lignina é a principal responsável pela cor escura da polpa e pela absorção de luz na fibra, quando o processo de branqueamento ocorre, a lignina é quebrada e esta é removida. Na polpação química, a maior parte da lignina é removida na fabricação (DENCE, 1996).

Os produtos químicos comumente utilizados para o branqueamento de polpa incluem oxidantes (por exemplo, cloro, dióxido de cloro, oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio), álcali (ou seja, hidróxido de sódio), e apenas para branqueamento de pasta mecânico, um agente redutor, hidrossulfito de sódio (ditionito de sódio). Estes produtos químicos são misturados com suspensões de polpa e a mistura é mantida sob pH e temperaturas controladas por um tempo pré-determinado. O progresso das reações de branqueamento é monitorado medindo o teor de lignina da polpa, o brilho da polpa e o produto químico residual (DENCE, 1996).

O processo de branqueamento envolve uma sequência de aplicações (estágios), com lavagens intermediárias do material, uma vez que não é possível alcançar descoloração suficiente em um único estágio. Os tempos de reação para produtos químicos de branqueamento geralmente estão na faixa de alguns minutos a várias horas, exigindo a construção de grandes torres (reatores) para fornecer um tempo de retenção adequado. O branqueamento é monitorado por sensores on-line de controle de processos concebidos para atingir metas de qualidade de produto com uso eficiente de produtos químicos e energia (DENCE, 1996).

De acordo com Sixta (2006), como resultado da preocupação com os compostos orgânicos clorados formados durante o branqueamento de cloro no final de 1980, os conceitos de branqueamento convencionais foram rapidamente substituídos pelo chamado processo de branqueamento elementar sem cloro (ECF), e isso se tornou a tecnologia dominante de branqueamento. A substituição completa do cloro por dióxido de cloro foi o passo fundamental na redução dos níveis de organoclorados em efluentes da fábrica de celulose. Outras pressões, particularmente da organização ambiental Greenpeace, e especialmente nas regiões de língua alemã

da Europa, levaram ao desenvolvimento de processos de branqueamento totalmente livres de cloro (TCF), com ênfase principal no uso de oxigênio (O), peróxido de hidrogênio (P) e ozônio (Z) como agentes de branqueamento.

3.4.3.2. Polpação Termomecânica

Segundo Vena (2005), poucas inovações importantes na indústria de celulose e papel foram tão facilmente aceitas e rapidamente comercializadas quanto o processo de polpação termomecânica (TMP), sendo um dos principais incentivos a alta resistência e rendimento da polpa, o que leva a uma utilização mais eficiente de matérias-primas fibrosas.

A polpação termomecânica é o processo de produção de polpa em um refinador de aparas com madeira pré-cozidas no vapor. Os cavacos de madeira são tratados com vapor saturado a uma temperatura de cerca de 125 °C. A temperatura acima de 130 °C deve ser evitada tanto para folhosas quanto para coníferas, uma vez que o ponto de transição vítrea da lignina seria superado. A separação de fibras ocorre principalmente na lamela do meio. A superfície da fibra resultante torna-se então lisa e cercada com lignina hidrofóbica e é difícil de solubilizar. Em temperaturas mais elevadas, a lignina torna-se macia e as fibras são separadas predominantemente na interface entre a parede primária e a lamela média, que tem a maior concentração relativa de lignina, mantendo as fibras individuais juntas. As fibras resultantes são mais escuras e menos flexíveis do que as refinadas a uma temperatura mais baixa. As fibras refinadas acima da temperatura de transição vítrea da lignina são fortemente endurecidas no resfriamento e são mais resistentes à refinação posterior (Roffael et al., 2001).

Kelley et al. (1987) e Berrada (1991), explicam que o processo de desfibramento deve ocorrer em altas temperaturas para que a lignina passe do estado vítreo para o plástico, denominada temperatura de transição vítrea, possibilitando a separação das fibras na região da lamela média

De acordo com Messner (1994), o refinamento pode ser definido como o processo de criação de mudanças estruturais desejáveis na parede celular de fibras como resultado da aplicação de energia mecânica. A natureza e a extensão das mudanças estruturais desejáveis dependem muito das características de fabricação

de papel das fibras de polpa refinadas e das propriedades de uso final da classe de papel em questão. Infelizmente, os atuais processos de refinação originam simultaneamente mudanças estruturais indesejadas, como danos às fibras de polpa. Portanto a refinação sempre envolve uma relação entre os efeitos desejáveis e indesejáveis.

Kano (1982), afirma que a produção de TMP envolve duas etapas básicas. O primeiro, chamado de fibragem (desfibração), converte a estrutura de madeira original em fibras individuais. O objetivo principal é produzir fibras soltas e longas com detritos mínimos. A separação requer pouca energia específica. O segundo estágio é chamado de fibrilação e envolve a conversão de uma porção de fibras inteiras em fibrilas e fragmentos de parede celular, que proporcionam as características de ligação exigidas no papel.

No compósito WPC, a fibra de madeira pode ser utilizada como substituto da farinha melhorando assim as propriedades do compósito (STARK, 1999).

3.5. Compósitos Polímero-madeira

Este compósito é formado basicamente pela junção de uma matriz contínua ou não de resina termoplástica com fibras naturais. O produto formado engloba as características superiores de cada componente, além de apresentar uma otimização das suas propriedades que o difere dos materiais puros, como alta estabilidade dimensional, resistência a corrosão e baixa densidade. (MACIEL, 2001; CALLISTER, 2002).

Segundo Maciel (2001) e Callister (2002), o mais importante em um compósito é a sinergia entre seus componentes, onde o produto final apresente como propriedades uma união otimizada das características dos materiais inicialmente utilizados. Além das vantagens já mencionadas que a madeira oferece quando incorporada ao termoplástico, essa incorporação tende a aumentar a performance do produto obtido.

De acordo com SAHEB et al. (1999) várias tecnologias podem ser empregadas para o processamento e moldagem do compósito polímero-madeira, com baixo custo de produção, flexibilidade de design e facilidade de moldagem de peças complexas, o método mais usual e empregado tanto em pesquisas científicas quanto na indústria

é o processamento por extrusão, normalmente fazendo uso de uma extrusora dupla-rosca, a qual produz o material final em grânulos, paletizados, aparas ou conforme a configuração pré-estabelecida. Os compósitos polímero-madeira são fabricados basicamente em duas etapas, a primeira onde ocorre a mistura e incorporação das fibras na matriz e a segunda onde se verifica o processo de moldagem do produto final.

Em trabalho de Agnes et al. (2016), foi verificado que o processo de mistura por extrusão, seguido de moldagem por compressão, utilizando LDPE e serragem de pinus como reforço foi um processo satisfatório para produção de peças em laboratório.

No caso da extrusão em perfis contínuos, o material em grânulos é aquecido e transportado por uma ou duas roscas rotativas, as quais trabalham sob temperatura e pressão previamente estabelecida para que o material possa ter a fluidez necessária para a fundição e compactação na câmara (CALLISTER et al., 2011).

Para extrusoras dupla-rosca, a fluidez ocorre de forma mais constante, onde o material é empurrado e fundido simultaneamente por entre as roscas (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016). Após extrusada e moldada conforme o perfil desejado, o material final passa por um processo de solidificação a frio, acelerado por sopradores ou borrifadores de água (CALLISTER et al., 2011).

3.5.1. Histórico

Os compósitos polímero-madeira tiveram seus primeiros usos na Europa, com estudos iniciados no início do século XX, tendo seu maior avanço tecnológico posteriormente, principalmente nos Estados Unidos a partir da década de 50, onde foi evidenciada as primeiras aplicações em grande escala na indústria automobilística (CLEMONS, 2002; SIMPLÁS, 2008; SCHUT, 1999).

Os principais impulsos para o seu desenvolvimento foram as questões ambientais, redução de custos de materiais, utilização de materiais reciclados, serem recicláveis em si mesmos e possibilitar a produção de compostos que exibam propriedades específicas que superiores às dos materiais componentes. Os compósitos produzidos com madeira e plástico criam enormes oportunidades para combinar o desempenho do produto com os requisitos de uso final (CAI, 2006).

Segundo relatório de Brief (2011), compósitos são utilizados há mais de 3000 anos, no Egito já eram misturados materiais fibrosos para construção com barro. Durante a segunda guerra mundial, compósitos de linho com substâncias fenólicas foram utilizados para fabricação dos caças “Supermarine Spitfire”, a escassez de alumínio durante a guerra foi o principal fator para substituição. Em 1942 Henry Ford desenvolveu o primeiro carro produzido com compósito de termoplástico, reforçado com fibras de cânhamo, justificando a inovação pelo preço da matéria-prima, pois após a guerra os fazendeiros não podiam pagar pelos carros, além disso, dizia que matérias-primas de florestas e minas demoravam muito para se estabelecer. O primeiro carro feito de compósitos produzido em grande escala foi feito de algodão e poliéster na Alemanha em 1950. O Trabant, manteve sua produção por quarenta anos. Desde 2000 a indústria automobilística utiliza cada vez mais compósitos, reforçados com fibra de linho, cânhamo, kenaf, etc. No século atual diversos seguimentos industriais adotaram compósitos em suas linhas de produção, como materiais esportivos, eletrônico, materiais para uso doméstico, etc.

No território brasileiro, os compósitos polímero-madeira, ainda podem ser considerados como novidade no mercado. Suas descobertas e estudos foram iniciados por volta da década de 90 e desde então o produto tem ganhando espaço e seu uso vem crescendo rapidamente devido principalmente às vantagens apresentadas quando comparado com a madeira: não empenar, não rachar, exigir baixa manutenção, fácil trabalhabilidade, além das diversas aplicações possíveis, como cercas, bancos, paredes, paisagismo, janelas, portas, mobiliário, construção civil, etc. Também pelo fato da matéria-prima ser de fácil acesso, pois muitas vezes o seu destino final seria a queima ou descarte (BRANDT et al., 2003; WINANDY et al., 2004).

3.5.2. Mercado e utilização de Compósitos

Na América do Norte, o mercado de WPC apresenta valores próximos à 5,2 bilhões de dólares por ano, dividindo seus usos em vários seguimentos, sendo este o maior produtor global. Nos últimos anos, esse segmento vem apresentando crescimento variando entre 30 e 40% ao ano, sendo impulsionados principalmente pelas propriedades de durabilidade e facilidade de manutenção. Em se tratando de

preço, no Brasil, a madeira plástica apresenta valor em média 20% superior ao da madeira comum, sendo comparado ao preço de madeiras certificadas ou tratadas (ADEODATO, 2014).

Nos Estados Unidos e na Europa, os elementos de madeira foram combinados com termoplásticos há várias décadas. No entanto, é apenas na última década que os materiais polímero-madeira se tornaram um produto comercial amplamente reconhecido na construção civil, indústria automotiva, mobiliário e outras aplicações de consumo (OKSMAN, 2008).

O mercado dos compósitos polímero-madeira se destaca na área civil, automobilística, uso em estruturas internas e externas entre outros. Existem diversas empresas americanas com nomes patenteados para este material como Certa Wood, Fibrex e Wood Plast, por exemplo (SPECIALCHEM, 2003). Além desses produtos comerciais, os materiais compósitos madeira-plástico estão sendo desenvolvidos para aplicações estruturais, como elementos de fundação, subestruturas de convés, pavimentos industriais e estruturas de linha (BENDER, 2006).

A utilização de compósitos polímero-madeira é cada vez mais ampla, isso amparado por diversos fatores como o menor custo da matéria-prima, durabilidade, fácil manutenção, medidas ecológicas tomadas pelas empresas, o constante aumento dos preços dos produtos à base de petróleo, além do apoio governamental aos produtos ecológicos (BRIEF, 2011).

Os materiais de madeira e plástico atualmente possuem várias aplicações e inúmeras possibilidades de inovação. Na indústria da construção o uso desses produtos pode ser observado na construção de deck, vigas, passarelas, etc. A indústria automotiva está usando alguns desses produtos no interior de automóveis para confecção de partes de painéis (STARK et al., 1997).

De acordo com o relatório de Brief (2011), houve um ápice comercial de 2,1 bilhões de dólares em 2010 no mercado mundial de compósitos, com taxa de crescimento anual de 15%. A indústria automobilística foi responsável pela maior parcela do mercado de aplicações de compósitos, principalmente na Europa, utilizando linho, kenaf e cânhamo. Já nos Estados Unidos, a maior utilização vai para a construção civil, em ambos os casos impulsionados pelo apoio governamental, regulamentos ambientais, e aceitação do cliente. Devido principalmente ao aumento dos preços de produtos derivados de petróleo, há a tendência das indústrias em

buscar matérias-primas que o substituam ou o agreguem, tendendo assim a um potencial aumento no mercado de compósitos para as próximas décadas.

Segundo Eckert (2000), economicamente, a utilização de produtos derivados de madeira para reforço em compósitos, serão sempre menos onerosos quando comparados aos materiais minerais por serem provenientes de recursos renováveis. Além disso, o autor ainda cita que a utilização destes se destaca pela boa estética, uma vez que a adição de madeira altera a aparência superficial do material.

3.5.3. Métodos de Moldagem

3.5.3.1. Moldagem por injeção

Nesse processo, inicialmente funde-se a matriz ao reforço para em seguida ser realizada a etapa de injeção.

O processo de moldagem por injeção, segundo Callister et al., (2011), é passível de ser utilizado tanto para termoplásticos quanto para termorrígidos, mas para este último é pouco utilizado. De acordo com Schwarzkopf (2016) esta metodologia não é muito usual para produção de madeira-plástica, mas se torna útil quando se deseja produzir materiais que necessitem de moldes mais elaborados. Neste método, após a mistura do reforço com a matriz na extrusora, obtendo-se o material em grânulos. Estes são novamente fundidos e injetados no molde desejado que, após resfriamento induzido, permite que a peça seja retirada do molde finalizando o processo de produção (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016).

No processo de moldagem por injeção, os grânulos em sua fase líquida são fundidos em um cilindro da máquina, para em seguida ser injetado por um pistão. O processo deve respeitar parâmetros que interferem na qualidade do material injetado, como temperatura do molde e da máquina, tempo de injeção e resfriamento, velocidade e pressão de injeção (GALDAMEZ et al., 2004).

Na Figura 1 é apresentado um esquema simplificado do ciclo de injeção, onde na medida em que o compósito é fundido, é forçado a entrar no molde. Para finalizar o enchimento do molde o compósito deve ser bombeado sob uma pressão menor que a pressão inicial de injeção. Depois de injetado, o componente é retirado do molde por meio de um braço mecânico. Todas as etapas são controladas automaticamente (GALDAMEZ et al., 2004).

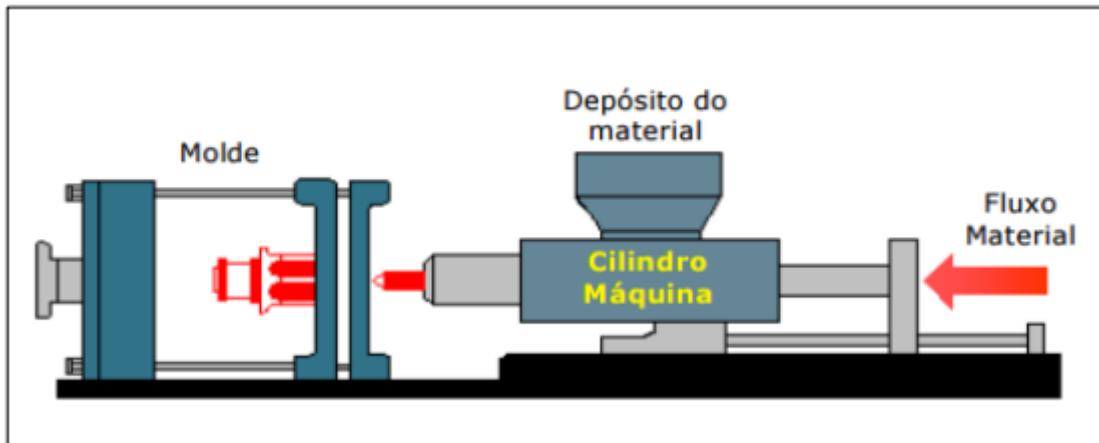


Figura 1. Processo de moldagem por injeção.
 FONTE: Galdamez e Carpinetti (2004).

3.5.3.2. Moldagem por compressão

A moldagem por compressão é um processo de formação em que o material termoplástico ou compósito é colocado diretamente em um molde de metal aquecido, amolecido pelo calor e forçado a se conformar com a forma da cavidade do molde quando o molde fecha. Uma quantidade pré-determinada de material em pó ou granulo é colocada na cavidade do molde que então é fechado e a peça é formada por calor e pressão. Após a cura da parte moldada, o molde é aberto e o material é retirado para fora do molde. (TODD et al., 1994)

No caso de compósitos polímero-madeira, no processo de moldagem por compressão, Hillig (2008) expõe que este é normalmente realizado em uma prensa onde primeiramente o material já extrusado e provavelmente em grânulos é colocado em um molde no formato de chapa, parecido com o processo de produção de chapas de madeira aglomerada, ou pode ser colocado diretamente em moldes para prensagem com a forma desejada. Independentemente do método de preparação e organização do material, a compressão ocorrerá em prensa de pratos planos sob pressão e temperatura constante previamente controlados.

Teixeira (2005), explica que nesse processo o material compósito é depositado nas cavidades do molde. Também denominado de prensagem, a moldagem por compressão necessita de moldes macho e fêmea ou molde aberto prensado com chapa. O compósito é despejado na cavidade do molde, o qual é fechado, prensado

e após passar por temperatura e pressão previamente estabelecidas é retirado e resfriado, podendo ser desmontado para o acabamento.

Ainda, segundo Teixeira (2005), os moldes necessitam de um sistema de fechamento mecânico, que podem ser de duas maneiras: prensagem a quente ou prensagem a frio, sendo o último considerado um processo mais barato que o primeiro. O processo de moldagem por compressão é um processo simples e de baixo custo, quando comparado aos demais e por isso muito utilizado nas fábricas de produtos, nas mais variadas aplicações. É uma boa alternativa no quesito ecológico e de eficiência, uma vez que se permite trabalhar com resíduos vegetais e polímeros reciclados, além de não emitir poluentes e praticamente não gerar resíduos.

3.6. Propriedades Tecnológicas do Material

As propriedades macroscópicas da madeira, como densidade, dureza, resistência à flexão, entre outras, são propriedades derivadas das células que compõem a madeira. Essas propriedades são produto de uma sinergia baseada em detalhes químicos e anatômicos da estrutura da madeira (PANSWIN et al., 1980).

A madeira pode ser combinada com materiais inorgânicos e com plásticos para produzir produtos compostos com propriedades únicas (STARK, 2010). Como os compósitos à base de madeira são usados para uma série de aplicações estruturais e não estruturais, o conhecimento das propriedades desses produtos é de grande importância para o uso adequado. As propriedades dos compósitos polímero-madeira podem variar muito dependendo de variáveis tais como tipo, forma, frações de peso de constituintes, tipo de aditivos e métodos de processamento (STARK e ROWLANDS 2003; WOLCOTT et al. 2006).

3.6.1. Propriedades Físicas

A versatilidade da madeira é demonstrada por uma grande variedade de produtos. Esta variedade é resultado de diversas características ou propriedades físicas desejáveis entre as muitas espécies de madeira. Em muitos casos, mais do que uma propriedade física da madeira é importante para o produto final. Por exemplo, para selecionar uma espécie de madeira para um produto, o valor das propriedades do tipo aparência, como textura, padrão de grão ou cor, pode ser avaliado contra a

influência de características como usinabilidade, estabilidade dimensional ou resistência à decomposição (SIMPSON et al., 1999).

De acordo com Cai (2010), comparado com madeira pura, materiais de madeira e plástico têm melhor resistência à decomposição e estabilidade dimensional quando exposta à umidade. Comparado com plásticos não puros, os compósitos são mais rígidos e têm melhor estabilidade dimensional quando exposto a mudanças de temperatura.

3.6.1.1 Análises Térmicas

Análise Térmica significa a análise de uma alteração em uma propriedade da amostra, que está relacionada a uma alteração de temperatura imposta. No ramo das ciências dos materiais, as análises térmicas estudam as propriedades dos materiais à medida que estas mudam com a temperatura, diversos métodos são utilizados para estes testes, os quais se diferem pela propriedade que avalia (HEMMINGER et al., 1998).

Os métodos de análise térmica são úteis na avaliação dos efeitos do teor de fibra e da adesão fibra-matriz no compósito. Além disso, as informações sobre a resposta mecânica do material podem ser avaliadas em uma ampla gama de temperaturas. O uso de agente de acoplamento interfere nas propriedades térmicas do compósito, o compósito acoplado tem uma temperatura de amolecimento ligeiramente maior do que o sistema desacoplado. As propriedades melhoradas são devidas a mudanças morfológicas no composto desencadeado pelo agente de acoplamento. A análise térmica ajuda na coleta de informações sobre as mudanças e ajuda a explicar os motivos das mudanças na propriedade. Os métodos térmicos são úteis na obtenção de informações morfológicas para polímeros, misturas e compósitos. (BOS, 1999; SANADI, 1999).

3.6.1.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é o ramo da análise térmica que examina a mudança de massa de uma amostra em função da temperatura no modo de varredura ou em função do tempo no modo isotérmico com a amostra sob um programa de temperatura em atmosfera controlada. Nem todos os eventos térmicos provocam uma

mudança na massa da amostra (por exemplo, fusão, cristalização ou transição vítrea), mas existem algumas exceções que incluem dessorção, absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição (HATAKEYAMA, 1999).

A TGA é usada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais em uma variedade de condições e examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. As características de mudança de massa de um material dependem fortemente das condições experimentais empregadas. Fatores como a massa da amostra, o volume, a forma e a natureza do suporte da amostra, a natureza e pressão da atmosfera na câmara de amostra e a taxa de digitalização têm influências importantes nas características da curva TGA registrada. A termogravimétrica não pode ser considerada como uma técnica onde as curvas de impressão digital são obtidas independentemente das condições experimentais. Estabelecer condições ótimas para análises requer frequentemente muitos testes preliminares (HATAKEYAMA, 1999).

As curvas TGA são normalmente traçadas com a mudança de massa (Δm) expressa em porcentagem no eixo vertical e temperatura (T) ou tempo (t) no eixo horizontal. A reação caracteriza-se por duas temperaturas, T_i e T_f , que são chamadas de temperatura de decomposição processual e temperatura final, respectivamente. T_i representa apenas a temperatura mais baixa na qual o início de uma mudança de massa pode ser detectado para um determinado conjunto de condições experimentais. Da mesma forma, T_f representa a temperatura mais baixa pela qual o processo responsável pela mudança de massa foi concluído. Os valores de T_i e T_f não têm significância absoluta, já que tanto a temperatura de reação como o intervalo de reação ($T_i - T_f$) não possuem valor definitivo, mas dependem das condições experimentais (HATAKEYAMA, 1999).

Uma TGA consiste em um cadinho de amostra que é suportada por um equilíbrio de precisão. Esse cadinho reside em um forno e é aquecida ou arrefecida durante o experimento. A massa da amostra é monitorada durante o experimento. Um gás controla o ambiente da amostra. Este gás pode ser inerte ou um gás reativo que flui sobre a amostra e sai através de um escape (HEMMINGER et al., 1998).

A análise termogravimétrica mede a massa de uma amostra enquanto é aquecida, arrefecida ou mantida isotermicamente. É usado principalmente para análise quantitativa de produtos. Uma curva típica de TGA mostra os passos de perda

de massa relacionados à perda de componentes voláteis (umidade, solventes, etc.), decomposição de polímero, combustão de carbono e resíduos finais (cinzas, enchimento, fibras de vidro). O método nos permite estudar a decomposição de produtos e materiais e tirar conclusões sobre seus constituintes individuais (HATAKEYAMA, 1999).

3.6.1.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Um calorímetro, mede o calor dentro ou fora de uma amostra. Um calorímetro diferencial, mede o calor da amostra em relação a uma referência. Um calorímetro diferencial de varredura, faz todos os itens acima e aquece a amostra com uma temperatura linear. O calor endotérmico flui para a amostra. O calor exotérmico flui para fora da amostra. A técnica de DSC mede as temperaturas e os fluxos de calor associados às transições dos materiais em função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. Essas medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos ou exotérmicos ou mudanças na capacidade de reter calor.

A DSC monitora os efeitos de calor associados a transições de fase e reações químicas em função da temperatura. A diferença de fluxo de calor para a amostra e uma referência à mesma temperatura é registrada em função da temperatura. A referência é um material inerte, como alumina, ou apenas um cadinho de alumínio ou cerâmica vazio. A temperatura da amostra e da referência é aumentada a uma taxa constante (KODRE, 2014).

Uma técnica na qual a mudança da diferença na taxa de fluxo de calor para a amostra e para uma amostra de referência é analisada enquanto elas são submetidas a uma alteração de temperatura. (HEMMINGER et al., 1998).

O DSC é usado para determinar as propriedades de cura das resinas usadas em materiais compósitos e também pode confirmar se uma resina pode ser curada e quanto o calor é desenvolvido durante esse processo. A aplicação da análise da cinética preditiva pode ajudar a ajustar os processos de fabricação (GOLEBIEWSKI, 2007).

3.6.1.2. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura se baseia em uma análise não destrutiva muito conhecida e aderida atualmente. A partir de um feixe de elétrons, essa técnica é capaz de gerar imagens superficiais em escala manométricas com alta resolução e qualidade de imagem, todos estes atributos tornam o equipamento ideal para diversas utilizações na ciência e tecnologia (REICHELT, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura é um microscópio que usa elétrons em vez de luz para formar uma imagem. Existem muitas vantagens em usar o MEV em vez de um microscópio de luz. O MEV tem uma grande profundidade de campo, o que permite que uma grande quantidade de amostra esteja em foco ao mesmo tempo. Ele também produz imagens de alta resolução, o que significa que recursos bem espaçados podem ser examinados com alta ampliação. A preparação das amostras é relativamente fácil, já que a maioria dos MEVs exige que a amostra seja condutora. A combinação de maior ampliação, maior profundidade de foco, maior resolução e facilidade de observação da amostra torna este microscópio um dos instrumentos mais popularmente usados em áreas de pesquisa hoje. Este equipamento também pode ser equipado com um sistema EDX (Energy Dispersive X-rayanalysis) para permitir a análise de composição em espécimes. A análise EDX é útil para identificar materiais e contaminantes, bem como estimar suas concentrações relativas na superfície do espécime (TODOKORO, 1999).

A predição de propriedades microscópicas de materiais requer um método, que seja capaz de quantificar as características micro estruturais do material. A análise de imagens MEV dos compósitos é um método não destrutivo importante para avaliação da superfície de ruptura dos materiais.

Ao usar a análise de imagem pode-se inferir sobre a caracterização e avaliação mais objetiva de várias propriedades superficiais do compósito, bem como o efeito de influências externas na microestrutura dos mesmos. O estudo morfológico da dispersão de micropartículas nos compósitos polímero madeira, utilizando diferentes reforços é avaliado através de estudos das micrografias obtidas.

As análises qualitativas e visuais são importantes para suportar os dados quantitativos experimentais resultantes e a avaliação da morfologia da fratura dos

diferentes tratamentos testados. A MEV também facilita o monitoramento da abordagem de falha no nível micro.

3.6.1.3. Densidade

A densidade ou massa específica é uma das propriedades físicas mais importantes da madeira e dos seus derivados (DESCH et al., 1996; FOREST PRODUCTS LABORATORY 1999, BOWYER et al., 2003).

A densidade é o peso do material dividido pelo seu volume com um determinado teor de umidade. Assim, as unidades de densidade normalmente são expressas como libras por pé cúbico (lbs/ ft³), quilogramas por metro cúbico (kg/ m³) ou gramas por centímetro cúbico (g/ cm³). Quando os valores de densidade são relatados na literatura, é fundamental que o teor de umidade também seja dado. Muitas vezes, os valores de densidade são listados à umidade relativa do ar, o que significa 12% de teor de umidade na América do Norte e Europa, mas às vezes significa 15% de teor de umidade nos países tropicais (WIEDENHOEFT, 2012).

Conforme Coutinho et al. (2003) o LDPE apresenta densidade variando de 0,912 e 0,925 g/cm³, abaixo de outros polímeros comumente utilizados em compósitos polímero madeira como por exemplo o HDPE que tem densidade entre 0,962 e 0,968 g/ cm³.

A madeira de *Pinus taeda*, a qual pode derivar reforços em diversas formas e granulometrias como fibras, partículas, polpas, etc., apresenta segundo a NBR 7190 (1997) densidade de 0,645 g/cm³. A conífera apresenta caráter menos denso que espécies dicotiledôneas como algumas variedades e eucaliptos apresentados na norma que variam sua densidade entre 0,731 e 0,899 g/cm³.

Diversos autores como Ashori (2008), KU, H. et al. (2011), Wambua et al. (2003) e Bismarck et al. (2006) concordam que as fibras vegetais e seus derivados são, em geral, adequadas para reforçar os plásticos devido à sua relativa baixa densidade, o que justifica seu uso extensivo, pois é um fator muito importantes para sua aceitação em mercados de grande porte.

Qian et al. (2010) enfatiza a viabilidade de produção de compósitos de baixa densidade. Segundo o autor, a utilização de matriz LDPE, favorece a baixa densidade do compósito produzido, uma vez que todos os componentes iniciais possuem

densidade relativamente baixa, o que permite que este seja amplamente utilizados em vários campos de engenharia.

3.6.2. Propriedades Mecânicas

De acordo com Clemons (2002), algumas generalizações podem ser feitas com relação ao desempenho de materiais de madeira e plástico, mas existem exceções. As propriedades flexíveis e de tração geralmente se situam entre as de madeira serrada e as dos plásticos não preenchidos. A maioria dos materiais comerciais de madeira e plástico são consideravelmente menos rígidos do que a madeira serrada, mas são mais rígidos do que o plástico puro.

Segundo Cai (2006), as propriedades mecânicas dos compósitos de madeira dependem de uma variedade de fatores, incluindo espécies de madeira, tipo de agente de acoplamento usado para unir os elementos na madeira, a geometria dos elementos de madeira (fibras, flocos, mechas, partículas, folheados, madeira) e densidade do produto final.

Diversas propriedades são usadas para caracterizar o desempenho de compósitos à base de madeira. As mecânicas são tipicamente as mais utilizadas para avaliar compósitos de fibras vegetais para aplicações estruturais e não estruturais. As propriedades elásticas e de resistência são os principais critérios para selecionar materiais ou para estabelecer especificações de projeto ou produto. A elasticidade inclui módulo de elasticidade (MOE) em flexão, tração (também denominado módulo Young para diferenciar do MOE de flexão) e compressão. Já para força ou resistência, geralmente relatadas, incluem módulo de ruptura (MOR, resistência à flexão), resistência à compressão, resistência à tração, resistência ao cisalhamento e dureza (CAI, 2006).

Embora as propriedades mecânicas da maioria dos compósitos de madeira não sejam tão altas quanto as de madeira serrada, elas proporcionam desempenho uniforme e consistente. Uma das principais razões para adicionar reforço de madeira em plásticos é melhorar a rigidez. A resistência do plástico puro também pode aumentar, mas apenas se o componente de madeira atuar como reforço com boa ligação entre os dois componentes. Geralmente, adicionar um agente de acoplamento à mistura também melhora as propriedades mecânicas (CAI, 2006).

3.6.2.1. Resistência do material

As propriedades de força e resistência referem-se ao estresse máximo que pode ser submetido um elemento devido a cargas aplicadas antes da falha. Os atributos mecânicos mais comumente medidos e representados como propriedades de resistência para o projeto incluem módulo de ruptura na flexão, resistência à tração, resistência à compressão, resistência ao cisalhamento e dureza. Os testes de resistência são tipicamente feitos com os corpos de prova seco, na umidade de equilíbrio sob condições prescritas ou após imersão e saturação em água. A resistência da tração paralela às fibras é a força máxima sustentada por uma amostra a partir de um teste com forças de tração aplicadas. A força de tração perpendicular às fibras é o esforço máximo sustentado por uma amostra a partir de um teste com forças de tração aplicadas perpendicularmente às fibras. A força de compressão é o estresse máximo sustentado por uma amostra a partir de um teste com forças de compressão até o esmagamento. Os testes são feitos em corpos de prova em condições secas. Os procedimentos para determinar os pontos fortes dos materiais à base de madeira são descritos, dentre outras normas, em ASTM D 1037, ASTM D 3044, ASTM D 5456, ASTM D 3737 e ASTM D 7031 (CAI, 2006). Neste estudo serão utilizadas as normas europeias ISO-527/12 para tração e ISO-178/11 para flexão.

O módulo de ruptura (MOR) reflete a capacidade máxima de carga de um material submetido ao ensaio de flexão e é proporcional ao momento de força máxima suportada pelo corpo de prova (McNATT, 1973).

3.6.2.2. Módulo de Elasticidade

De acordo com Cai (2006), a elasticidade implica que as deformações produzidas por uma tensão abaixo do limite proporcional são completamente recuperáveis após a remoção das cargas ou interrupção das forças aplicadas. Quando carregado para níveis de força acima do limite proporcional, ocorre deformação ou falha plástica. Normalmente, a curva força-deformação para compósitos à base de madeira é linear abaixo do limite proporcional. A inclinação da curva linear é o MOE. Em testes de compressão ou de tração, essa inclinação é, em algum momento, referida como o módulo de Young para diferenciá-lo do MOE de flexão. O MOE de

curvatura é uma medida da resistência de flexão, que é relativa à rigidez. O procedimento para determinar o MOE é totalmente descrito, dentre outras normas, na ISO-527/12 para determinação de propriedades de tração, ISO-178/11 para determinação das propriedades de flexão, ASTM D 1037 para produtos de painel à base de fibra e partículas, ASTM D 3043 para painéis estruturais à base de madeira, ASTM D 5456 para produtos de madeira estrutural e ASTM D 7031 para compósitos de madeira e plástico.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matéria Prima

Para a confecção dos compósitos foi utilizado farinha de madeira, polpa química de celulose branqueada e não branqueada e polpa mecânica proveniente de fábrica de painéis de MDF (Figura 2), todas obtidas a partir de madeira de *Pinus taeda*.

A farinha de madeira de pinus foi obtida a partir de resíduos de indústrias florestais da cidade de Irati-PR, a polpa química de celulose não branqueada foi cedida por uma empresa localizada no município de Inácio Martins, a qual possui produção própria de polpa de celulose fabricada em meio químico. A polpa de celulose branqueada foi cedida por uma empresa do município de Guarapuava, já a polpa mecânica foi cedida em processo de preparo já com as resinas impregnadas por uma fabricante de MDF localizada no município de Ponta Grossa. Foi realizada a caracterização do material por meio de análises granulométricas, térmicas, microscópicas, físicas e mecânicas.

Na fase matricial dos compósitos foi usado polietileno de baixa densidade virgem (LDPEv) e reciclado (LDPEr), sendo o virgem proveniente da Braskem S.A. e o reciclado de uma indústria de embalagens plásticas de Irati, PR. As propriedades do LDPEv são apresentadas na Tabela 2.

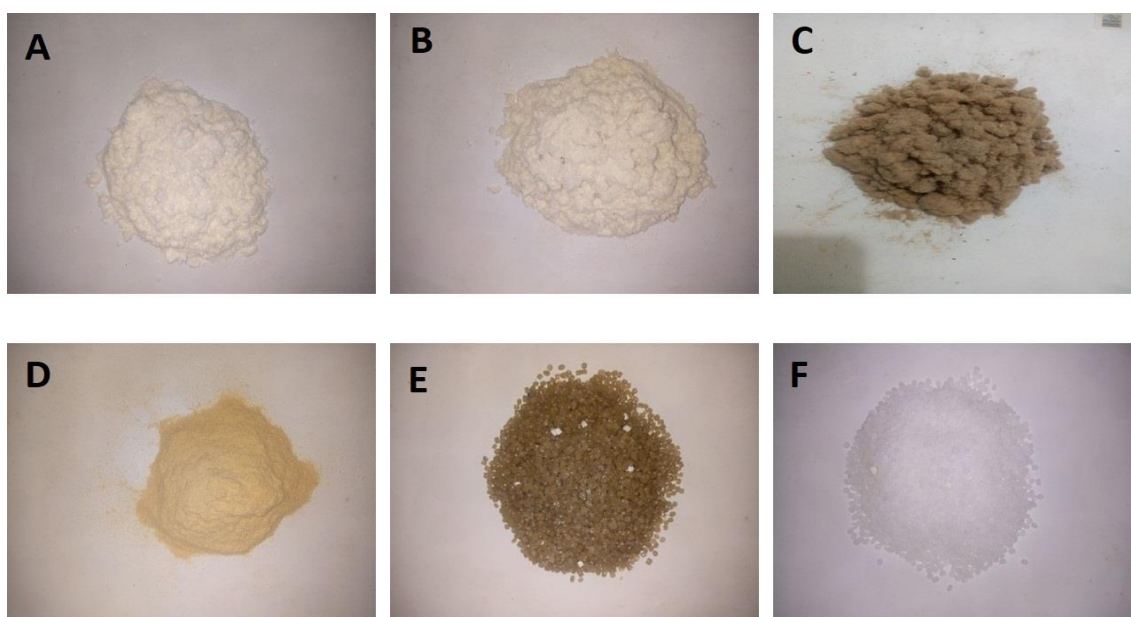


Figura 2. Materiais utilizados para confecção dos compósitos. A – Polpa branqueada. B – Polpa química não branqueada, C – Polpa mecânica, D – Farinha de madeira. E – LDPEr. F – LDPEv.

O material foi seco em estufa à temperatura de 70° C por 48 horas. Após secas, as polpas foram moídas em triturador de laboratório adaptado. Com isso, obteve-se um material com partículas mais homogêneas. A farinha de madeira foi peneirada em um agitador mecânico com peneira para análise e controle granulométrico.

Tabela 2. Propriedades do LDPE utilizado para confecção dos compósitos.

Propriedade	Norma	Unidade	Valores
Densidade	ASTM D 1505 - 10	g/cm ³	0,923
Índice de fluidez 190/2,16	ASTM D 1238 - 13	g/10 min	2,7
Dureza Shore D/15	ASTM D 2240 - 03	-	92/42

FONTE: BRASKEM (2015).

Foi utilizado um agente de acoplamento de nome comercial Polybond 3009 para melhorar a interação entre a fase de fibra e matriz, na proporção de 10% da massa total do compósito. Segundo o fabricante, esse aditivo trata-se de um HDPE grafitizado com anidro maleico, recomendado como agente de acoplamento para dentre outros materiais, fibras de madeira e outras fibras utilizadas em compósitos. As propriedades que caracterizam este produto são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades físicas do Polybond 3009.

Propriedades	Valores médios	Método de determinação
Forma física	Pellets	
Índice de fluidez (190/2.16)	5 g/10 min.	ASTM D 1238
Densidade (23° C)	0,95 g/cm ³	ASTM D 792
Conteúdo de anidrido	1% em peso	
Temperatura de fusão	127° C	DSC

FONTE: Addivant, 2013.

4.2. Modelo Experimental

Com objetivo de avaliar os compósitos produzidos com diferentes características e relacioná-las com as propriedades avaliadas, foram produzidos corpos de prova variando o tipo de reforço (polpa e farinha) e o tipo de polímero (virgem ou reciclado). O modelo experimental é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Modelo experimental.

Tratamento	Reforço (35%)	Matriz (65%)
1	Polpa química branqueada	LDPE Virgem
2	Polpa química não branqueada	
3	Polpa mecânica	
4	Farinha de madeira	
5	Polpa química branqueada	LDPE Reciclado
6	Polpa química não branqueada	
7	Polpa mecânica	
8	Farinha de madeira	

4.3. Processo de produção

4.3.1. Confeção dos compósitos

A confeção dos compósitos foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais do departamento de física da UNICENTRO, o qual possui uma extrusora mono-rosca de laboratório. Foi pré-determinado a quantidade de 1100 gramas de material para cada compósito, sendo então separados 35% de reforço (350g), 65% de LDPE (650g) e adicionado 10% de Polybond 3009 à massa total (100g). A mistura foi agitada manualmente em saco plástico até que ficasse homogênea. Após apresentar aparência padronizada, as matérias primas foram sendo colocadas em uma espécie de funil que dá acesso ao alimentador da extrusora.

A extrusão foi realizada com temperaturas de aquecimento de 170° C nas quatro zonas de aquecimento. A rotação foi ajustada em 110 RPM. O material extrusado, após resfriado, foi transformado em grânulos utilizando-se um triturador externo e seguiu para a secagem em estufa a temperatura de 100°C por 24 horas. Após seco, o compósito foi moído novamente em moinho tipo willye de laboratório, marca TECNAL, modelo T6 – 650 (Figura 3) para as análises térmicas e a fim de

facilitar a distribuição do material no molde para confecção de corpos de prova de resistência a tração, flexão, densidade e microscopia eletrônica de varredura.



Figura 3. Moinho tipo willye de laboratório, marca TECNAL, modelo T6 – 650.

Tanto as polpas quanto a farinha de madeira, foram incorporadas na proporção de 35% e o agente de acoplamento Polybond na proporção de 10% da massa total de sólidos. O material seco, foi acondicionado em sacos plásticos para os processamentos seguintes de prensagem dos corpos de prova. Na Figura 4 são descritas as etapas do processo de extrusão.

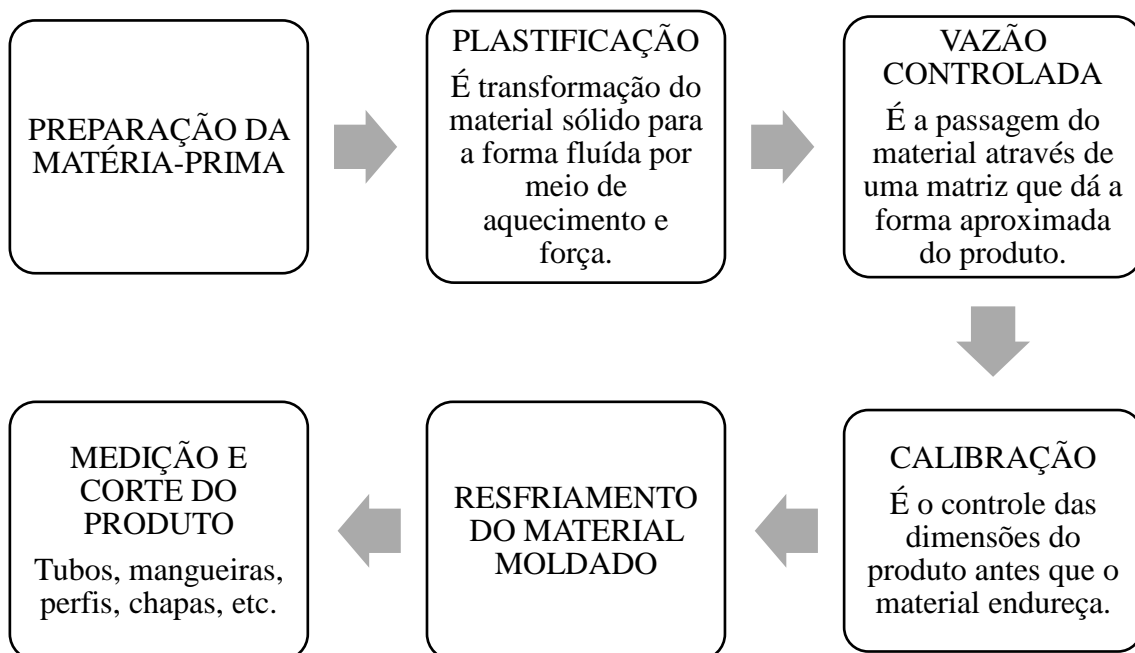


Figura 4. Esquematização das etapas do Processo de Extrusão.

4.3.2. Confeccção dos corpos de prova

A confeccção dos corpos de prova foi realizada pelo processo de compressão com uma prensa disponível no Laboratório de Painéis de Madeira da UNICENTRO (Figura 5). Foi utilizado um molde de aço dos corpos de prova que atendem tanto as dimensões segundo as normas ISO-527/12 para os ensaios de tração e ISO 178/11 para os ensaios de flexão (Figura 6). Os compósitos moídos foram distribuídos no molde e em seguida prensados à uma pressão de 120 kgf/ cm² e temperatura de 180° C por 12 minutos. Foram confeccionados corpos de prova de cada tratamento para a realização dos ensaios atendendo o mínimo de sete repetições por tratamento.



Figura 5. Prensa laboratorial.



Figura 6. Molde de aço para confeccção dos corpos de prova.

4.4. Caracterização tecnológica do compósito

4.4.1. Caracterização Física

4.4.1.1. Análise Térmica (TGA e DSC)

Foram realizadas análises térmica simultânea (STA), a qual aplica-se em um único equipamento, ao mesmo tempo e para a mesma amostra, a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Com isso, assume-se as mesmas condições de testes para as duas análises.

As análises foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada no Centro Institucional Inter Multidisciplinar de Pesquisa Científica e Tecnológica (CIMPE) da UNICENTRO. As amostras com massa de aproximadamente 6mg foram submetidas ao ensaio em um equipamento TA instruments, modelo SDT Q600 (Figura 7) sob atmosfera de nitrogênio à um fluxo de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ partindo-se da temperatura ambiente à $25^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir 900°C permanecendo em isoterma por 10 minutos para em seguida ser resfriada à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir 20°C . Após finalizado o teste, os resultados foram exportados para o software estatístico TA instruments Universal Analysis 2000, do próprio fabricante, para plotagem do gráfico.

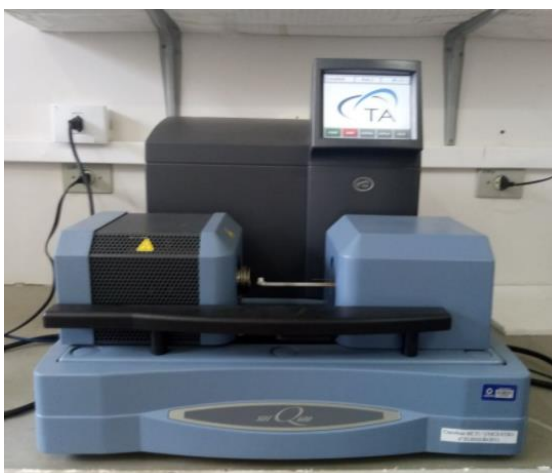


Figura 7. Equipamento para realização de análise térmica.

4.5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microanálise foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura MEV modelo Vega 3 fabricado pela TESCAN (Figura 8), com magnificação de imagem de 500, 1000 e 3000 vezes. As imagens foram realizadas no laboratório de Bioenergia da UNICENTRO, campus Cedeteg. Durante o processo é acionado um feixe de elétrons com potência de 10KW, perante atmosfera induzida à vácuo de nitrogênio, uma vez que a presença de oxigênio acarretaria na queima do feixe. A distância entre a amostra e o feixe foi configurada em 15mm aproximadamente, o controle da distância é importante conforme a variação do material utilizado, uma vez que o feixe pode alcançar 1200°C com a aproximação exagerada devido ao aumento da densidade de elétrons por área, ultrapassando a temperatura de fusão do material.

Para melhorar o escoamento dos elétrons na amostra, dois eletrodos de plasma são utilizados para recair uma fina camada de ouro (10 nanômetros) no material. A camada de ouro aplicada evita a queima da amostra e melhora a leitura microscópica, o que pode ser observado nas partes claras nas imagens posteriormente apresentadas, onde os elétrons apresentaram dificuldade de escoamento e iniciaram um pequeno processo de queima.



Figura 8. Análise em andamento. Microscópio eletrônico de varredura

4.5.1.3. Densidade

Para esse teste, foram utilizados os mesmos corpos de prova utilizados no teste de flexão. Foi determinado o volume do corpo de prova pelo produto de suas três dimensões. Em posse de volume e massa seca, a densidade foi obtida pela Equação 1:

$$\rho \text{ (g. cm}^{-3}\text{)} = \frac{Dm}{Sv} \quad (1)$$

Onde:

ρ é a densidade em gramas por centímetro cúbico (g/ cm³);

MS é a massa seca do material expressa em gramas (g);

VS é o volume seco do material expresso em centímetros cúbicos (cm³).

4.4.2. Caracterização Mecânica

Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Madeira da UNICENTRO, em Irati. Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios com base nas normas ISO – 178/11 para flexão e ISO – 527/12 para tração.

4.4.2.1. Resistência à Tração

No ensaio de tração foram empregados sete corpos de prova para cada um dos 8 tratamentos, seguindo a norma ISO 527/12. Os testes foram realizados na máquina universal de ensaios com capacidade para 300 kN (Figura 9). Os corpos de prova foram fixados na máquina por meio do acessório de fixação. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de 5 mm/min até sua ruptura, sendo determinadas as seguintes propriedades mecânicas: tensão de ruptura (MPa), módulo elástico (MPa), tensão na força máxima (Mpa) e deformação (%). Dos quais para qualificar o material estudado serão analisados os resultados de tensão na força máxima e módulo elástico. A aquisição dos dados e cálculo das variáveis foi realizada por meio dos softwares “VIRMAQ” e “TESC”, desenvolvidos pelo próprio fabricante da máquina



Figura 9. Máquina universal de ensaio. Ensaio de tração em andamento.

A confecção dos corpos de prova seguiu as determinações da norma ISO-527/12, sendo do tipo gravata com as seguintes dimensões: 4,0 mm de espessura (h), 115,0 mm de distância entre os apertos (L), 50,0 mm de comprimento útil (L_0), 78,0 mm de comprimento da parte estreita (L_1), 104,5 mm de distância entre as partes dos lados paralelos (L_2), 150,0 mm de comprimento total (L_3), 20,0 mm de largura entre as extremidades (b_2), 10,0 mm de largura da parte traseira (b_1) e 60,0 mm de raio (r). Na Figura 10 é apresentado o esquema de dimensões do corpo de prova.

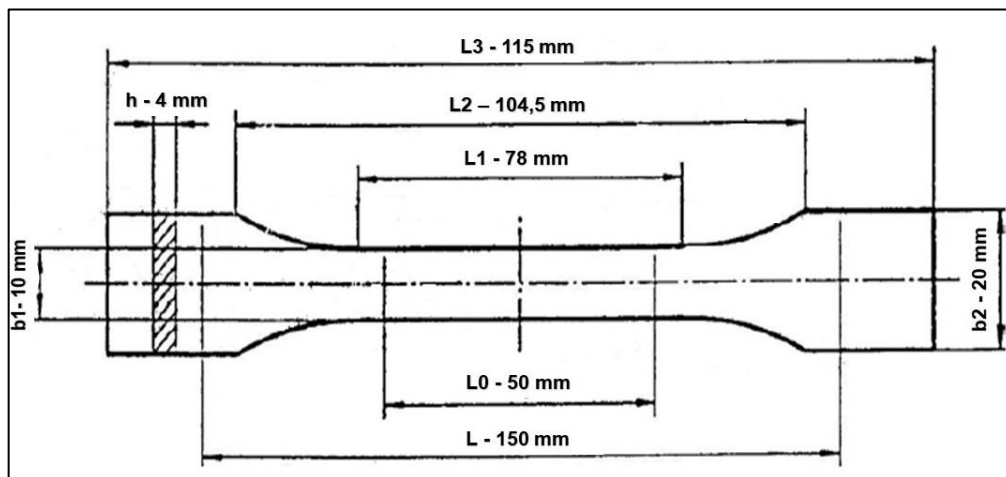


Figura 10. Esquema do corpo de prova para o ensaio de tração.
FONTE: ISO-527/12

4.5.2.2. Resistência à Flexão

O ensaio de flexão foi realizado de acordo com a norma ISO-178/01 que normatiza o carregamento e as dimensões do corpo de prova. Os testes foram realizados com velocidade de 5mm/min utilizando uma célula de carga de 30kN.

Foram ensaiados 56 corpos de prova, sendo sete de cada tratamento, usando a máquina universal de ensaios.

Os corpos de prova para os ensaios de flexão são retangulares e possuem as dimensões a seguir: 4,0 mm de espessura (h), 78,0 mm de comprimento total (L), 64,0 mm de distância entre os apoios fixos (l), 10,0 mm de largura (b), conforme Figura 11.

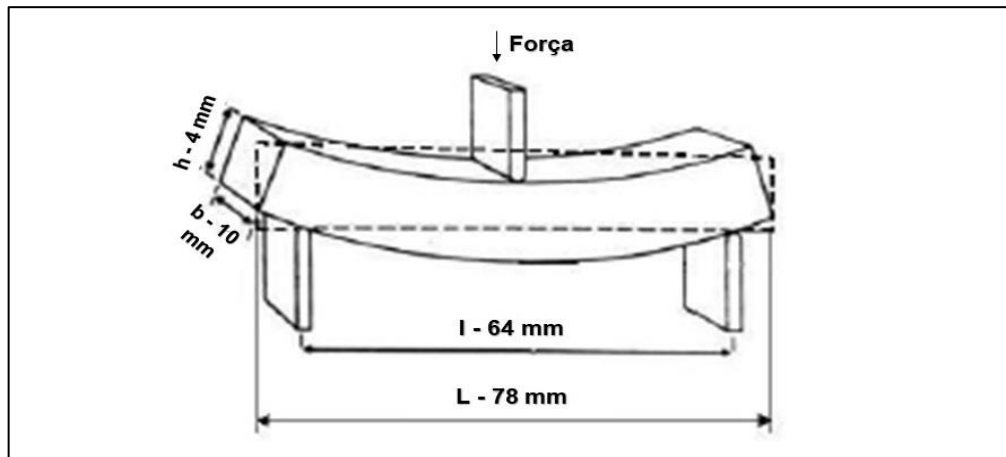


Figura 11. Esquema do corpo de prova para o ensaio de flexão
FONTE: ISO-178/01

4.5. Análise estatística

Para realização das análises estatísticas foram empregados softwares estatísticos e de planilha eletrônica. Realizou-se primeiramente testes de normalidade e o teste de homogeneidade das variâncias de Bartlett, para em seguida dar prosseguimento com a análise de variância fatorial (ANOVA). Detectada diferença significativa pela ANOVA, foi realizado o teste de comparação de médias de Tukey. Todos os testes foram realizados ao nível mínimo de 5% de probabilidade de erro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades físicas dos compósitos.

5.1.1. Análises térmicas

Nas Figuras 12 e 13, estão apresentados os gráficos de análises térmicas dos compósitos com LDPE virgem e reciclado respectivamente. Nelas, é possível verificar as curvas de termogravimetria (TGA) em preto e suas derivadas (DTG) em vermelho.

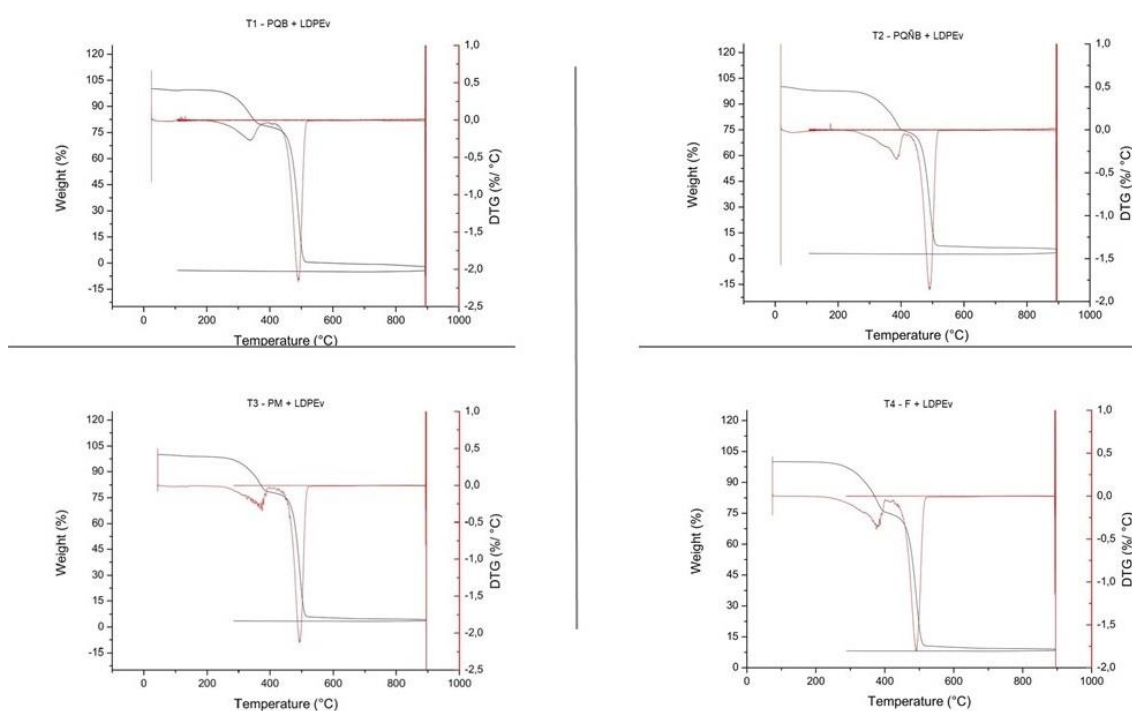


Figura 12. Análises TGA-DTG dos tratamentos com matriz virgem.

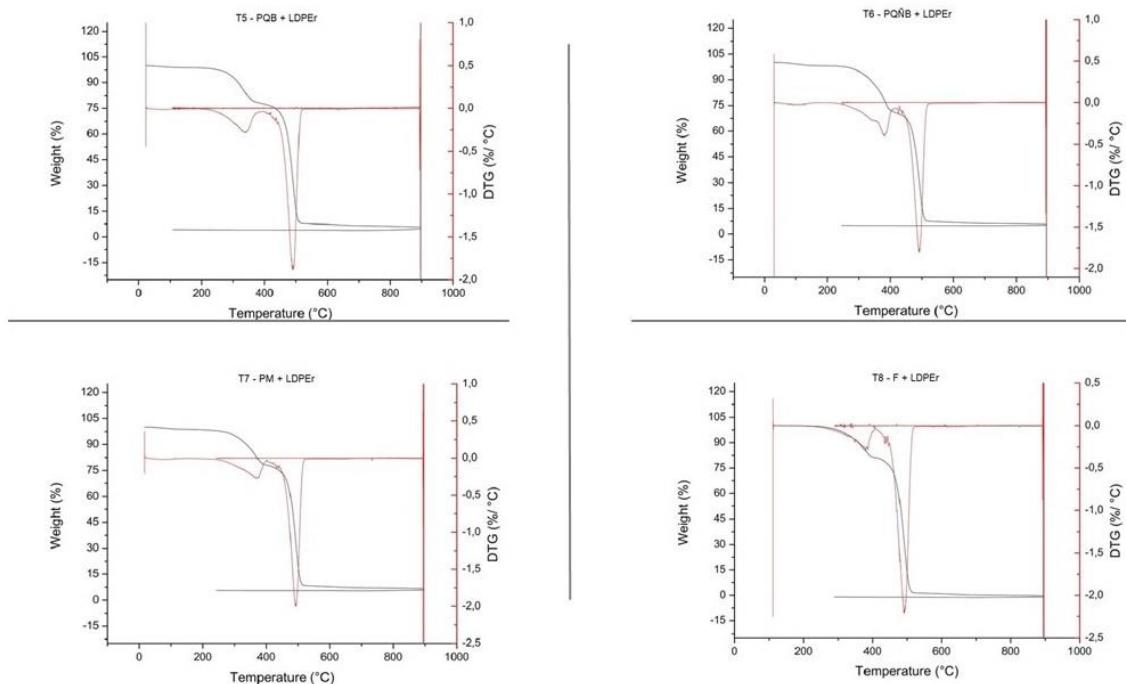


Figura 13. Análises TGA-DTG dos tratamentos com matriz reciclada.

Observa-se pelas curvas de TGA que todos os compósitos tiveram sua massa reduzida em função do aumento de temperatura e posterior resfriamento e que todos apresentaram degradação total somente após o período de resfriamento. Por volta dos 500°C, a perda de massa chegou à sua quase totalidade tendo quase todo o material degradado, passando a curva a apresentar uma variação bem mais lenta de degradação.

Em geral, o comportamento térmico dos compósitos foi semelhante, apresentando curvas com picos em faixas de temperaturas próximas quando comparado um tratamento a outro.

Pelas curvas de DTG, em todos os compósitos, pode-se observar dois picos principais, sendo o primeiro e menos proeminente representando a degradação do reforço, observa-se pelo comportamento da curva que a reação ocorreu de forma lenta, em todos os compósitos a degradação ocorreu não ultrapassando à velocidade de 0,5% de perda de massa por °C variado. Já a segunda concavidade, representa a degradação da matriz de LDPE, tal reação ocorre mais rapidamente que a degradação do reforço, estando entre 1,5 e 2% de perda de massa por °C.

Na Figura 14 estão apresentados os gráficos de TGA e DTG dos reforços.

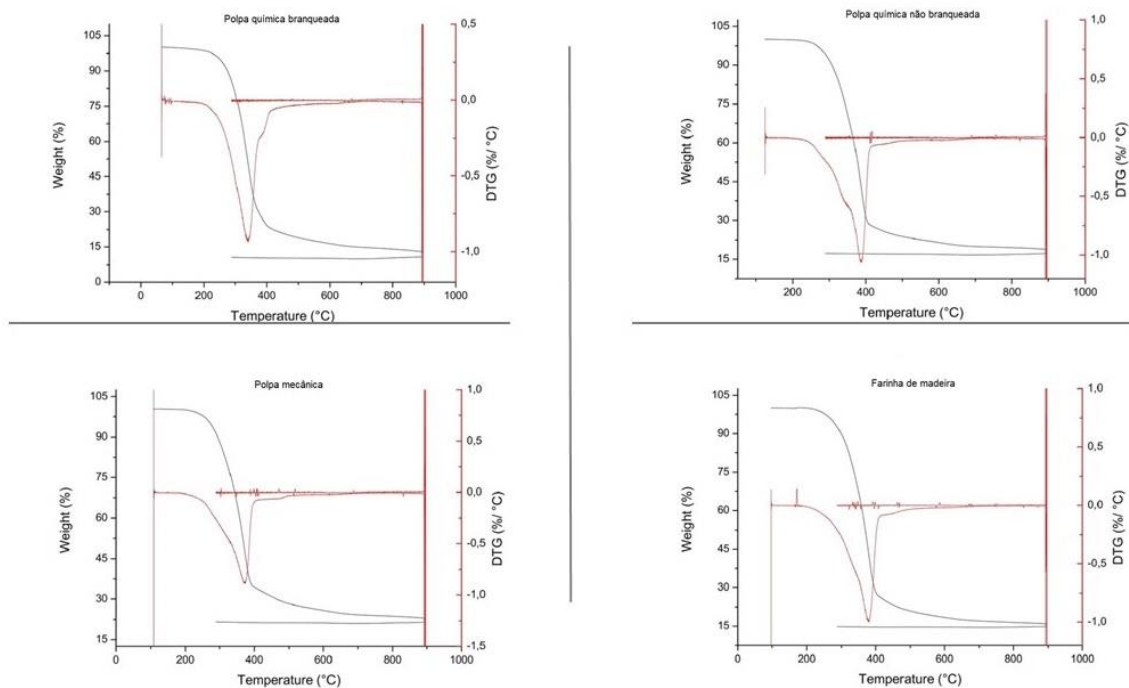


Figura 14. Análises TGA-DTG dos reforços.

Quando comparados com os gráficos que representam os tratamentos (Figura 12 e 13), verifica-se que a degradação do reforço, apresenta uma tendência a ocorrer da mesma forma tanto dispersos no compósito como em seu estado puro.

No entanto, em relação à degradação, verificou-se que quando analisados em seu estado puro, esses não demonstraram degradação total na mesma faixa de temperatura em que o compósito, apresentando um resíduo final de massa próximo de 15%.

Provavelmente, esse resultado é devido aos materiais apresentarem reações diferentes frente ao calor, sendo que a madeira tem um coeficiente de transmissão de calor menor que o LDPE.

Na curva DTG da polpa química não branqueada, pode-se evidenciar um pequeno pico inicial. Isso ocorreu devido a variação da velocidade inicial na degradação antecipada dos resíduos de lignina presentes na polpa, uma vez que essa degrada-se primeiro pela ação do calor, já para polpa química branqueada essa variação da curva não ocorreu, não houve interferência da lignina no material, uma vez que essa foi degradada no processo de branqueamento.

Na Figura 15 estão apresentados os gráficos de TGA e DTG das matrizes. Entre o LDPE reciclado e virgem não houve diferença significativa de comportamento térmico.

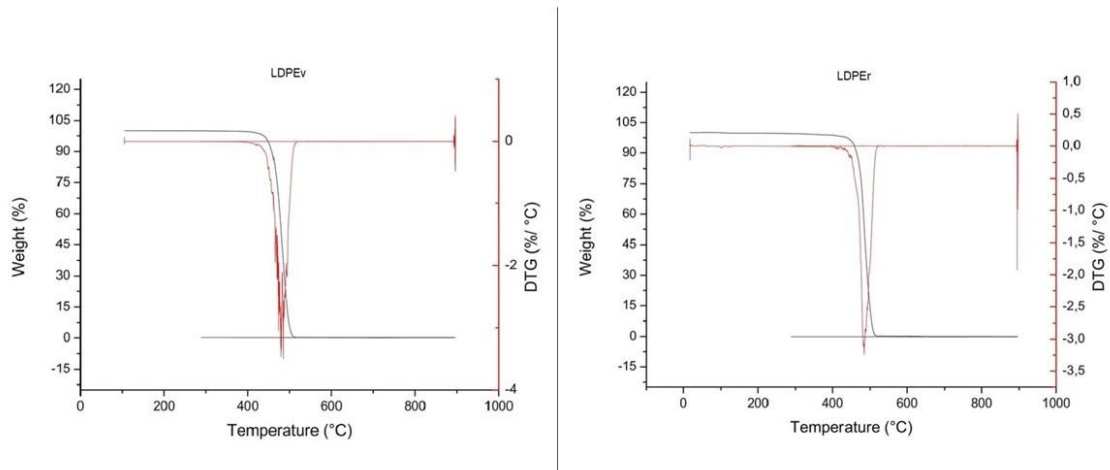


Figura 15. Análises TGA-DTG LDPE virgem e LDPE reciclado.

As curvas de DTG, mostraram que a taxa de degradação foi semelhante com a do reforço. Na curva de TGA observa-se que a 500° C o material apresentou toda sua massa degradada.

Devido ao fato das análises terem sido realizadas com as amostras secas, tanto para os tratamentos quanto para as matérias-primas, observou-se a ausência de uma primeira depressão da curva, que representaria a perda de água abaixo de 100°C.

A Figura 16 apresenta a variação do fluxo de calor necessário para aumentar e reduzir a temperatura do material. Nele é possível verificar quando ocorreu a mudança de fase de cada matriz.

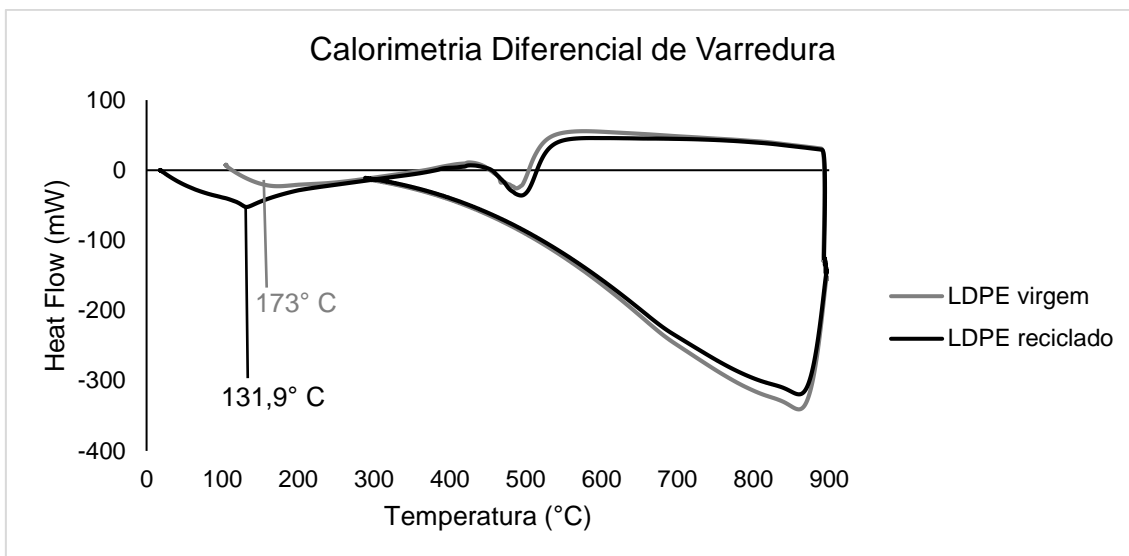
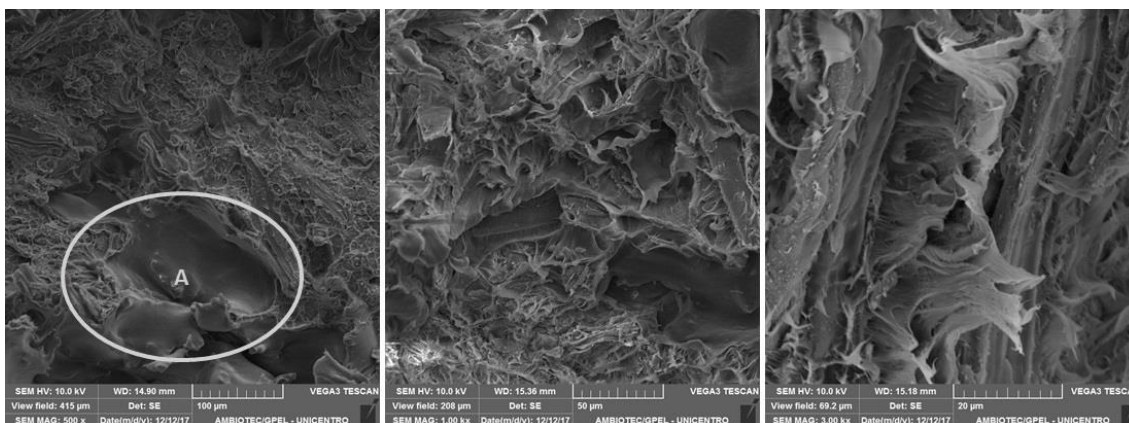


Figura 16. Análise DSC das matrizes.

Observa-se que a primeira transição de fase do LDPEr ocorreu antecipada ao LDPEv, sendo o primeiro à 131,9° C e o segundo à 173° C. Essa diferença no ponto de fusão pode ter ocorrido devido a possíveis impurezas no processo de reciclagem do material, tal característica influência nas propriedades mecânicas do compósito produzido com esta matriz, uma vez que quanto menor a temperatura de fusão, menor a densidade e cristalinidade do material.

5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

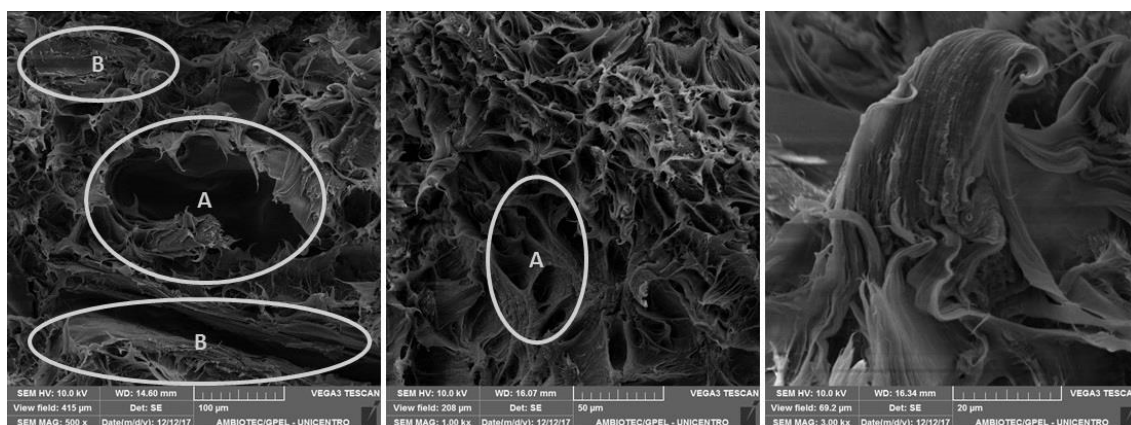
As Figuras 17 a 24 apresentam as micrografias referentes aos 8 tratamentos produzidos, obtidas com ampliação de 500, 1000 e 3000 vezes. Os tratamentos com LDPE virgem são apresentados nas Figuras 17 a 20.



Nota: A - Presença de bolhas de ar.

Figura 17. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEv com a Polpa química branqueada.

Na Figura 17 é possível observar que se formaram bolhas de ar no compósito de polpa química branqueada e LDPE virgem, o que possivelmente interferiu na qualidade mecânica. Apesar disso, a composição em geral apresentou boa interação, expondo uma superfície de ruptura homogênea nas áreas que não houve interação com o ar. Para o tratamento 2, este com polpa não branqueada, mas ainda com LDPE virgem (Figura 15), apesar de não apresentar agregados de fibras, aparentemente houve uma fraca adesão, observando-se cavidades superficiais característicos do desgarramento do reforço da matriz no momento da quebra.

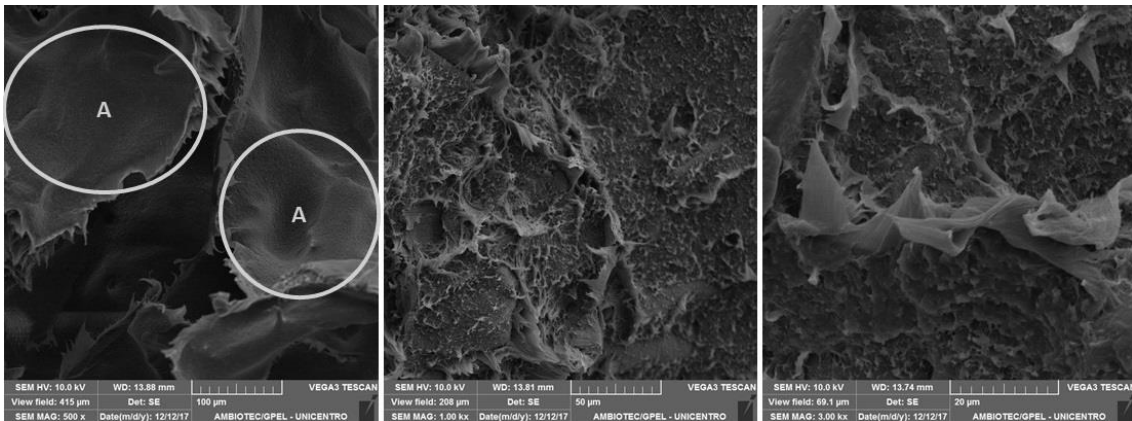


Nota: A – Cavidades superficiais. B – Quebra lateral da fibra.

Figura 18. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEv com a Polpa química não branqueada.

O fato de apresentar baixo teor de lignina em sua composição (quando comparado a polpa mecânica), a qual é um agente natural de acoplamento vegetal, interfere na adesão entre os constituintes, porém não explica a adesão inferior ao tratamento 1. O reforço do tratamento 2 passou pelas mesmas etapas de refino antes do branqueamento que o tratamento 1, no entanto, como não foi passível ao ataque ácido do branqueamento, as partículas apresentam menor sensibilidade em se agregar com a matriz, inclusive pelo fato destas apresentarem uma tendência à serem maiores e mais fácil de serem extraídas da matriz no momento da quebra. Outro fator que fortalece esse raciocínio é que as fibras que não se descolaram da matriz, apresentam uma aparência superficial de terem quebrado lateralmente, ficando apenas uma parte na superfície avaliada.

A Figura 19 apresenta as micrografias do compósito produzido com reforço de polpa mecânica e LDPE virgem.

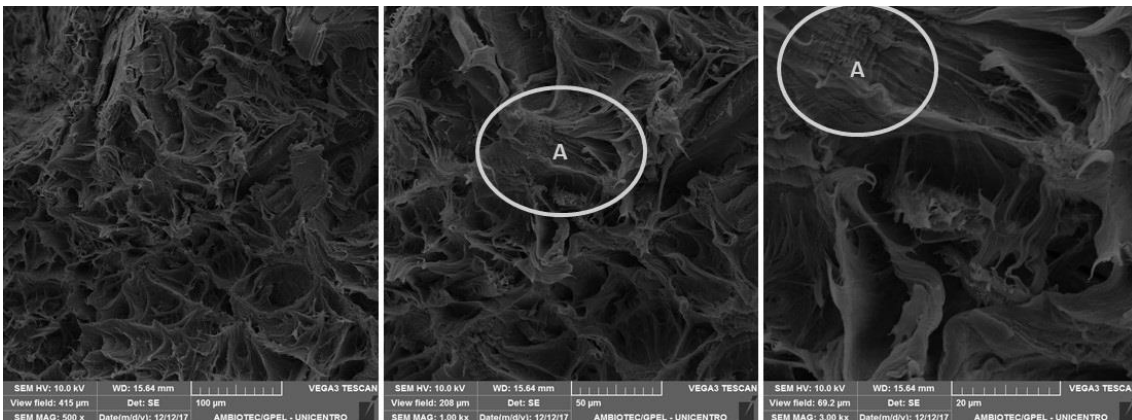


Nota: A – Estrutura em placas.

Figura 19. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEv com a Polpa mecânica.

Observa-se a formação de placas, o que poderia indicar o isolamento da matriz, no entanto, devido ao tratamento ter apresentado os melhores resultados mecânicos, as imagens indicam que o material formou placas unindo reforço e matriz, o efeito é bem pronunciado ao ampliar a imagem em 1000 e 3000 vezes, onde verifica-se um aspecto emaranhado característico da dispersão do reforço na matriz sem formação de agregados.

Na Figura 20 é possível ver os três níveis de magnificação delimitados no mesmo local da amostra.



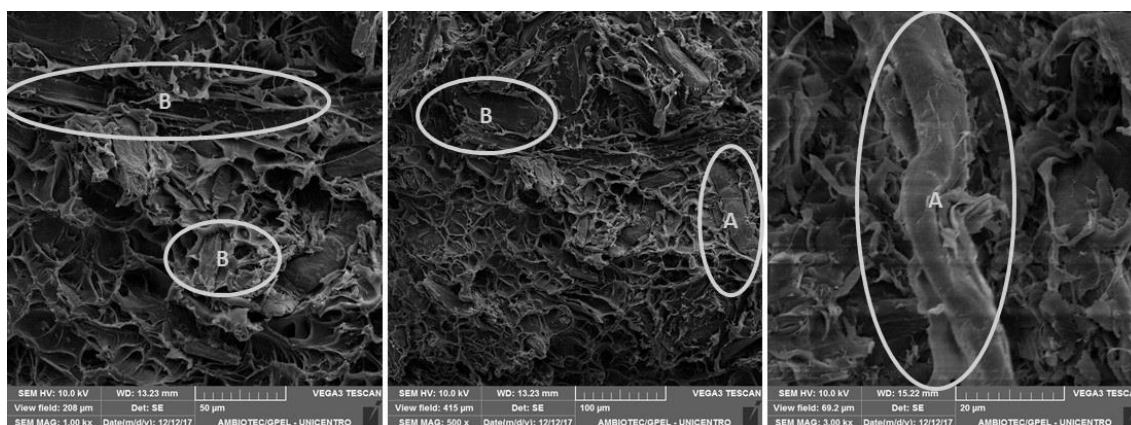
Nota: A – Enrugamento superficial.

Figura 20. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEv com a farinha de madeira.

Para este tratamento a farinha de madeira visivelmente apresentou boa adesão à matriz de LDPE virgem. Nas micrografias observa-se que o reforço é envolto por estruturas de LDPE que formam uma espécie de capsula sobre este, podendo ser percebido um certo enrugamento na camada superficial causado pela farinha de madeira quando envolvida por uma camada mais fina de matriz. Aparentemente não

houve quebra superficial nas estruturas das partículas, o que indica que a matriz cumpriu sua finalidade de proteção do reforço.

As Figuras de 21 a 24 são relacionadas aos tratamentos que utilizaram LDPE reciclado em sua composição. Avaliando as micrografias do tratamento 5 (Figura 21), onde o LDPE foi reforçado com polpa branqueada, pode-se notar que a mistura ocorreu de forma homogênea, no entanto ocorreram alguns agregados de fibras.

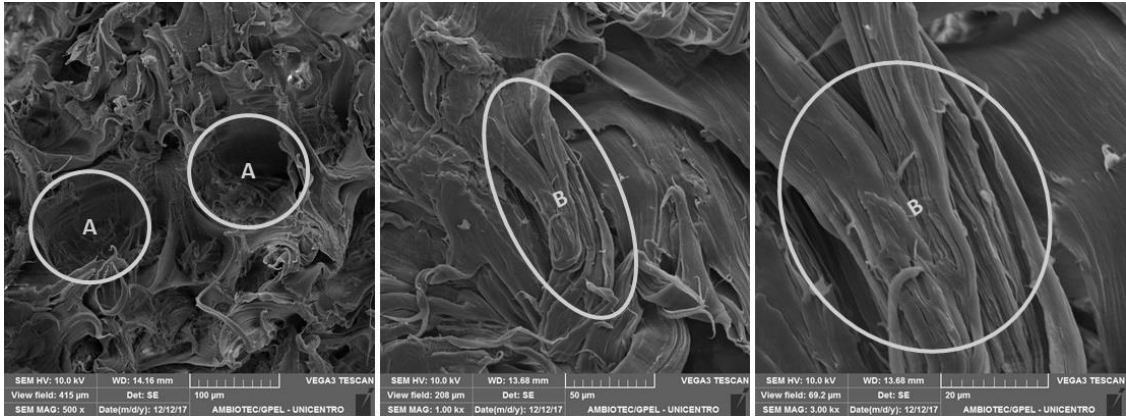


Nota: A – Agregado de fibras. B – Fibra quebrada.

Figura 21. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEr com a Polpa química branqueada.

A diferença da fase de polpa para o LDPE ficou bem evidente nesse tratamento, sendo possível observar claramente um agregado na maior ampliação. Pode-se dizer que ocorreu uma mistura em agregados, no entanto, observa-se que praticamente não houve quebra de ligação na face de ruptura entre reforço e matriz. O que é evidenciado em geral é um rompimento da própria madeira para que a ruptura ocorresse, possivelmente devido à sensibilidade do reforço, uma vez que passou por diversas etapas químicas de refino. Apesar de ocorrer pouco encapsulamento do reforço pela matriz, possivelmente por esta ser proveniente de processos de reciclagem e apresentar ligações mais curtas que o material virgem, estes se apresentaram bem aderidos.

Na figura 22 é apresentada a análise superficial do compósito de LDPE reciclado reforçado com polpa química não branqueada, o qual demonstrou características semelhantes para a amostra de LDPE virgem.

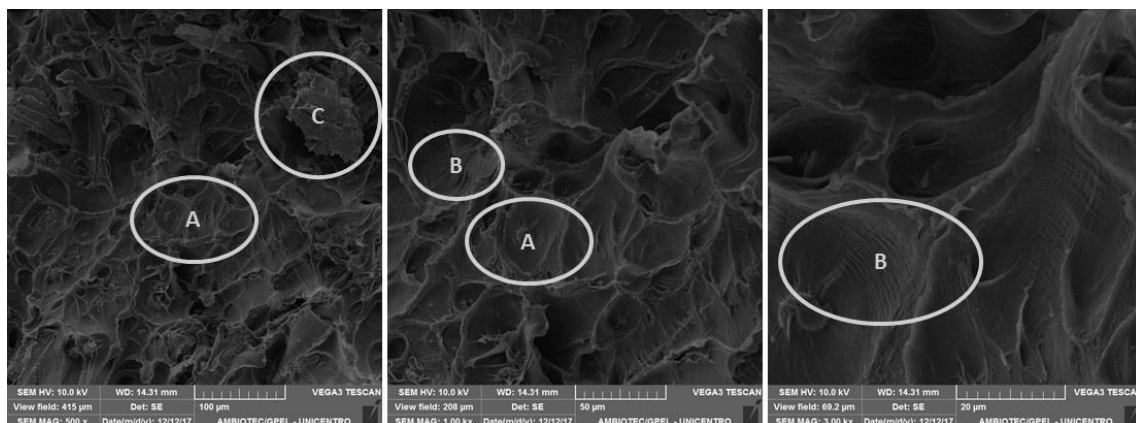


Nota: A – Cavidades. B – Feixe de fibras.

Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEr com a Polpa química não branqueada

Aqui também se verificou a presença de cavidades superficiais, podendo representar uma fraca adesão. É possível observar a formação de feixes de fibras e fibras quebradas, assim como no tratamento 5 o LDPE não envolveu totalmente o reforço, sendo esta a possível razão para a sensibilidade do mesmo. Em comparação com o compósito com LDPE virgem, percebe-se uma menor proporção de matriz quando utilizado LDPE reciclado, possivelmente devido as menores ligações formarem menos arranjos. A deficiência da fase matriz prejudica as características elásticas do material consequentemente favorecendo a quebra das fibras.

Na figura 23, é apresentado o compósito de LDPE reciclado reforçado com polpa mecânica, apresentou características semelhantes ao do tratamento 3 (Figura 19), uma vez que também demonstrou tendência à formação de placas, no entanto com superfície enrugadas e com a formação de alguns amontoados de fibras, possivelmente devido à matriz, assim como nos demais compósitos com LDPE reciclado.



Nota: A – Estrutura em placas. B – Enrugamento. C – Amontoado de fibras.

Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEr com a Polpa mecânica.

Na Figura 24 é possível observar a micrografia superficial do compósito com LDPE reciclado e farinha de madeira. Nessa Figura, o comportamento da superfície de ruptura do compósito foi semelhante ao observado na Figura 20 representando o mesmo reforço com LDPE virgem.

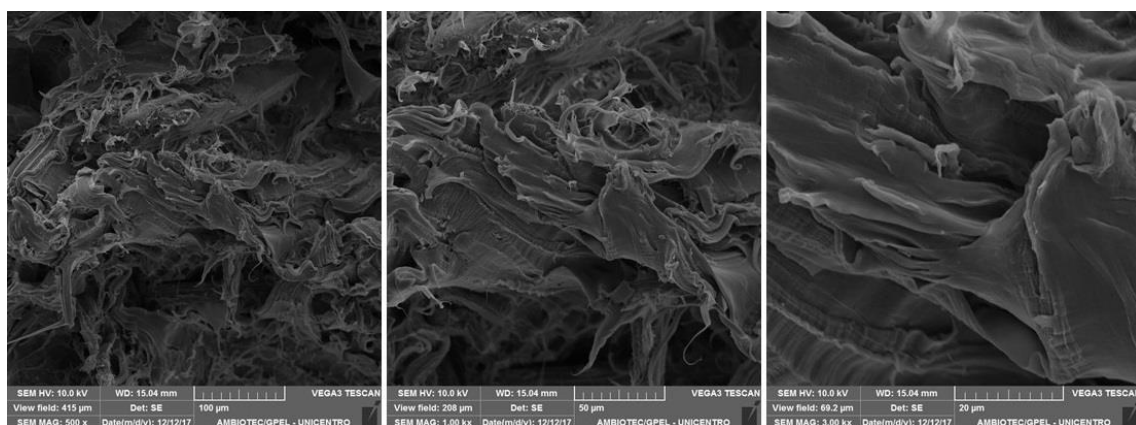


Figura 24. Micrografia eletrônica de varredura apresentando o acoplamento entre o LDPEr com a farinha de madeira.

Devido à farinha de madeira ser formada por partículas, possivelmente não necessite de ligações complexas para envolver e fundir-se à matriz, logo, não apresenta resposta superficial ao uso de LDPE reciclado ou virgem.

O compósito apresentou paredes enrugadas, demonstrando a presença de partículas envoltas pela matriz, pouca quebra de partícula e boa adesão. A adesão e dispersão ao LDPE reciclado é melhorada quando comparado aos demais reforços aderidos ao termoplástico possivelmente devido à melhor interação granulométrica da farinha com as ligações e reações realizadas pelo LDPE.

Gurram (2002), estudou compósitos com diferentes tamanhos de partículas de *Pinus* sp. como reforço. Quanto menor o tamanho da partícula, maior o índice de fluidez dos compósitos com HDPE, este raciocínio pode explicar a homogeneidade das misturas aqui apresentadas com LDPE, uma vez que quanto maior a fluidez, menor a formação de agregados.

5.1.3. Densidade

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de densidade por tratamento em g/ cm³.

Tabela 5. Valores médios de densidade dos compósitos.

Tratamento	Reforço	Matriz	Densidade (g/ cm ³)
1	Polpa química branqueada	LDPE	0,9244
2	Polpa química não branqueada		0,9651
3	Polpa mecânica	Virgem	0,9017
4	Farinha de madeira		0,9249
5	Polpa química branqueada	LDPE	0,9849
6	Polpa química não branqueada		0,9241
7	Polpa mecânica	reciclado	0,9839
8	Farinha de madeira		0,8916
Média			0,9376

Para densidade, os compósitos apresentaram comportamento semelhante, possivelmente devido à utilização do mesmo método de moldagem, nas mesmas condições ambientais e nas mesmas proporções, variando somente a composição, a qual cada constituinte apresenta componentes provenientes da mesma matéria-prima. A densidade responde diretamente à qualidade da produção do material. Os resultados padronizados para densidade indicam que não houve falhas no processo de moldagem, uma vez que acarretariam em bolhas e falhas no corpo de prova, diminuindo sua densidade.

5.2. Propriedades mecânicas dos compósitos.

5.2.1. Tração

Na Tabela 6 são apresentadas as médias das propriedades de tração separadas para cada fator avaliado.

Tabela 6. Média de resistência e módulo de elasticidade à tração separados por fatores estudados.

FATOR	NÍVEL	TENSÃO (MPa)	E (MPa)
Matriz	LDPE Virgem	12,69 a	1228,56 a
	LDPE Reciclado	9,18 b	927,19 b
Reforço	Polpa química branqueada	12,39 b	937,82 b
	Polpa química não branqueada	7,40 d	730,62 b
	Polpa mecânica	14,35 a	1798,29 a
	Farinha de madeira	9,60 c	844,77 b
Interação	F1 x F2	11,128*	16,33**

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de *Tukey* ao nível de 1% de probabilidade de erro. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente.

* Significativo à 5% de probabilidade de erro. ** Significativo à 1% de probabilidade de erro.

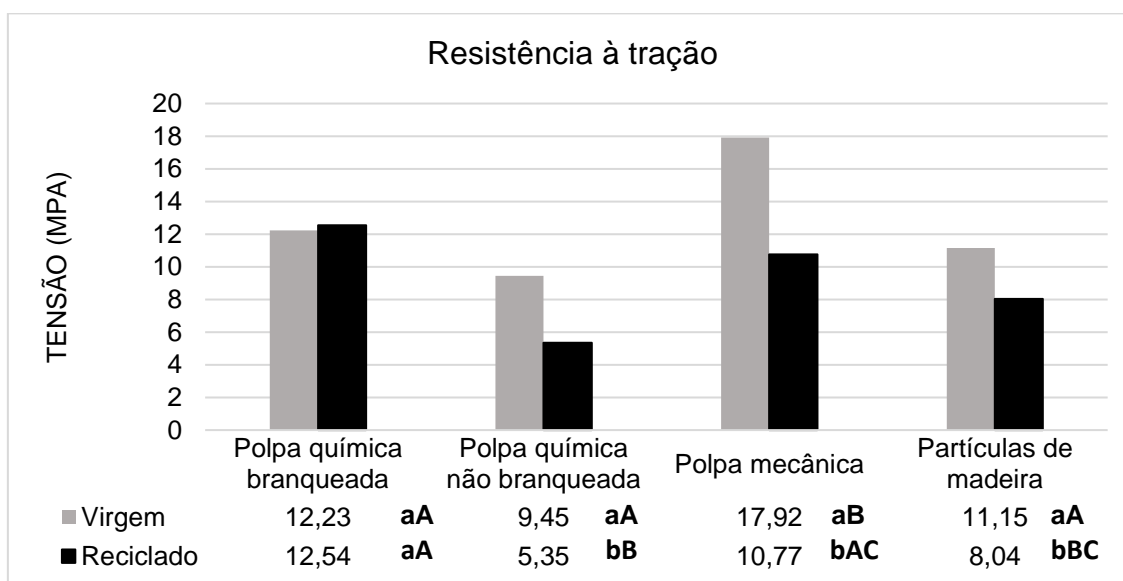
Nota-se que a matriz virgem apresenta propriedades superiores que a reciclada, tanto para tensão na força máxima à tração quanto para módulo de elasticidade (E).

Nenhum compósito foi igual a outro estatisticamente para os resultados de tensão na força máxima. Os melhores resultados encontrados dentre os reforços foi de 14,35 e 1798,29 MPa para tensão e E respectivamente para a polpa mecânica, tais valores superaram os encontrados para as matrizes em ambos os ensaios. A polpa química não branqueada apresentou os piores resultados dentre todas as matérias-primas utilizadas. Para E, com exceção da polpa mecânica, os demais reforços não apresentaram diferença significativa.

Nenhum reforço foi igual a outro estatisticamente para os resultados de tensão na força máxima.

Na Figura 25 e 26 são apresentados os resultados para tensão na força máxima à tração e módulo de elasticidade à tração respectivamente.

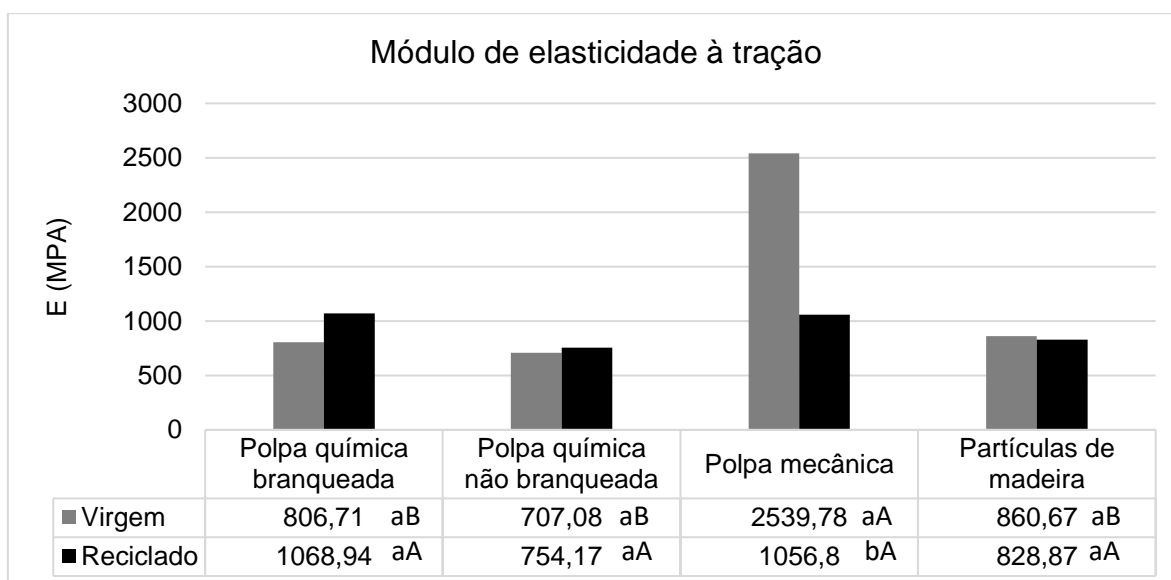
Figura 25. Resistência à tração em cada tratamento.



Nota: $F = 18,67^{**}$

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de *Tukey* ao nível de 1% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na coluna referem-se à matriz utilizada, letras maiúsculas comparadas em linha referem-se aos reforços utilizados. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente. ** Significativo à 1% de probabilidade de erro.

Figura 26. Módulo de elasticidade à tração em cada tratamento.



Nota: $F = 16,33^{**}$

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de *Tukey* ao nível de 1% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na coluna referem-se à matriz utilizada, letras maiúsculas comparadas em linha referem-se aos reforços utilizados. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente. ** Significativo à 1% de probabilidade de erro.

Quanto aos resultados de Tensão na força máxima à tração (Figura 25), é possível observar que com exceção do compósito produzido com polpa química branqueada, todos os demais apresentaram diferença quanto ao uso de matriz virgem e reciclada, onde o uso de LDPE virgem se mostrou superior. Quando comparado aos resultados do ensaio com LDPE puro (50% reciclado + 50% virgem) encontrados por Agnes (2015) de 9,80 Mpa, observa-se que para tensão na força máxima, o reforço de polpa química não branqueada se mostrou ineficiente na melhoria da propriedade no compósito assim como a farinha de madeira acoplada ao LDPE reciclado.

O compósito de LDPE virgem reforçado com polpa mecânica se mostrou o melhor componente para a propriedade de tensão na força máxima.

Hillig (2008) avaliou as propriedades de compósitos injetados de HDPE (polietileno de alta densidade) produzidos com serragem de MDF e serragem de Pinus. Seus experimentos resultaram em valores de resistência à tração variando de 12,66 MPa à 22,37 Mpa, em média superiores ao do trabalho aqui desenvolvido, onde o maior resultado para resistência à tração foi obtido com reforço de polpa mecânica (MDF) 17,92 Mpa. Essa diferença pode ser explicada pelo método de moldagem. Agnes (2015) comparou os processos de moldagem por injeção e compressão e verificou que o método teve influência nas propriedades mecânicas que, em geral, foram maiores para os corpos de prova injetados. Os corpos de prova obtidos por compressão apresentaram propriedades mecânicas e densidade inferiores às dos produzidos por injeção.

Quanto à comparação entre o uso de LDPE virgem e reciclado, observou-se que o compósito que apresentou melhores resultados para tensão na força máxima foi o que apresenta em sua composição o polímero virgem, acoplado à polpa mecânica (17,88 Mpa), no entanto, dentre as misturas com polietileno reciclado, observou-se tendência ao bom acoplamento com a polpa branqueada, apresentando os melhores resultados (12,54 Mpa) para esta propriedade, provavelmente devido à fluidez dos componentes na massa, uma vez que a polpa branqueada é mais industrializada e o polietileno reciclado, devido ao próprio processo de reciclagem apresenta ligações químicas mais curtas.

Os resultados encontrados para módulo de elasticidade para todos os compósitos produzidos variaram de 707,08 a 2539,78 Mpa (Figura 26), os quais foram superiores aos do LDPE isolado encontrado por Agnes (2015) de 212,9, indicando

que a utilização de reforço ao termoplástico aumenta notavelmente a rigidez do material para todos os reforços.

Sdrobiş et al. (2012), trabalharam com polpas branqueadas e não branqueadas de *Pinus* sp. na fabricação de compósitos de LDPE, encontrando valores de módulo elástico à tração de 246,4 Mpa e 242,2 MPa, respectivamente, inferiores ao deste trabalho, não variando muito à da matriz pura (AGNES, 2015). Para resistência à tração, os autores obtiveram 10,9 e 10,6 Mpa para polpa branqueada e não branqueada, respectivamente, valores próximos aos encontrados aqui. Yang (2016) obteve resultados para resistência à tração variando de 12,20 a 14,13 Mpa, utilizando matriz de LDPE e cascas vegetais como reforço. Provavelmente, a maior resistência e a menor rigidez das peças daquele estudo são devidas ao diferente método de processamento, onde não se fez uso de extrusora, mas sim de um misturador térmico. Outros fatores como granulometria do reforço, tipo de agente de acoplamento e proporção “matriz x reforço” influenciam nos resultados.

Os compósitos produzidos com polpa química não branqueada apresentaram os menores valores tanto para tensão de ruptura quando para módulo Young. De acordo com Ashori et al. (2010), diversos fatores diferem um reforço do outro, não se restringindo apenas ao conteúdo de lignina, uma vez que a farinha de madeira não apresentou resultados tão satisfatórios quanto a polpa mecânica. Os extrativos, granulometria, condições ambientais, espécie, etc., têm efeitos marcantes nas propriedades mecânicas e físicas.

Observou-se considerável melhora na resistência à tração quando utilizado a polpa mecânica ao invés da farinha de madeira. Ashori et al. (2010) em estudo sobre os tamanhos de partículas, comparou as espécies de *Quercus castaneifolia* e *Pinus eldarica* utilizando polipropileno (PP) como matriz. Os resultados mostraram que a fibra de *Pinus eldarica* teve efeito superior nas propriedades mecânicas. Assim como no estudo aqui proposto, este efeito foi explicado pelo maior comprimento de fibra e relação de aspecto do *Pinus eldarica* em comparação com a fibra de *Quercus castaneifolia*. A melhora das propriedades mecânicas alcançadas pode ser atribuída ao maior comprimento da fibra.

Spence et al. (2010), em seus estudos sobre a composição de polpas de madeiras de folhosas e coníferas branqueadas e não branqueadas, concluiu que quanto maior o teor de lignina, maior o diâmetro da fibrila da polpa, aliada a avaliação

de Ashori et al. (2010), pode-se inferir que teores maiores de lignina tendem a elevar as propriedades do compósito.

5.2.2. Flexão

Na tabela 7 são apresentadas as médias das propriedades de flexão separadas para cada fator avaliado.

Tabela 7. Média de resistência e módulo de elasticidade à flexão separados por fatores estudados.

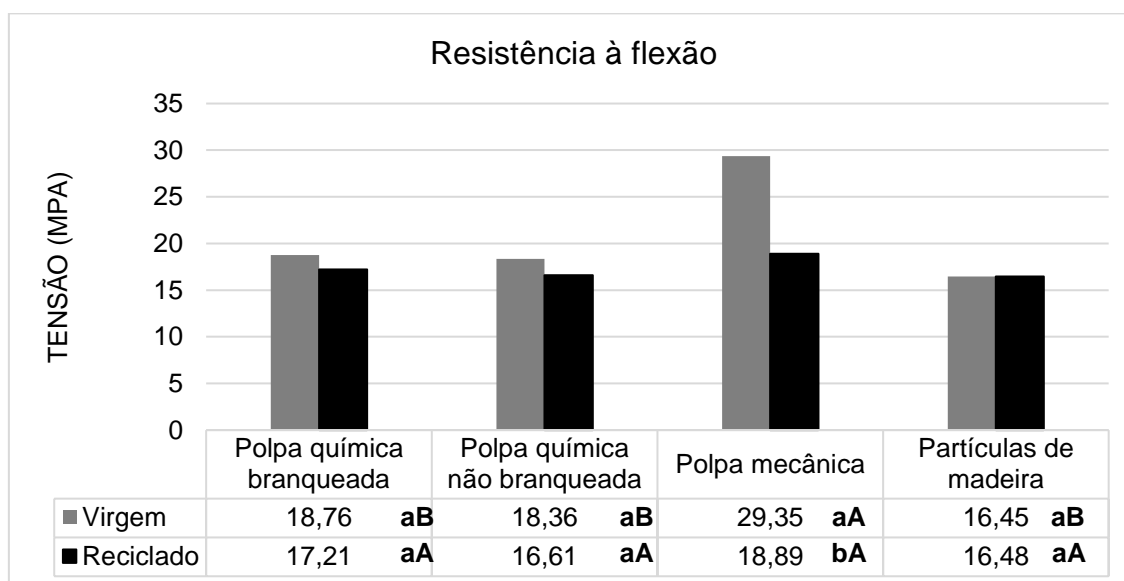
FATOR	NÍVEL	MOR (MPa)	MOE (MPa)
Matriz	LDPE Virgem	20,73 a	808,71 a
	LDPE Reciclado	17,30 b	632,65 b
Reforço	Polpa química branqueada	17,99 b	636,57 b
	Polpa química não branqueada	17,48 b	587,59 b
	Polpa mecânica	24,12 a	1037,87 a
	Farinha de madeira	16,47 b	620,69 b
Interação	F1 x F2	10,30**	45,55**

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de *Tukey* ao nível de 1% de probabilidade de erro. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente. * Significativo à 1% de probabilidade de erro. ** Significativo à 1% de probabilidade de erro.

Na Tabela 7 são apresentadas estimativas das propriedades de flexão para todos os componentes utilizados. É possível observar que a matriz de LDPE virgem se mostra superior a da matriz reciclada, tanto para resistência à flexão (MOR) quanto para módulo de elasticidade à flexão (MOE). Dentre os reforços estudados, a polpa mecânica tende a apresentar valores maiores que os demais. Comparando a polpa química branqueada com a não branqueada, pode-se notar que estas não apresentaram diferença significativa em suas propriedades. A farinha de madeira e a polpa química branqueada apresentaram os menores valores de MOR e MOE respectivamente.

Com exceção da polpa mecânica, os demais reforços isolados não apresentaram diferença significativa.

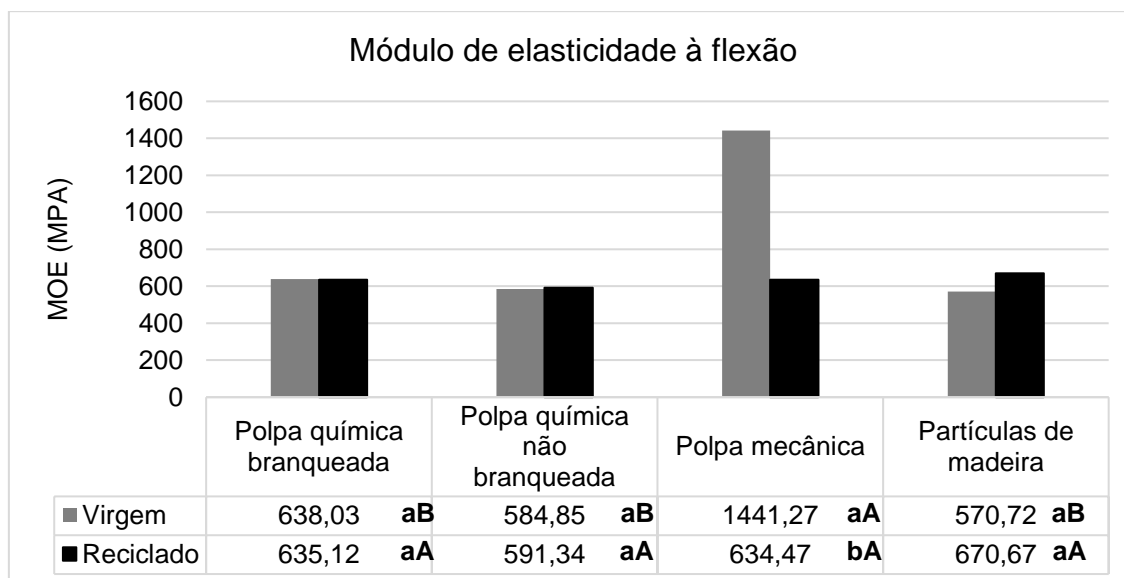
Figura 27. Resistência à flexão em cada tratamento.



Nota: F= 10,30**

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de *Tukey* ao nível de 1% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na coluna referem-se à matriz utilizada, letras maiúsculas comparadas em linha referem-se aos reforços utilizados. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente. ** Significativo à 1% de probabilidade de erro.

Figura 28. Módulo de elasticidade à flexão em cada tratamento.



Nota: F= 45,55**

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de *Tukey* ao nível de 1% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na coluna referem-se à matriz utilizada, letras maiúsculas comparadas em linha referem-se aos reforços utilizados. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente. ** Significativo à 1% de probabilidade de erro.

Para resistência à flexão, os maiores valores foram obtidos para o compósito reforçado com polpa mecânica. Os compósitos produzidos com farinha de madeira apresentaram os menores valores de resistência, no entanto, para módulo de elasticidade à tração, estes foram semelhantes aos demais, principalmente quando utilizado LDPE reciclado.

Quando comparado com os resultados obtidos por Agnes (2015) testando LDPE isoladamente, os resultados aqui obtidos variando de 16,45 a 29,35 Mpa para resistência à flexão foram superiores aos do autor, de 4,52 Mpa. Indicando que a fusão do reforço ao LDPE gerou um material de melhores propriedades quando comparados com o resultado isolado da matriz.

Em pesquisa com HDPE, Hillig et al. (2008) encontraram valores de resistência à flexão de 31,87 e 31,88 Mpa para compósitos com serragem de MDF e serragem de madeira, respectivamente. Valores superiores ao deste estudo influenciados pelo tipo de plástico utilizado, granulometria, proporção de reforço utilizado e tipo do reforço, uma vez que a serragem é proveniente do corte de MDF previamente produzidos.

Yang (2016) estudando compósitos de LDPE reforçados com cascas vegetais obteve resultados para resistência à flexão variando entre 10,48 e 19,80 Mpa quando melhorados com um tipo de corante, valores em média inferiores aos encontrados nos tratamentos aqui estudados.

Agnes (2015) encontrou valor médio para módulo de elasticidade à flexão do LDPE de 62,45 Mpa, consideravelmente menores que todos os tratamentos propostos aqui que variaram de 570,72 a 1441,27 Mpa. Tais resultados indicam que o LDPE melhora suas propriedades com adição de reforços, sendo eficaz a produção do compósito.

Para modulo de elasticidade à flexão, Hillig et al. (2008), encontrou valores variando de 2279 a 2254,33 Mpa para serragem de MDF e serragem de madeira respectivamente. Nos resultados aqui apresentados o maior valor para módulo de elasticidade foi para o compósito com LDPE virgem e polpa mecânica, que se equivale ao MDF, alcançando 1441,27 Mpa, seguido do compósito de partículas com a metade da rigidez (670,67 Mpa). Cabendo a mesma justificativa citada anteriormente para resistência à flexão.

6. CONCLUSÕES

Pode-se produzir materiais compósitos com boas propriedades físico-mecânicas e estabilidade térmica melhorada.

Os compósitos reforçados com polpa mecânica apresentaram as melhores propriedades mecânicas. A variação da polpa afetou as propriedades mecânicas. O processo de deslignificação foi ineficaz para a melhoria da qualidade, porém, o branqueamento melhora a qualidade do compósito produzido com polpa química.

Houve melhora no comportamento térmico do compósito relacionado ao LDPE puro. A análise termogravimétrica mostra uma degradação em dois estágios para os compósitos e mostrou maior estabilidade para os compósitos do que para as matérias-primas isoladas. A adição de reforço a matriz reduziu a velocidade de degradação do material.

A microscopia mostrou que o acoplamento foi eficaz nos compósitos evidenciando a importância do uso de agente de acoplamento.

Este trabalho mostrou que a polpa mecânica melhorou as propriedades de tração e flexão do material compósito. Se o objetivo da aplicação for a maior resistência mecânica é preferível o uso desta matéria-prima.

Todos os compósitos produzidos apresentaram boas propriedades e possibilidade de uso no mercado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEODATO, S. "Madeira plástica" ganha espaço no mercado. **Valor econômico**, São Paulo, 30 jan. 2014.

ADDIVANT CORPORATION. Technical information Polybond® 3009. Disponível em: https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product_data_sheets/material_science/addivant/polybond_3009_pds.pdf. Acesso em 05 de outubro de 2018.

AGNES, E. A. **COMPÓSITOS POLÍMERO-FIBRA PRODUZIDOS POR MEIO DE DOIS PROCESSOS DE MOLDAGEM**. 2015. 30 p. Monografia (Engenharia Florestal) - Universidade Estadual do Centro-oeste - UNICENTRO, Irati, 2015.

AGNES, E. A.; HILLIG, E.; LANSSANOVA, L. R.; GOMES, M. S.; ROQUE, R. H. Viabilidade Técnica de Produção de Compósitos de Polietileno (LDPE) reforçados com fibras celulósicas por meio de moldagem por injeção. In: Simpósio Brasileiro de Pós-Graduação em Ciências Florestais, 09., 2016, Guarapari, ES. **Anais...** Guarapari: Universidade Federal do Espírito Santo, 2017. p. 1174-1178.

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A.. Reinforced polypropylene composites: effects of chemical compositions and particle size. **Bioresource technology**, v. 101, n. 7, p. 2515-2519, 2010.

ASHORI, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!. **Bioresource technology**, v. 99, n. 11, p. 4661-4667, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7190**: Projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3878-01**. Standard terminology for composite materials. West Conshohocken, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D1037-06**. Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Material. West Conshohocken, 2006.

BALATINECZ, J. J.; PARK, B-D. The effects of temperature and moisture exposure on the properties of wood-fiber thermoplastic composites. **Journal of thermoplastic composite materials**, v. 10, n. 5, p. 476-487, 1997.

BENDER, D.A.; WOLCOTT, M.P.; DOLAN, J. D.. Structural design and applications with wood-plastic composites. **Wood Design Focus**. 16(3): 2006, 13-16.

BERRADA, E. Recouvrance hygrothermique du bois vert. 148 p. **Thesis**, Université Montpellier, France, 1991.

BIGG, D. M., HISCOCK, D. F., PRESTON, J. R., & BRADBURY, E. J. High performance thermoplastic matrix composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 1, n. 2, p. 146-160, 1988.

BISMARCK, A.; BALTAZAR-Y-JIMENEZ, A.; SARIKAKIS, K.. Green composites as panacea? Socio-economic aspects of green materials. **Environment, Development and Sustainability**, v. 8, n. 3, p. 445-463, 2006.

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review. **Polym. -Plast. Technol. Eng.**, v. 37, n. 4, p. 451-468, 1998.

BRANDT, C.W.; FRIDLEY, K.J. Effect of load rate on flexural properties of wood-plastic composites. **Wood and Fiber Science**, v.35, n.1, p.135-147, 2003.

BRASKEM, 2015. **Boletim Técnico**. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br>>. Acessado em 04 de outubro de 2017.

BRIEF, L.. Opportunities in natural fiber composites. **Lucintel LLC, Irving (TX)**, 2011.

BOS, H. L.; VAN DEN OEVER, M. J. A. **Proceedings of the Fifth International Conference on Wood fiber-Plastic Composites**, May 26-27, Madison Wisconsin 1999, p.79.

BOWYER, J.; SHMULSKY, R.. **Forest Products and Wood Science: An Introduction (4th ed.)**. Iowa State University Press, Des Moines: 2003.

CAI, Z. Selected properties of MDF and flakeboard overlaid with fiberglass mats. **Forest Products Journal**. 56(11/12): 2006, 142–146.

CAI, Z.; ROSS, R. J.. Chapter 12, “Mechanical Properties of Wood-Based Composite Materials”. In: Forest Products Laboratory, **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**, General Technical Report FPL-GTR-190, USDA, Forest Service, Madison, WI: 2010, p. 12.1 – 12.10.

CALLISTER, W. D. **Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales**. Vol. 1. Reverté, 2002.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH D. G.. **Materials science and engineering**. Vol. 5. NY: John Wiley & Sons, 2011.

CANDIAN, L. M. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais**. 2007. 153 p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-2007.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum**, Maringá, v.24, n.6, p.1599-1602, 2002.

Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1-5, 2009.

CLEMONS, C. Wood-plastic composites in the United States. **Forest Products Journal**, v.52, n.6, p.10-18, 2002.

CLEMONS, C.; CAUFIELD, D. F. Chapter 15: "**Wood Flour**", in Functional Fillers for Plastics. p. 249-290, Weinheim: 2010.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulping Bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: Tappi, 1996.

DESCH, H.E; DINWOODIE, J.M **Timber Structure, Properties, Conversion and Use (7th ed.)**. Macmillan Press Ltd, New York: 1996.

Duke University, Environmental Defense Fund, Johnson & Johnson, McDonald's, Prudential Insurance Company of America and Time Inc. White Paper n. 5: "**Environmental Comparison of Bleached Kraft Pulp Manufacturing Technologies**". Durham. 1995

ECKERT, C.. Opportunities for natural fibers in plastic composites. In: **Progress in Wood Fiber-Plastic Composites Conference**. 2000

ENGLISH, B., CLEMONS, C. M., STARK, N., & SCHNEIDER, J. P.. **Waste-wood-derived fillers for plastics**. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-GTR-91. Madison: 1996.

Forest Products Laboratory. **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**. USDA General Technical Report FPL-GTR-113. U.S. Department of Agriculture Forest Service, Madison: 1999.

FU, S. Y., FENG, X. Q., LAUKE, B., & MAI, Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.

GALDAMEZ, E. V. C.; CARPINETTI, L. C. R.. Application design of experiments in the injection molding process. **Gestão & Produção**, v. 11, n. 1, p. 121-134, 2004.

GARBIM, V. J. "Aditivos de compatibilidade e Agentes de acoplamento". **CENNE**, 2013.

GORDON, J. E., The New Science of Strong Materials (or why you don't fall through the floor), **2nd ed.**, **Princeton University Press**, p. 179 Princeton, NJ: 1988.

JUNIOR, M. G., NOVACK, K. M., BOTARO, V. R., PROTÁSIO, T. D. P., & COUTO, A. M.. Caracterização físico-química de fibra e polpas de *Bambusa vulgaris* Schrad para utilização em compósitos poliméricos. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 33, n. 1, p. 33-42, 2013.

GURRAM, S.. Application of Biorenewable Fibers in Composites. IONAL CONFERENCE, 2002, Saskatoon. **Proceedings... Saskatoon: University of Saskatchewan**, 2002.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. [s], 1999.

HEMMINGER, W.; SARGE, S. M. **Handbook of thermal analysis and calorimetry. Principles and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

HILLIG, É., IWAKIRI, S., ANDRADE, M. Z., & ZATTERA, A. J.. Characterization of composites made from high density polyethylene (HDPE) and furniture industry sawdust. **Revista Árvore**, v. 32, n. 2, p. 299-310, 2008.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (**ISO178**), Determination of Flexural Properties, 2011.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (**ISO527**), Determination of Tensile Properties, 2012.

KANO, T.; IWAMIDA, T.; SUMI, Y. Energy consumption in mechanical pulping. **Pulp & Paper Canadá**, 1982.

KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; GLASSER, W.G. Relaxation behavior of the amorphous components of wood. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 617-624. 1987.

KODRE, K. V., ATTARDE, S. R., YENDHE, P. R., PATIL, R. Y., & BARGE, V. U.. Differential Scanning Calorimetry: A Review. **Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 3, n. 3, p. 11-22, 2014.

KOKTA, B. V.; RAJ, R. G.; DANEULT, C. Use of wood flour as filler in polypropylene: Studies on mechanical properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 28, n. 3, p. 247-259, 1989.

KU, H., WANG, H. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 4, p. 856-873, 2011.

KUMAR, A.; GUPTA R. K. **Fundamentals of polymer engineering, revised and expanded**. CRC Press, 2003.

MACIEL, A. da S. **Chapas de partículas aglomeradas de madeira de *Pinus elliottii* ou *Eucalyptus grandis*, em mistura com poliestireno e polietileno tereftalato**. 2001. 115f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

McKENZIE, A. W. **A guide to pulp evaluation**. CSIRO, Division of Forest Products, 1994.

McNATT, J.D. **Basic engineering properties of particleboard**. No. FSRP- FPL–206. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. Madison: 1973.

MESSNER, K.; SREBOTNIK, E. Biopulping: an overview of developments in an environmentally safe paper-making technology. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 13, n. 2-3, p. 351-364, 1994.

MORTON, J., ROSSI, L., "Current and Emerging Applications for Natural and Wood Fiber Composites", Proc. **7th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites**, Madison, WI, Forest Products Society, 2003.

MYERS, G. E., CHAHYADI, I. S., COBERLY, C. A., & ERMER, D. S.. Wood flour/polypropylene composites: influence of maleated polypropylene and process and composition variables on mechanical properties. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 15, n. 1, p. 21-44, 1991.

NWABUNMA, D.; KYU, T.; KEAWWATTANA, W.; MATKAR, R. A., "7. Morphological Phase Diagrams of Blends of Polypropylene Isomers with Poly(Ethylene–Octene) Copolymer". **Polymer Engineering Faculty Research**. **925**. 2007.

OKSMAN N.; SAIN, M.. Wood-polymer composites. **Woodhead Publishing, Ltd.** 384 p. Cambridge. 2008.

PANSHIN, A. J. Chapter 13: "Wood Flour", in **Forest Products: Their Sources, Production, and Utilization**, p. 265-271, McGraw-Hill, New York: 1962.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. D.. **Textbook of Wood Technology** (4th ed.). McGraw-Hill, New York: 1980.

Qian, D., Bao, L., Takatera, M., Kemmochi, K., & Yamanaka, A. Fiber-reinforced polymer composite materials with high specific strength and excellent solid particle erosion resistance. **Wear**, v. 268, n. 3-4, p. 637-642, 2010.

REICHEL, R. Scanning electron microscopy. In: **Science of microscopy**. Springer, New York, NY, 2007. p. 133-272.

REINEKE, L. H.. **Wood flour**. US Dept. of Agriculture, Forest Service Forest Products Laboratory, 1966.

ROFFAEL, E.; DIX, B.; SCHNEIDER, T. Thermomechanical and Chemothermomechanical for Medium Density Fibreboards. **Holzforschung**. 55.2. p 214 – 218. 2001.

ROWE, J. W.; CONNER, A. H. **Extractives in Eastern Hardwoods-A Review**. FOREST PRODUCTS LAB MADISON WIS, 1979.

SAHEB, D. Nabi et al. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in polymer technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.

SANADI, A. R., CAULFIELD, D. F., STARK, N. M., & CLEMONS, C. C.. Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic-polypropylene composites. In: **Proceedings of 5th Inter. Conf. on Wood Plastic Composites, Madison, Wisconsin, May**. 1999. p. 26-27.

SANTOS, W. D.; MÓL, G. D. S.; MATSUNAGA, R. T.; DIB, S. M. F.; CASTRO, E. N. F.; SILVA, G. D. S.; FARIAS, S. B.. Química e sociedade. **São Paulo: Nova Geração**, 2005.

SCHUT, J. H.. For compounding, sheet & profile, wood is good. **Plastics Technology**, v.45, n.3, p.46(7), 1999.

SCHWARZKOPF, M. J.; BURNARD, M. D.. Wood-plastic composites—Performance and environmental impacts. In: **Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts**. Springer, Singapore, 2016. p. 19-43.

SDROBIŞ, A.; DARIE, R. N.; TOTOLIN, M.; CAZACU, G.; VASILE, C.. Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 4, p. 1873-1880, 2012.

SHENOY, A. V.; SAINI, D. R.. "THERMOPLASTIC MELT RHEOLOGY AND PROCESSING." (1996).

SILVA, A. C.. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. 2002. 122 p. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2002.

SIMPLÁS. Seminário Internacional sobre WPC. **Boletim Informativo do Simplás**. Sindicato das Indústrias de Material Plástico do Nordeste Gaúcho, n. 38. 2008.

SIMPSON, W.; TENWOLDE, A.. Physical properties and moisture relations of wood. **Chapter**, v. 3, p. 2-1, 1999.

SIMPSON, R. J.; SELKE, S. E. "Composite materials from recycled multi-layer polypropylene bottles and wood fibers, Polymer Prepr., **American Chemical Society**., Div. Polym. Chem., 82, 148-149, 1992.

SIXTA, H.. Pulp properties and applications. **Handbook of pulp**, p. 1009-1067, 2006.

MARKARIAN, J. Additive developments aid growth in wood-plastic composites. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 4, n. 11, p. 18-21, 2002.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. J.. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, v. 17, n. 4, p. 835-848, 2010.

SPINACÉ, M. A. da S ; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Revista Química Nova**, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.

STARK, N. M. Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. **Journal of thermoplastic composite materials**, v. 14, n. 5, p. 421-432, 2001.

STARK, N. M.; CAI, Z; CARLL, C.. Chapter 11, "Wood-Based Composite Materials Panel Products, Glued-Laminated Timber, Structural Composite Lumber, and Wood-Nonwood Composite Materials". In: **Forest Products Laboratory, Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**, General Technical Report FPL-GTR-190, USDA, Forest Service, Madison, WI: 2010, p. 11.1 – 11.26.

STARK, N. M.; ROWLANDS, R. E.. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. **Wood Fiber Science**, v.35, n.1, p.167-174, 2003.

STARK, N. M.; WHITE, R. H.; CLEMONS, C. M.. **Heat release rate of wood-plastic composites**. 1997.

STARK, N. M.. Wood fiber derived from scrap pallets used in polypropylene composites. **Forest Products Journal**, v. 49, n. 6, p. 39, 1999.

TITA, V. **Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados**. 1999. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1999.

TEIXEIRA, M. G.. **Aplicação de conceitos da ecologia industrial para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira**. 2005. 132 p. Dissertação (Mestrado em gerenciamento e tecnologias ambientais no processo produtivo) - **Universidade Federal da Bahia**. Salvador. 2005.

TODD, R. H.; ALLEN, D. K.; ALTING, L.. **Manufacturing processes reference guide**. Industrial Press Inc., 1994.

TODOKORO, H.; EZUMI, M.. **Scanning electron microscope**. U.S. Patent n. 5,872,358, 16 fev. 1999.

VENA, P. F.. **Thermomechanical pulping (TMP), chemithermomechanical pulping (CTMP) and biothermomechanical pulping (BTMP) of bugweed (Solanum mauritanum) and Pinus patula**. 2005. Tese de Doutorado. University of Stellenbosch. Stellenbosch: 2005.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I.. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. **composites science and technology**, v. 63, n. 9, p. 1259-1264, 2003.

WIEDENHOEFT, A. C.; MILLER, R. B. Structure and function of wood. **Handbook of wood chemistry and wood composites**, p. 9-33, 2005.

WINANDY, J. E.; STARK, N. M.; CLEMONS, C. M. Considerations in recycling of wood-plastic composites. In: **Proc. 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium**. p. 9. 2004.

WOLCOTT, M. P.; SMITH, P. M.; ENGLUND, K. R. Technology and Market Issues Driving Wood-Plastic Development. **Wood Design Focus**, v. 16, n. 3, p. 3-5, 2006.

Yang, W.; Ge, L.; Lv, H.; Xia, M.; Ji, X.; Yao, Z.. Mechanical and thermal properties of low density polyethylene composites filled with dye-loaded shell powder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 42, 2016.