UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS EXPANDIDOS DE POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) – EVA REFORÇADOS COM PÓ DE MADEIRA E COM FIBRA DE BANANEIRA

Matheus Vinicius Gregory Zimmermann

Caxias do Sul – 2013

Matheus Vinicius Gregory Zimmermann

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS EXPANDIDOS DE POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) – EVA REFORÇADOS COM PÓ DE MADEIRA E COM FIBRA DE BANANEIRA

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, e orientada pelo Prof. Dr. Ademir José Zattera e co-orientado pela Prof[a]. Dr[a]. Ruth Marlene Campomanes Santana.

Caxias do Sul – 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

Z75d Zimmermann, Matheus Vinicius Gregory, 1985-
Desenvolvimento de compósitos expandidos de poli(etileno-co-acetato de vinila) – Eva reforçados com pó de madeira e com fibra de bananeira / Matheus Vinicius Gregory Zimmermann. - 2013.
115 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2013.
Apresenta bibliografia.
"Orientação: Prof. Dr. Ademir José Zattera, co-orientação: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana."

1. Materiais compostos - Testes. 2.Materiais – Testes. 3. Polímeros. I. Título.

CDU 2.ed.: 620.178

Índice para o catálogo sistemático:

1. Materiais compostos - Testes 620.178
2. Materiais – Testes 620.1
3. Polímeros 678

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS EXPANDIDOS DE POLI (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) – EVA, REFORÇADOS COM PÓ DE MADEIRA E COM FIBRA DE BANANEIRA

Matheus Vinicius Gregory Zimmermann

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 25 de Fevereiro de 2013.

Banca Examinadora:

Dr. Ademir José Zattera (orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Dr. Carlos Arthur Ferreira
Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Drª. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Drª. Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Drª. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Renato J. Zimmermann e Maria Beatriz G. Zimmermann, aos meus irmãos Márcio e Marcos, à minha namorada Viviane e aos meus colegas e amigos pelo incentivo, compreensão e carinho, não somente na realização deste trabalho, mas durante todo o tempo, até a conclusão do curso.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ademir José Zattera, pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho, e à professora Ruth Marlene Campomanes Santana, pela co-orientação e idealização deste trabalho.

Aos professores da Universidade de Caxias do Sul, do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Processos e Tecnologias – PGEPROTEC –, que contribuíram direta e indiretamente para a minha formação.

À bolsista de Iniciação Científica Taís Caroline Turella, pelo auxílio no desenvolvimento de toda a parte prática na extração das fibras de bananeira e produção dos compósitos.

Aos doutorandos Matheus Poletto e Heitor Luiz Ornaghi Jr., pelos conselhos que enriqueceram este trabalho e também toda a minha formação.

Aos colegas do PGEPROTEC, pela companhia nos estudos, e aos colegas do Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos do LPol Jorge Gomes e Damiani Büdke, pelo auxilio nas etapas de processamento e análise dos materiais.

À minha família, principalmente meus pais, pelo incentivo e apoio incondicional nesta etapa da minha vida.

TRABALHOS REALIZADOS

TRABALHOS EM CONGRESSOS

- ZIMMERMANN, M. V. G.; SANTANA, R. M. C.; ZATTERA, A. J. Cellular composites of poly(ethylene-co-vnyl acetate) - EVA, Reinforced with banana fiber. In: SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS – SLAP., Bogotá,2012.

- ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; SANTANA, R. M. C.; ZATTERA, A. J. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) and Wood Flour Expanded Composites. In: BRAZILIAN CONFERENCE COMPOSITES MATERIALS - BCCM1, 2012, Natal.

- ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; SANTANA, R. M. C.; ZATTERA, A. J. Fibra de bananeira como agente de reforço em compósitos poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 2012, Joinville - SC.

- ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; SANTANA, R. M. C.; ZATTERA, A. J. Compósitos expandidos de EVA com fibras naturais. In: **y**- CBECIMAT, 2012, Joinville - SC.

ARTIGO ACEITO

Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia: Influência do Tratamento Químico da Fibra de Bananeira em Compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão.

Matheus V. G. Zimmermann, Taís C. Turella, Ruth M. C. Santana, Ademir J. Zattera

RESUMO

Compósitos expandidos ou compósitos celulares reforçados com fibras vegetais são uma classe emergente de materiais que combinam boas propriedades mecânicas com densidade reduzida e capacidade superior de absorção de energia a impacto, isolamento térmico e acústico, quando comparados aos compósitos convencionais não expandidos. Os compósitos expandidos são constituídos basicamente de três fases, (1) a matriz polimérica, (2) o agente de reforço e (3) os espaços vazios no interior do compósito, que são denominados células. Nesse sentido, o presente estudo tem por objetivo o desenvolvimento de compósitos expandidos de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) reforçado com dois tipos de reforços de origem vegetal: a fibra de bananeira (FB) e o pó de madeira (PM), em diferentes concentrações e tamanhos de partícula. Inicialmente, foi avaliada a influência do tratamento alcalino em diferentes concentrações, nas propriedades térmicas (TGA), químicas (FTIR), físicas e morfológicas (MEV) da FB, e as propriedades mecânicas (rasgamento e tração) dos compósitos produzidos com a FB tratada. Para a produção dos compósitos expandidos, inicialmente, foi inserido na matriz do EVA o agente compatibilizante polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgMA) em uma extrusora monorrosca. A FB, o PM e os aditivos foram incorporados ao EVA/PEgMA em um moinho de rolos, e o composto foi conformado e expandido por compressão em uma prensa térmica com moldes de volumes variados. Os compósitos expandidos foram avaliados quanto às propriedades físicas (densidade e absorção de água), mecânica (resistência ao rasgamento, resistência à compressão e dureza), térmica (TGA), química (FTIR) e morfológica (MEV e MO). Os resultados demonstraram que os compósitos expandidos apresentaram redução de densidade de 70 a 30%, de acordo com o molde utilizado no processo de expansão. O uso de ambos os reforços vegetais interferem na estrutura morfológica das células nos compósitos expandidos, promovendo a formação de células de tamanho e formato heterogêneo, compostas por células abertas e fechadas. Os reforços também atuam como agentes de nucleação na formação das células, proporcionando redução do tamanho e aumento na densidade das células com o aumento do teor de carga. A resistência ao rasgamento tende a diminuir com a diminuição da densidade e aumento do teor de carga, enquanto as propriedades mecânicas de resistência à compressão e dureza aumentam com o aumento do teor de carga. Em todos os compósitos desenvolvidos, na região da interface polímero-fibra, os compósitos apresentam regiões com boas e fracas propriedades de adesão.

Palavras-chave: EVA; Fibra de Bananeira; Pó de Madeira; Compósitos Poliméricos Expandidos.

ABSTRACT

Expanded composites or vegetable fiber-reinforced cell composites are a new emerging class of materials combining good mechanical properties of reduced density, having superior ability of energy absorption at impact, as well as thermal and acoustic isolation. Expanded composites are basically constituted of three phases, the polymeric matrix, the reinforcing agent and the void spaces in the interior of the composite, called cells. In this context, the present study aims at the development of expanded poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites reinforced with two kinds of vegetable fibers, banana fiber (BF) and wood flour (WF) at different concentrations and particle sizes. Initially the influence of sodium hydroxide-based (NaOH) alkaline treatment at different concentrations was evaluated as regards thermal (TGA), chemical (FTIR), physical and morphological (SEM) properties of BF as well as mechanical properties (tear and tensile) of the composites obtained from treated BF. For the production of the expanded composites initially the compatibilizing agent maleic anhydride grafted polyethylene (PEgMA) was inserted into the EVA matrix with the aid of a single screw extruder. The BF and WF fibers were incorporated into EVA/PEgMA using an open roll mill and the composite was shaped and expanded using a thermal press having variable volume dies. The expanded composites were evaluated as for physical (density, water absorption), mechanical (tear strength and hardness), thermal (TGA), chemical (FTIR) and morphological (SEM) properties. The results demonstrated that the expanded composites attained between 70 and 30% reduction in density according to the die utilized in the expansion process. The use of both fibers affect the morphological structure of cells in the composites, promoting the formation of heterogeneous structures made up of open and closed cells. Vegetable fibers work as nucleating agents in the formation of cells, providing size reduction and increased density of the cells as a result of the increased filler content. Mechanical properties of tear strength tend to diminish with reduced density and increased filler content, while mechanical properties of compression strength and hardness increase with increased filler content. In the polymer-fiber interface all composites exhibit some regions of good adhesion and other ones of poor adhesion between the matrix and the vegetable fiber.

Key – words: EVA; Banana Fiber; Wood Flour; Expanded Polymer Composites.

Sumário

1 INTRODUÇÃO 18

2 OBJETIVO GERAL 20

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20

3 REFERENCIAL TEÓRICO 21

3.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS 21

3.1.1 Teoria da expansão de espumas poliméricas 22

3.1.2 Espumas de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) 24

3.2 ADITIVOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE EVA 26

3.2.1 Agente expansor 26

3.2.2 Agente reticulante 28

3.2.3 Lubrificantes 30

3.2.4 Cargas 31

3.3 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS 31

3.3.1 Pó de madeira 32

3.3.2 Fibras de bananeira 32

3.3.3 Composição química das fibras vegetais 35

3.3.4 Interface matriz / reforço 37

3.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS EXPANDIDOS 39

3.4.1 Processamento de compósitos expandidos via compressão 42

3. MATERIAIS E MÉTODOS 45

3.5 MATERIAIS 45

3.6 MÉTODOS 45

3.6.1 Obtenção das FB e PM 45

3.6.2 Composição 47

3.6.3 Processos de mistura e expansão dos compósitos 48

3.6.4 Caracterizações 49

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 54

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE BANANEIRA E DO PÓ DE MADEIRA 54

4.1.1 Influência do tratamento alcalino na fibra de bananeira (FB_B) nas propriedades do compósito 54

4.1.2 Considerações preliminares 61

4.2 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NOS COMPÓSITOS E NOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS UTILIZANDO O MOLDE DE EXPANSÃO B 61

4.2.1 Índice de Fluidez do Fundido - MFI 62

4.2.2 Parâmetros de reticulação e viscosidade dos compósitos de EVA 64

4.2.3 Propriedades mecânicas dos compósitos 67

4.2.4 Caracterização morfológica dos compósitos expandidos 71

4.2.5 Propriedades Físicas e Mecânicas dos Compósitos Expandidos 83

4.2.6 Considerações Preliminares 85
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS – TAMANHO DE PARTÍCULA "B" 86
4.3.1 Termogravimetria – TGA 86
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 89
4.3.3 Dureza 92
4.3.4 Resistência à compressão 95
4.3.5 Absorção de água 98
4.4 INFLUÊNCIA DO MOLDE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E MORFOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS E NÃO EXPANDIDOS. 102
5 CONCLUSÕES 106
6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 108

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: MICROGRAFIA DE MEV E REPRESENTAÇÃO DE UMA ESPUMA POLIMÉRICA DE (A) CÉLULA FECHADA E (B) CÉLULA ABERTA (ADAPTADO DE RABELLO, 2000). 21

FIGURA 2: MECANISMO DE CRESCIMENTO DE CÉLULAS EM POLÍMEROS EXPANDIDOS (ADAPTADO DE ZHANG, 2011). 23

FIGURA 3: FÓRMULA ESTRUTURAL DO COPOLÍMERO DE POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) – EVA (ZATTERA, 2004) 25

FIGURA 4: REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ACA (ADAPTADO DE LABARTA *ET AL.*, 2006B). 26

FIGURA 5: TERMOGRAMAS DE TGA DA DECOMPOSIÇÃO DO ACA E DO ACA MODIFICADA COM 10, 20, 30, 40 E 50% (EM MASSA) DE ZNO (PETCHEWATTANA & COVAVISARUCH, 2011). 27

FIGURA 6: ESTRUTURA QUÍMICA DO PERÓXIDO DE DICUMILA (ADAPTADO DE RABELLO, 2000). 29

FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EFEITO DA VISCOSIDADE NO GRAU DE EXPANSÃO DE ESPUMAS POLIMÉRICAS (AZEVEDO *ET AL.*, 2010). 29

FIGURA 8: MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE DICUMILA E REAÇÃO DE RETICULAÇÃO. (GULMINE & AKCELRUD, 2006) 30

FIGURA 9: ESTRUTURA DA FIBRA VEGETAL (ADAPTADO DE KABIR *ET AL.*, 2012) 33

FIGURA 10: ESTRUTURA ORGANIZACIONAL DOS TRÊS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DAS FIBRAS VEGETAIS (ADAPTADO DE KABIR *ET AL.*, 2012). 35

FIGURA 11: ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE (HON, 2000). 36

FIGURA 12: ESTRUTURA QUÍMICA DE UM DOS COMPONENTES DA HEMICELULOSE (ADAPTADO DE SANTOS *ET AL.*, 2012). 36

FIGURA 13: ESTRUTURA QUÍMICA DA LIGNINA DE EUCALIPTO (SANTOS *ET AL.*, 2012) 37

FIGURA 14: (A) ESTRUTURA QUÍMICA DO ANIDRIDO MALEICO E (B) MODELO HIPOTÉTICO DA INTERFACE ENTRE O PEGMA E A FIBRA DE BANANEIRA (ADAPTADO DE BECKER *ET AL.*, 2011) 38

FIGURA 15: MÉTODO DE EXPANSÃO POR PRENSA TÉRMICA COM (A) PRESSÃO APLICADA E (B) LIVRE DE PRESSÃO. 43

FIGURA 16: PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA FB. 46

FIGURA 17: FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS. 49

FIGURA 18: CURVA TÍPICA DE TORQUE *VERSUS* TEMPO NO REÔMETRO DE DISCO OSCILATÓRIO (SIQUEIRA & SOARES, 2006). 51

FIGURA 19: ESTRUTURA TÍPICA DA (I) FIBRA NÃO TRATADA E (II) FIBRA APÓS TRATAMENTO ALCALINO (ADAPTADO DE KABIR *ET AL.*, 2012) 55

FIGURA 20: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA FB_B NÃO TRATADA (A) 75 X, (B) 350 X; E APÓS O TRATAMENTO COM NAOH 1% (C) 75 X E (D) 350 X, 5% (E) 75 X E (F) 350 X, 10% (G) 75 X E (H) 350 X. 56

FIGURA 21. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA FB ANTES E APÓS O TRATAMENTO ALCALINO. (A) TGA E (B) DTG, SENDO TO (TEMPERATURA DE INÍCIO DA DEGRADAÇÃO), TE (TEMPERATURA FINAL DE DEGRADAÇÃO). 57

FIGURA 22. ESPECTROS DE FTIR DA FB_B (A) NÃO TRATADA, (B) T. 1%, (C) T. 5% E (D) T. 10 % DE NAOH. 58

FIGURA 23. MICROGRAFIA MEV DA FRATURA CRIOGÊNICA DO EVA/FB_B, (A) E (C) FB_B NÃO TRATADA; (B) E (D) FB_B TRATADA COM 1% NAOH. 60

FIGURA 24: ASPECTO DO COMPÓSITO NA SUPERFÍCIE, COM 10 PCR DE (A) PM_A, (B) PM_B E (C) PM_C, OBTIDA VIA MO. 62
FIGURA 25: ASPECTO DO COMPÓSITO NA SUPERFÍCIE, COM 10 PCR DE (A) FB_A E (B) FB_B, OBTIDO VIA MO. 62
FIGURA 26. MFI DO EVA E DOS COMPÓSITOS DE EVA COM (A) PM E (B) FB. 63
FIGURA 27: (A) INFLUÊNCIA DA PARTÍCULA DE MADEIRA NO PROCESSO DE RETICULAÇÃO EM COMPÓSITOS DE PEAD REFORÇADOS COM PÓ DE MADEIRA; (B) INTERAÇÃO DA MADEIRA NO PROCESSO DE RETICULAÇÃO COM SILANO (ADAPTADO DE BENGTSSON *ET AL.*, 2006). 67
FIGURA 28: RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO DOS COMPÓSITOS NÃO EXPANDIDOS PRODUZIDOS COM (A) PM E (B) FB. 68
FIGURA 29: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DOS COMPÓSITOS NÃO EXPANDIDOS COM (A) E (B) EVA/PM_A; (C) E (D) EVA/PM_B; (E) E (F) EVA/PM_C. 70
FIGURA 30: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM (A) E-EVA/PM_A 10; (B) E-EVA/PM_A 20; (C) E-EVA/PM_A 30; (D) E-EVA/PM_B 10; (E) E-EVA/PM_B 20; (F) E-EVA/PM_B 30; (G) E-EVA/PM_C 10; (H) E-EVA/PM_C 20 ; E (I) E-EVA/PM_C 30. 72
FIGURA 31: MICROGRAFIA OBTIDA VIA MO DO (A) E-EVA/PM_A 10; (B) E-EVA/PM_A 20; (C) E-EVA/PM_A 30; (D) E-EVA/PM_B 10; (E) E-EVA/PM_B 20; (F) E-EVA/PM_B 30; (G) E-EVA/PM_C 10; (H) E-EVA/PM_C 20; E (I) E-EVA/PM_C 30, COM AMPLIAÇÃO DE 7 X. 73
FIGURA 32: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE CÉLULAS NOS COMPÓSITOS CELULARES PRODUZIDOS COM (A) PM_A, (B) PM_B E (C) PM_C. 76
FIGURA 33: MICROGRAFIA DE MEV DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM (A) E-EVA/FB_A 10; (B) E-EVA/FB_A 20; (C) E-EVA/FB_A 30; (D) E-EVA/FB_B 10; (E) E-EVA/FB_B 20; E (F) E-EVA/FB_B 30. 77
FIGURA 34: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DO (A) E-EVA/FB_A 10; (B) E-EVA/FB_A 20; (C) E-EVA/FB_A 30; (D) E-EVA/FB_B 10; (E) E-EVA/FB_B 20; E (F) E-EVA/FB_B 30. 78
FIGURA 35: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS CÉLULAS NOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS PRODUZIDOS COM (A) FB_A E (B) FB_B. 79
FIGURA 36: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM PM NAS DIFERENTES GRANULOMETRIAS EM (A) E (B) E-EVA/PM_A, (C) E (D) E-EVA/PM_B 30, (E) E (F) E-EVA/PM_C 30, ... 80
FIGURA 37: MICROGRAFIA OBTIDA VIA MEV DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM FB COM DIFERENTES TAMANHOS DE FIBRA EM (A) E (B) E-EVA/FB_A 30; (C) E (D) E-EVA/FB_B 30. 81
FIGURA 38: EFEITO DO *PULL OUT* DA FIBRA NA MATRIZ DE UM COMPÓSITO (ADAPTADO DE DOROUDIANI & KORTSCHOT, 2004) 82
FIGURA 39: PONTOS DE ABSORÇÃO DE ENERGIA MECÂNICAS EM COMPÓSITOS CELULARES REFORÇADOS COM (A) FIBRAS PEQUENAS OU PÓ E (B) FIBRAS GRANDES. 83
FIGURA 40: RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO E DENSIDADE (P) DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM (A) PÓ DE MADEIRA E (B) FIBRA DE BANANEIRA. 84
FIGURA 41: TGA DO EVA E DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS PRODUZIDOS COM (A) PM_B E (B) FB_B. 87
FIGURA 42: DTG DO EVA E DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM (A) PM_B E (B) FB_B. 88
FIGURA 43: ESPECTROS DE FTIR DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM (A) PM_B E (B) FB_B. 90
FIGURA 44: DUREZA DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM (A) PM_B E (B) FB_B. 93
FIGURA 45: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA SUPERFÍCIE (PELE) E DO NÚCLEO DO E-EVA/PM_B 20. 94

FIGURA 46: TENSÃO POR COMPRESSÃO *VERSUS* DEFORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS PRODUZIDOS COM (A) PM_B E (B) FB_B. 96
FIGURA 47: CURVA TÍPICA DE TENSÃO *VERSUS* DEFORMAÇÃO DE ESPUMAS POLIMÉRICAS (ADAPTADO DE MOURÃO, 2002; OLIVEIRA ET AL., 2007)..... 97
FIGURA 48: ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS NÃO EXPANDIDOS PRODUZIDOS COM (A) FB_B E (B) PM_B..... 99
FIGURA 49: ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS PRODUZIDOS COM FB (A) COM PELE E (B) SEM PELE..... 100
FIGURA 50: ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS PRODUZIDOS COM PM EM (A) COM PELE E (B) SEM A PELE..... 101
FIGURA 51: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DOS COMPÓSITOS COM FB_B 30 PROCESSADOS COM (A) PRÉ-FORMA; (B) MOLDE A; E (C) MOLDE B, COM AMPLIAÇÃO DE 20 X. 105
FIGURA 52: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DOS COMPÓSITOS COM PM_B 30 PROCESSADOS COM (A) PRÉ-FORMA; (B) MOLDE A; E (C) MOLDE B, COM AMPLIAÇÃO DE 20 X. 105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DAS ESPUMAS POLIMÉRICAS (KORD *ET AL*. 2011). 24
TABELA 2: COMPOSIÇÃO QUÍMICAS DA MADEIRA (RIZVI *ET AL.*, 2008)..... 32
TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICAS E COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DA FB (ZERWES, 2007; GUIMARÃES *ET AL.*, 2009; VENKATESHWARAN & ELAYAPERUMAL, 2010; DEEPA *ET AL.*, 2011). 34
TABELA 4: GRANULOMETRIA E TAMANHO DA PARTÍCULA DO PM E DA FB. 47
TABELA 5: COMPOSIÇÃO E CODIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS EM PCR DE EVA. 47
TABELA 6 - PERDA DE MASSA DA FB APÓS TRATAMENTO ALCALINO. 54
TABELA 7 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO, MÓDULO DE ELASTICIDADE E RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO DOS COMPÓSITOS COM 10 PCR DE FB. 59
TABELA 8 – PARÂMETROS DO PROCESSO DE RETICULAÇÃO DO EVA E DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM O PM E A FB, COM DIFERENTES TEORES DE CARGAS. 65
TABELA 9 – CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DAS CÉLULAS DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS REFORÇADOS COM PM..... 74
TABELA 10: CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DAS CÉLULAS NOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS REFORÇADOS COM A FB. 78
TABELA 11: PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS COM PM E FB. 89
TABELA 12: BANDAS DE FTIR E SEUS RESPECTIVOS GRUPOS QUÍMICOS (MALUNKA *ET AL*, 2006; BILBA ET AL., 2007; GUIMARÃES *ET AL*, 2009; FABIYI & MCDONALD, 2010; IBRAHIM *ET AL*, 2010; PEREZ *ET AL*, 2011). 92
TABELA 13: PROPRIEDADES MECÂNICAS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO EVA E DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS PRODUZIDOS COM PM E FB. 95
TABELA 14: PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM A FB_B. 103
TABELA 15: PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM O PM_B. 104

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....50

Equação 2.....50

Equação 3.....52

Equação 4.....53

SIGLAS, TERMOS E ABREVIAÇÕES

ACA	-	AZODICARBONAMIDA
ASTM	-	*AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*
DCP	-	PERÓXIDO DE DICUMILA;
DSC	-	CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA
DTG	-	DERIVADA TERMOGRAVIMÉTRICA
E	-	EXPANDIDO
EVA	-	POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)
FB	-	FIBRA DE BANANEIRA
FTIR	-	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER
Hz	-	HERTZ
LUB	-	LUBRIFICANTE
MA	-	ANIDRIDO MALEICO
MEV	-	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
MFI	-	ÍNDICE DE FLUIDEZ (*MELT FLOW ÍNDEX*)
M_H	-	TORQUE MÁXIMO
M_L	-	TORQUE MÍNIMO
MO	-	MICROSCOPIA ÓTICA
MPa	-	MEGA PASCAL
N	-	NEWTON
Nf	-	DENSIDADE DE CÉLULAS
P	-	DENSIDADE
PCR	-	PARTES POR CEM DE RESINAS
PEAD	-	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

PEBD	-	POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE
PLA	-	POLI(ÁCIDO LÁCTICO)
PM	-	PÓ DE MADEIRA
PP	-	POLIPROPILENO
OS	-	POLIESTIRENO
PVC	-	POLI(CLORETO DE VINILA)
TGA	-	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA
t_{s1}	-	TEMPO DE PRÉ-VULCANIZAÇÃO/RETICULAÇÃO
t_{90}	-	TEMPO DE VULCANIZAÇÃO/RETICULAÇÃO
VA	-	ACETATO DE VINILA
Vf	-	TEOR DE VAZIOS

1 INTRODUÇÃO

O interesse pelas fibras vegetais cresceu significativamente nos últimos anos devido em aplicações no uso como reforços em compósitos poliméricos, devido ao seu grande potencial na substituição das fibras e cargas inorgânicas, como a fibra de vidro e o carbonato de cálcio respectivamente.

As fibras vegetais trazem benefícios ao meio ambiente, pois, entre as suas propriedades, está o fato de serem provenientes de fontes renováveis, abundância no Brasil, propriedades biodegradativas, atoxidade, e menor densidade e abrasividade, quando comparadas às fibras inorgânicas. Porém, seu potencial de aplicação tem sido limitado devido à baixa capacidade de absorção de impactos e densidade superior à madeira bruta (GUO *et al*., 2004; BARRETO *et al.*, 2010).

Nesse sentido, uma nova classe de materiais tem surgido para suprimir essas propriedades e são denominados compósitos expandidos ou compósitos celulares. Em geral, os compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais são materiais constituídos de duas fases, nas quais o polímero é a fase contínua (matriz), e as fibras, o agente de reforço. Em compósitos poliméricos expandidos, existe uma terceira fase, que são os espaços vazios que se formam no interior das paredes celulares dos compósitos e denominam-se células. A presença de um sistema celular confere ao compósito densidade reduzida, absorção de impactos, isolamento térmico e acústico e absorvente de líquidos (RIZVI *et al.*, 2002; FARUK *et al.*, 2007).

O processo de produção de compósitos expandidos geralmente está associado com a incorporação de agentes expansores durante o processamento, que pode ser por via extrusão, injeção, ou batelada por prensa térmica. Os agentes expansores mais usuais podem ser físicos, que são líquidos (baixo ponto de ebulição), ou químicos, que são compostos que se decompõem com a ação do calor e que liberam gases, como o nitrogênio e dióxido de carbono (CO_2). (BLEDZKI & FARUK, 2006a; 2006b).

As propriedades dos compósitos celulares são fortemente dependentes da matriz polimérica e da fibra vegetal utilizada, bem como suas características físicas, como o tamanho de partícula, o teor de fibra, a interface polímero-fibra e a estrutura morfológica das células do compósito expandido (ZHANG *et al.*, 2011).

A maioria dos trabalhos publicados referentes a compósitos expandidos utilizam como matrizes poliméricas o polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC) e polietileno de alta

densidade (PEAD). Porém, não foram encontradas referências na literatura utilizando o poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA) na produção de compósitos expandidos com características flexíveis. O EVA é um dos polímeros mais utilizados na confecção de espumas poliméricas que alia boas propriedades mecânicas e alta flexibilidade com características elastoméricas (AZEVEDO *et al.*, 2010), o que pode contribuir para a produção de um compósito com características flexíveis e maleáveis, que pode ser aplicado em revestimentos internos para isolamento térmico e acústico, em embalagens de proteção contra impactos e ainda em absorventes de líquidos.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de compósitos expandidos de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), reforçado com duas fibras vegetais: o pó de madeira e a fibra de bananeira em diferentes concentrações e tamanhos de partícula.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, este trabalho se propõe a:

- avaliar a influência de diferentes concentrações no tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) na fibra de bananeira e avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos compósitos produzidos com as fibras de bananeira;

- avaliar a influência de diferentes tamanhos de partículas de pó de madeira e fibra de bananeira e de diferentes concentrações de cargas nas propriedades reológicas, físicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos e dos compósitos expandidos;

- comparar os compósitos expandidos produzidos com o pó de madeira e a fibra de bananeira, a fim de verificar a influência do tipo de fibra no desenvolvimento do compósito e seu desempenho;

- avaliar a absorção de água, dureza e resistência à compressão e às propriedades químicas dos compósitos produzidos com o pó de madeira e a fibra de bananeira;

- avaliar a influência de moldes com volumes variáveis, na expansão e processamento dos compósitos expandidos, avaliando seu desempenho mecânico, físico e morfológico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS

Espumas poliméricas ou polímeros expandidos são materiais poliméricos de densidade reduzida, devido à presença de espaços vazios no interior da sua estrutura denominados células. São materiais constituídos de, no mínimo, duas fases: [1] a matriz, que é um polímero, geralmente termoplástico; e [2] uma fase gasosa (célula), que é originada da ação de gases gerados pela presença de um agente expansor. As células, no interior da matriz polimérica, podem estar interconectadas (células abertas) ou distribuídas de forma discreta e isolada, sendo que a fase gasosa de cada célula é totalmente independente uma da outra (célula fechada), conforme apresentado na Figura 1 (CARVALHO & FROLLINI, 1999; RABELLO, 2000; AZEVEDO *et al.*, 2010;).

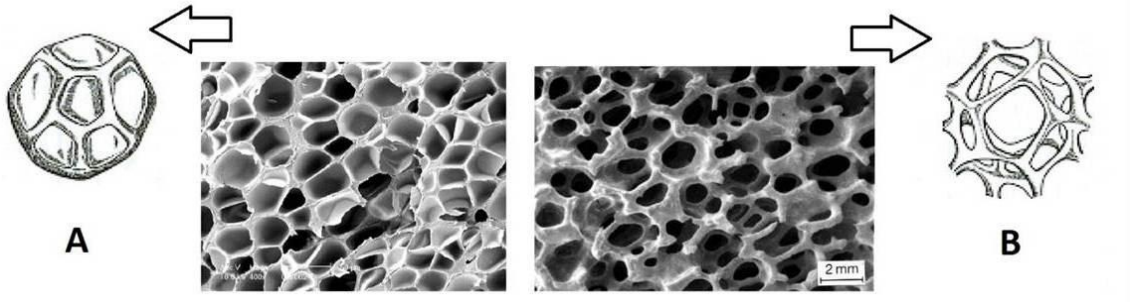


Figura 1: Micrografia de MEV e representação de uma espuma polimérica de (a) célula fechada e (b) célula aberta (adaptado de RABELLO, 2000).

A presença da estrutura celular no polímero confere a ele propriedades de interesse, como menor densidade (menor consumo de material), maior rigidez específica (relação rigidez/massa), melhores propriedades dielétricas e maior isolamento térmico e acústico. Porém, conforme se distribui a estrutura celular em uma espuma, diferentes propriedades podem ser obtidas entre estruturas de células abertas e fechadas e tamanhos de células. Espumas de células abertas possuem a capacidade de absorver líquidos e, em geral, em menores densidades, enquanto espumas de células fechadas possuem uma resistência

mecânica e capacidade de isolamento térmico e acústico maior em relação às espumas de células abertas (CARVALHO & FROLLINI, 1999; RABELLO, 2000).

As propriedades das espumas poliméricas são, em geral, consequências da natureza do polímero, da densidade aparente e da morfologia da espuma. A densidade aparente determina a relação de propriedades mecânicas juntamente com o polímero que a constitui, sendo responsável pela resistência às altas temperaturas e aos agentes químicos. A morfologia é responsável pelas propriedades térmicas, acústicas e pela absorção e difusão de água (CARVALHO & FROLLINI, 1999).

Os métodos de obtenção mais comuns de estruturas celulares baseiam-se na incorporação de um agente expansor (ou agente espumante) na matriz polimérica. O agente expansor pode ser: ou físico, constituído de líquidos de baixo ponto de ebulição que volatilizam durante o processamento; ou químico, que são substâncias químicas sólidas que se decompõem com o aumento da temperatura gerando gases como o nitrogênio (N_2) e o dióxido carbônico (CO_2). Existem vários tipos de agentes químicos de expansão, e eles diferem basicamente no tipo de gás gerado e no tipo de reação que esse gás produz, que podem ou absorver energia (endotérmico) ou liberar energia (exotérmico) (RABELLO, 2000; LI & MATUANA, 2003; BLEDZKI & FARUK, 2006a; 2006b).

Os principais requisitos de um agente expansor químico na formação da espuma ideal são (BLEDZKI & FARUK, 2006b):

- a quantidade (volume) de gás gerado;

- a reação de decomposição do agente expansor deve estar num intervalo de temperatura definido de acordo com o polímero utilizado, e deve-se evitar reação de decomposição muito rápida para que não ocorra explosão e colapso das células;

- de fácil incorporação e dispersão no polímero.

3.1.1 Teoria da expansão de espumas poliméricas

A formação da espuma polimérica com agentes expansores químicos envolve basicamente 3 etapas: formação das bolhas, crescimento das bolhas e estabilidade da bolha (RABELLO, 2000; SAMPAIO, 2004).

A Figura 2 representa, de forma esquematizada, o mecanismo de formação de células em matriz poliméricas. A primeira etapa é a formação da bolha de gás no interior da fase líquida (polímero no estado plastificado/fundido). No primeiro momento (Figura 2a), o polímero misturado com agente expansor (azodicarbonamida, representado pela sigla ACA), começa a sofrer a ação do calor e plastifica, mas não o suficiente para que ocorra a decomposição do agente expansor. Com aumento da temperatura (Figura 2b), inicia-se a decomposição do agente expansor na massa polimérica já plastificada, proporcionado liberação de gás e formação de células de gás dentro do polímero fundido, aumentando seu volume (Figuras 2c, 2d, 2e e 2f). As células crescem até que a pressão atinja um ponto de equilíbrio com a tensão superficial das paredes da célula. O crescimento e formação da célula estão apresentados nas Figura 2g e 2h (ZHANG, 2001; SAMPAIO, 2004; ALMEIDA, 2006).

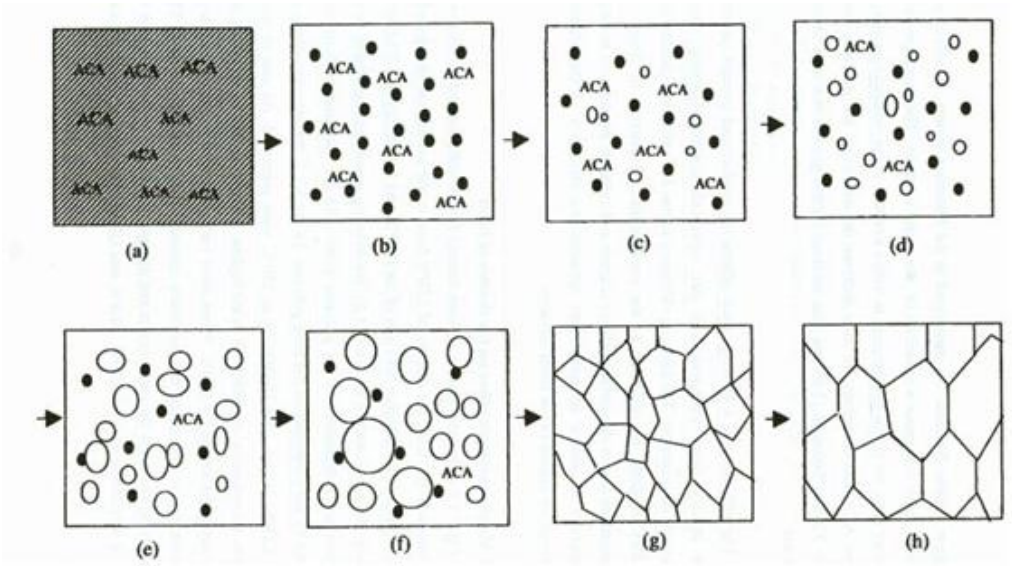


Figura 2: Mecanismo de crescimento de células em polímeros expandidos (adaptado de ZHANG, 2011).

De acordo com Kord *et al.* (2011), as espumas podem ser classificadas de acordo com a densidade das células (quantidade de células por cm^3 de espuma) e pelo tamanho das células. Sua classificação é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação das espumas poliméricas (KORD *et al*. 2011).

Tipo de espuma	Tamanho da Célula (μm)	Densidade das células (células.cm^{-3})
Convencional	>300	$< 10^6$
Células finas	10 – 300	$10^6 – 10^9$
Microcelular	< 10	$>10^9$

O tamanho e a densidade das células influenciam nas propriedades físicas e mecânicas das espumas poliméricas. Em geral, espumas microcelulares possuem maiores propriedades mecânicas e maiores densidades, enquanto as espumas convencionais possuem maior resiliência, isolação térmica e acústica e absorção de água (KORD *et al.*, 2011).

Os principais fatores que influenciam na formação do tipo de espuma são (RABELLO, 2000):

- tipo de processo utilizado;

- tipo de agente expansor;

- tipo de polímero e viscosidade do polímero;

- cargas na nucleação das células.

3.1.2 Espumas de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)

Espumas comerciais de EVA, em geral, possuem sua estrutura composta por células fechadas e de caráter flexível ou semirrígida. Geralmente, as espumas de EVA são comercializadas com a pele, que se caracteriza por uma membrana de fase contínua e sólida (matriz polimérica) não expandida na superfície da espuma, e pode ser rígida ou flexível, de acordo com a espessura da pele e grau de reticulação da matriz polimérica. As espumas de EVA são produzidas em uma ampla faixa de densidades, variando entre 90 a 350 kg.m^{-3}, conforme o processo de expansão utilizado durante seu processamento e a quantidade de agente expansor utilizada na formulação da espuma (AZEVEDO *et al*., 2010).

O uso do EVA como matriz polimérica na produção de espumas alia boas propriedades mecânicas e elásticas, com baixa densidade e custo reduzido (CHÁVEZ, 2007; AZEVEDO *et al*., 2010). O EVA, ilustrado na Figura 3, é um copolímero termoplástico, constituído dos monômeros de eteno e acetato de vinila (VA). São divididos em dois grupos: [1] os de baixa concentração, que são copolímeros com teores de VA entre 1 e 18%, e são utilizados principalmente para a produção de filmes; e [2] os de alta concentração, que se caracterizam por teores acima de 18% de VA e são utilizados principalmente no setor calçadista, na produção de espumas e adesivos (CHÁVEZ, 2007).

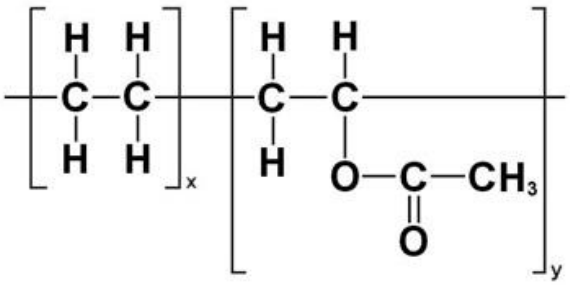


Figura 3: Fórmula estrutural do copolímero de poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA (ZATTERA, 2004)

As propriedades do EVA dependem basicamente da massa molecular e do teor de VA no copolímero. À medida que o teor de VA aumenta no copolímero, esse se torna mais flexível e próximo às propriedades dos elastômeros ou do PVC plastificado. Os copolímeros com baixo teor de VA apresentam propriedades similares às do polietileno de baixa densidade (CHÁVEZ, 2007).

Com o aumento do teor de VA na cadeia polimérica dos copolímeros de EVA, a cristalinidade do polímero diminui e a polaridade aumenta. O aumento no teor de VA também resulta em: redução da rigidez, redução da dureza superficial, aumento da transparência, maior barreira à permeação de gases, aumento de solubilidade, maior resistência às intempéries, maior resistência às baixas temperaturas, melhor compatibilidade com outras resinas para formação de misturas poliméricas, melhor compatibilidade com fibras e aumento no coeficiente de fricção (ZATTERA, 2004; CHAVÉZ, 2007).

3.2 ADITIVOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE EVA

3.2.1 Agente expansor

Os agentes expansores são substâncias responsáveis pela formação do gás responsável pela expansão do polímero durante a produção da espuma. Geralmente são ativados pela ação térmica e/ou pela ação química (BLEDZKI & FARUK, 2006a). Os agentes químicos de expansão mais comuns são, em geral, classificados quanto ao tipo de gás que produz e são subdivididos em endotérmico (absorve energia) e exotérmico (libera energia). Basicamente, eles diferem em relação à taxa de decomposição e ao gás gerado, o que pode influenciar na formação da estrutura morfológica das células em espumas convencionais e/ou nos compósitos expandidos (BLEDZKI & FARUK, 2005a, 2005b).

O expansor mais utilizado comercialmente em espumas de EVA, contribuindo com cerca de 95% do total do consumo mundial, é o azodicarbonamida (H_2N-CO-N=N-CO-NH_2) (ACA), um expansor químico, exotérmico e que forma preferencialmente estruturas com células fechadas devido à sua rápida decomposição térmica (SAMPAIO, 2004; LABARTA et al., 2006; LABARTA & MARCILLA, 2008).

A decomposição do ACA gera aproximadamente 220 cm^3 de gás por grama de expansor, e em sua reação de decomposição são gerados 67% de resíduos sólidos e 33% de massa gasosa composta por nitrogênio (N_2), monóxido de carbono (CO), ácido isociânico, amônia e outros componentes em menor quantidade, conforme ilustrado na Figura 4 (RABELLO, 2000; LABARTA & MARCILLA, 2006b; 2008).

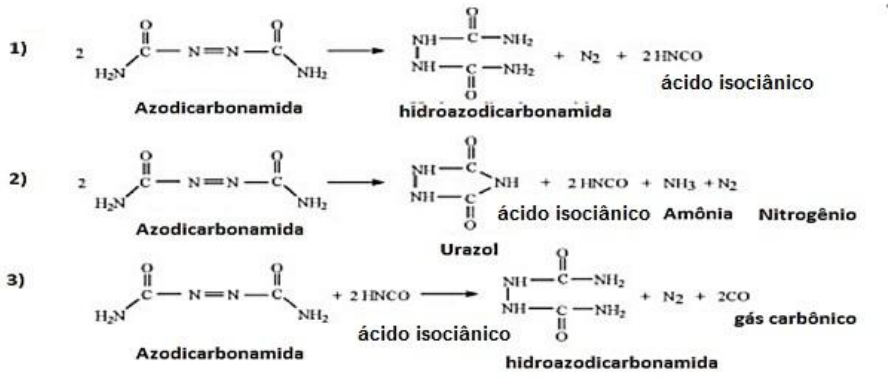


Figura 4: Reações de decomposição térmica do ACA (adaptado de LABARTA *et al.*, 2006b).

Conforme o *grade* e o tamanho da partícula do ACA, a temperatura de decomposição pode ocorrer entre 200 a 230°C, ou seja, uma temperatura acima da permitida para o processamento de espumas de EVA, pois pode provocar reações de degradação no polímero. Para reduzir essa temperatura, são utilizados ativadores (*kickers*), que, geralmente, são óxidos metálicos ou compostos orgânicos que reduzem a temperatura de decomposição do ACA. Entre os ativadores, o óxido de zinco (ZnO) é mundialmente ainda um dos mais utilizados em composições para espumas de EVA (RABELLO, 2000; LABARTA & MARCILLA, 2008).

Petchewattana & Covavisaruch (2011), em um estudo sobre compósitos expandidos de poli(cloreto de vinila) (PVC) com casca de arroz, verificaram a influência da concentração do ativador ZnO na decomposição térmica do ACA. A Figura 5 ilustra a análise térmica por termogravimetria (TGA) do ACA ativado com diferentes concentrações de ZnO apresentada em seu estudo.

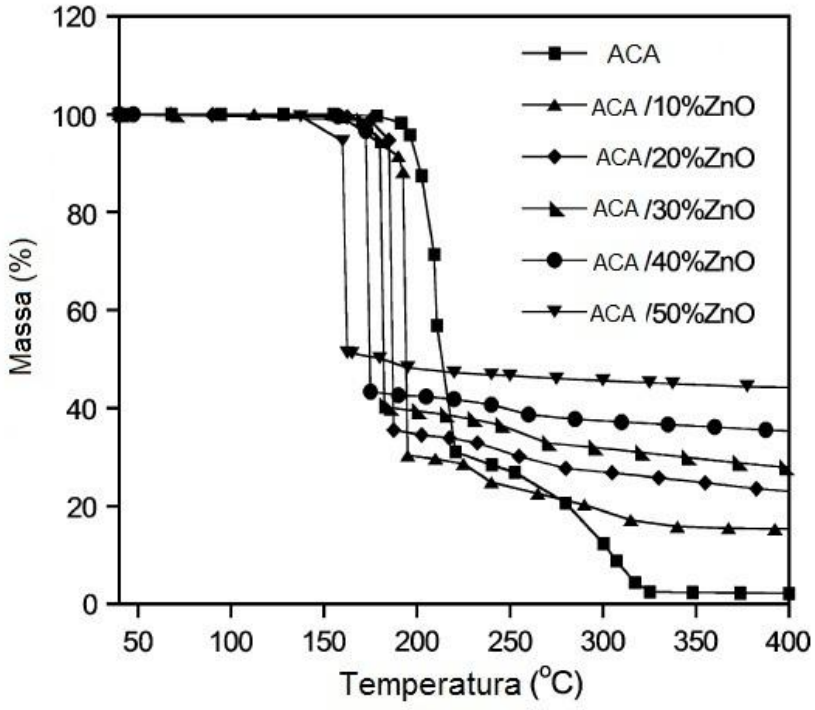


Figura 5: Termogramas de TGA da decomposição do ACA e do ACA modificada com 10, 20, 30, 40 e 50% (em massa) de ZnO (PETCHEWATTANA & COVAVISARUCH, 2011).

A temperatura de decomposição do ACA puro apresentado por Petchwattana & Covavisaruch (2011) inicia em 200°C. Com o aumento do teor de ZnO, a temperatura de

decomposição do azodicarbonamida diminui para 195, 187, 182, 175 e 157°C para os teores ZnO de 10, 20, 30, 40 e 50%, respectivamente.

3.2.2 Agente reticulante

O agente de reticulação é responsável pela formação das ligações cruzadas que ocorrem na formação da espuma, e são responsáveis por aumentar a resistência do fundido da matriz em um nível suficiente para suportar a pressão que o gás exerce durante a expansão, evitando assim que ele escape da matriz polimérica durante a expansão. A reticulação do EVA no processamento de espumas também permite a formação de espumas com células menores e mais uniformes, melhor resistência química, propriedades térmicas e melhores propriedades mecânicas da espuma, tais como a resistência à tração, flexão, módulo, dureza e deformação permanente a compressão (CHÁVES, 2007; LABARTA *et al.*, 2006a).

A morfologia da estrutura celular da espuma (células abertas ou fechadas) está diretamente relacionada com a viscosidade da massa polimérica durante a evolução dos gases do agente de expansão. Como a viscosidade está associada à concentração de ligações cruzadas proporcionadas pelo agente de reticulação, esses fatores são inter-relacionados e definirão o tipo de estrutura obtida (CHÁVES, 2007; AZEVEDO *et al.*, 2010).

Em espumas de EVA, são empregados, geralmente, peróxidos orgânicos que formam radicais livres que atacam o polímero e promovem as ligações entre as moléculas. Os peróxidos orgânicos são incorporados à massa polimérica antes ou durante o processamento e constituem uma fonte de radicais livres devido à decomposição térmica do agente reticulante. As moléculas decompostas dos peróxidos abstraem hidrogênio do polímero, dando origem a ligações primárias entre as macromoléculas, resultando em um retículo tridimensional entre as cadeias poliméricas para formação das cadeias cruzadas (RABELLO, 2000; LABARTA *et al.*, 2006a).

O peróxido de dicumila (DCP) (Figura 6) é um dos agentes reticulantes mais utilizados na produção comercial de espumas de EVA, devidoà sua boa relação desempenho-preço e rápida decomposição a uma temperatura de 170°C.

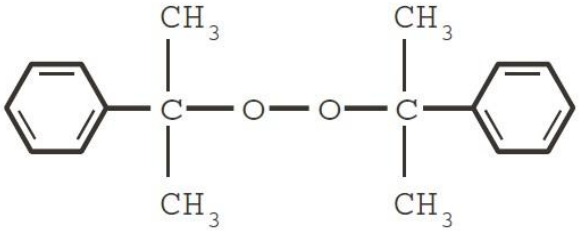


Figura 6: Estrutura química do peróxido de dicumila (adaptado de RABELLO, 2000).

A Figura 7 ilustra esquematicamente o efeito da viscosidade na formação das células em espumas poliméricas. A viscosidade do polímero depende basicamente da temperatura, da massa molar e do grau de reticulação. Se a viscosidade da massa polimérica durante a reticulação for baixa, a matriz não consegue conter a pressão do gás oriundo do agente expansor, havendo assim ruptura das células e a obtenção de células abertas. Se a viscosidade for demasiadamente elevada, a pressão do gás não expande suficientemente à espuma, obtendo-se um produto com baixo grau de expansão. A influência conjunta de agentes de expansão e de reticulação é, portanto, um critério importante para a obtenção de espumas com propriedades planejadas (AZEVEDO *et al.*, 2010).

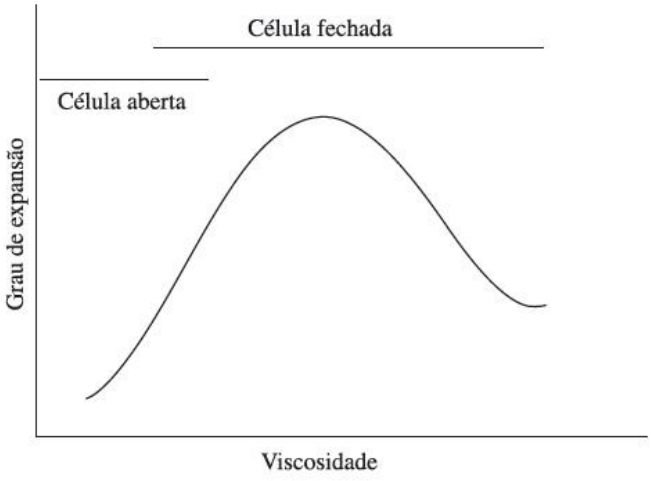


Figura 7: Representação esquemática do efeito da viscosidade no grau de expansão de espumas poliméricas (AZEVEDO *et al.*, 2010).

Nos polímeros termoplásticos saturados, como o EVA, a reticulação ocorre pela abstração do hidrogênio ligado ao carbono terciário. Essa reação é favorecida pelos radicais livres formados na decomposição dos peróxidos orgânicos, e a eficiência da reação de reticulação depende da concentração de acetato de vinila, que define o número de carbonos terciários ao longo da cadeia (RABELLO, 2000; ZATTERA, 2004; AZEVEDO *et al.*, 2011). A Figura 8 representa a reação de reticulação do copolímero, na fração de etileno, utilizando o peróxido de dicumila como agente reticulante.

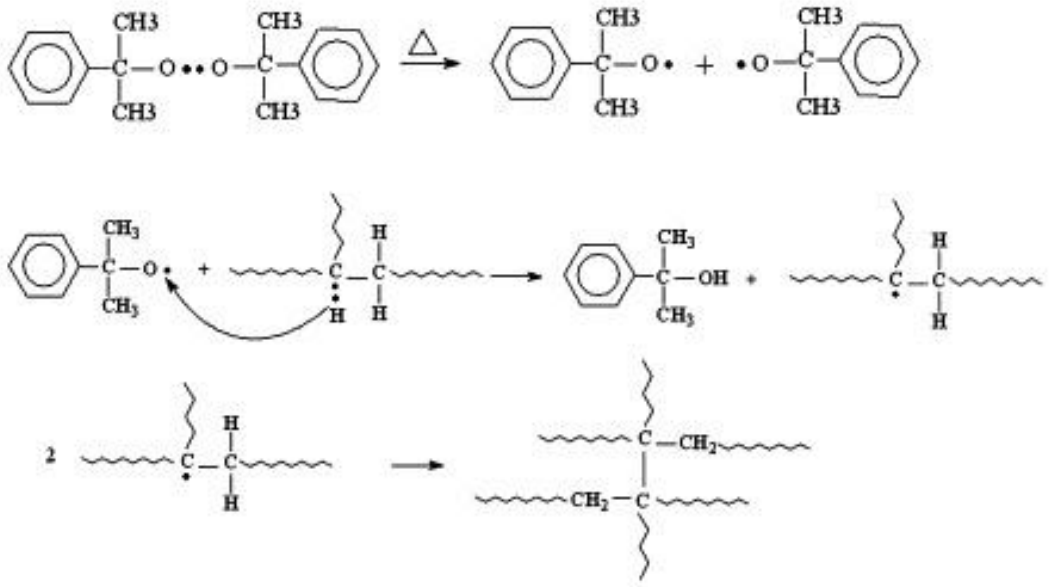


Figura 8: Mecanismo de decomposição do peróxido de dicumila e reação de reticulação. (GULMINE & AKCELRUD, 2006)

3.2.3 Lubrificantes

Os lubrificantes são substâncias que diminuem o atrito entre as cadeias poliméricas, melhorando as propriedades reológicas, facilitando o processamento e impedindo a interação da massa polimérica com os equipamentos usados no processo. O uso de lubrificantes durante o processamento melhora também a capacidade de homogeneização do composto, a dispersão dos componentes, a fluidez e a pegajosidade da massa polimérica. Geralmente, lubrificantes

são materiais com ponto de fusão abaixo da faixa de fusão do polímero utilizado (RABELLO, 2000).

3.2.4 Cargas

As cargas são adicionadas em espumas poliméricas com o objetivo de ou melhorar as propriedades mecânicas do produto e/ou também reduzir o custo do artefato. As cargas de reforços ou ativas são utilizadas com a finalidade de melhorar determinadas propriedades, tais como a resistência à tração, deformação e resistência à abrasão. As cargas de enchimento ou inertes são utilizadas com o objetivo de reduzir custos e melhorar o processamento, porém possuem efeitos nulos ou negativos sobre certas propriedades, como tração, abrasão, entre outras (RABELLO, 2000).

3.3 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS

O interesse no uso de fibras vegetais cresceu significativamente nos últimos anos, devido a suas aplicações no uso como reforços em compósitos poliméricos e ao seu grande potencial na substituição de fibras e cargas inorgânicas, como a fibra de vidro e o carbonato de cálcio respectivamente. As fibras vegetais trazem benefícios não só ao meio ambiente, mas também às suas propriedades, tais como o fato de serem provenientes de fontes renováveis, de sua biodegradação, atoxidade, menor densidade e abrasividade, quando comparadas às fibras inorgânicas (LEI *et al.*, 2007; BARRETO *et al.*, 2010).

Os materiais compósitos são materiais multifásicos constituídos por uma fase contínua, chamada de matriz, e por uma fase dispersa, que é descontínua e constituída principalmente por fibras ou partículas, também chamada de reforço (BARRETO *et al.*, 2010).

A fase de reforço tem como principais funções suportar o esforço aplicado ao material, proporcionando rigidez, resistência, estabilidade térmica e outras propriedades estruturais. A matriz, por sua vez, visa proporcionar forma estrutural ao material, transferindo o esforço

mecânico para o reforço da matriz, isolando as fibras ou partículas e permitindo que cada fibra ou partícula possa agir isoladamente (GNOW *et al.*, 2010).

3.3.1 Pó de madeira

Vários materiais da biomassa vegetal têm sido utilizados como agentes de reforços em compósitos polímeros. Entre elas, o pó de madeira, que é o agente de reforço vegetal mais utilizado em compósitos poliméricos e tem ganhado cada vez mais aceitação devido a suas boas propriedades mecânicas, baixo custo e facilidade de processamento (GUO *et al*., 2004).

A madeira é quimicamente composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, estruturados para formar seus três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina em diferentes concentrações de acordo com a espécie vegetal, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição químicas da madeira (RIZVI *et al.*, 2008)

Composição Química (%)	
Celulose	45 – 50
Hemicelulose	20 – 25
Lignina	20 – 30
Extrativos	0 – 10

3.3.2 Fibras de bananeira

As fibras de bananeira (FB) se destacam por ser de fácil cultivo em países tropicais. O pseudocaule, após oferecer o fruto, é cortado e descartado. Quando descartado de forma incorreta, os resíduos dos bananais podem gerar problemas, como a proliferação de fungos de

difícil controle e tratamento, devido à alta umidade incidente nas plantações e resíduos gerados pelo cultivo de bananas (BALZER *et al.*, 2007; BECKER *et al.*, 2011).

No Brasil, a banana possui um alto índice de produção e produtividade e, junto com a Índia e China, o país está situado entre os três maiores produtores mundiais de banana.

As fibras de bananeira são extraídas do pseudocaule da planta da bananeira, e podem ser extraídos até cinco tipos diferentes de fibras. A bananeira, após dar o fruto, deve ser cortada e descartada, mas, muitas vezes, ela é deixada na plantação, levando um tempo considerável para que ocorra sua degradação (BALZER *et al.*, 2007; BECKER *et al.*, 2011).

Cada fibra vegetal (fibra técnica) é um feixe constituído por fibras elementares que, por sua vez, compõem-se de microfibrilas. Essas microfibrilas são ricas em celulose. As diversas fibras elementares que compõem a fibra técnica encontram-se unidas pela hemicelulose, pectina e, principalmente, a lignina (ZERWES, 2007). A Figura 9 ilustra a estrutura de uma fibra vegetal.

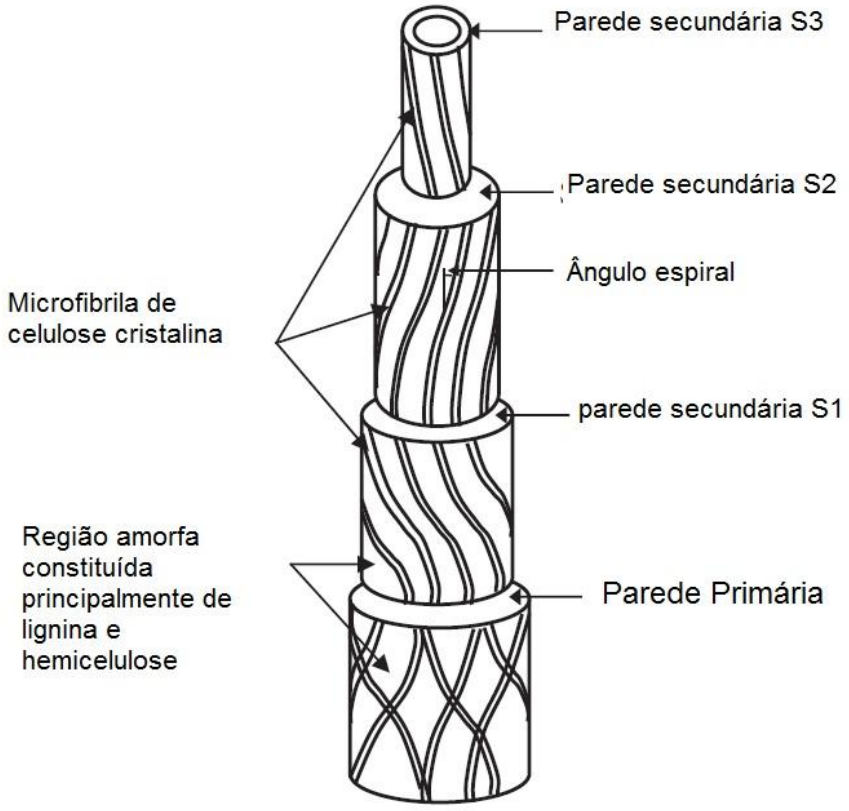


Figura 9: Estrutura da fibra vegetal (adaptado de KABIR *et al*., 2012)

Na estrutura física das fibras vegetais, há quatro camadas de microfibrilas: [1] a camada primária é a mais externa de estrutura reticulada; [2] a camada secundária é dividida em três subcamadas (S1, S2 e S3), sendo que a S1 é a camada secundária de estrutura também reticulada; [3] já na camada S2, as microfibrilas estão orientadas por um ângulo em espiral com relação ao eixo da célula; e [4] a camada secundária mais externa, a S3, as microfibrilas estão em forma de espiral.

A composição química e as propriedades físicas da fibra de bananeira são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físicas e composições químicas da FB (ZERWES, 2007; GUIMARÃES *et al*., 2009; VENKATESHWARAN & ELAYAPERUMAL, 2010; DEEPA *et al.*, 2011).

Propriedades Físicas		**Composição Química (%)**	
Densidade	1,35 $g.cm^{-3}$	Celulose	40 – 60
Elongação na ruptura	5 – 6%	Hemicelulose	19 – 38
Força de tensão	550 ± 7 MPa	Lignina	5 – 10
Diâmetro	120 ± 6 μm	Extrativos	5 – 10

O uso da FB tem sido estudado e proposto como agente de reforço em compósitos poliméricos por diversos autores (BALZER *et al.*, 2007; DIKOBE & LUYT, 2007; HANEFFA *et al.*, 2008; PAUL *et al.*, 2008, 2010; LIU *et al.*, 2009; IBRAHIM *et al.*, 2010; BECKER *et al.*, 2011). Becker *et al*. (2011) avaliaram compósitos poliméricos de polipopileno (PP) reforçados com fibras de bananeira e relataram a eficiência no uso do agente compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgMA), independente da sua ordem de misturas nos compósitos com FB, com ganhos na estabilidade térmica, propriedades mecânicas e melhor interface polímero-fibra. Em outras matrizes termoplásticas, tais como poli(cloreto de vinila) (PVC), Balzer *et al*. (2007) avaliaram o efeito do uso de fibras de bananeira com ganhos consideráveis nas propriedades mecânicas do compósito em relação ao polímero puro, porém com propriedades de interface polímero-fibra moderadas e a ser ainda aprimorado.

3.3.3 Composição química das fibras vegetais

A madeira e as fibras vegetais podem ser classificadas como compósitos naturais anisotrópicos formados a partir da organização celular da celulose, hemicelulose, lignina e conforme a espécie. Em menores quantidades, há a presença de extrativos de baixa massa molar e de materiais inorgânicos, conforme ilustrado na Figura 10 (HON, 2000; KABIR *et al.*, 2012).

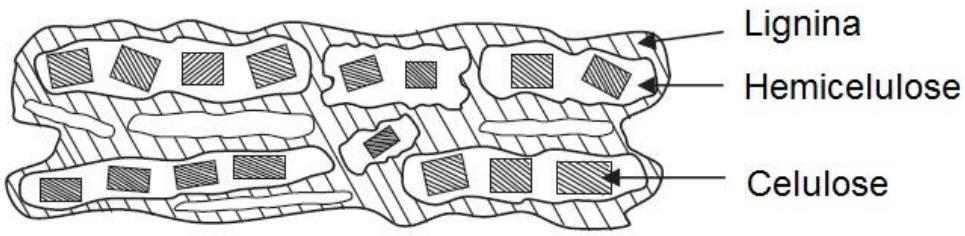


Figura 10: Estrutura organizacional dos três principais constituintes das fibras vegetais (adaptado de KABIR *et al.*, 2012).

A celulose (Figura 11) é um homopolissacarídeo linear constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações glicosídicas. Cada unidade repetitiva contém três grupos de hidroxila, conferindo à celulose alto caráter hidrofílico e capacidade em formar ligações com hidrogênio que governa não só as suas propriedades físicas, como também o empacotamento cristalino. A celulose é formada por regiões cristalinas de elevada ordenação molecular e regiões amorfas de pouca ou nenhuma ordenação. Em geral, a celulose é o componente de maior concentração nas fibras vegetais e proporciona resistência, rigidez e estabilidade dimensional à parede celular da fibra (HON, 2000; KABIR *et al.*, 2012).

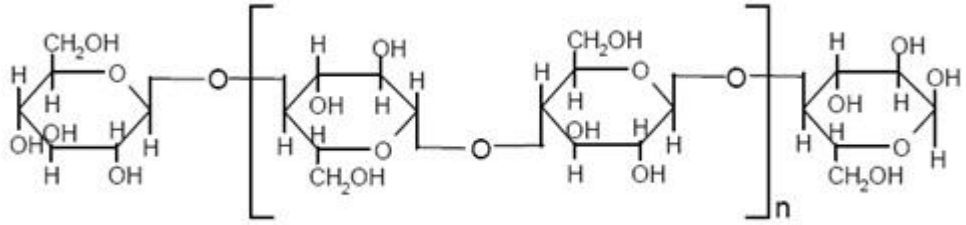


Figura 11: Estrutura química da celulose (HON, 2000).

O termo hemicelulose (Figura 12) é utilizado coletivamente para denominar grupos distintos de polissacarídeos constituídos por açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (SANTOS *et al*., 2012).

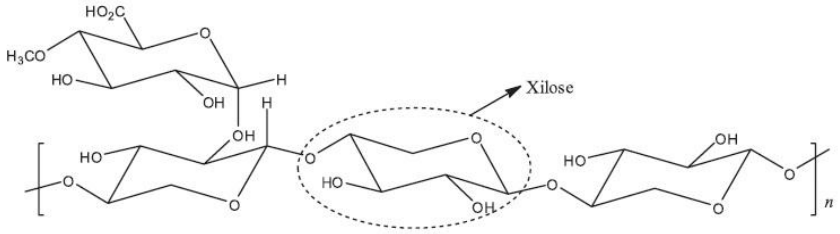


Figura 12: Estrutura química de um dos componentes da hemicelulose (adaptado de SANTOS *et al*., 2012).

A lignina (Figura 13) é um polímero complexo e constituído por compostos alifáticos e aromáticos. A lignina é amorfa, hidrofóbica e insolúvel em muitos solventes (SANTOS *et al*., 2012).

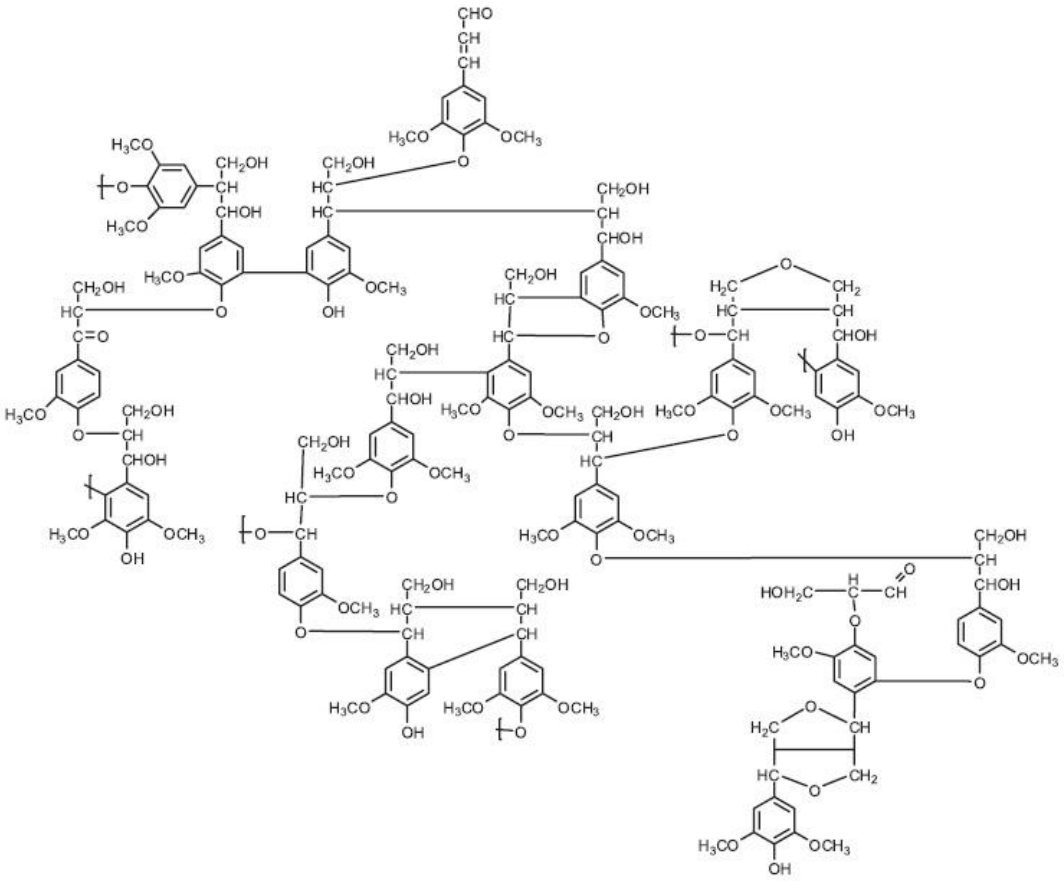


Figura 13: Estrutura química da lignina de eucalipto (SANTOS *et al*., 2012).

3.3.4 Interface matriz / reforço

As propriedades dos materiais compósitos fibrosos são fortemente dependentes das propriedades da fibra, bem como sobre os seus parâmetros microestruturais, tais como o diâmetro, comprimento, distribuição, fração de volume, arranjo e orientação das fibras nos compósitos, assim como as propriedades de interface entre o polímero e a fibra. Devido às características hidrofílicas das fibras vegetais, seu uso em compósitos poliméricos de matriz predominantemente hidrofóbica pode ocasionar baixo desempenho na interface entre a matriz e a fibra. A baixa adesão interfacial está associada à baixa polaridade e afinidade química entre a matriz e a fibra vegetal, o que ocasiona a formação de vazios na interface e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico dos compósitos. O aperfeiçoamento da interface polímero-fibra pode ser obtido com o uso de agentes compatibilizantes, que têm

como função promover ligações químicas covalentes e/ou ligações secundárias do tipo ácido-base ou ligações de hidrogênio entre as fases da matriz e da fibra, podendo ainda alterar a energia superficial do reforço para permitir um molhamento eficiente da fibra pela matriz polimérica (MATUANA *et al.*, 1997; PAUL *et al.*, 2008; CATTO & SANTANA, 2011; POLETTO *et al.*, 2011).

O anidrido maleico, graftizado em uma determinada matriz polimérica, tem sido o agente compatibilizante mais utilizado na produção de compósitos poliméricos com fibras naturais devido à sua alta eficiência e baixo custo. A estrutura química do anidrido maleico pode ser vista na Figura 14ª, e a reação da interação interfacial polímero fibra é apresentada na Figura 14b (BECKER *et al.*, 2011).

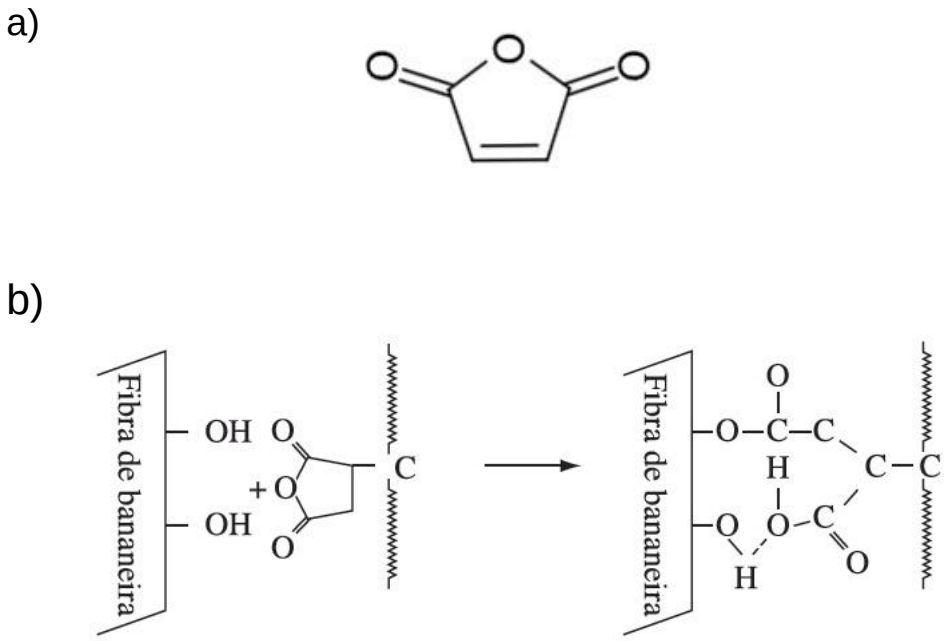


Figura 14: (a) Estrutura química do anidrido maleico e (b) modelo hipotético da interface entre o PEgMA e a fibra de bananeira (adaptado de BECKER *et al.*, 2011)

Outro processo para promover melhor adesão entre o polímero e a fibra vegetal é o tratamento químico realizado da fibra vegetal, que traz como consequência a extração de ceras oleofínicas de baixa massa molar que são menos estáveis e estão presentes na superfície da fibra vegetal (PAUL *et al.*, 2008).

A escolha do tratamento químico utilizado diretamente na FB tem sido tema de muitos trabalhos recentemente realizados, destacando-se, entre os tratamentos químicos mais estudados, o tratamento com diferentes concentrações de hidróxido de sódio (NaOH), a associação de NaOH com cloreto de benzoíla, tratamento com silanos, permanganato de potássio ($KMnO_4$) e ácido esteárico. Grande parte dos estudos relata a eficiência do tratamento com NaOH na FB, com ganhos nas propriedades mecânicas dos compósitos e o baixo custo deste tratamento (LI *et al*., 2007; HANEFFA *et al.*, 2008; PAUL *et al.*, 2008, 2010).

3.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS EXPANDIDOS

O uso de compósitos com fibras vegetais cresceu significativamente nos últimos anos, porém a sua aplicação ainda é limitada devido à sua baixa ductilidade, baixa resistência ao impacto e densidade superior aos constituintes originais, como o plástico e a madeira. Geralmente a densidade do compósito polímero-fibra vegetal é o dobro superior à madeira bruta, o que limita a sua substituição em alguns casos. Uma alternativa frente à redução da densidade dos compósitos polímero-fibra vegetal é a produção de compósitos expandidos (compósitos celulares) (MENGELUGLU & MATUANA, 2001; RIZVI *et al.*, 2002; FARUK *et al.*, 2007; FARSHEH *et al.*, 2011).

Compósitos poliméricos são geralmente constituídos de duas fases. Já compósitos poliméricos celulares ou compósitos poliméricos expandidos, existe uma terceira fase, que são os espaços vazios compostos de ar no interior dos compósitos, e são denominados células (ZHANG *et al.*, 2011).

O uso de compósitos reforçados expandidos com fibras vegetais cresceu significativamente devido à capacidade de redução da densidade, muitas vezes mantendo a relação de propriedades mecânicas específicas (propriedade mecânica sobre a densidade do compósito), isolação térmica e acústica, absorção de água e maior resistência ao impacto (MATUANA *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2011).

A maioria das pesquisas envolvendo compósitos expandidos utiliza matrizes termoplásticas, e alguns exemplos empregam o uso de matrizes termorrígidas. Entre os principais polímeros utilizados na produção de compósitos expandidos com fibras vegetais,

destacam-se: [1] o polietileno de alta densidade (PEAD) (LI *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2004; GUO *et al.*, 2004; 2008; LEI *et al.*, 2007; RIZVI *et al.*, 2002, 2003, 2008; KUBOKI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011; KORD, 2012; MENGELOGLU & KARAKUS, 2012); [2] o polietileno de baixa densidade (PEBD) (RODRIGUE *et al.*, 2006); [3] as blendas de polipropileno (PP e PEAD) (RACHTANAPUN *et al.*, 2003); [4] o amido de batata (BERGERET & BENEZET, 2011); [5] o poli(cloreto de vinila (PVC) (MATUANA *et al.*, 1997, 1998, 2001; MENGELOGLU & MATUANA, 2001, 2003; PATTERSON, 2001; FARSHEH *et al.*, 2011; PETCHWATTANA & COVAVISARUCH, 2011; CHAND *et al.*, 2012); [6] o polipropileno (PP) (ZHANG *et al.*, 2005; BLEDZKI & FARUK, 2006a, 2006b; XIE *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2012); [7] o poli(ácido láctico (PLA) (NEAGU *et al.*, 2011); [8] o poliestireno (PS) (RIZVI *et al.*, 2000; DOROUDIANI & KORTSCHOT, 2004); [9] as blendas (PEAD / EVA) (HEMMASI *et al.*, 2011).

Entre os principais reforços vegetais utilizadas na produção de compósitos expandidos, destacam-se: [1] o pó de madeira (MENGELOGLU & MATUANA, 2003; LI *et al.*, 2003; MENGELOGLU & MATUANA, 2003; RACHTANAPUM *et al.*, 2003; RIZVI *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2004; BLEDZKI & FARUK, 2005a, 2006a, 2006b; RODRIGUE *et al.*, 2006; FARSHEH *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011; KORD, 2012; XIE *et al.*, 2012); [2] a casca de arroz (CRESPO *et al.*, 2008; HEMMASI *et al.*, 2011; PETCHWATTANA & COVAVISARUCH, 2011); [3] o cânhamo (MECHRAOUI *et al.*, 2011);[4] o bambu (ZHOU *et al.*, 2012);[5] a palha de trigo (MENGELOGLU & KARAKUS, 2012).

Li & Matuana (2003) estudaram o processo de extrusão e expansão de compósitos celulares de polietileno de alta densidade (PEAD) com pó de madeira, avaliando o efeito do uso de diferentes agentes expansores químicos (endotérmico e exotérmico) e avaliaram o efeito do agente de acoplamento anidrido maleico nas propriedades térmicas e morfológicas dos compósitos expandidos. O tipo de agente expansor não altera significativamente a redução da densidade (teor de vazios) nos compósitos, porém altera as características morfológicas das células nos compósitos. Em geral, os compósitos produzidos com o agente expansor endotérmico proporcionam a formação de células maiores e, em menor concentração, quando comparados aos compósitos produzidos com o agente expansor exotérmico que, por sua vez, proporciona a formação de células menores e em maior quantidade. A presença do agente de acoplamento na formulação proporciona melhor homogeneidade das células e maiores reduções na densidade do compósito.

Bledzki & Faruk (2006b) também estudaram o efeito da adição de diferentes agentes expansores químicos em compósitos microcelulares de polipropileno (PP) com o pó de madeira, sendo produzidos pelo processo de injeção, e pela influência do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas do compósito microcelular. Foi observada uma redução máxima na densidade do compósito de, aproximadamente, 30%, com ganho nas propriedades mecânicas específicas (propriedade mecânica dividida pela densidade) próximas a 80%, com a adição do compatibilizante ao compósito celular. O melhor desempenho na morfologia foi obtido com o agente expansor exotérmico devido à melhor homogeneidade do tamanho das células nos compósitos.

Petchwattana & Covavisaruch (2011) estudaram sobre a adição de um agente expansor na produção de compósitos de madeira de plástico espumados utilizando uma matriz de poli(cloreto de vinila) (PVC) e casca de arroz. Os resultados do estudo apresentaram uma redução máxima na densidade de 46% com 2% (em massa) de agente expansor químico (azodicarbonamida), e os autores verificaram a ocorrência da diminuição da média do tamanho das células com o aumento do teor de agente expansor.

Risvi *et al.* (2003) estudaram os mecanismos de expansão de compósitos expandidos de PEAD com pó de madeira e avaliaram o efeito de diferentes processos, bem como a influência da umidade presente nas fibras vegetais no processamento e ainda sua influência na formação de células irregulares e propriedades mecânicas dos compósitos expandidos.

Guo *et al.* (2004) estudaram a temperatura crítica de processamento de compósitos microcelulares de PEAD e pó de madeira, avaliando a temperatura máxima de processamento por extrusão até o nível de deterioração da estrutura morfológica dos compósitos e o efeito dos gases voláteis gerados pela umidade e extrativos presente na madeira durante o processamento. Concluíam, então, que a temperatura do processo para esses compósitos deve estar abaixo de 170ºC para evitar os efeitos dos gases voláteis durante o processamento, pois a volatilização excessiva dos gases pode proporcionar a coalescência e deterioração das células nos compósitos expandidos.

Rizvi *et al.* (2008), em um estudo sobre a influência dos gases voláteis durante o processamento de compósitos celulares, propuseram algumas estratégias para reduzir as emissões dos gases voláteis liberados pela madeira durante o seu processamento e, com isso, melhorar a uniformidade celular dos compósitos. Entre as técnicas propostas são consideradas:

- proceder a secagem e desvolatilização a altas temperaturas da madeira. De acordo com os autores acima, quanto mais gases voláteis a madeira liberar durante a secagem, mais desvolátil ela será durante o seu processamento. E quanto maior a temperatura, maior a volatilização da madeira durante a secagem. Entretanto, essa temperatura não pode ser alta o suficiente a ponto de degradar a madeira;

- aumentar o tempo de residência da madeira no estágio de secagem / desvolatilização, para aumentar a eficiência da extração dos gases voláteis;

- limitar a temperatura máxima de processamento do compósito expandido. Os autores assumem um limite crítico de temperatura de processamento próximo a 175ºC, e, acima dessa temperatura, a liberação de produtos voláteis indesejados pode comprometer a estrutura celular do compósito expandido.

- diminuir o tempo de residência do compósito no equipamento de produção, pode diminuir a quantidade de voláteis liberados pela madeira (RIZVI *et al.*, 2008)

Apesar dos efeitos deteriorativos na morfologia dos compósito expandidos, o efeito da umidade pode ser aproveitável, conforme relata Rizvi *et al.* (2000), com potencial uso da água como agente expansor na produção de compósitos expandidos com matriz de poliestireno (PS) e poliestireno de alto impacto (HIPS) reforçado com pó de madeira. Porém, o uso da água presente no pó de madeira resulta em compósito com baixo grau de expansão e morfologia composta por células com alto grau de heterogeneidade.

3.4.1 Processamento de compósitos expandidos via compressão

Vários processos estão sendo propostos para a produção de compósitos celulares de polímero-fibras vegetais, destacando-se, entre os mais comuns, os seguintes: [1] expansão por batelada em prensas térmicas (MATUANA *et al.*, 1997, 1998; RODRIGUE *et al.*, 2006; HEMMASI *et al.*, 2011; CHAND *et al.*, 2012); [2] expansão via extrusão (MENGELOGLU & MATUANA, 2001; RIZVI *et al.*, 2002, 2003; LI & MATUANA, 2003; ZHANG *et al.*, 2004; GUO *et al.*, 2004, 2008; KUBOKI *et al.*, 2009; BERGERET & BENEZET, 2011; ZHANG *et al.*, 2011); e [3] expansão no processo de injeção (BLEDZKI & FARUK, 2005a, 2005b, 2006a, 2006b; GOSSELIN *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2012)

O método de processamento por batelada utilizando uma prensa térmica é apresentado na Figura 15. Esse método pode ser pressão aplicada (Figura 15a) ou expansão livre (sem pressão) na Figura 15b.

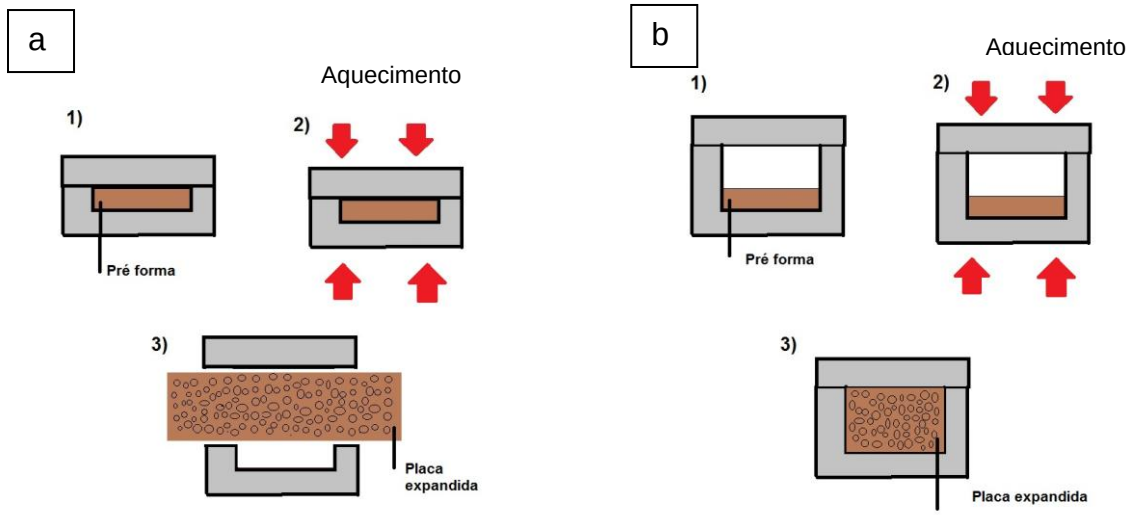


Figura 15: Método de expansão por prensa térmica com (a) pressão aplicada e (b) livre de pressão.

No método com pressão (Figura 15a), uma determinada massa de amostra é colocada no molde, preenchendo completamente a cavidade e a prensa é fechada sob uma pressão de fechamento constante, Figura 15a (1). Durante o aquecimento, dentro do molde, a decomposição do agente expansor libera gases e produz uma contrapressão interior, Figura 15a (2), podendo, em alguns casos, vencer a pressão do pistão e abrir o molde. Assim, é fundamental o correto dimensionamento da pressão aplicada sobre o molde. Liu *et al.* (2002) afirmam que a pressão de moldagem influencia diretamente o tamanho das células das espumas. Pressões na ordem de 50 a 60 kgf.cm^2 produzem, preferencialmente, macroporos (células grandes), enquanto pressões superiores a 120 kgf.cm^2 produzem microporos (células pequenas). Na fase final, a abertura da prensa aquecida, Figura 15a (3), no processo de moldagem, deve ser a mais rápida possível para proporcionar ao artigo homogeneidade na formação das células, produzir uma fácil desmoldagem e isenção de fissuras ou defeitos superficiais (LIU *et al.*, 2002).

O processo de moldagem por batelada em prensa aquecida livre de pressão (Figura 15b) consiste em colocar uma quantidade de massa menor que o volume do molde, Figura 15b (1), e com a ação do aquecimento, Figura 15b (2), e a decomposição do agente expansor ocorrem a expansão da amostra e o preenchimento do molde, Figura 15b (3). Por meio dessa

técnica, é possível controlar o volume e densidade do produto final, uma vez que esse produto deve adquirir a forma e o volume do molde.

Os problemas decorrentes do processo de expansão por batelada em prensas térmicas estão relacionados à dificuldade da transferência de calor, a partir da parede do platô da prensa até o interior do composto, dentro do molde. No composto, estabelece-se um gradiente térmico que vai desde a sua superfície, sendo essa mais quente, por estar em contato com o molde, em relação ao centro da peça. Isso favorece uma maior reticulação e decomposição do expansor na superfície da espuma do que no centro da mesma, o que afeta significativamente as suas propriedades (CHÁVEZ, 2007). Já o processo de expansão livre de pressão possui ainda um ponto crítico que é o volume do ar existente entre a amostra e o molde, que pode atuar como isolante térmico, influenciando na temperatura de decomposição do agente expansor, e/ou prejudicar a capacidade de preenchimento do molde pela espuma.

O processo de expansão por batelada com pressão geralmente gera espumas com células fechadas e pequenas, enquanto o processo livre de pressão proporciona a formação de células maiores e mistura de células abertas e fechadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.5 MATERIAIS

Os materiais utilizados no estudo foram:

- Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), *grade* 1824, com teor de acetato de vinila (VA) de 18,8%, fornecido pela Quattor S. A (equivalente ao EVA 3019 fornecido pela Braskem S. A.);
- Agente de acoplamento: Polietileno graftizado com anidrido maleico – PEgMA, *grade* Polybond 3029, com teor de anidrido maleico de 1,6% em massa, fornecido pela Chemtura;
- Agente expansor: Azodicarbonamida (ACA) *grade* CS-4M, fornecido pela Indústria Química Ltda;
- Óxido de Zinco (ZnO): Fornecido pela Inbra Indústria Química Ltda;
- Agente Reticulante: Peróxido de dicumila modificado (DCP), *grade* 40 (SAP), fornecido pela Retilox Química Especial Ltda;
- Lubrificante: Cera de Polietileno (LUB), *grade* Retiflux, fornecido pela Retilox Química Especial Ltda;
- Fibra de Bananeira, tipo prata – *Musa spp;*
- Pó de Madeira de Eucalipto – *Eucalyptus dunnis.*

3.6 MÉTODOS

3.6.1 Obtenção das FB e PM

As fibras de bananeiras (FB) foram extraídas manualmente do pseudocaule de uma bananeira do tipo prata, coletada na cidade do Vale Real / RS. Foram utilizadas uma faca e uma escova de aço para extração das fibras. As fibras foram lavadas com água destilada e tratadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH), nas concentrações de 1, 5 e 10% (m/v), por 1 hora, à temperatura de 21°C. Após, as fibras foram lavadas com água destilada até a estabilização do pH (7) e secadas em estufa a 80°C durante 5 horas. Após, uma parte da FB

foi moída em um moinho de facas (FB_A), marca MARCONI, com peneira de Ø 1 mm, e a outra parte foi cortada com auxilio de um gabarito no tamanho de 2 cm (FB_B). A Figura 16 ilustra o processo de extração da FB.



Figura 16: Processo de extração da FB.

O pó de madeira foi retirado do tronco de uma árvore do tipo *Eucalyptus dunnis*, coletado na cidade de Vale Real /RS. Foram extraídos os cavacos e a serragem provenientes do corte da árvore na empresa Madeireira do Vale Ltda, noVale Real/RS. A serragem foi previamente secada em estufa a 80°C, durante 24 horas, e moída em um moinho de facas, marca MARCONI, primeiramente com uma peneira de abertura de Ø 1 mm. Após, a madeira foi novamente moída com peneira adaptada de 60 *mesh* (0,25 mm). O pó de madeira foi separado em 3 granulometrias (A, B e C) a partir do peneiramento em agitador mecânico, marca PRODUTEST. A Tabela 4 apresenta as granulometrias e o tamanho de partículas da FB e do PM utilizadas neste trabalho.

Tabela 4: Granulometria e tamanho da partícula do PM e da FB.

Agente de Reforço	Granulometria (mesh)	Tamanho de Partícula (mm)
Pó de Madeira (PM_A)	65-80	0,230 – 0,177
Pó de Madeira (PM_B)	80-150	0,177 – 0,100
Pó de Madeira (PM_C)	> 150	< 0,100
Fibra de Bananeira (FB_A)	-	1 – 2
Fibra de Bananeira (FB_B)	-	20

3.6.2 Composição

A Tabela 5 apresenta as composições e codificações adotadas neste estudo em pcr (partes por cem de resina).

Tabela 5: Composição e codificação dos compósitos expandidos em pcr de EVA.

Amostra	EVA	PEgMA	FB	PM	ACA / ZnO	DCP	Lub
EVA	98	2	-	-	2 / 1	2	1
EVA / FB_x 10	98	2	10	-	2 / 1	2	1
EVA / FB_x 20	98	2	20	-	2 / 1	2	1
EVA / FB_x 30	98	2	30	-	2 / 1	2	1
EVA / PM_x 10	98	2	-	10	2 / 1	2	1
EVA / PM_x 20	98	2	-	20	2 / 1	2	1
EVA / PM_x 30	98	2	-	30	2 / 1	2	1

X = tamanho de partícula do reforço vegetal (A, B ou C)

Para o desenvolvimento da formulação dos compósitos não expandidos, foi utilizada a mesma composição descrita na Tabela 5, com exceção do uso do agente expansor azodicarbonamida (ACA) e do ativador óxido de zinco (ZnO).

3.6.3 Processos de mistura e expansão dos compósitos

O agente compatibilizante PEgMA foi adicionado ao EVA, com 2% em massa, usando uma extrusora monorrosca SEIBT, modelo ES35, L/D 20, com perfil de temperatura de 90, 120, 140 e 140°C para as zonas de alimentação, compressão, dosagem e matriz, respectivamente, com velocidade de rotação da rosca de 60 rpm.

A FB e o PM antes do processamento foram secos em uma estufa com circulação de ar, marca MARCONI, durante 5 horas, à temperatura de 80°C.

O processo de incorporação dos aditivos e cargas no EVA / PEgMA ocorreu por meio de um moinho de rolos, produzido pela UCS, previamente aquecido na temperatura de 85°C no cilindro posterior e 65°C no cilindro anterior, para que não ocorresse adesão da banda no cilindro anterior e facilitar o processamento. O processo de mistura consiste em adicionar sequencialmente cada um dos componentes da formulação na seguinte ordem de adição: EVA / PEgMA, cargas (FB ou PM), lubrificante (LUB), ativador (ZnO), agente expansor (ACA) e reticulante (DCP). O tempo médio de mistura foi de 10 a 12 minutos.

Após a mistura, os compostos de EVA foram conformados em pré-formas por meio de uma prensa aquecida, marca SCHULZ, com temperatura de 115°C, por 5 min, e 5 toneladas de fechamento, utilizando um molde vazado na dimensão de 140x160x3 mm. A massa média da pré-forma foi de 80 ± 2 g.

Para o processo de expansão dos compósitos expandidos, a pré-forma então foi colocada na prensa aquecida em moldes para expansão, com dimensões do molde (a)150x170x6 mm e molde (b) 150x170x12 mm. A expansão ocorreu livre de pressão à temperatura de 175°C. O tempo de permanência da amostra na prensa aquecida foi de 20 e 40 minutos para o molde (a) e (b), respectivamente.

A Figura 17 apresenta o fluxograma do desenvolvimento dos compósitos expandidos, das características de processamento e dos equipamentos utilizados.

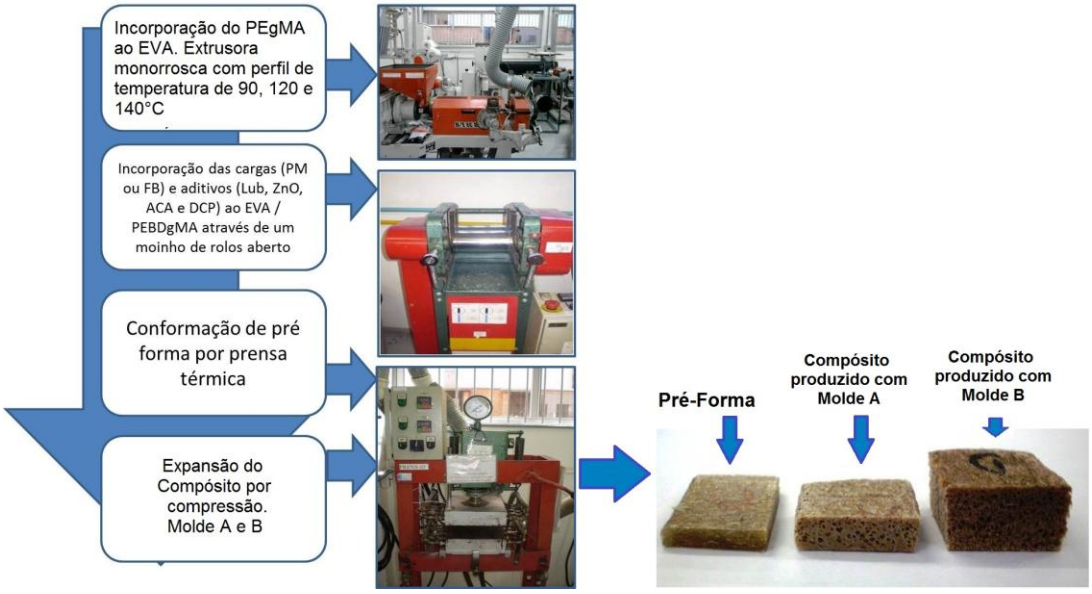


Figura 17: Fluxograma do processamento dos compósitos expandidos.

3.6.4 Caracterizações

3.6.4.1 Análise Térmica – Termogravimetria (TGA)

As propriedades térmicas da FB, PM, EVA e dos compósitos foram avaliadas por termogravimetria (TGA), utilizando um equipamento SHIMADZU, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, e rampa de aquecimento de 0 a 600ºC, sob atmosfera de nitrogênio (N_2),(50 mL.min^{-1}). Foi utilizado aproximadamente 10 mg de amostra para cada ensaio.

3.6.4.2 Análise Química - Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As propriedades químicas forma avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento THERMO SCIENTIFIC, modelo NICOLET iS10, utilizando pastilhas de KBr. As amostras foram conduzidas, com varredura, na região de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}.

3.6.4.3 Análise Morfológica

A morfologia foi observada por microscopia ótica (MO), em um microscópio estereoscópio trinocular de medição universal, marca ENTEX. E o *software* para edição das imagens foi o *Scapephoto*.

A morfologia das amostras também foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento SHIMADZU, modelo superscan SS-550, cortadas criogenicamente e revestidas com ouro (Au). O software utilizado para medição do tamanho das células foi o *Image Tools for Windows*, versão 3.00.

As propriedades morfológicas dos compósitos expandidos foram avaliadas em 5 amostras de cada formulação (5 micrografias). A morfologia foi avaliada quanto a/ao:

- número de células por micrografia (área da micrografia 22,7 mm^2);
- amplitude do tamanho das células;
- distribuição da frequência do tamanho das células: a curva de distribuição do tamanho de célula foi avaliada como base na porcentagem de células existentes na imagem de MEV, no tamanho de células de 0 a 2400 μm, com intervalo de 100 μm. O tamanho de cada célula foi definido com base no valor médio entre o diâmetro horizontal e vertical de cada célula.
- o teor de vazios (Vf) é apresentado na Equação 2. O número de células por unidade de volume ou densidade de células (*Nf*) foi determinado pela Equação 2 (MATUANA *et al.*, 1997; PETCHEWATTANA & COVAVISARUCH, 2011; HEMMASI *et al.*, 2011);

$$Vf = \left(1 - \left(\frac{\rho f}{\rho p}\right)\right) \quad (1)$$

$$Nf = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{1-Vf}\right) \quad (2)$$

Sendo: *Vf* é o teor de vazios; ρf é a densidade do compósito expandido ($g.cm^{-3}$); ρp é a densidade do compósito ($g.cm^{-3}$); *Nf* é a densidade de células (número de células por cm^3); *n* é

o número de células na micrografia; *A* é a área da micrografia (cm^2); e *M* é a magnificação da micrografia,

3.6.4.4 Reometria de torque

Os parâmetros de reticulação foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório TECH PRO, Reotech OD+, de acordo com a norma ASTM D2084-06. Os ensaios foram realizados à temperatura de 175°C (temperatura utilizada durante a expansão no processamento dos compósitos), com amplitude de deformação de 1°, frequência de 1,67 Hz e utilizando amostras de, aproximadamente, 6 g. A curva reométrica, representada esquematicamente na Figura 18, fornece os seguintes parâmetros: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de pré-vulcanização/reticulação (ts_1) e tempo de vulcanização/reticulação (t_{90}). O tempo adotado, de acordo com a estabilização da curva para o ensaio, foi de 15 minutos (AZEVEDO *et al.*, 2010; SIQUEIRA & SOARES, 2006)

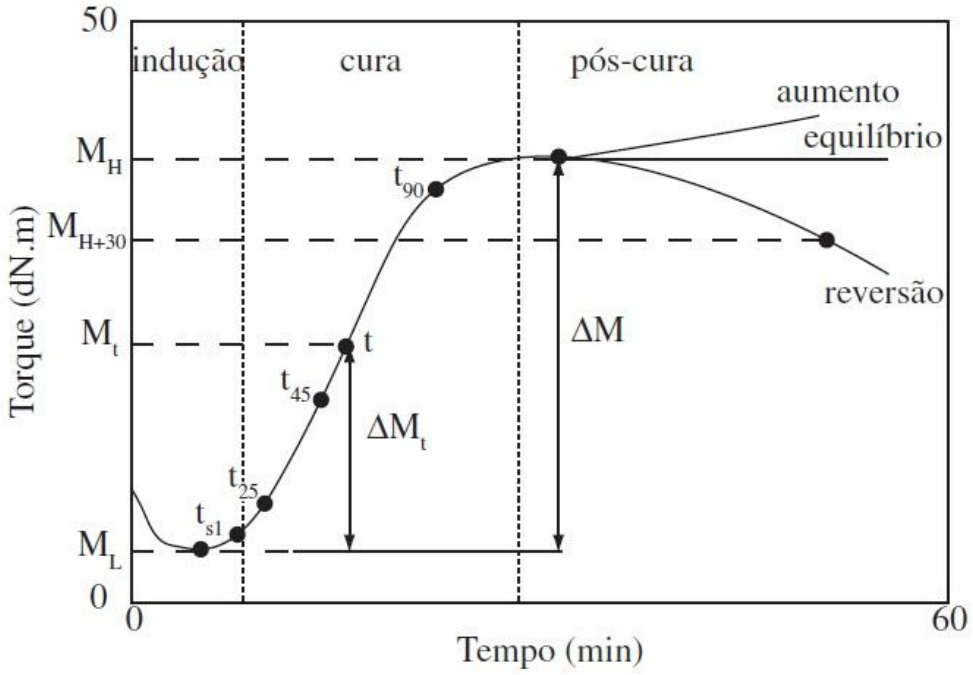


Figura 18: Curva típica de torque *versus* tempo no reômetro de disco oscilatório (SIQUEIRA & SOARES, 2006).

3.6.4.5 Índice de Fluidez– MFI

O índice de fluidez (*melt flow índex* – MFI) foi medido nas amostras sem o DCP e o ACA/ZnO, utilizando um plastômetro, marca Dynisco Kayeness Polymer Test Systems, modelo D4001Hv. A parametrização adotada no equipamento foi de acordo com a norma ASTM D1238-10, que corresponde à temperatura de 190°C e 2,16 kgf.

3.6.4.6 Densidade aparente

A densidade aparente das amostras foi calculada pela relação entre a massa da amostra (g) e seu volume (cm^3). Foram realizadas cinco amostragens das medidas em diferentes partes da placa expandida para cada amostra, conforme a norma ASTM D1622-08. A densidade foi calculada com base na Equação 3:

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{3}$$

Sendo: ρ é a densidade ($g.cm^{-3}$); m é a massa (g); e V o volume (cm^3).

3.6.4.7 Propriedades mecânicas

A resistência ao rasgamento foi determinada utilizando um equipamento universal de ensaio, marca EMIC DL2000, conforme norma ASTM D624-12. A velocidade do ensaio foi de 500 $mm.min^{-1}$ e célula de carga de 20 kN. O modelo de corpo de prova adotado para o ensaio de resistência ao rasgamento foi do tipo C. Foram realizados ensaios em cinco corpos de prova para cada amostra.

A resistência à tração foi determinada por um equipamento universal de ensaios, marca EMIC DL2000, conforme norma ASTM D638-10. A velocidade de ensaio foi de 500 $mm.min^{-1}$ e célula de carga de 20 kN. Foi utilizado um extensômetro com deformação máxima de 250 mm, e o modelo de corpo de prova adotado foi o tipo IV.

Os corpos da prova para o ensaio de resistência ao rasgamento e tração foram obtidos a partir da placa moldada por compressão, utilizando uma ferramenta de corte para sua obtenção.

O ensaio mecânico de dureza foi realizado na superfície da amostra (pele), utilizando a escala “Shore A”, e no núcleo da amostra, com a escala “Shore O”, utilizando um durômetro TECLOCH, modelo GS 702, Tipo A e Tipo O, conforme norma ASTM D2240-05. O ensaio foi feito em 10 pontos diferentes, tanto em sua parte externa quanto interna da placa expandida.

A resistência à compressão foi realizada em um equipamento universal de ensaios, marca EMIC DL2000, com adaptação da norma ASTM D1621-10. Os corpos da prova foram confeccionados com volume de 50x50x10 mm. A norma sugere o ensaio em corpos de prova com 25 mm de espessura, porém, como o molde disponível possui altura de 12 mm e o método por empilhamento não apresentou resultados confiáveis, optou-se pela adaptação da norma, para fins comparativos entre os compósitos. A velocidade do ensaio foi de 1,3 $mm.min^{-1}$. A resistência à compressão é o valor da tensão dividida pela área inicial da amostra, quando atinge 30 e 75% da sua espessura inicial.

3.6.4.8 Absorção de Água

A absorção de água foi medida utilizando corpos de prova com volume de 10x10x10 mm, com e sem a pele (casca). Primeiramente as amostras foram secadas a 60°C até a amostra apresentar peso constante. Após, as amostras foram imersas em água destilada, na temperatura de 21°C. A absorção da água foi medida ao retirar a amostra da água, secando a superfície com papel toalha. O tempo de exposição das amostras na água foi de 2, 5, 24, 48 e 72 horas. A absorção de água no instante *t* foi calculada utilizando a Equação 4 (DEMIR *et al*, 2008):

$$\% \text{ absorção de água} = (M_t - M_0)/M_0 \, x100 \qquad (4)$$

Sendo: M_t é a massa da amostra no tempo *t;* e M_0 é a massa da amostra antes da inserção na água. A absorção de água foi plotada em função do tempo *t*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE BANANEIRA E DO PÓ DE MADEIRA

4.1.1 Influência do tratamento alcalino na fibra de bananeira (FB_B) nas propriedades do compósito

Segundo Barreto (2010), o tratamento químico com NaOH traz como consequências na FB a extração de componentes menos estáveis, tais como ceras e óleos de baixo peso molecular, assim como a probabilidade da remoção parcial ou total da hemicelulose e lignina, dependendo das condições e concentrações do tratamento químico. Uma forma de avaliar a remoção desses componentes da fibra vegetal, após tratamento químico, é através de ensaio gravimétrico. Na Tabela 6, são apresentados os resultados da perda de massa após o tratamento alcalino em diferentes concentrações de NaOH na FB.

Tabela 6 - Perda de massa da FB após tratamento alcalino.

FB_B – Teor de NaOH	**Massa inicial (g)**	**Massa Após Trat. (g)**	**Perda de Massa (%)**
1% NaOH	7	5,5 ± 0,2	21,43
5% NaOH	7	4,1 ± 0,2	41,43
10% NaOH	7	2,9 ± 0,3	58,0

Com base nos dados apresentados na Tabela 6, observa-se crescente perda de massa com o aumento da concentração de NaOH na solução alcalina no tratamento da FB. Esta perda de massa está associada ao fato de que uma maior concentração de NaOH possibilita maior solubilização dos componentes menos estáveis da FB. A ação do tratamento alcalino

também altera o caráter hidrofílico da fibra de bananeira e pode ser representado pelo seguinte mecanismo de reação (LI, 2007; PAUL *et al*., 2008):

$$\text{Fibra-OH} + \text{NaOH}_{(aq.)} \rightarrow \text{Fibra} - \text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$$

Após o tratamento alcalino com NaOH, a FB, em geral, apresenta menor hidrofilicidade em função da extração de grupamento OH presentes na superfície da fibra. Porém, a extração de componentes cementadores da fibra (hemicelulose e lignina) e quebra de ligações na celulose pode proporcionar o aumento de segmentos amorfos e, com isso, possibilitar maior porosidade na FB e alto teor de celulose remanescente, o que pode compensar e até aumentar a quantidade de água absorvida pela fibra após o tratamento químico (PAUL *et al.*, 2008; KABIR *et al.*, 2012).

A Figura 19 ilustra o efeito do tratamento alcalino nas fibras vegetais.

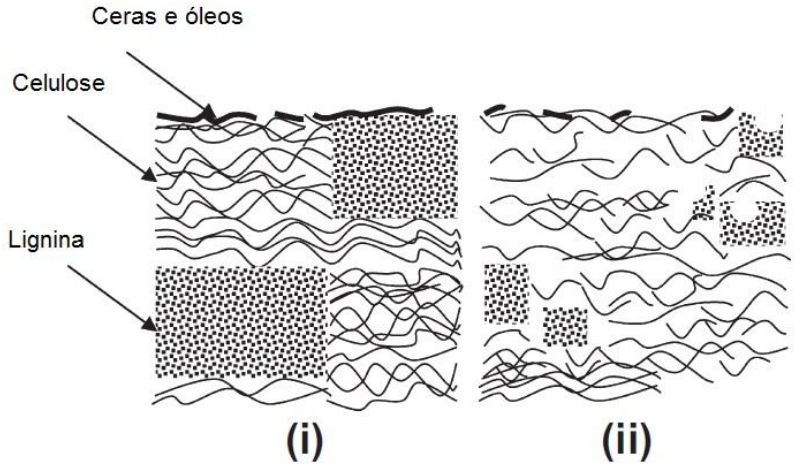


Figura 19: Estrutura típica da (i) fibra não tratada e (ii) fibra após tratamento alcalino (adaptado de KABIR *et al.*, 2012)

A morfologia da FB, antes e após o tratamento químico com a solução de NaOH, com diferentes concentrações, é apresentado na Figura 20, observando-se uma camada superficial envolvendo a FB não tratada, provavelmente composta por ceras de baixo peso molecular, melhor visualizada na maior ampliação da Figura 20b. De acordo com Paul *et al*. (2010), essas ceras são compostas por diversos tipos de alcoóis e formam uma camada de proteção

nas fibras que conferem um carácter oleofílico e hidrofóbico na superfície da fibra, o que dificulta a sua adesão ao polímero. Após o tratamento com a solução de NaOH, observa-se, nas demais micrografias, a ausência dessa camada (cera) na superfície da fibra, e a redução do diâmetro da fibra, com a formação de fibrilas (separação em fibras de menor diâmetro) que pode ser atribuída (a redução) à possível remoção parcial de hemicelulose e de lignina que atuam como cementadores nas fibras vegetais (PAUL *et al.*, 2008, 2010; BARRETO *et al.*, 2010; KABIR *et al.*, 2012).

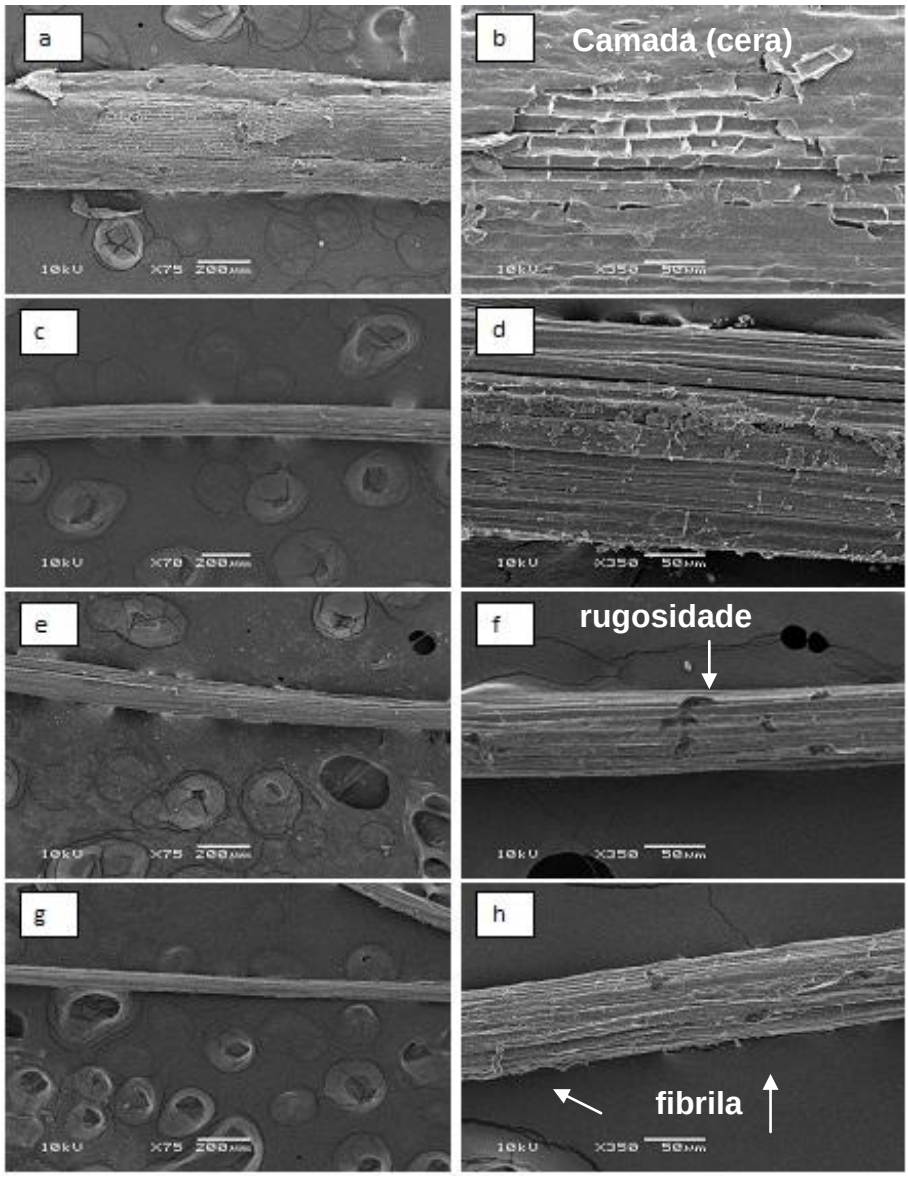


Figura 20: Micrografia obtida por MEV da FB_B não tratada (a) 75 x, (b) 350 x; e após o tratamento com NaOH 1% (c) 75 x e (d) 350 x, 5% (e) 75 x e (f) 350 x, 10% (g) 75 x e (h) 350 x.

Kabir *et al*. (2012) relatam que, como consequência do tratamento alcalino, a superfície da fibra torna-se mais rugosa em função do ataque químico na superfície da fibra, com separação da fibra vegetal em fibrilas de menor diâmetro.

A Figura 21 apresenta os termogramas da fibra de bananeira antes e após o tratamento alcalino. A degradação da FB ocorre em três estágios, sendo que o primeiro, entre 60 a 100°C, refere-se à evaporação da água e extrativos das fibras. O segundo estágio, observado somente na FB não tratada, ocorre entre 170 a 300°C, está relacionado à decomposição da hemicelulose e à quebra das ligações glicólicas da celulose. Já o terceiro estágio, entre 300 a 380°C, está relacionado à decomposição da celulose e dos subprodutos formados no segundo estágio (DEEPA *et al.*, 2011).

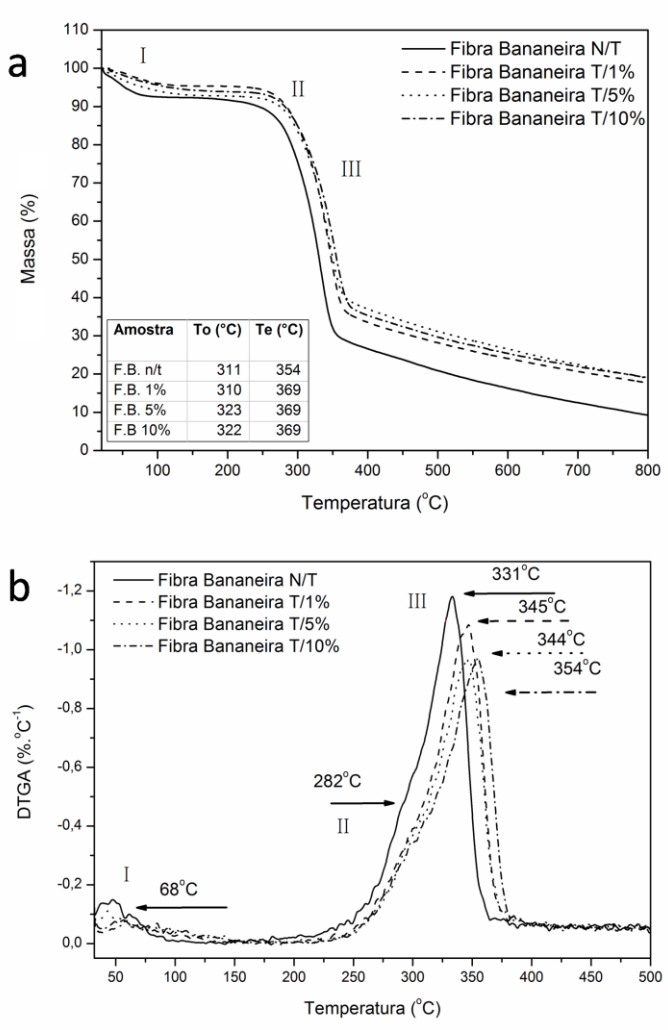


Figura 21. Análise termogravimétrica da FB antes e após o tratamento alcalino. (a) TGA e (b) DTG, sendo To (temperatura de início da degradação), Te (temperatura final de degradação).

A menor estabilidade térmica da FB não tratada está associada a maiores concentrações de hemicelulose, de ceras e de outros componentes de menor massa molar, que possuem uma temperatura de decomposição menor em relação à celulose. Com o tratamento químico, partes desses componentes são extraídos da fibra, promovendo uma melhor estabilidade térmica na fibra, verificada pelo aumento da temperatura de início da degradação (To) e da temperatura final da degradação (Te), no estágio III do termograma, e observado pelo deslocamento para a direita da temperatura do pico da DTG na FB, resultado atribuído à maior concentração de celulose remanescente na FB (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2010).

A estrutura química da FB foi analisada utilizando a técnica de FTIR. A FB é composta basicamente por alcenos, ésteres, aromáticos, cetenos e álcoois. A banda 3408 cm^{-1} relaciona-se à presença do grupamento OH, e está relacionada com a presença de água (umidade) e/ou álcoois alifáticos primários e secundários presentes na celulose, na lignina e na hemicelulose; em 2917e 1425 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento do grupo C-H; em 1644 cm^{-1} está relacionado ao estiramento do grupo C=C; em 1371 e 1328 cm^{-1} indicam vibrações dos grupos C-H e C-O presentes no anel aromático dos polissacarídeos, e a banda 1058 cm^{-1} está relacionada ao estiramento do grupo C-O-C (GUIMARÃES *et al.*, 2009; BARRETO *et al*., 2010; IBRAHIM *et al.*, 2010).

Para confirmar a remoção dos componentes de menor massa molar na FB, foi realizada a análise por infravermelho na FB tratada com as diferentes concentrações do NaOH, apresentados na Figura 22.

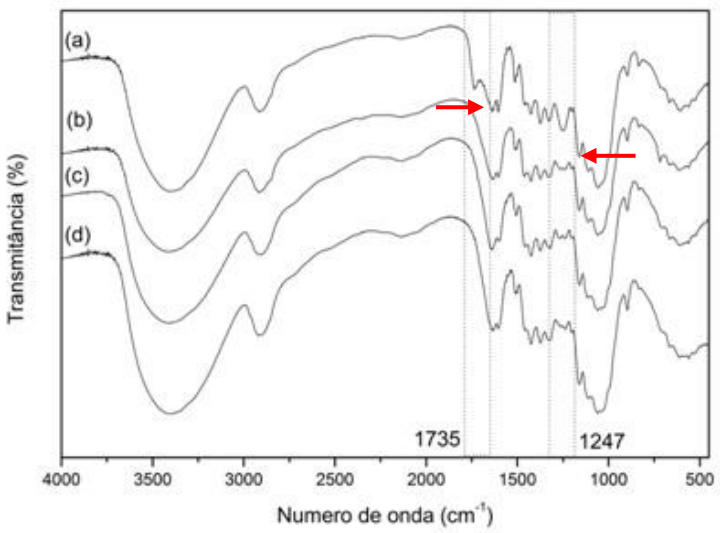


Figura 22. Espectros de FTIR da FB_B (a) não tratada, (b) T. 1%, (c) T. 5% e (d) T. 10 % de NaOH.

O efeito mais notável após o tratamento alcalino na FB_B, em diferentes concentrações, é a ausência dos picos 1735 e 1247 cm^{-1}, uma vez que estes picos estão relacionados à decomposição da hemicelulose e lixiviação da lignina pelo NaOH da composição da FB. A ausência do pico 1735 cm^{-1} está relacionado à carbonila (C=O), e a banda 1247 cm^{-1} está relacionada a ácidos carboxílicos (COOH), ambos os grupos presentes na porção de ácidos urônicos, constituinte da hemicelulose e da lignina (ARDANUY *et al*., 2012; PAUL *et al.*, 2010).

A influência do tratamento químico nas FB_B nas propriedades mecânicas dos compósitos produzidos com a matriz termoplástica de EVA é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas de resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência ao rasgamento dos compósitos com 10 pcr de FB.

Amostra	**Resistência à Tração (MPa)**	**Módulo Elástico (MPa)**	**Resistência ao Rasgamento ($N.mm^{-1}$)**
EVA	11,61 ± 0,75	42 ± 4,3	68,73 ± 2,43
EVA/FB_B n/t	7,92 ± 0,90	198 ± 68,7	57,71 ± 3,02
EVA/FB_B t.1%	8,09 ± 0,73	282 ± 64,61	63,35 ± 3,56
EVA/FB_B t.5%	8,02 ± 0,63	224 ± 77,4	63,18 ± 2,74
EVA/FB_B t.10%	6,49 ± 0,29	185 ± 95,0	58,89 ± 1,30

A adição da FB_B ao compósito de EVA aumenta a rigidez do compósito, conforme observado pelo aumento do módulo de elasticidade, porém reduz a resistência à tração e rasgamento quando comparadas ao EVA puro. Os compósitos produzidos com a FB_B tratada com 1% e 5% de NaOH apresentaram propriedades mecânicas semelhantes entre eles e com pequeno acréscimo quando comparado ao compósito produzido com a FB_B não tratada. Porém, observa-se que o compósito produzido com a FB_B tratada com 10% NaOH apresentou uma queda no desempenho mecânico da resistência à tração e rasgamento de 19,77 e 7,04%, respectivamente, quando comparado ao compósito produzido com a FB_B tratada com 1%. Esses resultados indicam que o uso de 10% de NaOH no tratamento da fibra provoca efeitos

degradativos na FB, fragilizando-a, evidenciando também um decréscimo no módulo de elasticidade já a partir de 5% de NaOH, sendo mais intenso em 10%. Esse resultado é corroborado pelo ensaio de perda de massa de 58% da fibra após tratamento com 10% de NaOH, conforme apresentado na Tabela 6 e nas imagens de MEV da Figura 20, onde as fibras de bananeira mostram maior rugosidade e grande formação de fibrilas.

Em geral as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras são influenciadas pela adesão interfacial entre a matriz polimérica e a fibra utilizada, e quanto maior a adesão da fibra ao polímero, maior a homogeneidade e a resposta mecânica do compósito (GNOW *et al.*, 2010). A micrografia da Figura 23 ilustra a fratura criogênica observada por MEV do compósito produzido com a FB_B não tratada (Fig. 23a e 23c) e tratada com 1% de NaOH (Fig. 23b e 23d), observando-se que os compósitos apresentaram regiões com variação da eficiência de adesão interfacial polímero-fibra. Isso é observado pela presença de espaços vazios na região da interface, mesmo com a adição do agente compatibilizante PEgMA e do tratamento químico da FB_B, e pode estar relacionado com o decréscimo das propriedades mecânicas de tração e rasgamento dos compósitos em relação ao EVA puro. Todos os compósitos produzidos com FB_B, independente da concentração de tratamento, apresentaram o mesmo tipo de interface.

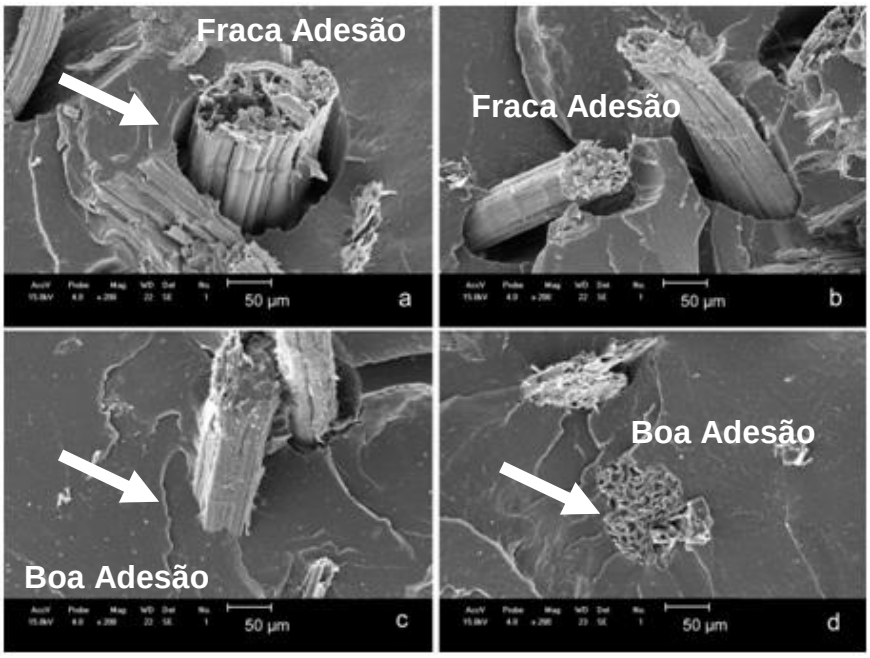


Figura 23. Micrografia MEV da fratura criogênica do EVA/FB_B, (a) e (c) FB_B não tratada; (b) e (d) FB_B tratada com 1% NaOH.

4.1.2 Considerações preliminares

O tratamento alcalino promove a extração de ceras, óleos e parte da hemicelulose e lignina. Conforme o aumento da concentração de NaOH, maior é a eficiência da extração. As propriedades mecânicas dos compósitos não apresentaram variações significativas nas concentrações de 1 e 5% de NaOH, porém, com 10% de NaOH, a resistência à tração e rasgamento dos compósitos apresentaram um decréscimo em relação aos demais compósitos. Baseado nesses resultados, optou-se pela utilização da fibra de bananeira tratada com 1% de NaOH para realização das próximas etapas do trabalho.

4.2 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NOS COMPÓSITOS E NOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS UTILIZANDO O MOLDE DE EXPANSÃO B

O aumento do tamanho da partícula do reforço tem influência direta nas propriedades mecânicas e reológicas dos compósitos em função do aumento da área de contato superficial entre a fibra e o polímero, da umidade presente na fibra (em geral, partículas menores requerem menor tempo de secagem) e da aglomeração de particulados no compósito (GUO *et al.*, 2007).

As Figuras 24 e 25 ilustram a distribuição e o tamanho de partículas na superfície dos compósitos (não expandidos) produzidos com o PM e a FB obtidos por MO, com ampliação de 15 x.

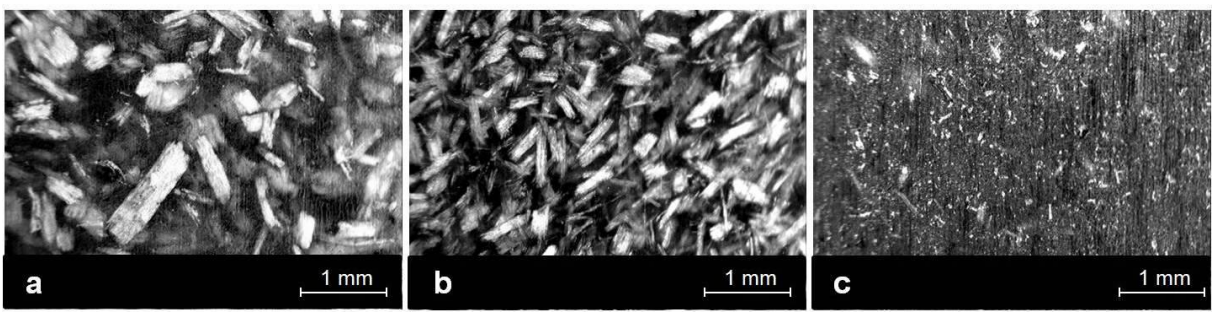


Figura 24: Aspecto do compósito na superfície, com 10 pcr de (a) PM_A, (b) PM_B e (c) PM_C, obtida via MO.

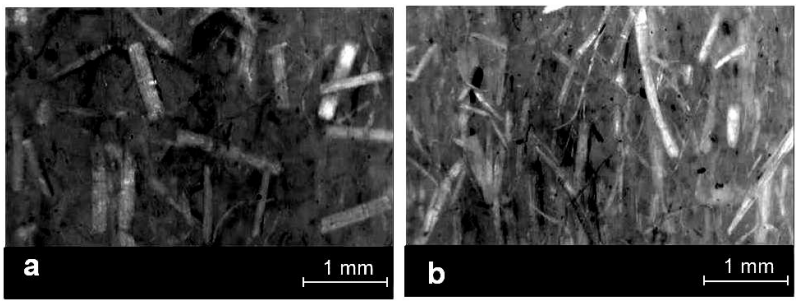


Figura 25: Aspecto do compósito na superfície, com 10 pcr de (a) FB_A e (b) FB_B, obtido via MO.

4.2.1 Índice de Fluidez do Fundido - MFI

O Índice de Fluidez do Fundido (MFI) está relacionado com a viscosidade do compósito (inversamente proporcional) e com a capacidade de escoamento deste sob a ação da temperatura e da taxa de cisalhamento especificada pelas condições operacionais de medida (ROCHA *et al*., 1994). Na Figura 26, são apresentados os valores de MFI dos compósitos com o PM e FB nos diferentes teores e tamanhos de partícula. Observa-se que, com o aumento do teor de carga, tanto para o PM como para a FB nos compósitos, o MFI diminui em função do agente de reforço (carga/fibra) limitar a mobilidade molecular do compósito, ocasionando um aumento na viscosidade do mesmo, conforme descrito também por Caraschi & Leão (2002); Guo *et al.*, (2007); Ichazo *et al.*, (2001). Esse decréscimo do MFI é pronunciado e contínuo nos compósitos com PM. Já no caso dos reforçados com FB, o decréscimo é pronunciado até 20 pcr de FB, e após, com 30 pcr de FB, a taxa de decréscimo é menor.

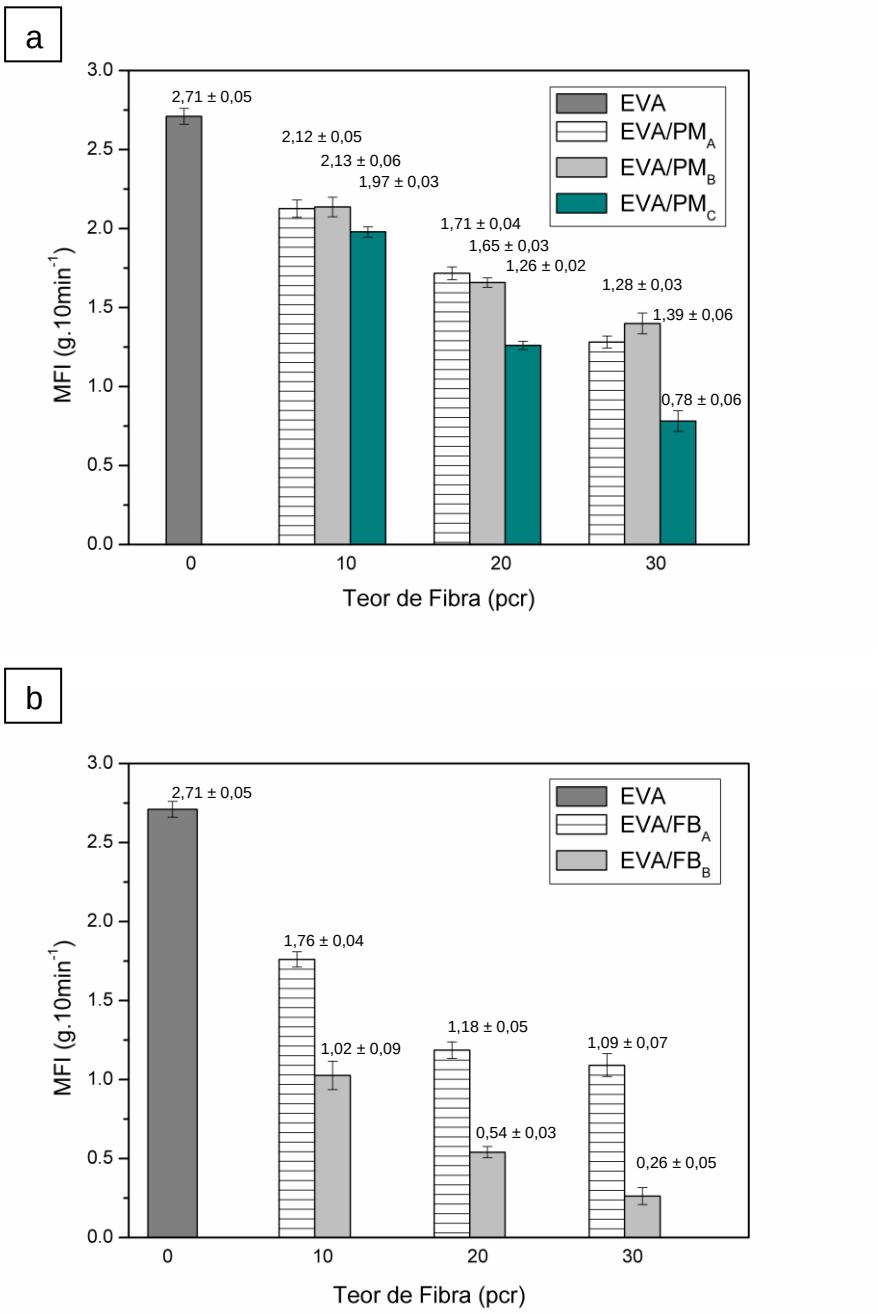


Figura 26. MFI do EVA e dos compósitos de EVA com (a) PM e (b) FB.

Nos compósitos produzidos com o PM (Figura 26a), observa-se que a diminuição do tamanho da partícula da carga proporciona o decréscimo do MFI, isto é, um aumento da viscosidade, sendo mais diferenciado para o tamanho de partícula PM_C (partícula menor que 100 μm). Esse resultado também foi obtido pelo estudo de Hristov & Vlachopoulus (2008),

no qual os compósitos termoplásticos reforçados com pó de madeira apresentam maior viscosidade (e menor MFI) com menores tamanhos de partícula de madeira, em função do aumento da área de contato da interface fibra-matriz com menor tamanho da partícula. Partículas pequenas proporcionam a tendência de aglomeração e agregação das partículas no polímero fundido, o que dificulta também significativamente a mobilidade da massa fundida deste durante o processamento (GUO *et al.*, 2007; HRISTOV & VLACHOPOULUS, 2008).

Nos compósitos produzidos com a FB (Figura 26b), a fibra longa (FB_B) de 2 cm apresentou menor MFI em relação à fibra curta (FB_A). Em função da fibra longa, proporcionou maior restrição da mobilidade da massa polimérica devido ao emaranhamento e entrelaçamento das fibras no polímero fundido, o que pode ter dificultado a mobilidade do compósito.

4.2.2 Parâmetros de reticulação e viscosidade dos compósitos de EVA

O processo de reticulação consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas do EVA, visando à formação de uma rede tridimensional elástica que confere ao EVA a resistência necessária para suportar a ação dos gases oriundos do agente expansor (AZEVEDO *et al*., 2010). Embora o processo de reticulação seja basicamente químico, os testes para avaliação do processo de reticulação do EVA podem ser avaliados através de mudanças físicas que ocorrem no polímero em condições especificas de processamento, como temperatura e cisalhamento (CARLI *et al.*, 2009). Para determinar as características de reticulação do compósito de EVA com o PM e a FB, foram realizados ensaios de reometria de disco oscilatório, apresentados na Tabela 8, onde aparecem os dados de M_H, M_L, t_{s1} e t_{90}.

Tabela 8 – Parâmetros do processo de reticulação do EVA e dos compósitos produzidos com o PM e a FB, com diferentes teores de cargas.

Amostra	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ts_1 (min)	t_{90} (min)
EVA	5,3	37,0	1,5	7,4
EVA/PM_A (10)	5,0	26,5	1,5	7,9
EVA/PM_A (20)	5,1	29,1	1,9	7,7
EVA/PM_A (30)	5,2	35,8	1,6	7,7
EVA/PM_B (10)	5,8	42,4	1,4	7,9
EVA/PM_B (20)	7,5	41,5	1,5	7,6
EVA/PM_B (30)	8,8	59,3	1,1	5,6
EVA/PM_C (10)	8,1	39,6	1,9	7,7
EVA/PM_C (20)	10,2	47,0	1,4	5,9
EVA/PM_C (30)	11,6	55,4	1,5	7,0
EVA/FB_A (10)	5,8	38,7	1,6	6,4
EVA/FB_A (20)	6,0	41,7	1,6	5,9
EVA/FB_A (30)	9,9	34,6	1,4	5,6
EVA/FB_B (10)	9,1	40,6	1,4	6.1
EVA/FB_B (20)	12,5	37,2	1,6	5.4
EVA/FB_B (30)	12,4	31,1	1,8	5.8

O torque mínimo (M_L) reflete a viscosidade da composição à temperatura de reticulação considerada e, dessa forma, é um indicativo de processabilidade. A viscosidade está diretamente relacionada na formação e crescimento das células nos compósitos celulares e reflete na força que o gás precisa exercer para iniciar a formação e expansão da célula no compósito expandido (ZHANG *et al*., 2011).

O torque máximo (M_H) está relacionado com a rigidez da amostra reticulada e formação de ligações cruzadas e é decorrente de um complexo sistema que envolve a absorção da energia mecânica, tanto pela matriz reticulada, como pela influência das cargas no compósito (ZHANG *et al*., 2011).

Nos compósitos produzidos com as diferentes granulometria de PM, observa-se que tanto o M_H como o M_L aumentam com o aumento do teor de carga e com a diminuição do tamanho da partícula, indicativo de aumento da viscosidade no compósito e rigidez. Este resultado corrobora com o ensaio de MFI, que apresentou o mesmo comportamento de aumento da viscosidade (diminuição do MFI) com a diminuição do tamanho da partícula e aumento do teor de carga. Nos compósitos produzidos com a FB, observa-se um decréscimo do M_H com aumento do teor de fibra, provavelmente em função da FB proporcionar o afastamento das cadeias poliméricas do EVA devido ao maior tamanho das partículas, o que pode ter influenciado na diminuição da quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de reticulação.

Bengtsson *et al.* (2006) relatam que, em compósitos poliméricos de PEAD reforçados com pó de madeira com agentes reticulantes, como peróxidos e silanos, a partícula de madeira pode reagir com o agente de reticulação durante o processo de reticulação e interagir com a matriz polimérica, melhorando com isso as propriedades de interface polímero-fibra, com ganhos nas propriedades mecânicas do compósito e melhores propriedades de interface. A Figura 27a apresenta o desenho esquemático proposto da interação dos compósitos reticulados e não reticulados com a partícula de madeira, e a Figura 27b apresenta interação da madeira no processo de reticulação com silano.

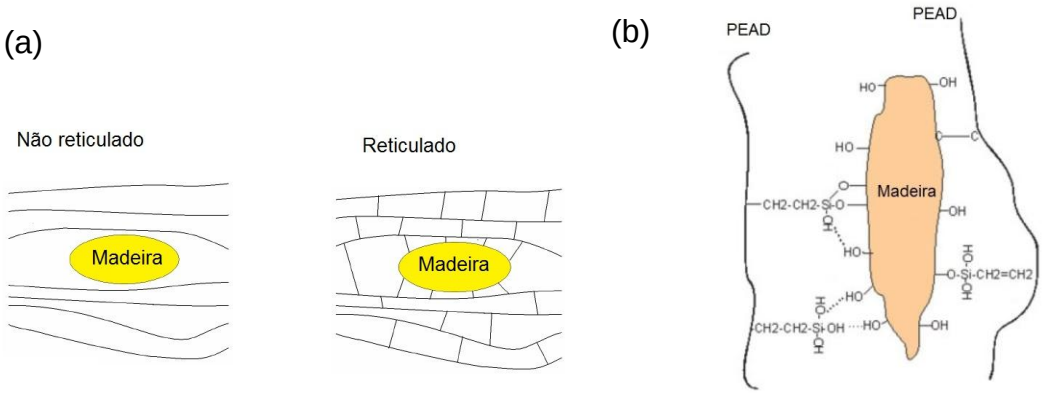


Figura 27: (a) Influência da partícula de madeira no processo de reticulação em compósitos de PEAD reforçados com pó de madeira; (b) interação da madeira no processo de reticulação com silano (adaptado de BENGTSSON *et al.*, 2006).

O tempo de vulcanização/reticulação (t_{s1}) indica o tempo de segurança do processo, isto é, o tempo limite para o início da formação de ligações cruzadas. Pode-se observar que o aumento da adição do PM e da FB proporcionou uma redução no tempo de pré-reticulação (t_{s1}) e no tempo ótimo de reticulação (t_{90}), provavelmente em função da menor quantidade de ligações cruzadas formadas devido à menor quantidade de polímero disponível na mistura com o aumento do teor de carga. Outro fator relacionado com a diminuição do t_{s1} e do t_{90} está relacionado ao afastamento das cadeias poliméricas devido à interferência das partículas da FB ou PM no compósito.

4.2.3 Propriedades mecânicas dos compósitos

A Figura 28 apresenta os resultados da resistência ao rasgamento dos compósitos não expandidos, reforçados com o PM e com a FB.

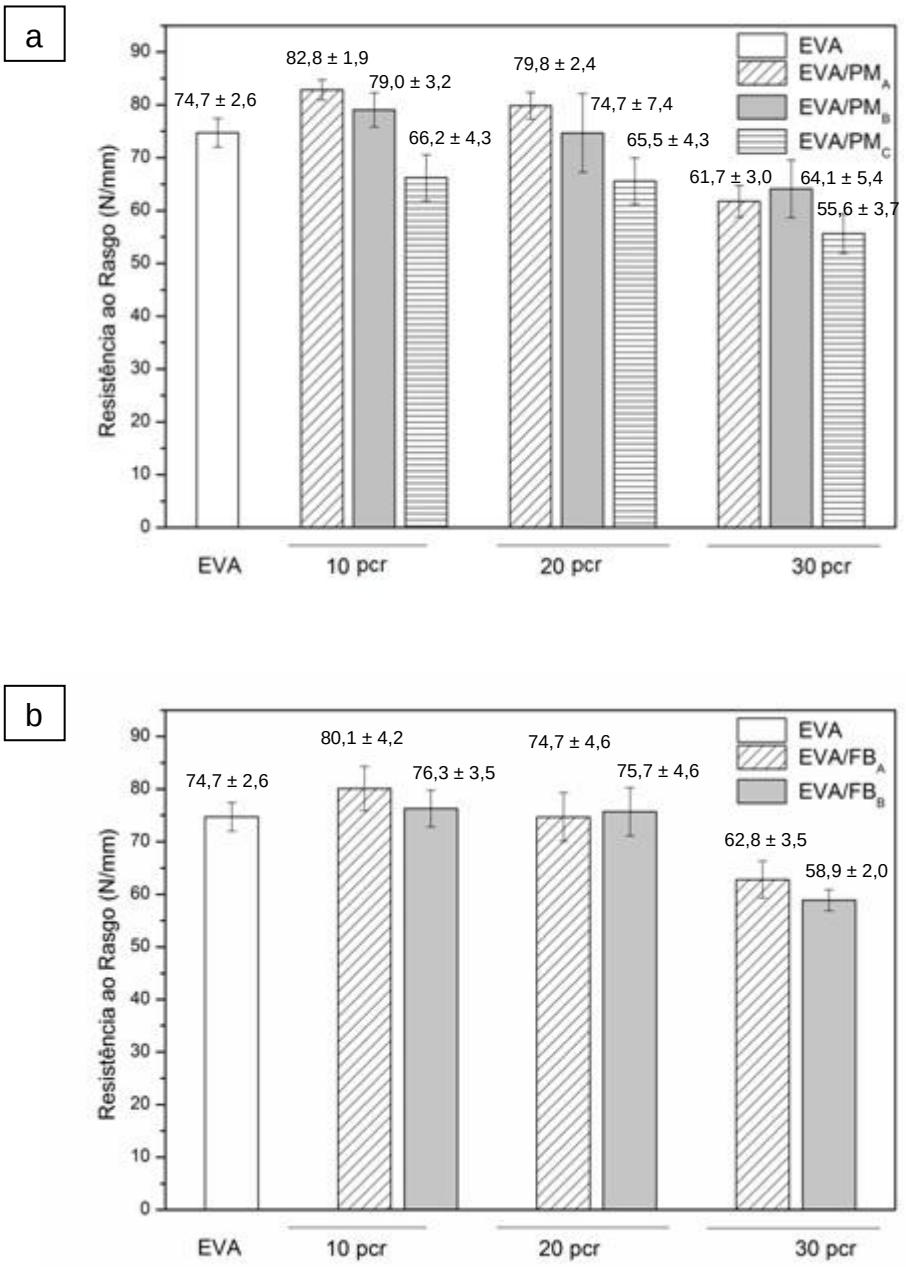


Figura 28: Resistência ao rasgamento dos compósitos não expandidos produzidos com (a) PM e (b) FB.

Pela Figura 28, observa-se que a resistência ao rasgamento dos compósitos apresenta uma tendência de diminuição com o aumento do teor tanto do PM como da FB.

Os melhores desempenhos mecânicos em relação à resistência ao rasgamento entre os compósitos foram aqueles com teor de 10 pcr de PM e FB. Com teor de 30 pcr, os compósitos produzidos com PM e FB obtiveram uma resposta mecânica negativa em relação ao EVA

puro e aos demais compósitos, e pode estar relacionado com o processo de mistura dos compósitos em que foi utilizado um moinho de rolos aberto, o que pode ter proporcionado ou uma dispersão pouco eficiente das cargas na matriz do compósito, ou fracas interações na interface polímero/fibra, ou um limite de saturação da quantidade de carga utilizada na composição.

Geralmente as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras vegetais são fortemente influenciadas pela adesão interfacial entre a carga e o polímero, e quanto melhor esta adesão, melhor a resposta mecânica do compósito (GNOW, 2010). Conforme citado anteriormente, menores partículas proporcionam maior área de contato na interface polímero-fibra. O decréscimo das propriedades mecânicas dos compósitos pode estar associado à baixa adesão interfacial polímero-fibra e ao fato de que, com a redução do tamanho e com o aumento do teor de fibra, existe a probabilidade de ocorrerem mais pontos de falhas na interface polímero-fibra e de proporcionar, com isso, a diminuição de suas propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento (HRISTOV & VLACHOPOULOS, 2008).

A Figura 29 ilustra a morfologia por MEV na região da interface dos compósitos produzidos com o PM, com os três tamanhos de partícula.

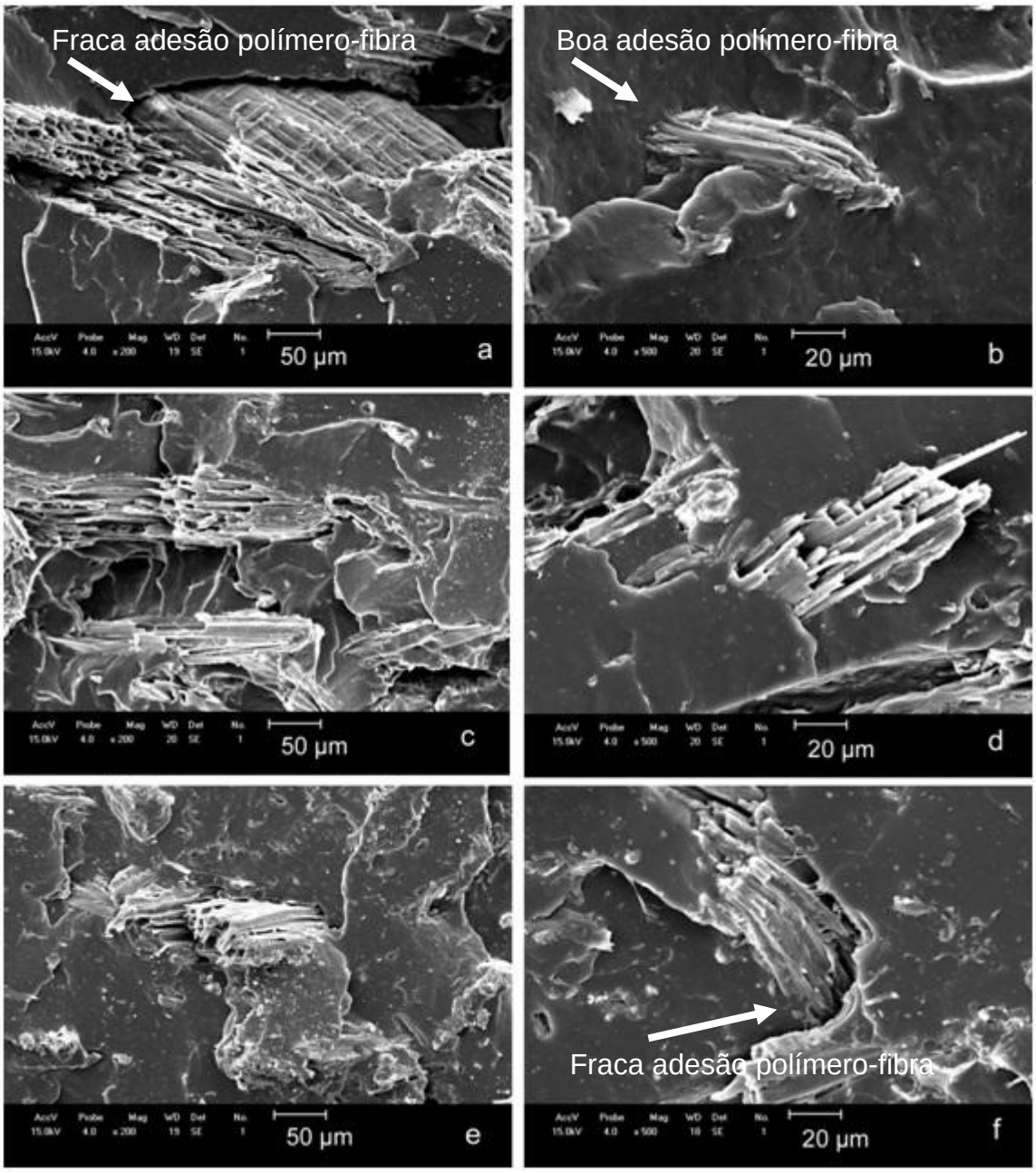


Figura 29: Micrografia obtida por MEV dos compósitos não expandidos com (a) e (b) EVA/PM_A; (c) e (d) EVA/PM_B; (e) e (f) EVA/PM_c.

Observa-se que, assim como os compósitos produzidos com a FB (apresentados na Figura 23), os compósitos produzidos com o PM apresentaram propriedades moderadas de interface, independente do tamanho da partícula do PM, com boas e pobres regiões de adesão interfacial polímero-fibra, o que pode ter contribuído para o decréscimo das propriedades mecânicas (conforme descrito anteriormente).

4.2.4 Caracterização morfológica dos compósitos expandidos

Em compósitos expandidos com fibras vegetais, a morfologia geralmente é um sistema complexo devido à presença de células não esféricas, coexistência de células abertas e fechadas e células deformadas devido às influências químicas e físicas da partícula/fibra vegetal na estrutura do compósito (LEE, 2008).

Fibras vegetais são constituídas basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Além desses quatro constituintes, a umidade pode estar presente em diferentes concentrações nas fibras, dependendo das condições de armazenamento, de secagem e do tipo de fibra vegetal (LEE, 2008; HEMMASI, 2011).

Rizvi *et al.* (2001) indicam que a umidade e os extrativos presentes nas fibras vegetais afetam diretamente a morfologia dos compósitos expandidos de polímero-madeira, e eles atribuem a formação de células irregulares e heterogêneas ao formato irregular das partículas de madeira, à presença de umidade e à volatilização dos extrativos presentes na madeira durante o aquecimento dos compósitos. Esses extrativos são compostos por diferentes tipos de materiais, entre eles resinas, ceras e taninos. A umidade e os extrativos são volatilizados a uma temperatura e tempo diferentes do agente expansor, e isso resulta na formação de duas fases de expansão durante o processamento: a primeira referente à evaporação da água e extrativos, e a segunda fase refere-se à decomposição do agente expansor (RIZVI *et al.*, 2002).

A presença de umidade na fibra vegetal também é conhecida por causar deterioração e coalescência na estrutura das células. Entre outros efeitos causados pela umidade, Rizvi *et al.* (2003) citam a corrosão do equipamento, pobre estrutura celular, superfície rugosa no compósito e contração das células devido à condensação da água. A umidade é liberada na forma de gás durante o aquecimento e, ao resfriar, condensa e forma vácuo no interior da célula, o que ocasiona sua contração e deformação ou coalescência. A baixa dispersão do vapor da água na matriz polimérica é ocasionada pela baixa solubilidade e elevada tensão superficial da água na matriz polimérica que possui um caráter predominante hidrofóbico (RIZVI *et al.*, 2003; GUO *et al.*, 2008; HEMMASI *et al.*, 2011).

Outro fator que pode proporcionar a formação de células irregulares é o processo utilizado para a expansão, que foi livre de pressão, o que proporciona uma tendência de

formação de células de caráter oval no sentido vertical da amostra, com grande formação de células abertas.

A Figura 30 apresenta a morfologia por MEV dos compósitos expandidos com o PM com diferentes teores de carga e tamanho de partículas com ampliação de 20 x.

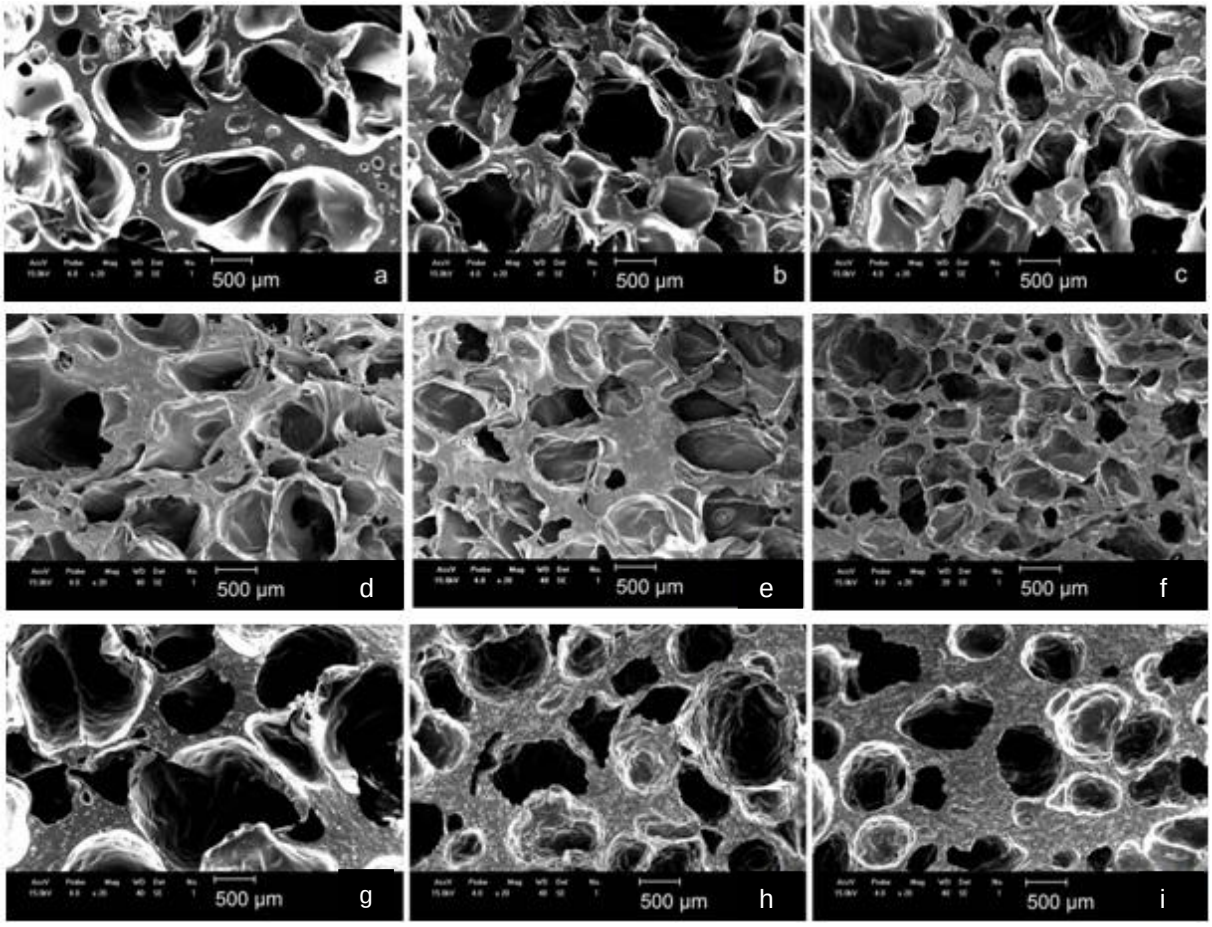


Figura 30: Micrografia obtida por MEV dos compósitos expandidos com (a) e-EVA/PM_A 10; (b) e-EVA/PM_A 20; (c) e-EVA/PM_A 30; (d) e-EVA/PM_B 10; (e) e-EVA/PM_B 20; (f) e-EVA/PM_B 30; (g) e-EVA/PM_C 10; (h) e-EVA/PM_C 20 ; e (i) e-EVA/PM_c 30.

A Figura 31 apresenta a morfologia por MO, com ampliação de 7 x dos compósitos expandidos com o PM.

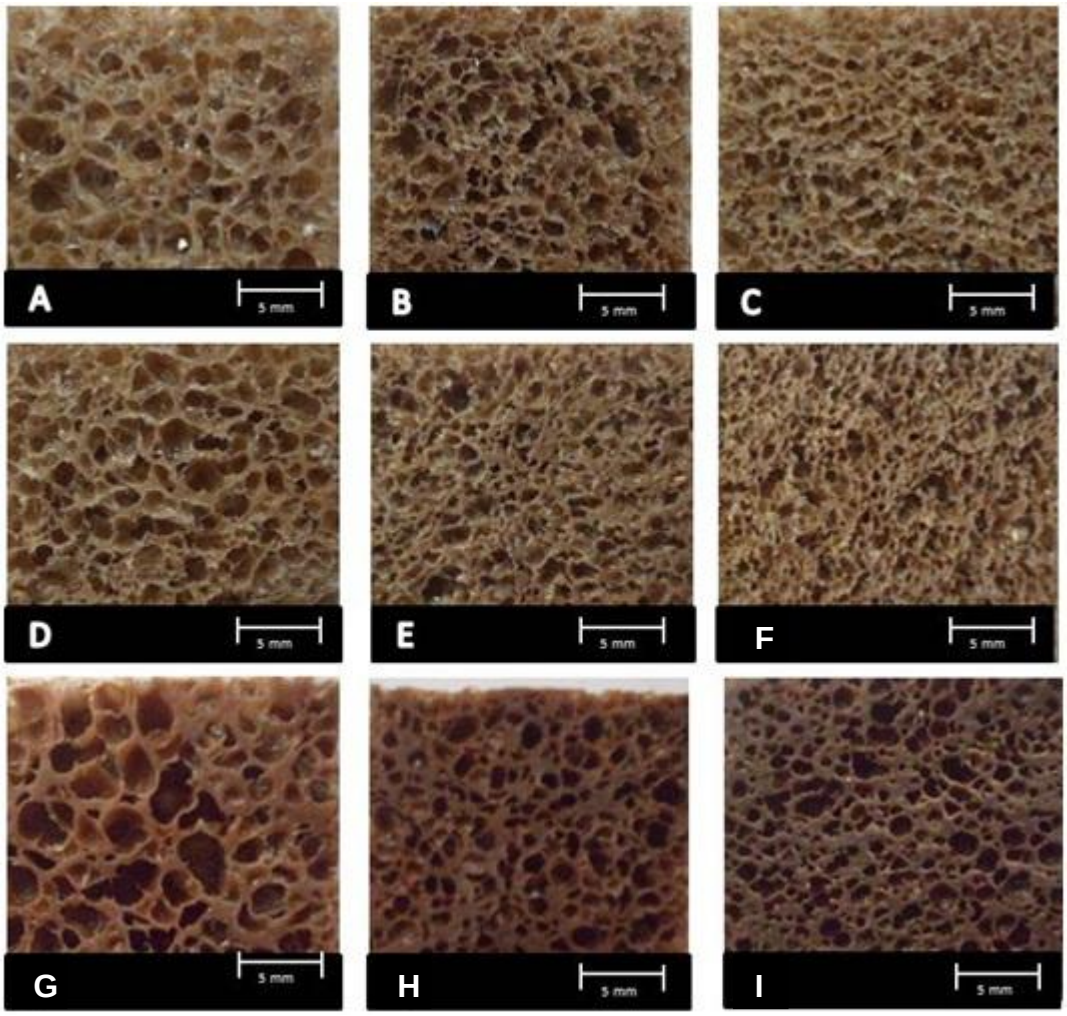


Figura 31: Micrografia obtida via MO do (a) e-EVA/PM_A 10; (b) e-EVA/PM_A 20; (c) e-EVA/PM_A 30; (d) e-EVA/PM_B 10; (e) e-EVA/PM_B 20; (f) e-EVA/PM_B 30; (g) e-EVA/PM_C 10; (h) e-EVA/PM_C 20; e (i) e-EVA/PM_c 30, com ampliação de 7 x.

A Tabela 9 apresenta os dados da morfologia do tamanho e densidade das células.

Tabela 9 – Características morfológicas das células dos compósitos expandidos reforçados com PM.

Amostra	Média do Tamanho da Célula (µm)	Amplitude do tamanho da célula (µm)	Número de células por micrografia	*Nf* (células.cm^{-3})
e-EVA/PM$_A$ 10	1267 ± 519	616 - 2570	9 ± 1	5,021 x 10^6
e-EVA/PM$_A$ 20	815 ± 294	102 - 1470	24 ± 4	20,91 x 10^6
e-EVA/PM$_A$ 30	616 ± 297	90 - 1260	26 ± 2	28,62 x 10^6
e-EVA/PM$_B$ 10	848 ± 244	538 - 1385	10 ± 2	5,54 x 10^6
e-EVA/PM$_B$ 20	671 ± 238	269 - 1346	23 ± 7	19,60 x 10^6
e-EVA/PM$_B$ 30	454 ± 232	115 - 1192	30 ± 5	35,00 x 10^6
e-EVA/PM$_C$ 10	1193 ± 457	384 - 2192	10 ± 1	5,32 x 10^6
e-EVA/PM$_C$ 20	773 ± 282	192 - 1570	24 ± 1	17, 68 x 10^6
e-EVA/PM$_C$ 30	597 ± 263	153 - 1240	27 ± 2	19,09 x 10^6

Os compósitos expandidos apresentam morfologia com células heterogêneas, com variação de células abertas e fechadas. Com a diminuição do tamanho da partícula do PM (mais evidente nas amostras produzidas com o PM$_c$), há visualmente uma maior tendência de formação de células fechadas devido à distribuição das partículas na parede das células. Já com partículas maiores, há uma maior tendência de ruptura da parede da célula, o que proporciona a formação de maior concentração de células abertas. Observa-se também que, nos compósitos produzidos com o PM$_C$, devido à menor densidade de células (menor quantidade de células por volume), eles possuem a parede no contorno das células mais espessa. Essa característica pode estar associada à ação da partícula de madeira na nucleação das células. Como as partículas do PM$_C$ possuem menor área de contato na interface polímero-fibra, possivelmente essas áreas de iniciação da nucleação eram insuficientes para iniciar a nucleação nessa região, e o gás oriundo do agente expansor, em vez de formar novas

células, migrou para outra célula em formação, proporcionando, com isso, o aumento do tamanho da célula existente.

A densidade das células é afetada pelo diâmetro da carga. De acordo com Chen et al. (2002), partículas maiores contêm mais ar preso e promovem a formação de células maiores. Entretanto, quando a pressão do gás é baixa, só as partículas grandes criam células.

Nas Figuras 30 e 31, pode-se observar que o aumento do teor de PM proporciona a diminuição do tamanho e o aumento da quantidade das células nos compósitos expandidos e, devido ao aumento da viscosidade, cresce a resistência do fundido durante a expansão e a capacidade de nucleação do compósito expandido com a presença da partícula de madeira no processo de expansão dos compósitos, conforme também observado por Hemmasi *et al.* (2011).

Trone (1996) estudou a influência das cargas na formação das células em espumas poliméricas, considerando que a existência de microporos ou vazios na interface polímero-carga proporciona a migração do gás gerado para essas regiões e proporciona a propagação e crescimento da célula a partir deste local.

Outro fator associado por Rizvi *et al.* (2002) é a presença de umidade e de extrativos nas partículas de madeira, que iniciam a nucleação das células. A volatilização da umidade e dos extrativos ocorre abaixo de 175ºC e gera uma pequena quantidade de gás, geralmente migradas para a região da interface polímero-fibra e, com isso, inicia uma pequena formação de célula. O gás do agente expansor migra para essa formação de espaço vazio e continua o crescimento da célula. Assim, quanto maior a quantidade de partículas, maior será a presença de sítios nucleantes para a formação de células novas no compósito expandido.

A curva da distribuição do tamanho das células é normalmente utilizada para caracterizar espumas e compósitos expandidos quantitativamente e para melhor interpretar os dados da morfologia das células. A uniformidade do tamanho das células é definida com base no tamanho da abertura e intensidade do pico da curva da distribuição da frequência do tamanho de células (LEE, 2008).

A Figura 32 apresenta a curva de distribuição de tamanhos de células dos compósitos expandidos com PM.

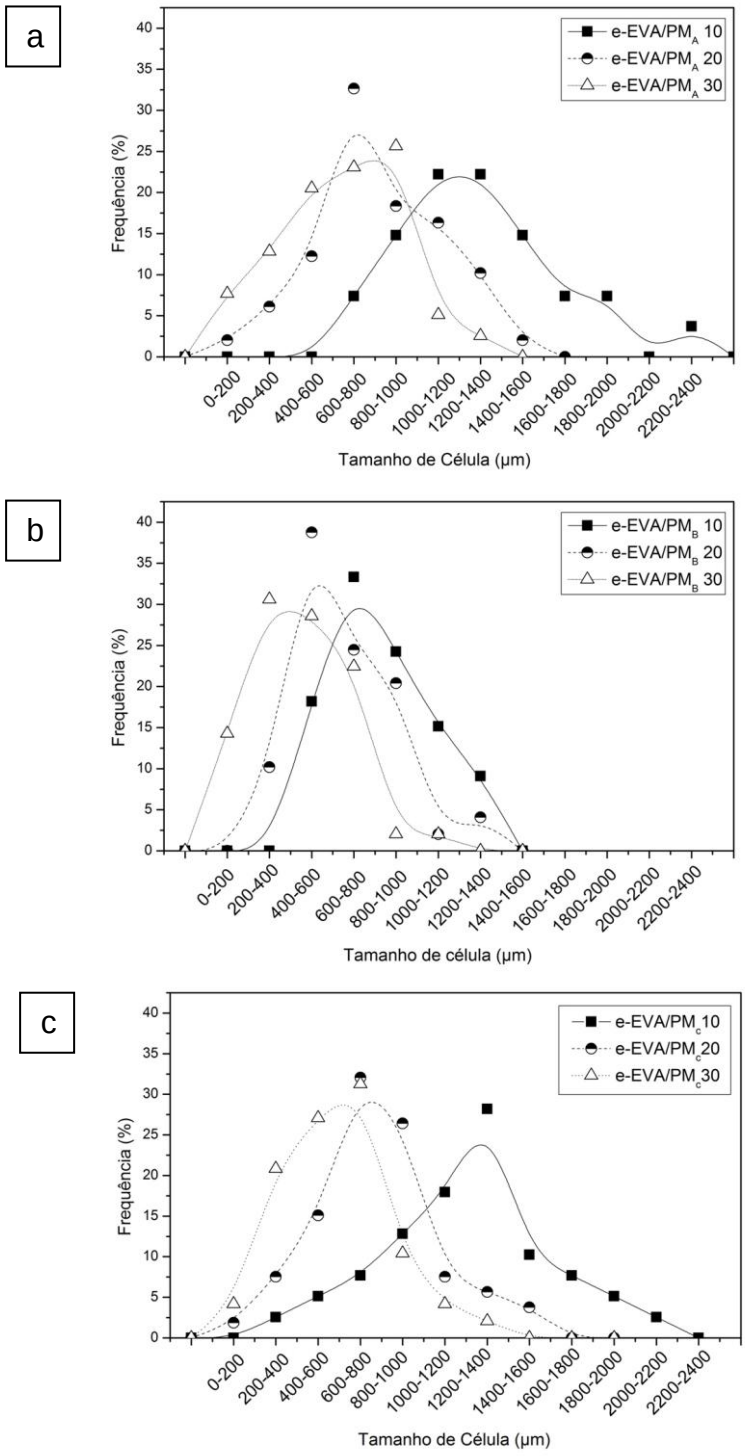


Figura 32: Distribuição do tamanho de células nos compósitos celulares produzidos com (a) PM_A, (b) PM_B e (c) PM_C.

As amostras contendo o PM_A e PM_C apresentam uma variação maior no tamanho das células em relação às amostras produzidas com o PM_B. Essa variação é observada pela maior

amplitude da curva de distribuição do tamanho das células, enquanto os compósitos produzidos com o PM_B obtiveram uma formação do tamanho das células menores e mais homogêneas, com menor amplitude da curva de distribuição entre as amostras com diferentes tamanhos de partícula de pó de madeira, corroborando com os resultados da Figura 30 e Tabela 9.

Observa-se também, pela Figura 32, a tendência de deslocamento da curva para a direita no eixo X com o aumento do teor de carga, demonstrando a tendência da maior nucleação e formação de maior numero de células com o aumento do teor de carga.

A Figura 33 apresenta a morfologia por MEV dos compósitos expandidos com a FB com diferentes tamanhos de partículas e ampliação de 20 x.

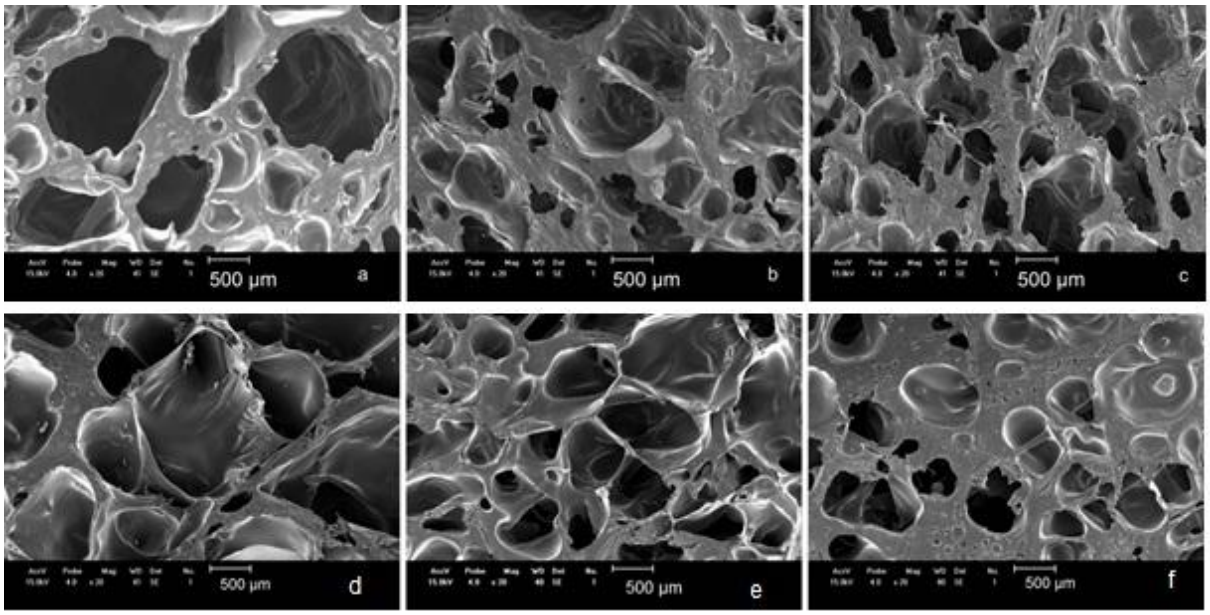


Figura 33: Micrografia de MEV dos compósitos expandidos com (a) e-EVA/FB_A 10; (b) e-EVA/FB_A 20; (c) e-EVA/FB_A 30; (d) e-EVA/FB_B 10; (e) e-EVA/FB_B 20; e (f) e-EVA/FB_B 30.

A Figura 34 apresenta a microscopia obtida por MO dos compósitos expandidos com a FB, com ampliação de 7 x.

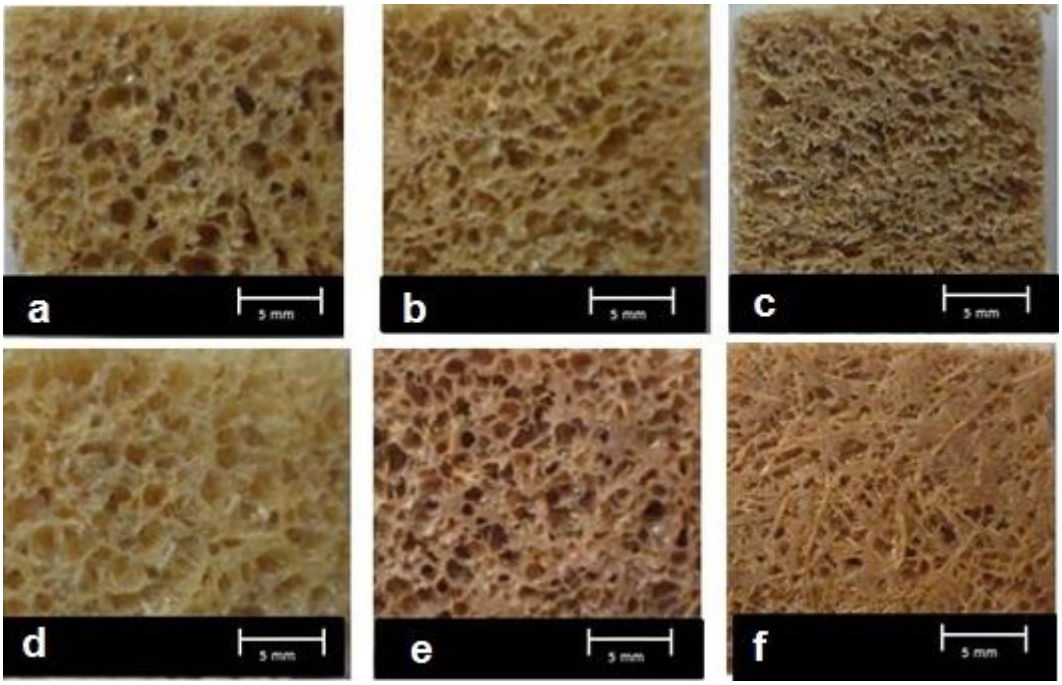


Figura 34: Micrografia obtida por MO do (a) e-EVA/FB_A 10; (b) e-EVA/FB_A 20; (c) e-EVA/FB_A 30; (d) e-EVA/FB_B 10; (e) e-EVA/FB_B 20; e (f) e-EVA/FB_B 30.

A Tabela 10 apresenta os dados da morfologia do tamanho e densidade das células.

Tabela 10: Características morfológicas das células nos compósitos expandidos reforçados com a FB.

Amostra	Média do Tamanho da Célula (µm)	Amplitude do tamanho da célula (µm)	Número de células por micrografia	Nf (células.cm^{-3})
e-EVA/FB_A 10	1026 ± 383	317 – 1620	13 ± 4	6,81 x 10^6
e-EVA/FB_A 20	955 ± 338	362 – 1430	18 ± 2	12,85 x 10^6
e-EVA/FB_A 30	574 ± 251	145 – 1120	24 ± 5	17,58 x 10^6
e-EVA/FB_B 10	1179 ± 441	576 – 2307	11 ± 3	8,61 x 10^6
e-EVA/FB_B 20	770 ± 296	269 – 1576	18 ± 5	10,29 x 10^6
e-EVA/FB_B 30	639 ± 259	230 – 1192	20 ± 3	7,70 x 10^6

A Figura 35 ilustra a curva de distribuição do tamanho das células dos compósitos expandidos produzidos com a FB.

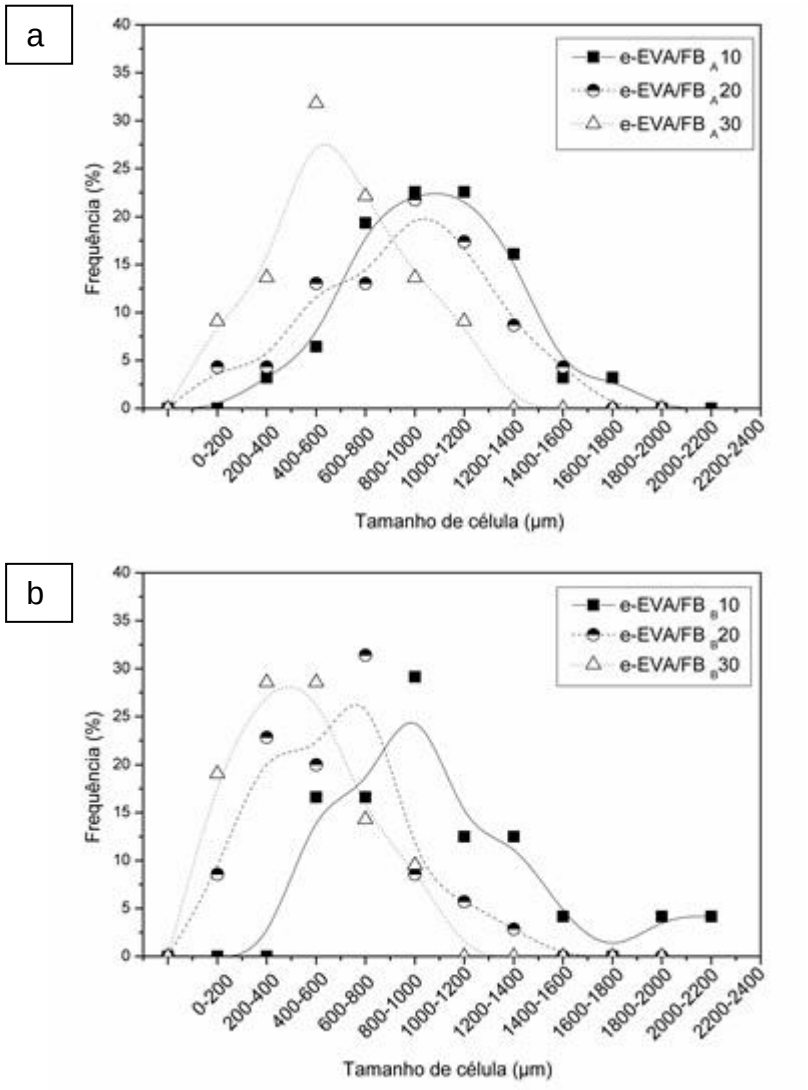


Figura 35: Distribuição do tamanho das células nos compósitos expandidos produzidos com (a) FB_A e (b) FB_B.

A densidade das células nos compósitos expandidos é fortemente afetada pela presença da FB. A fibra aumenta a viscosidade do compósito a um nível suficiente para reduzir a capacidade de expansão do gás gerado pelo agente expansor, e a presença da FB_B restringe a mobilidade da massa polimérica do compósito.

Outro fator associado à baixa capacidade de expansão dos compósitos produzidos com a FB_B pode estar associado com o escapamento do gás oriundo do agente expansor pelo

colapso das células. As FB tendem a perfurar as células em desenvolvimento, permitindo que o gás necessário para o crescimento da célula escape e migre de célula em célula até que saia do sistema pela pele do compósito, e isso inibe a sua expansão, conforme também observado por Matuana *et al.* (1997).

As Figuras 36 e 37 apresentam a morfologia obtida por MEV da distribuição das partículas do PM e da FB nos compósitos expandidos, respectivamente.

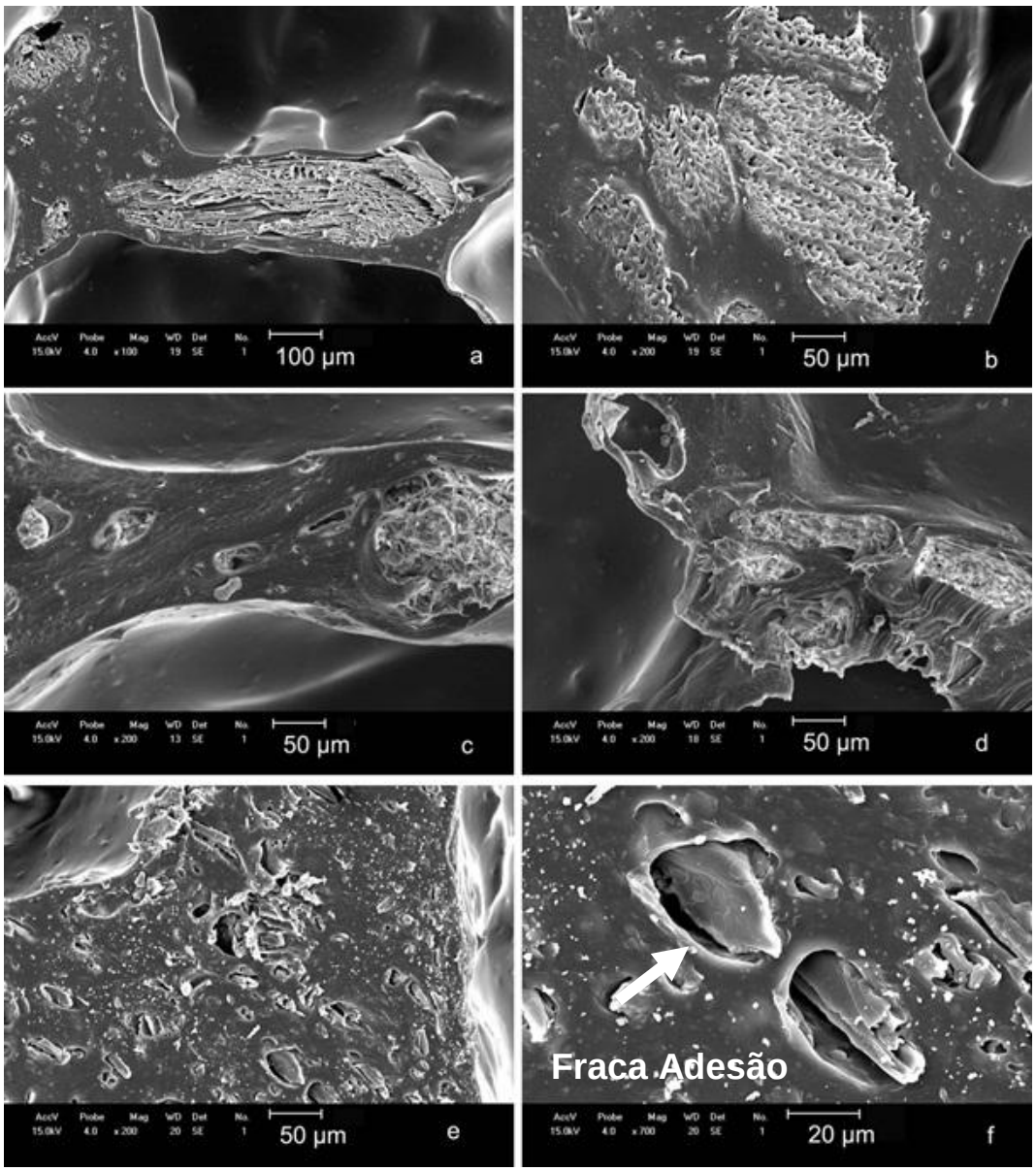


Figura 36: Micrografia obtida por MEV dos compósitos expandidos com PM nas diferentes granulometrias em (a) e (b) e-EVA/PM_A, (c) e (d) e-EVA/PM_B 30, (e) e (f) e-EVA/PM_C 30,

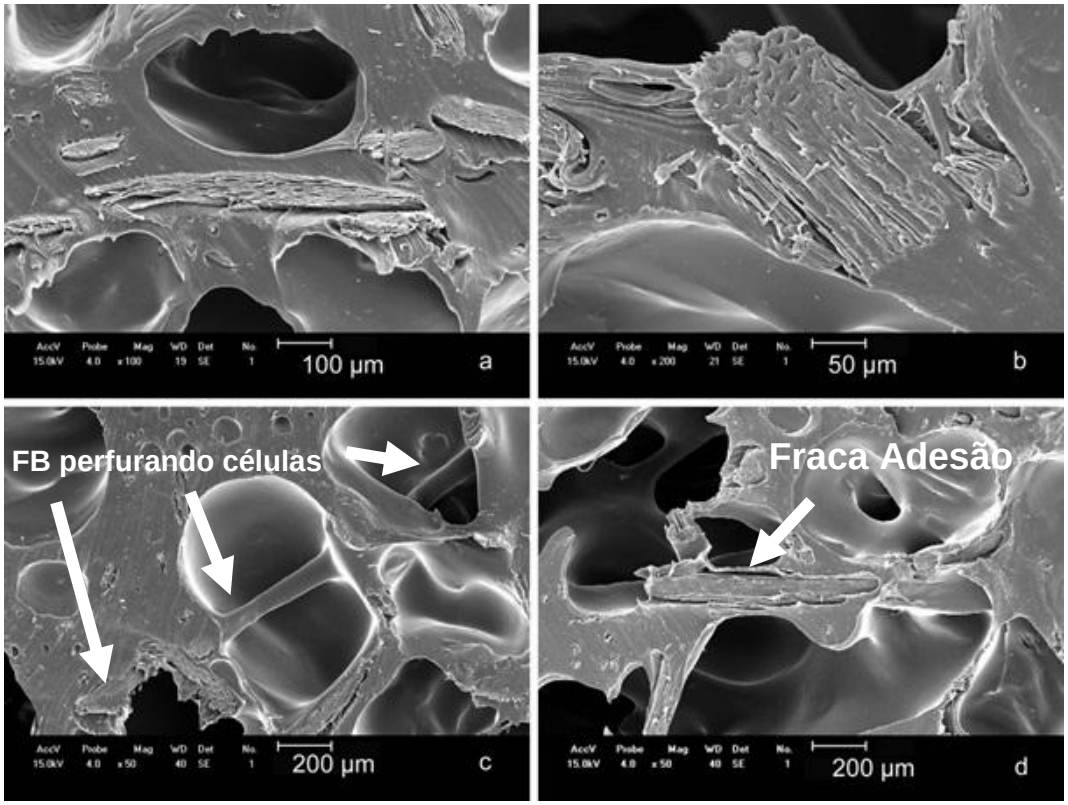


Figura 37: Micrografia obtida via MEV dos compósitos expandidos com FB com diferentes tamanhos de fibra em (a) e (b) e-EVA/FB $_{A}$ 30; (c) e (d) e-EVA/FB$_{B}$ 30.

Doroudiani & Kortschot (2004) relacionam que diferentes morfologias celulares podem ser obtidas conforme o tipo, tamanho e concentração de fibra vegetal utilizados na composição de compósitos expandidos e, de acordo com a morfologia obtida, diferentes propriedades podem ser atribuídas ao compósito expandido. Em geral, grande parte da absorção de energia (térmica e mecânica) é diretamente influenciada pela relação de tamanho de célula e tamanho de fibra. Quando o compósito celular é exposto à deformação mecânica, a energia pode ser absorvida e dissipada por meio do efeito de *pull out* da fibra (arrancamento da fibra), fratura da matriz, fratura da fibra ou deslocamento da fibra na matriz na região da interface polímero-fibra.

O efeito do *pull out* é ilustrado na Figura 38. O *pull out* inicia sob a ação mecânica em direções opostas, permitindo o arrancamento da fibra de uma das extremidades da matriz, proporcionando, assim, a formação de um buraco em uma das extremidades e a fibra ligada à outra extremidade da peça (adaptado de DOROUDIANI & KORTSCHOT, 2004).

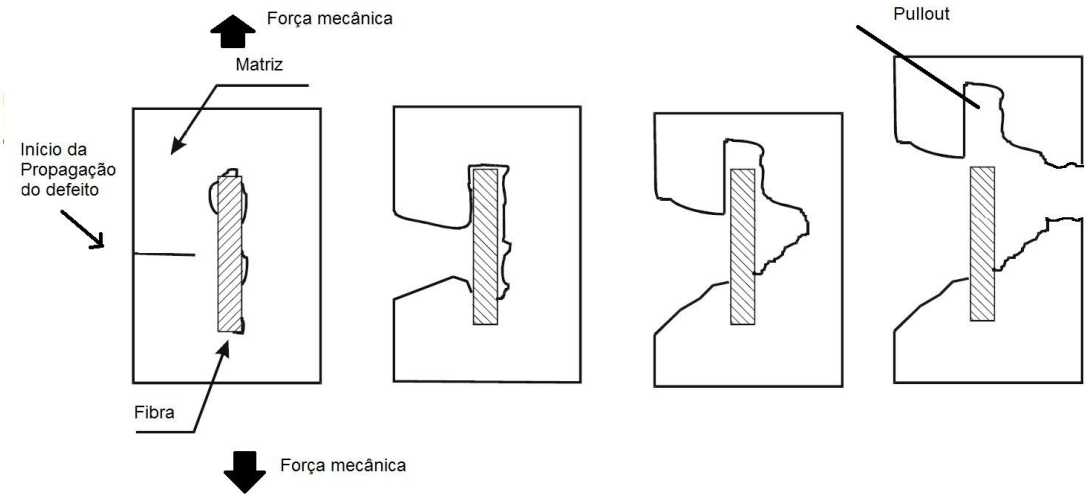


Figura 38: Efeito do *pull out* da fibra na matriz de um compósito (adaptado de DOROUDIANI & KORTSCHOT, 2004)

Nos compósitos celulares, quando as células do compósito são grandes e as fibras (ou carga na forma de pó) são pequenas, elas ficam dispersas na parede da célula. Assim, a resistência mecânica do compósito é definida com base nas propriedades mecânicas da matriz polimérica, da espessura da parede das células e da força de adesão polímero-fibra. Nos compósitos em que a células são menores que as fibras utilizadas, as fibras se dispersam ao longo da estrutura celular do compósito, perfurando várias células, e a resistência mecânica é fortemente dependente das propriedades mecânicas da fibra e da força de ligação da interface polímero-fibra (DOROUDIANI & KORTSCHOT, 2004; NEAGU *et al*., 2011). A Figura 39 ilustra o esquema das regiões de absorção de energia mecânica nos compósitos expandidos reforçados com fibras curtas (pó) e com fibras longas.

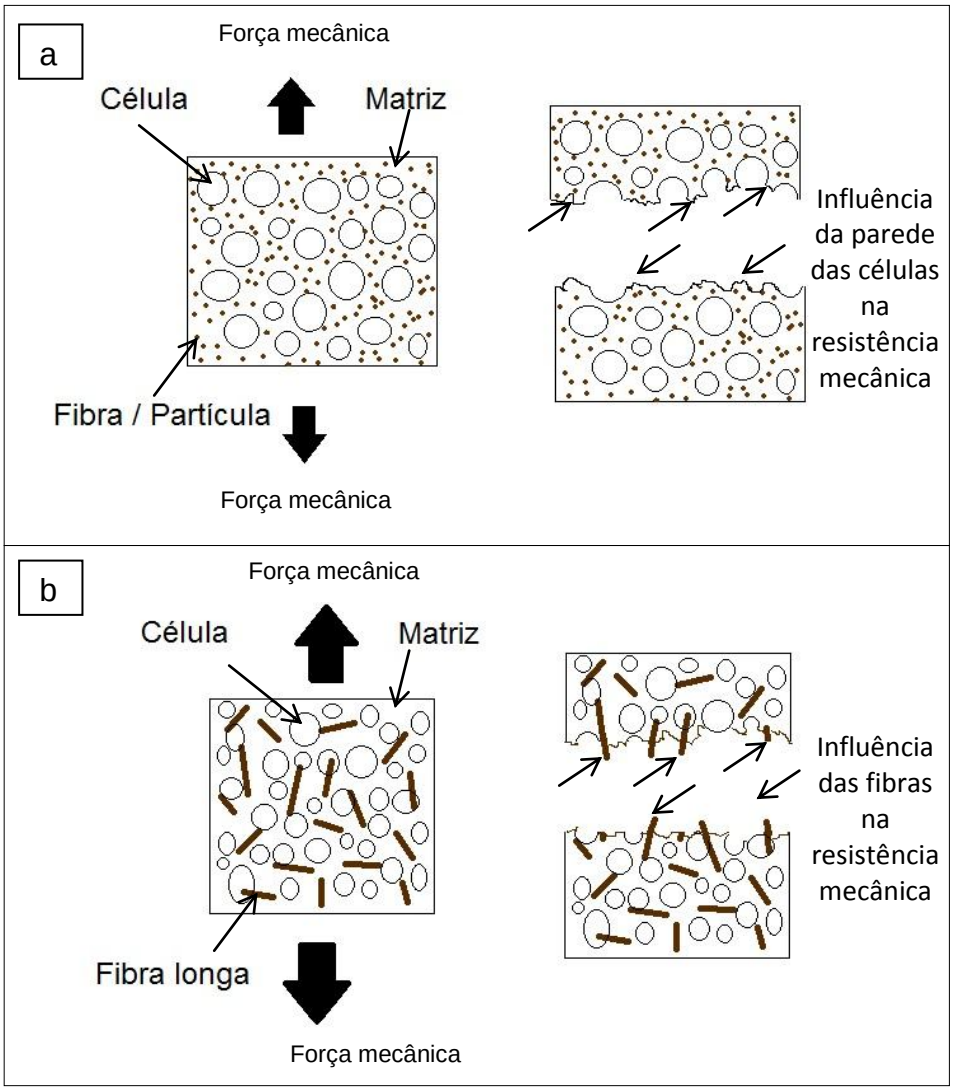


Figura 39: Pontos de absorção de energia mecânicas em compósitos celulares reforçados com (a) fibras pequenas ou pó e (b) fibras grandes.

4.2.5 Propriedades Físicas e Mecânicas dos Compósitos Expandidos

Em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, as propriedades mecânicas são fortemente dependentes das propriedades de adesão na interface polímero-fibra. Nos compósitos expandidos, conforme citado anteriormente, além da interação polímero-fibra, a morfologia das células, espessura da parede das células, tamanho da fibra e densidade são fatores de forte influência nas propriedades mecânicas do compósito.

A Figura 40 apresenta as propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento e a densidade dos compósitos reforçados com o PM e a FB respectivamente.

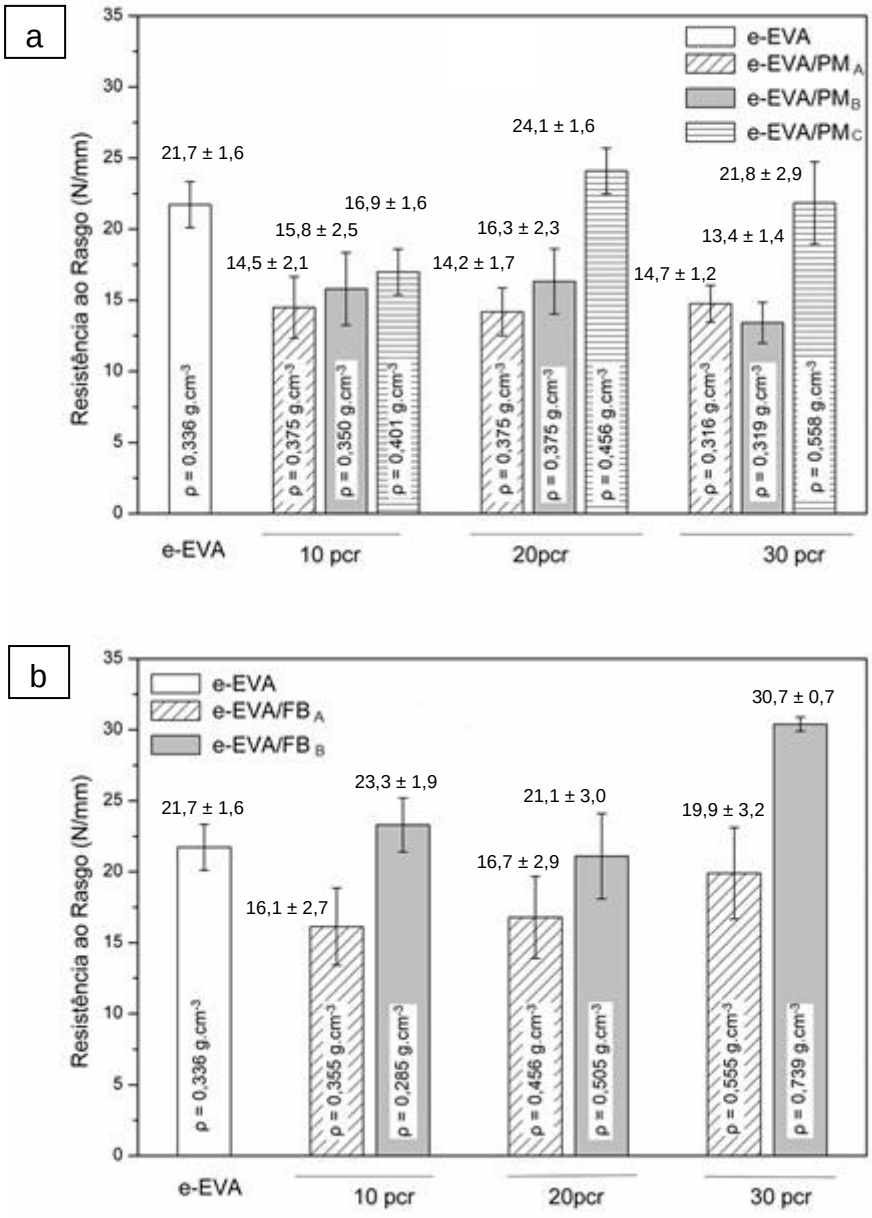


Figura 40: Resistência ao rasgamento e densidade (ρ) dos compósitos expandidos com (a) pó de madeira e (b) fibra de bananeira.

Pode se observar, pela Figura 40(a), que a diminuição do tamanho da partícula do PM proporciona aumento nas propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento dos compósitos expandidos. Os compósitos produzidos com o PM_C apresentaram resistência ao rasgamento superior aos demais compósitos. Nos compósitos expandidos com o PM_C, com os teores de 20 e 30 pcr, estes apresentaram maior resistência ao rasgamento quando comparado

ao EVA puro. Pela análise morfológica apresentada na Figura 30, pode-se evidenciar que os compósitos produzidos com o PM_C possuem maior espessura da parede da célula, o que pode ter contribuído no aumento da resistência ao rasgamento dessa amostra.

Em relação aos compósitos produzidos com a FB, apresentados na Figura 40(b), observa-se um efeito inverso aos compósitos produzidos com o PM. Os maiores valores de resistência ao rasgamento são evidenciados nos compósitos produzidos com a FB_B (fibra longa - 2 cm) comparando com os compósitos produzidos com a fibra curta. O aumento do teor de FB proporciona um gradativo aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos com ambos os tamanhos de FB. O aumento das propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento está relacionado com o efeito reforçante da FB, com o aumento da densidade e com a maior espessura das paredes das células nos compósitos expandidos.

A densidade aparente das espumas é um parâmetro que caracteriza a razão entre o conteúdo sólido e gasoso de uma espuma e tem influência direta nas propriedades físicas, mecânicas, térmica, acústicas e elétricas da espuma (CARVALHO *et al.,* 1999). A densidade do EVA expandido, sem cargas, é 0,336 ± 0,03 $g.cm^{-3}$. Os compósitos celulares produzidos com a FB apresentaram maior densidade com o aumento do teor de fibra, devido ao fato de a fibra de bananeira aumentar a viscosidade da massa polimérica e restringir sua expansão, conforme visto nas micrografias anteriores.

Chand *et al.* (2012), estudando o desenvolvimento dos compósitos expandidos de PVC com casca de arroz, obtiveram a redução de densidade de 30 a 10%, conforme a composição, e observaram que a densidade aumenta com o aumento do teor de carga, e as propriedades mecânicas não alcançaram efeito de reforço significativo devido à fraca interação interfacial entre a matriz e o polímero.

4.2.6 Considerações Preliminares

O tamanho da partícula tem relação direta nas propriedades reológicas e nucleação para a produção dos compósitos expandidos. Com o aumento do teor e diminuição do tamanho do PM, maior é a viscosidade do compósito, enquanto que, com os compósitos produzidos com a FB, a maior viscosidade foi observada com as fibras longas (2 cm). A morfologia das células dos compósitos expandidos apresentou maior homogeneidade de tamanho com o PM_B,

observados pelas microscopias de MEV e MO. Já nos compósitos produzidos com a FB, observou-se que a FB_B limitou a capacidade de expansão dos compósitos, apresentando valores de densidade superiores quando comparados aos compósitos produzidos com a FB_A. Para efeito de comparação de duas fibras vegetais distintas fisicamente, uma na forma de pó, e outra na forma de fibra longa, foram escolhidas para a produção dos demais compósitos nas próximas etapas do trabalho o PM_B (granulometria 65 – 80 mesh) e a FB_B (comprimento 2 cm).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS – TAMANHO DE PARTÍCULA "B"

4.3.1 Termogravimetria – TGA

As Figuras 41 e 42 apresentam as propriedades térmicas de TGA e a DTG do EVA, FB, PM e seus respectivos compósitos expandidos. Observa-se que o EVA apresenta dois eventos de perda de massa bem distintos relacionados a seus dois monômeros. A primeira perda de massa, entre 348 até 391°C está relacionada à decomposição do acetato de vinila e formação de ácido acético, enquanto a segunda perda de massa, que ocorre entre 465 até 495°C está relacionada à degradação térmica da fração de etileno no copolímero (RIVA *et al*., 2002).

Observa-se que, tanto a FB como o PM, apresentam três estágios de perda de massa. O primeiro estágio, abaixo de 100°C, está relacionado à evaporação de água presente nas fibras naturais e de possíveis volatilizações de extrativos presentes nas fibras naturais. O segundo estágio representa a degradação dos polissacarídeos, hemicelulose, quebra das ligações glicólicas da celulose e início da degradação da lignina. Já no terceiro estágio, ocorre a completa degradação da lignina e da celulose (KIM *et al.*, 2006; POLETTO *et al.*, 2012).

Conforme descrito anteriormente, a presença de umidade e a volatilização de extrativos contribuem na formação de células irregulares em compósitos expandidos com fibras naturais. A perda de massa abaixo de 175°C (relacionado à temperatura de processamento utilizada para a expansão dos compósitos) foi de 7,8% para o PM_B e de 4,6% para a FB_B. A FB_B apresentou menor perda de massa até essa faixa de temperatura, provavelmente em função do tratamento alcalino realizado ter extraído grande parte dos

extrativos que se volatizariam nesta faixa de temperatura, visto que ambas as fibras foram secas nas mesmas condições antes da realização do ensaio (LI & MATUANA, 2003).

Guo *et al.* (2004) citam que é muito difícil a completa remoção de todos os extrativos e umidade da madeira sem causar degradação na madeira. As fibras vegetais possuem água em três diferentes categorias: a primeira é a água contida nos lumens das células (como água mantida em um recipiente); a segunda é a água ligada (adsorvida) que está presente nas paredes das células e é atraída por ligações secundárias. A terceira categoria da água na madeira existe como parte da estrutura molecular da madeira, sob a forma de hidrogênio e grupos hidroxilas, que sob a ação do calor sofre cisão e reagrupa-se e, como conseqüência, ocorre a formação de água (RIZVI *et al.*, 2000; GUO *et al.*, 2004).

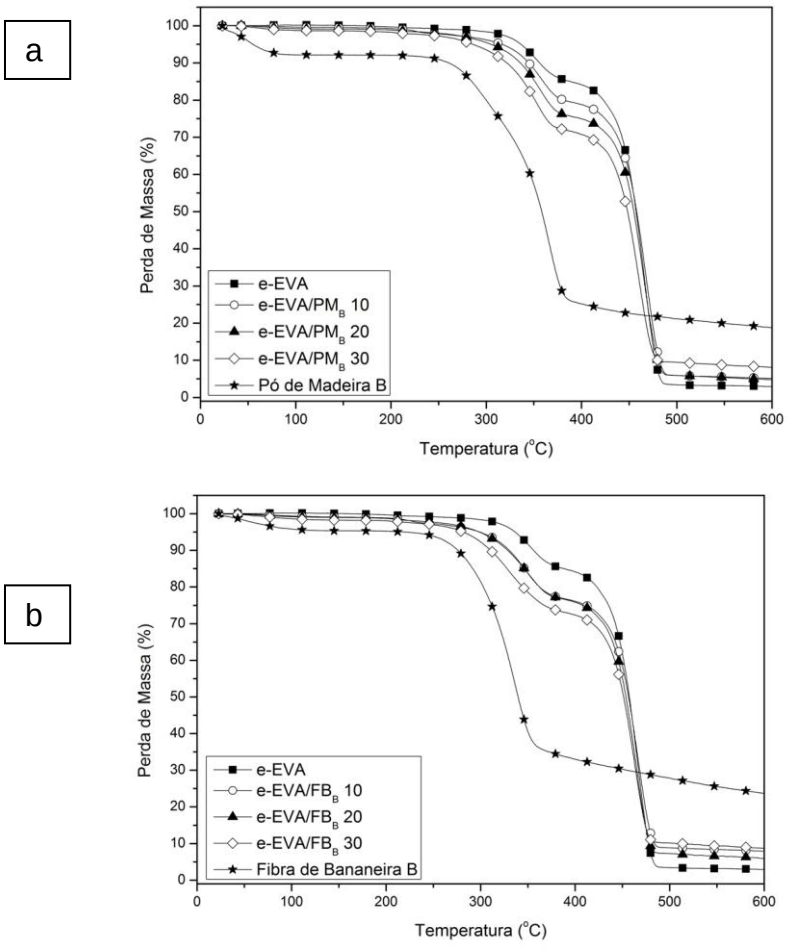


Figura 41: TGA do EVA e dos compósitos expandidos produzidos com (a) PM_B e (b) FB_B.

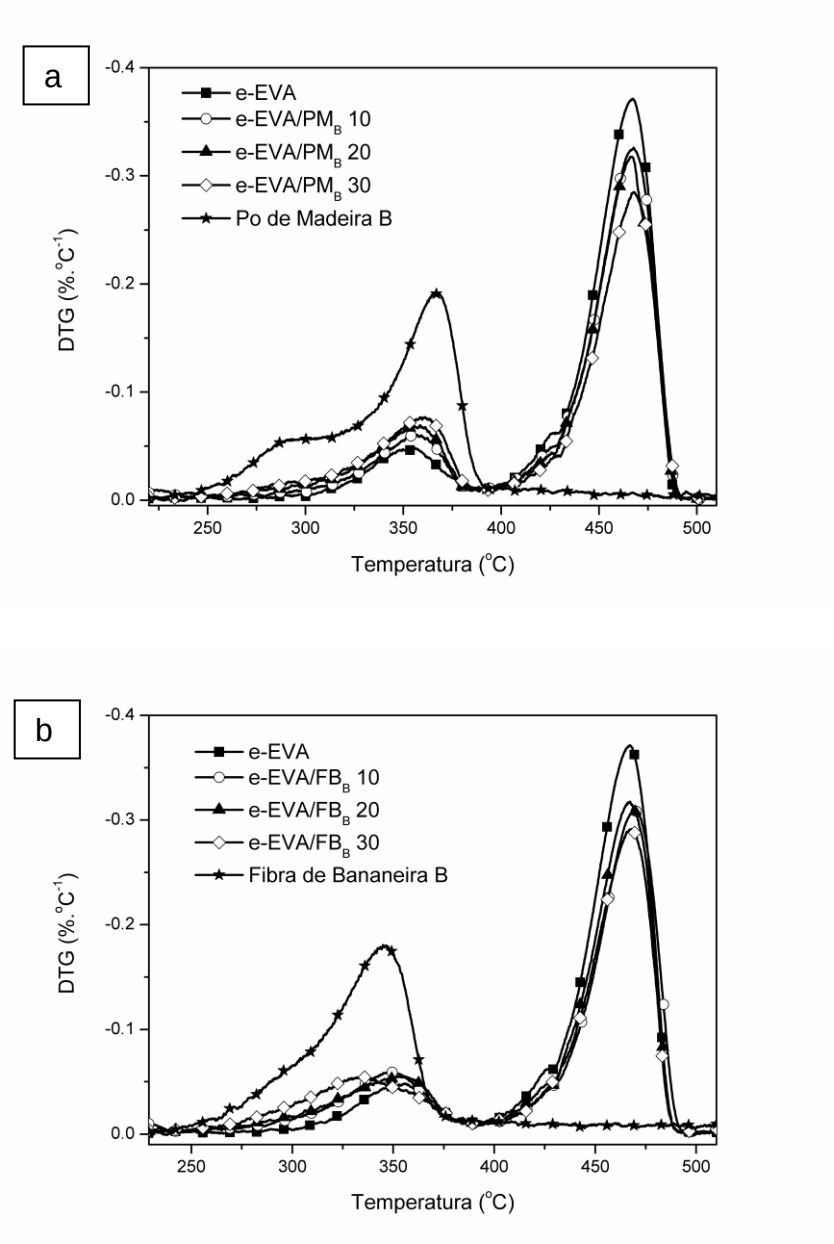


Figura 42: DTG do EVA e dos compósitos expandidos com (a) PM_B e (b) FB_B.

Com relação aos compósitos expandidos, observa-se que, tanto o compósito produzido com a $FB_{B,}$ como o compósito produzido com o PM_B, apresentam seus comportamentos térmicos intermediários entre o polímero e as fibras que os constituem, sendo que o aumento do teor de fibras reduz a estabilidade térmica de ambos os compósitos expandidos em função da menor estabilidade térmica das fibras em relação ao polímero. Estas propriedades intermediárias podem indicar que os compósitos celulares possuem uma boa homogeneidade dos materiais que os constituem, conforme estudos apresentados por Perez *et al.* (2011).

As propriedades térmicas de TGA do EVA, PM_B, FB_B e dos compósitos expandidos estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Propriedades térmicas dos compósitos expandidos com PM e FB.

	1º Evento de perda de massa				**2º Evento de perda de massa**				**Teor de cinzas**
	To (ºC)	**Te (ºC)**	**Td (ºC)**	**WL %**	**To (ºC)**	**Te (ºC)**	**Td (ºC)**	**WL %**	**WL %**
EVA/PM_B 10	328	371	347	17,8	443	480	461	73,6	8,6
EVA/PM_B 20	326	371	345	21,4	443	479	460	69,9	8,6
EVA/PM_B 30	336	373	351	21,3	445	480	462	62,5	16,2
EVA/FB_B 10	319	367	341	20,2	445	482	463	67,8	12,0
EVA/FB_B 20	324	370	343	18,7	443	480	461	69,8	11,5
EVA/FB_B 30	298	362	328	23,7	444	479	461	63,2	13,1

To – Temperatura inicial da degradação; Te - Temperatura final da degradação; Td – Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima; WL – perda de massa.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 43 apresenta os espectros de infravermelho do EVA, do PM e FB e seus respectivos compósitos.

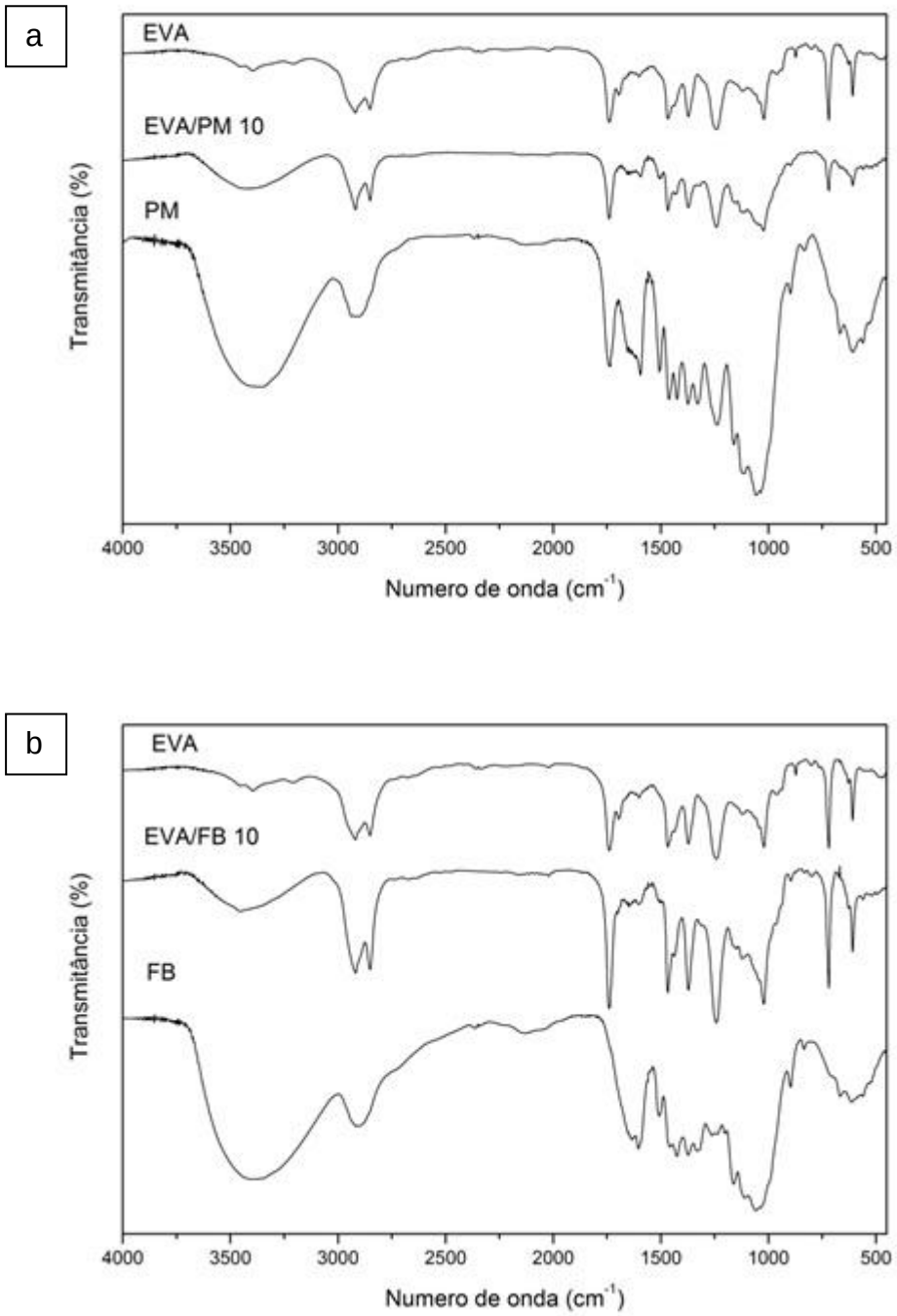


Figura 43: Espectros de FTIR dos compósitos expandidos com (a) PM_B e (b) FB_B.

As bandas do EVA são 2915 e 2848 cm^{-1} referente ao grupamento C-H, uma banda intensa em 1737 cm^{-1} referente à carbonila (C=O), duas bandas em 1468 cm^{-1} e 1371 cm^{-1}, ambas referentes ao C-H e duas bandas em 1237 e 1019 cm^{-1} referente ao grupo C-O

(DIKOBE & LUYT, 2007; HAQUE & PRACELLA, 2010; MALUNKA *et al*, 2006; PEREZ *et al*., 2011).

As principais bandas relacionadas à composição química da FB foram relacionadas na Figura 23.

As bandas relacionadas ao PM são: 3440 cm^{-1}relacionado ao grupo O-H, uma banda em 2937 cm^{-1} relacionado ao C-H, 1735 cm^{-1} referente à carbonila (C=O) atribuídas a vibrações de estiramento das ligações de ácido carboxílico ou grupo éster da hemicelulose, (FABIYI & McDONALD, 2010; JEAMTRAKULL *et al*, 2012).

Comparando as Figuras 43a e 43b, observa-se a presença do grupamento carbonila (C=O) no PM e sua não existência na FB. A presença da carbonila nas fibras vegetais está associada à composição química da lignina e, no caso da FB, que, após o tratamento químico alcalino, pode ter ocorrido a extração da lignina.

A Tabela 12 apresenta as bandas características e seus respectivos grupos para o EVA, FB, PM.

Tabela 12: Bandas de FTIR e seus respectivos grupos químicos (MALUNKA *et al*, 2006; BILBA et al., 2007; GUIMARÃES *et al*, 2009; FABIYI & McDONALD, 2010; IBRAHIM *et al*, 2010; PEREZ *et al*, 2011).

EVA		**PM**		**FB**	
Banda (cm^{-1})	**Grupo**	**Banda (cm^{-1})**	**Grupo**	**Banda (cm^{-1})**	**Grupo**
2919	ν C-H	3440	ν O-H	3408	ν O-H
2851	ν C-H	2937	ν C-H	2917	ν C-H
1735	ν C=O	1735	ν C=O	1644	ν C=C
1466	δ C-H	1459	ν C=C	1425	δ C-H
1380	ν C-O-C	1424	δ C-H	1371	δ C-H
1261	ν C-O	1379	δ C-H	1320	δ C-O
1020	ν C-O	1239	δ O-H	1058	ν O-C-O
		1057	ν O-C-O	700-900	δ C-H_n
		700-900	δ C-H		

ν = vibração axial; δ = vibração angular

Malunka *et al.* (2006) descrevem o fenômeno da diminuição da banda 1730 cm^{-1}, referente à carbonila (C=O), e o aumento na intensidade da banda 3360 cm^{-1}, referente ao grupamento OH, como reações de graftização entre o EVA com a fibra natural, em função da preferência de interações entre o anidrido maleico e a fibra natural ocorrer nesses grupamentos. Esse fenômeno pode ser observado nos espectros obtidos nos compósitos expandidos e produzidos, tanto com a FB quanto com o PM.

4.3.3 Dureza

Segundo Perez *et al*. (2011), a dureza dos compósitos expandidos depende da matriz polimérica, da estrutura celular e/ou a presença de agentes de reforço. As propriedades de dureza dos compósitos expandidos com PM_B e FB_B são apresentadas na Figura 44.

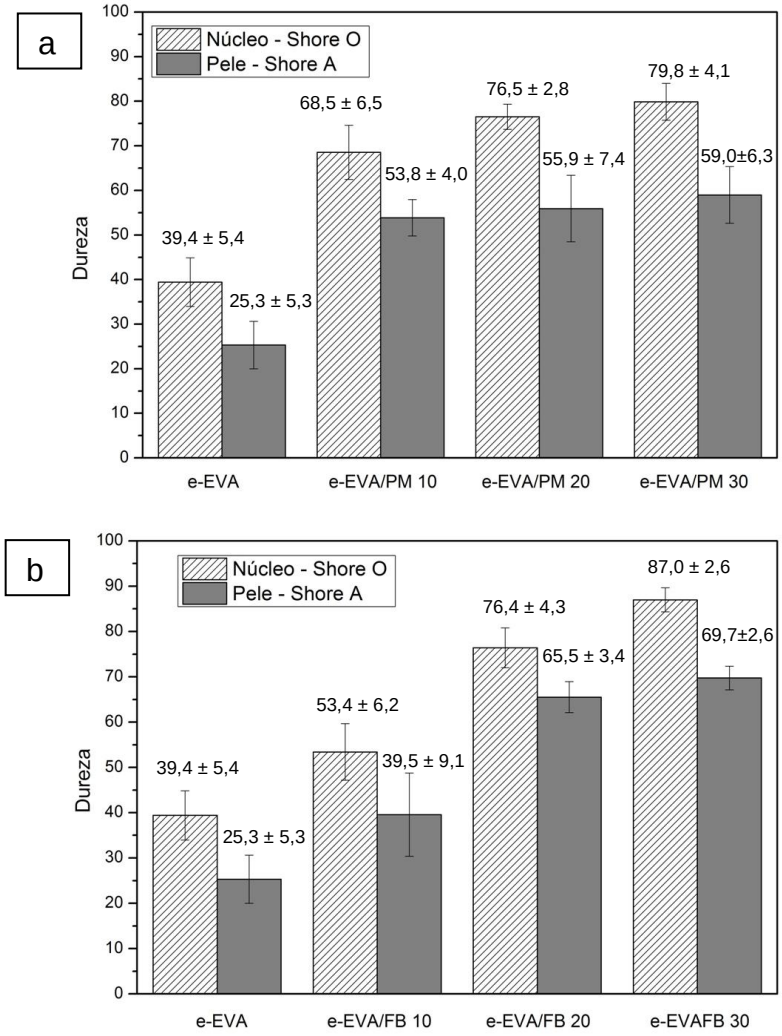


Figura 44: Dureza dos compósitos expandidos com (a) PM_B e (b) FB_B**.**

A superfície (pele) do compósito celular apresenta maior dureza que seu interior por possuir maior massa polimérica condensada e menos células nessa região. Para medição da dureza na pele, foi necessário o uso de um durômetro com escala Shore A, visto que essa é mais rígida, enquanto que, no núcleo, foi utilizado na escala Shore O (para o substrato celular). Os compósitos celulares produzidos com a FB possuem uma tendência de aumento na dureza, tanto na superfície, como em seu interior (núcleo). Esse fato está relacionado com a densidade e a baixa capacidade de expansão dos compósitos celulares com o aumento do teor da FB e, com isso, mais regiões físicas (polímero e fibra) e menos regiões gasosas (menos células) ocorrem e proporcionam maiores valores de dureza. Nos compósitos celulares produzidos com PM, observa-se pouca variação nos valores de dureza no núcleo das

amostras por estas possuírem uma morfologia celular e densidade semelhantes, quando comparadas à morfologia celular dos compósitos produzidos com a FB. Já na superfície, ocorre também uma tendência de aumento na dureza com o aumento do teor de pó de madeira.

Tanto os compósitos celulares produzidos com fibras de bananeira, como os produzidos com fibras de madeira apresentaram valores superiores de dureza em relação ao e-EVA, fato este relacionado à capacidade de ambas as cargas atuarem como agente de reforço e, com isso, obterem aumento na dureza dos compósitos celulares (PEREZ *et al.*, 2011).

Azevedo *et al.* (2010) também confirmam esses resultados através de um estudo sobre espumas de EVA, onde atribuem também o aumento da dureza na região da pele pelo fato desta ficar exposta ao molde a uma temperatura mais elevada e durante um tempo mais longo que o resto da espuma. Com isso, aumenta o grau de reticulação nessa região e, como conseqüência, obtém-se um aumento na dureza nessa região.

A Figura 45 ilustra a micrografia obtida via MEV do compósito expandido e-EVA/PM $_B$ 20 na região próxima à superfície.

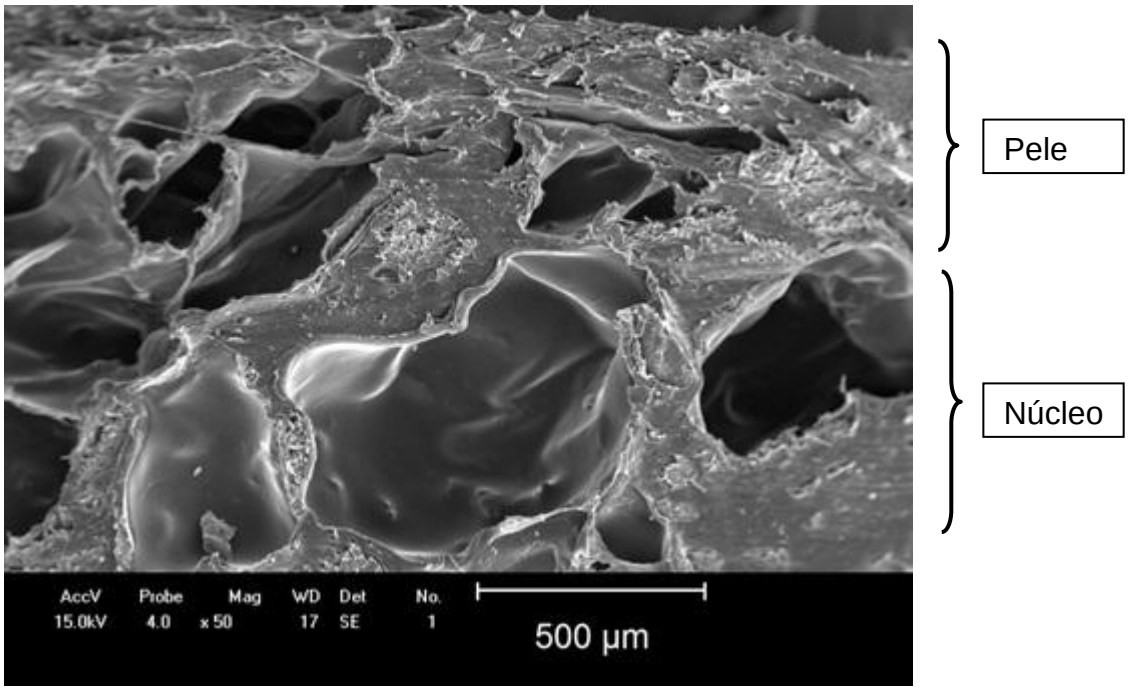


Figura 45: Micrografia obtida por MEV da superfície (pele) e do núcleo do e-EVA/PM$_B$ 20.

Pela Figura 45, observa-se a presença de uma região mais compacta na superfície na extremidade superior da micrografia. Nessa região, há maior concentração de massa polimérica e baixa existência de células ou células compactadas. Essa região ocorre em função de o molde restringir o crescimento do compósito celular e, com isso, proporcionar a condensação de regiões poliméricas em função da pressão exercida pelo gás no interior da amostra.

4.3.4 Resistência à compressão

A Tabela 13 apresenta os valores da tensão por compressão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em 30 e 75%. A Figura 46 apresenta a curva de tensão por compressão do e-EVA e dos compósitos expandidos.

Tabela 13: Propriedades mecânicas de resistência à compressão do EVA e dos compósitos expandidos produzidos com PM e FB.

Amostra	Tensão de compressão para deformação de 30% (MPa)	Tensão de compressão para deformação de 75% (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
e-EVA	0,11 ± 0,01	0,41 ± 0,01	2,1 ± 0,08
e-EVA/PM$_B$ 10	0,38 ± 0,06	2,86 ± 0,35	18,2 ± 2,81
e-EVA/PM$_B$ 20	0,50 ± 0,08	3,58 ± 0,51	25,8 ± 0,91
e-EVA/PM$_B$ 30	0,65 ± 0,05	3,99 ± 0,44	57,2 ± 1,65
e-EVA/FB$_B$ 10	0,34 ± 0,02	2,97 ± 0,63	15,0 ± 2,56
e-EVA/FB$_B$ 20	0,46 ± 0,05	3,69 ± 0,41	22,4 ± 3,39
e-EVA/FB$_B$ 30	0,59 ± 0,03	4,46 ± 0,39	23,1 ± 2,03

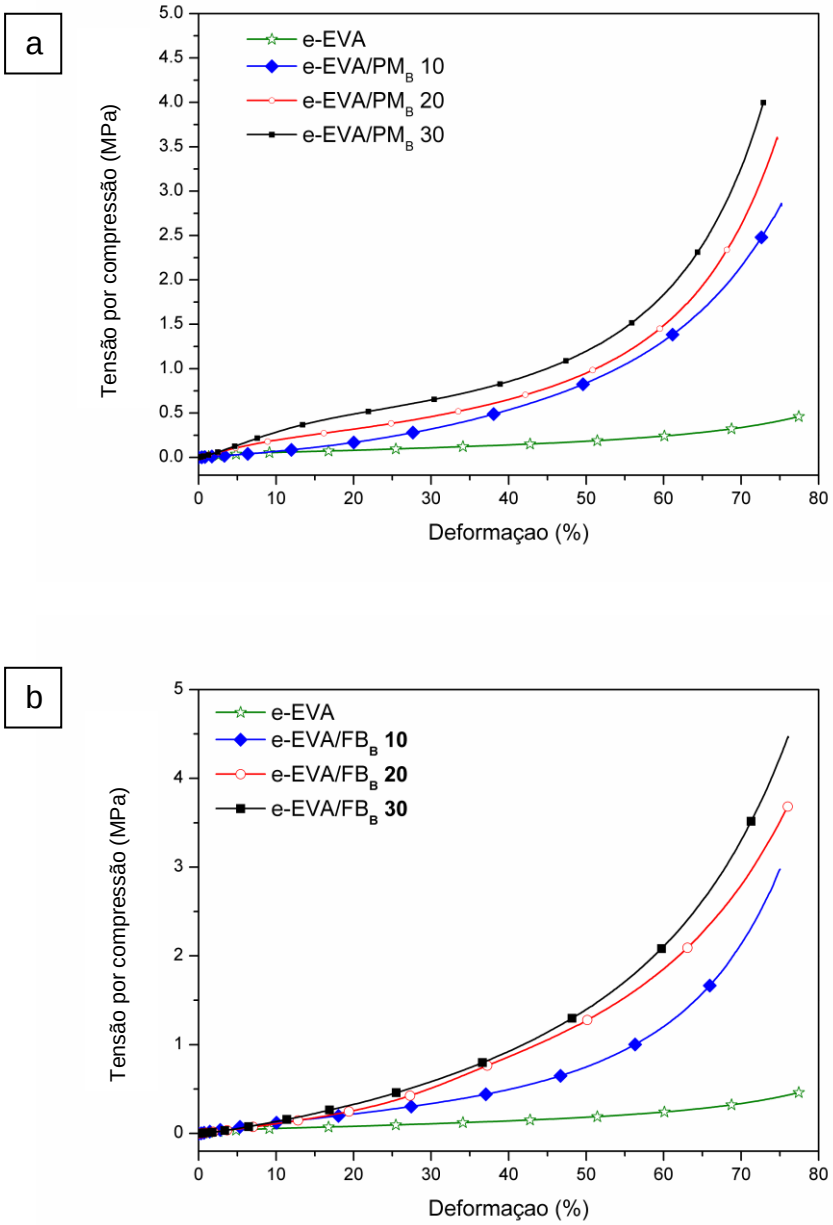


Figura 46: Tensão por compressão *versus* deformação dos compósitos expandidos produzidos com (a) PM_B e (b) FB_B.

O ensaio de resistência à compressão avalia a força requerida para comprimir uma amostra a 30 e 75% da espessura inicial (CARVALHO & FROLLINI, 1999). Com base nos dados da Tabela 13 e da Figura 46, observa-se que o aumento no teor de carga, tanto com PM como FB, provoca aumento na resistência à compressão devido à influência da carga na formação de maior densidade de células e de menor tamanho, o que pode ter influenciado na maior resistência à compressão dos compósitos expandidos com maiores teores de carga.

Como já discutido anteriormente, a estrutura da matriz, densidade e características das células influem intensivamente nas propriedades mecânicas dos compósitos expandidos.

A Figura 47 apresenta uma curva típica de resistência à compressão de espumas poliméricas. Em geral, há a existência de três fases distintas que ocorrem no ensaio de resistência à compressão: [I] incialmente, há uma região de deformação elástica, na qual as arestas das células do compósito expandido sofrem flexão ou flambagem elástica, da qual se recuperam totalmente quando da retirada da carga, não ocorrendo a ruptura do material; [II] se a solicitação aumenta, as arestas e membranas começam a sofrer colapso plástico, as células começam a desaparecer enquanto os elementos individualizados e a espuma se adensam rapidamente. Essa fase é caracterizada por um longo platô na curva tensão-deformação, no qual a espuma se deforma significativamente sem praticamente nenhum aumento de tensão; [III] na terceira fase, comumente denominada de região de adensamento, a tensão aumenta rapidamente sem que haja grande incremento de deformação, uma vez que, como grande parte das células já colapsou, o próprio material do polímero base começa a ser comprimido, o que provoca o aumento rápido da resistência da espuma (MOURÃO, 2002).

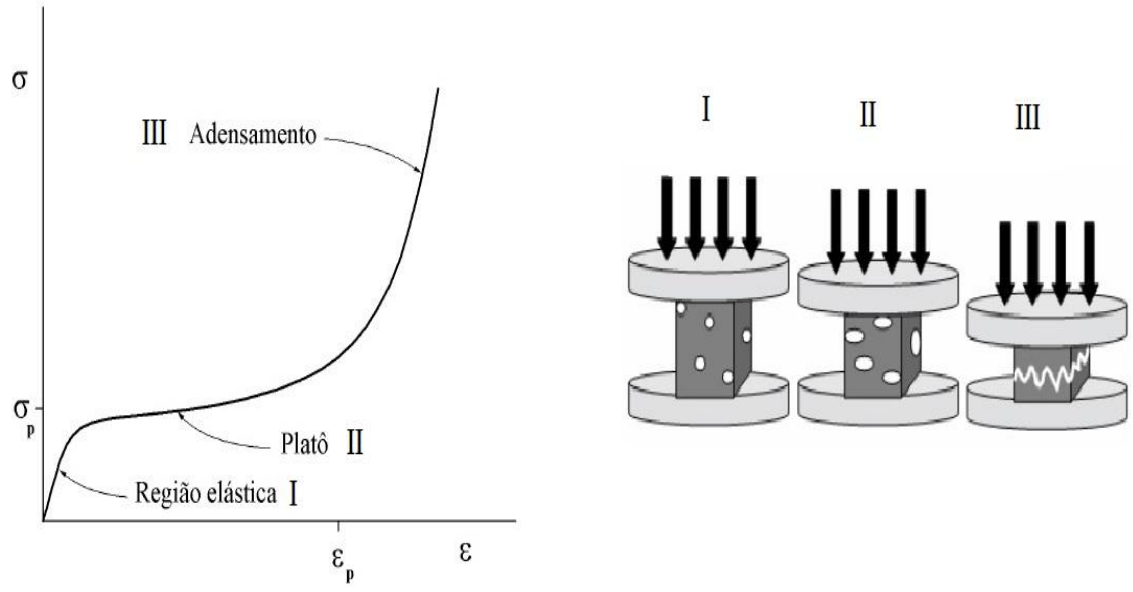


Figura 47: Curva típica de tensão *versus* deformação de espumas poliméricas (adaptado de MOURÃO, 2002; OLIVEIRA et al., 2007).

Em geral, nas amostras analisadas, a tensão por compressão em 30% está relacionada com a deformação na região II, conforme apresentado na Figura 47, e está associada à deformação reversível. A tensão nesse ponto é fortemente dependente da morfologia das células, como tamanho e densidade de células. Na Tabela 14, observa-se que as amostras com PM apresentaram maiores valores de tensão por compressão a 30% do que as amostras com FB, por possuírem maior quantidade de células e de menor tamanho, conforme apresentado no item 5.2.4.

A tensão por compressão a 75% está relacionada à influência da matriz e das fibras e, de acordo com o observado na Tabela 13, os compósitos produzidos com a FB possuem valor superiores de tensão por compressão a 75% quando comparados com os compósitos produzidos com o PM, em função da maior viscosidade dos compósitos, menor densificação (menor capacidade de expansão e maior densidade) e menor quantidade de células nos compósitos produzidos com a FB quando comparados com os compósitos produzidos com o PM.

4.3.5 Absorção de água

A absorção de água dos compósitos não expandidos é apresentada da Figura 48.

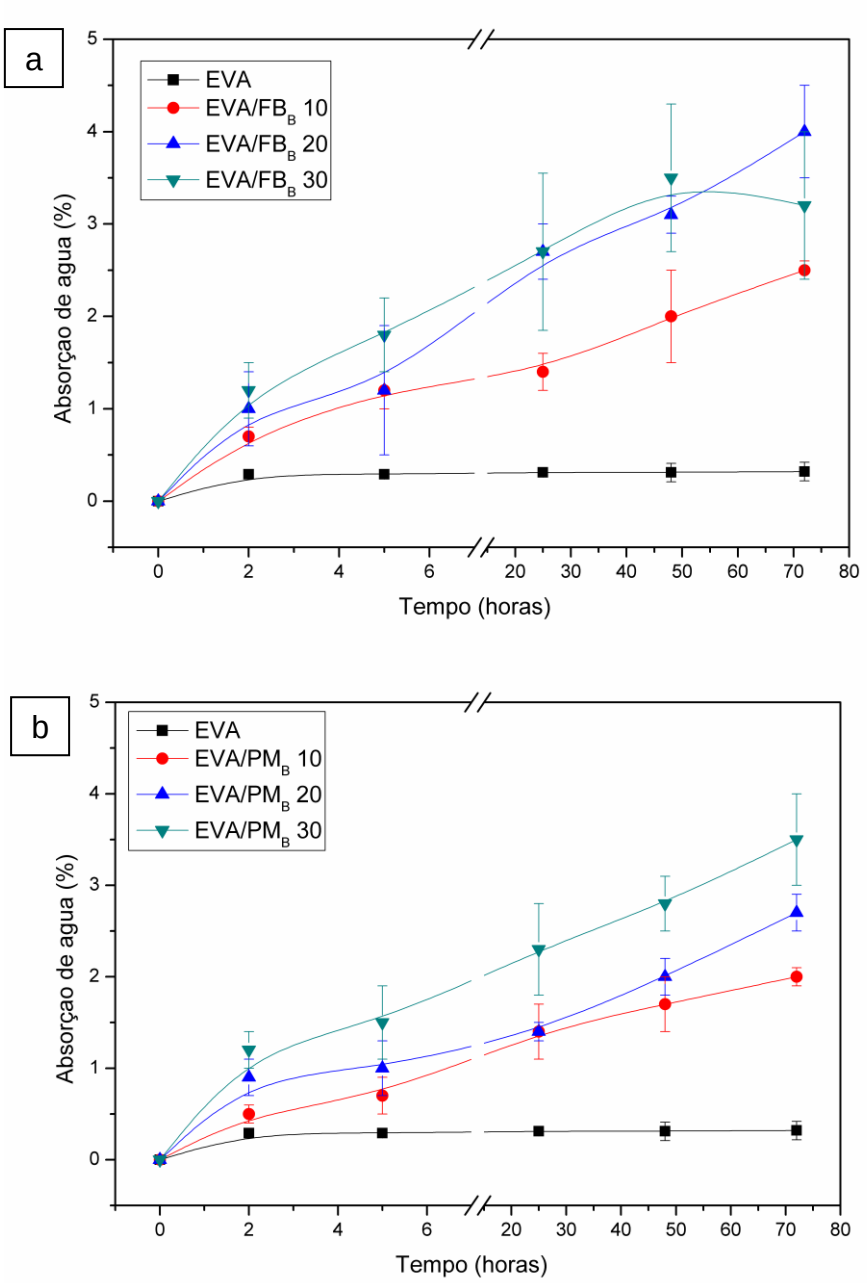


Figura 48: Absorção de água dos compósitos não expandidos produzidos com (a) FB_B e (b) PM_B

A absorção dos compósitos expandidos com e sem a pele é apresentada nas Figuras 49 e 50.

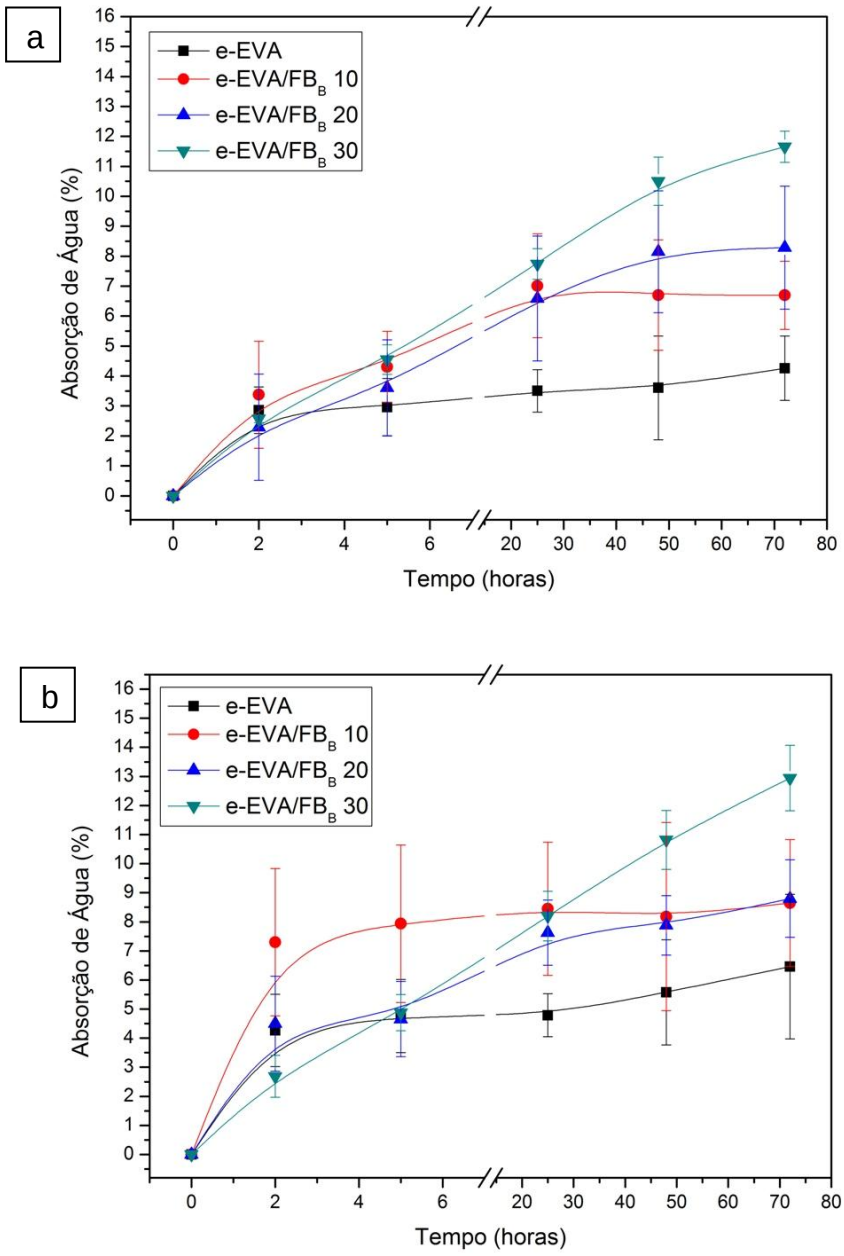


Figura 49: Absorção de água dos compósitos expandidos produzidos com FB (a) com pele e (b) sem pele.

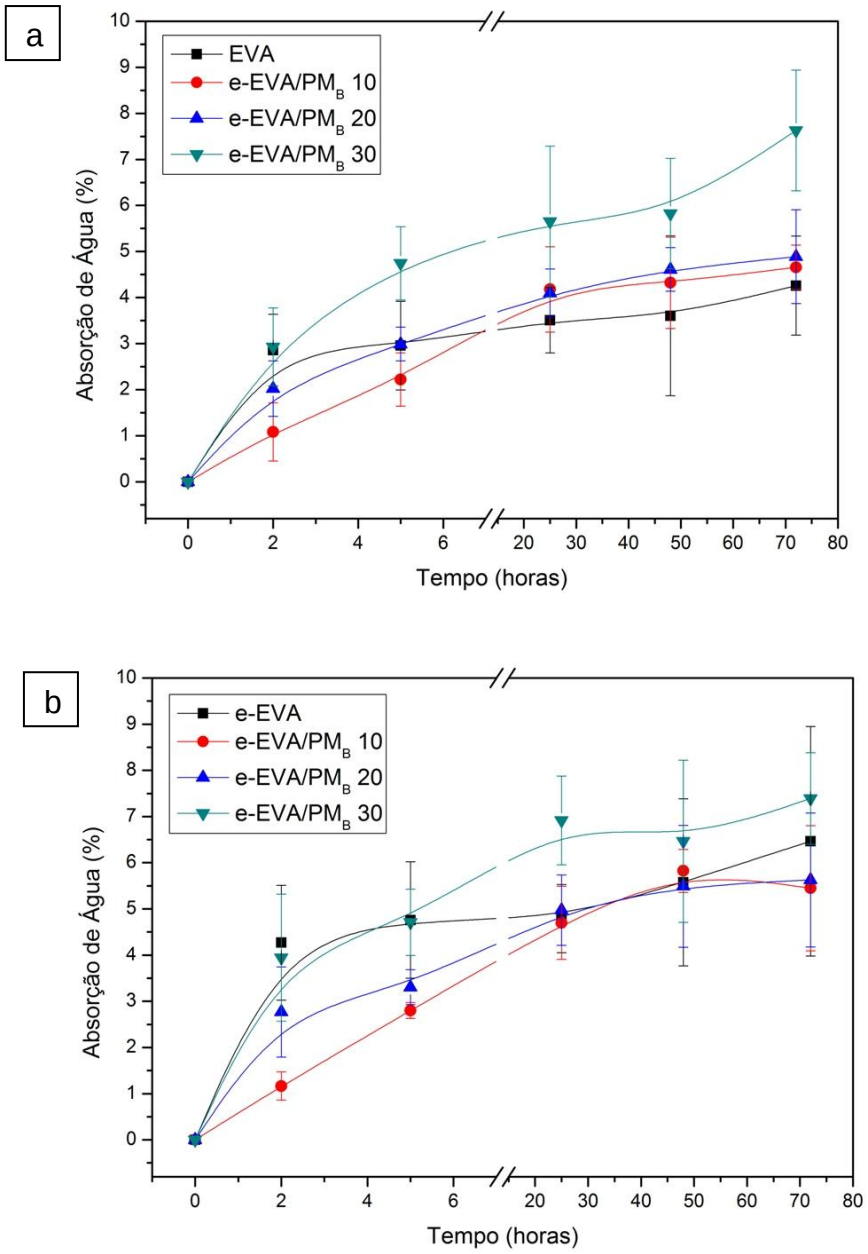


Figura 50: Absorção de água dos compósitos expandidos produzidos com PM em (a) com pele e (b) sem a pele.

O sistema de absorção de água nos compósitos expandidos com fibras vegetais é fator complexo que envolve diferentes variáveis, como a morfologia das células, variação entre células abertas e fechadas, tamanho das células, densidade do compósito e características da fibra, tais como tamanho, teor, composição química da fibra e influência de tratamentos químicos na fibra vegetal.

Em geral, as amostras sem a pele possuem maior capacidade de absorção devido à facilidade de infiltração da água. O e-EVA apresenta a absorção de água constante ao longo do tempo exposto, enquanto as amostras com fibras naturais apresentam uma tendência de aumento na absorção de água, conforme aumentam o teor de fibras e o tempo de exposição à água.

Em relação aos compósitos expandidos, observa-se que, em função da sua morfologia com menor número de células, as amostras celulares com FB apresentaram uma tendência maior de absorção de água em relação à amostra com o pó de madeira, provavelmente em função da maior hidrofilicidade da FB em relação ao PM. Provavelmente, o tratamento alcalino na FB promoveu a extração de componentes menos estáveis, como parte da hemicelulose, lignina, ceras e óleos de baixo molecular, e isso proporcionou a formação de uma estrutura mais porosa na FB em relação ao PM. Ainda tem-se a influência à FB que perfuraram as células nos compósitos com a FB_B, facilitando a entrada da água no compósito expandido (ICHAZO *et al*, 2001; PAUL *et al*., 2008).

4.4 INFLUÊNCIA DO MOLDE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E MORFOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS EXPANDIDOS E NÃO EXPANDIDOS.

O molde utilizado no processo de expansão confere aos compósitos expandidos suas características volumétricas, pois limita a expansão do compósito ao volume do molde, influenciando assim suas características físicas, morfológicas e mecânicas.

A Tabela 14 e 15 apresentam as propriedades físicas e mecânicas de resistência ao rasgamento e dureza dos compósitos produzidos com os diferentes tipos de molde: pré-forma não expandida (altura do molde 3 mm), molde A (altura do molde 6 mm) e molde B (altura do molde 12 mm).

Tabela 14: Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos produzidos com a FB_B.

Amostra	Densidade ($g.cm^{-3}$)	Resistência ao rasgamento ($N.mm^{-1}$)	Resistência específica ao rasgamento ($N.mm^{-1}$) / ($g.cm^{-3}$)	Dureza pele (Shore A)
EVA*	0,905± 0,01	74,8 ± 3.3	82,7 ± 3,70	77,6 ± 1,7
e-EVA**	0,436 ± 0,02	27,1 ± 3.1	62,1 ± 7,16	35,0 ± 4,4
e-EVA***	0,336± 0,03	21,7 ± 1.6	64,6 ± 4,82	25,3± 5,3
EVA/FB_B 10*	0,880± 0,02	80,1 ± 4.2	91,0 ± 4,88	85,7± 2,7
e-EVA/FB_B 10**	0,681± 0,06	53,4 ± 10.5	83,9 ± 10,9	71,2± 5,1
e-EVA/FB_B 10***	0,385± 0,02	23,3 ± 1.9	60,5 ± 6,91	39,5± 9,1
EVA/FB_B 20*	0,900± 0,01	74,7 ± 4.6	83,0 ± 5,17	90,8± 2,4
e-EVA/FB_B 20**	0,523± 0,02	38,0 ± 4.3	72,8 ± 8,22	79,4± 1,6
e-EVA/FB_B 20***	0,505± 0,09	21,1± 3.0	41,9 ± 6,09	65,5± 3,4
EVA/FB_B 30*	0,914± 0,01	62,8 ± 2.7	68,7 ± 2,98	92,5± 1,4
e-EVA/FB_B 30**	0,693± 0,05	36,7 ± 4.7	53,0 ± 6,87	81,3± 2,5
e-EVA/FB_B 30***	0,739± 0,08	30,4 ± 2.5	41,1 ± 3,29	69,7± 2,6

* Pré-forma (altura 3 mm) ** Molde A (altura 6 mm) *** Molde B (altura 12 mm)

Tabela 15: Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos produzidos com o PM_B.

Amostra	Densidade ($g.cm^{-3}$)	Resistência ao rasgamento ($N.mm^{-1}$)	Resistência específica ao rasgamento ($N.mm^{-1}$) / ($g.cm^{-3}$)	Dureza pele (Shore A)
EVA*	0,905 ± 0,01	74,8 ± 3,3	82,7 ± 3.70	77,6 ± 1,7
e-EVA**	0,436 ± 0,02	27,1 ± 3.1	62,1 ± 7,16	35,0 ± 4,4
e-EVA***	0,336 ± 0,03	21,7 ± 1,6	64,6 ± 4.82	25,3 ± 5,3
EVA/PM_B 10*	0,889 ± 0,01	79,0 ± 3,2	89,5 ± 3.5	85,7 ± 2,7
e-EVA/PM_B 10**	0,677 ± 0,01	53,4 ± 10,5	80,0± 15.7	71,2 ± 5,1
e-EVA/PM_B 10***	0,375 ± 0,02	15,8 ± 3,5	42,1 ± 9.3	53,9 ± 4,0
EVA/PM_B 20*	0,901 ± 0,09	74,7 ± 4,6	82,9 ± 5.1	90,8 ± 2,4
e-EVA/PM_B 20**	0,783 ± 0,02	38,0 ± 4,3	48,5 ± 5.5	79,4 ± 1,6
e-EVA/PM_B 20***	0,375 ± 0,01	16,3 ± 2,2	43,4 ± 5.8	55,9 ± 7,4
EVA/PM_B 30*	0,912 ± 0,01	44,1 ± 5,4	48,3 ± 5.9	91,5 ± 1,7
e-EVA/PM_B 30**	0,756 ± 0,03	25,1 ± 3,7	33,2 ± 4.8	79,3 ± 2,1
e-EVA/PM_B 30***	0,316 ± 0,02	13,4 ± 1,5	42,4 ± 4.7	59,0 ± 6,3

* Pré-forma (altura 3 mm) ** Molde A (altura 6 mm) *** Molde B (altura 12 mm)

A densidade do compósito está relacionada com o molde utilizado no processo de expansão do compósito, pois limita seu volume ao volume do molde utilizado. Assim, os compósitos produzidos com o molde A possuem maior densidade quando comparado com os compósitos produzidos com o molde B, em função de seu menor volume. A densidade está fortemente relacionada com as propriedades mecânicas dos compósitos expandidos. A resistência ao rasgamento e a dureza diminuem com o decréscimo da densidade em função da presença de espaços vazios que facilitam a ação mecânica do rasgamento e diminuição da dureza.

A dureza aumenta com o aumento do teor de FB_B em função da sua medição na pele (ou casca) ser uma região mais condensada de polímero e fibra em relação ao núcleo poroso. Essa região ocorre em função de o molde restringir a expansão do compósito expandido e, com isso, proporcionar a condensação de regiões poliméricas em função da pressão exercida

pelo gás proveniente do agente expansor. Quanto menor a capacidade de expansão, maior será a espessura dessa pele e, consequentemente, maior poderá ser a dureza no compósito.

A resistência ao rasgamento específica indica a relação da propriedade mecânica dividida pela densidade do compósito. Observa-se que a maior resistência específica ao rasgamento situa-se na fração de carga com 10 pcr, tanto para o PM como para a FB. Com 10 pcr de FB, a resistência ao rasgamento específica foi superior nos três moldes utilizados em relação ao EVA puro e aos demais compósitos com 20 e 30 pcr.

As Figuras 51 e 52 ilustram as micrografias obtidas por MEV dos compósitos com o PM e FB, respectivamente, com 30 pcr de fibra e de acordo com o molde utilizado no processo. Observa-se que os compósitos expandidos com o molde A possuem maior massa (polímero e fibra) e menos células quando comparados ao compósito produzido com o molde B. Essa maior quantidade de massa deve-se a ao molde restringir a expansão do compósito.

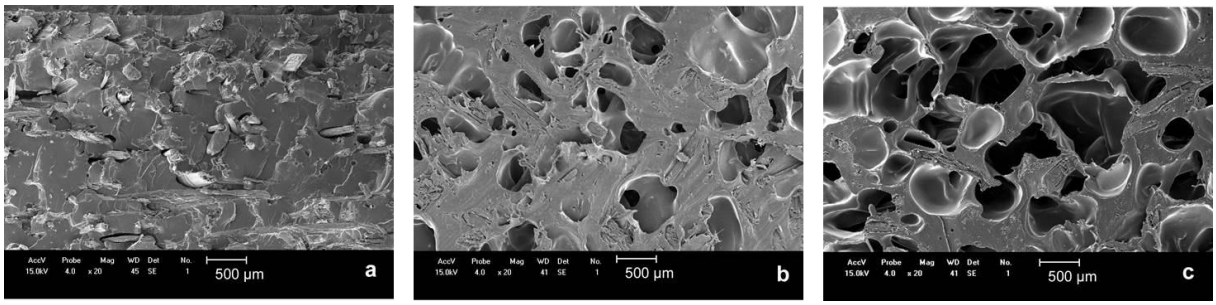


Figura 51: Micrografia obtida por MEV dos compósitos com FB_B 30 processados com (a) pré-forma; (b) molde A; e (c) molde B, com ampliação de 20 x.

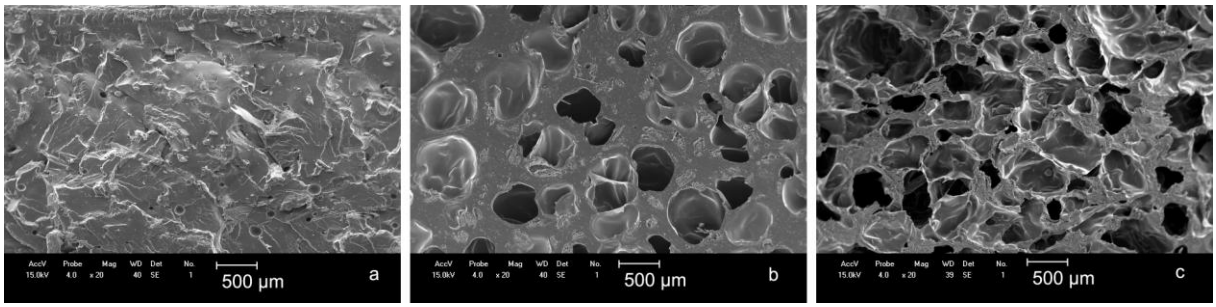


Figura 52: Micrografia obtida por MEV dos compósitos com PM_B 30 processados com (a) pré-forma; (b) molde A; e (c) molde B, com ampliação de 20 x.

5 CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo levaram às seguintes conclusões:

- o tratamento alcalino promove a extração de componentes menos estáveis da fibra FB, tais como ceras e óleos de baixo peso molecular e remoção parcial ou total da lignina e hemicelulose de acordo com a concentração de NaOH;
- os compósitos não expandidos produzidos com o PM e a FB apresentaram diminuição das propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento com o aumento do teor de fibras vegetais, corroborando com as micrografias de MEV, que apresentaram moderadas propriedades de adesão interfacial;
- nas propriedades reológicas, o tamanho e o teor do reforço vegetal influenciam na viscosidade do compósito. A viscosidade dos compósitos aumenta com o aumento do teor de PM e FB. Os compósitos produzidos com o PM apresentaram aumento da viscosidade com a diminuição do tamanho do PM. Já os compósitos produzidos com a FB, apresentaram aumento da viscosidade com aumento do tamanho da FB;
- a morfologia dos compósitos expandidos produzidos, tanto com o PM quanto com o FB, apresentaram alta heterogeneidade de tamanho e formato das células, composta por células abertas e fechadas. O aumento do teor de fibra vegetal reduz o tamanho da célula e aumenta o número de células devido à nucleação no processo de expansão dos compósitos;
- as propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento são dependentes, tanto da densidade do compósito quanto da espessura da parede no contorno das células e da influência do reforço vegetal na estrutura celular do compósito. Nos compósitos expandidos produzidos com o PM, a maior resistência ao rasgamento foi observado o $PM_{C,}$ em função da maior espessura da parede no contorno da célula, enquanto que, nos compósitos produzidos com a FB, as maiores propriedades mecânicas foram observadas com a FB_B em função da limitação da capacidade de expansão do compósito e maior densidade;
- na análise térmica de TGA dos compósitos expandidos, observa-se que esses apresentam estabilidade térmica intermediária aos seus dois constituintes (polímero e reforço vegetal). Nas fibras vegetais, a perda de massa até 175ºC (temperatura de processamento) é de 7,8% para o PM e 4,6% para a FB, e está relacionado à evaporação da umidade e extrativos presentes nas fibras vegetais;

- a dureza e a resistência à compressão aumentam com o aumento do teor de fibra vegetal. Na superfície dos compósitos expandidos, a amostra é mais rígida em função da presença da pele (casca) em relação ao interior, que é composto pela estrutura celular;
- a absorção da água aumenta com o aumento do teor de fibras vegetais nos compósitos expandidos. A maior porcentagem de absorção de água foi observada nos compósitos produzidos com a $FB_{B;}$
- a variação do volume do molde de expansão limita a capacidade de expansão à densidade dos compósitos expandidos. A variação da densidade tem influência direta nas propriedades mecânicas dos compósitos.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. G**. Incorporação de Espumas de Polietileno Pós-Consumo em Espumas de Polietileno de Baixa Densidade**. 2006. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D2084**: Standard Test Method for Rubber Property Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, EUA, 2011.

____. **ASTM D1238**: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, EUA, 2010.

____. **ASTM D1622**: Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, EUA, 2008.

____. **ASTM D624**: Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, EUA, 2012.

____. **ASTM D638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, EUA, 2010.

____. **ASTM D2240**: Standard Test Method for Rubber Property Durometer Hardness, EUA, 2005.

____. **ASTM D1621**: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics. EUA, 2010.

ARDANUY, M.; ANTUNES, M.; VELASCO, J. I. Vegetable fibers from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams. Waste Management, vol. 32, p. 256-263, 2012.

AZEVEDO, J. B.; CHÁVEZ, M. A.; RABELLO, M. S. Efeito de Reticulante na Morfologia e Propriedades Físico-Mecânicas de Espumas Poliméricas Obtidas com EVA e EPDM. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, p. 407-414, 2010.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D.; SOLDI, V.; JR. A. R.; FELTRAN, M. B. Estudo das Propriedades Mecânicas de um Composto de PVC Modificado com Fibras de Bananeira, **Revista Polímeros: Ciência e tecnologia**, vol. 17, p. 1-4, 2007.

BARRETO, A. C. H.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B.; ROSA, D. S.; NASCIMENTO, R. F.; MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A. Chemically Modified Banana Fiber: Structure, Dieletrical Properties and Biodegradability, **Journal of Polymer Environment**, vol. 18, p. 523-531, 2010.

BECKER, D.; BALZER, P. S.; KLEINSCHMIDT, A. C.; SOLDI, V. Influência da Sequencia de Mistura do PP-MA nas Propriedades dos Compósitos de PP com Fibra de Bananeira. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 21, p. 7-12, 2011.

BENGTSSON, M.; OKSMAN, K.; STARK, N. M. Profile Extrusion and Mechanical Properties of Crosslinked Wood-Thermoplastic Composites. **Polymer Composites**, vol. 27, p. 184-194, 2006.

BERGERET, A.; BENEZET, J. C. Natural Fibers-Reinforced Biofoams. **International Journal of Polymer Science**, vol. 2011

BLEDZKI, A. K.; FARUK, O. Microcellular Wood Fiber Reinforced PP Composites: Cell Morphology, Surface Roughness, Impact and Other Properties, **Journal of Cellular Plastics**, vol. 41, p. 539-550, 2005.

BLEDZKI, A. K.; FARUK, O. Effects of the Chemical Foaming Agent, Injection Parameters, and Melt Flow Index on the Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection-Molded wood-Fiber/Polypropylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 97, p. 1090-1096, 2005b.

BLEDZKI, A. K.; FARUK, O. Microcellular Injection Molded Wood Fiber PP Composites: Part I – Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-Mechanical Properties, **Cellular Plastics**, vol. 41, p. 63-76, 2006a.

BLEDZKI, A. K.; FARUK, O. Injection Moulded microcellular Wood Fiber-Polypropylene composites, **Composites Part A**, vol. 37, p. 1358-1367, 2006b.

BILBA, K.; ARSENE, M. A.; OUENSANGA, A. Study of Banana and Coconut Fibers Botanical Composition, thermal degradation and Textural Observations. **Bioresource Technology**, vol. 98, p. 58-68, 2007.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Wood flour as Reinforcement of Polyporpylene. **Materials Research**, vol. 5, p. 405-409, 2002.

CARLI, L. N.; BONIATTI, R.; TEIXEIRA, C. E.; NUNES, R. C. R.; CRESPO, J. S. Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering C**, vol. 29, p. 383-386, 2009.

CARVALHO, G.; FROLLINI, E. Lignina em Espuma Fenólica. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 9, p. 66-75, 1999.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e Biodegradação da Madeira, **Revista Química Nova**, Vol. 8, p. 2191-2195, 2009.

CATTO, A. L.; SANTANA, R. M. C. **Evaluation of coupling agent in load/matrix interaction: mechanical and morphological properties**. IX Simpósio Argentino de Polímeros, SAP-2011, p. 53-58, Bahia Blanca, Argentina, de 15-18 de Novembro, 2011.

CHAND, N.; FAHIN, M.;SHARNA, P.; BAPAT, M. N. Influence of foaming agent on wear and mechanical properties of surface modified rice husk filled polyvinylchloride. **Wear**, vol. 278-279, p. 83-86, 2012.

CHATTOPADHYAY, S. K.; KHANDAL, R. U.; GHOSHAL, A. L. Mechanical, thermal, and morphological properties of maleic anhydride-g-polypropylene compatibilized and chemically modified banana-fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 117, p. 1731-1740, 2010.

CHÁVEZ, M. A. **Influência do Carbonato de Cálcio na Propriedades Física da Espuma de EVA**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB.

CHEN, L.; WANG, X.; STRAFF, R.; BLIZARD, K. Shear stress nucleation in microcellular foaming process. **Polymer Engineering and Science**, vol. 42, p. 6, 2002.

CRESPO, J. E.; SÁNCHEZ, L.; GARCIA, D.; LÓPEZ, J. Study on the Mechanical and Morphological Properties of Plasticized PVC Composites Containing Rice Husk Fillers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, vol. 27, p. 229-242, 2008.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J. J.; POTHAN, L. A.; LEAO, A. L.; SOUZA, S. F.; KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and Thermal Characteristics of Banana nano Fibers Obtained By Steam Explosion. **Bioresource Technology**, vol. 102, p. 1988-1997, 2011.

DIKOBE, D. G.; LUYT, A. S. Effect of Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) Compatibilizer Content on the Morphology and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate – Wood Fiber Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 104, p. 3206-3213, 2007.

DEMIR, H.; SIPAHIOGLU, M.; BALKOSE, D.; ULKU, S. Effect of additives on flexible PVC foam formation. Journal **of Materials Processing Technology**, vol. 197, p. 144-153, 2008.

DOROUDIANI, S.; KORTSCHOT, M. T. Expanded Wood Fiber Polystyrene Composites: Processing – Structure – Mechanical Properties Relationships. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, vol. 17, p. 13-30, 2004.

FABIYI, J. S.; McDONALD, A. G. Effect of wood species on Property and Weathering performance of Wood Plastic Composite. **Composites, Part A**, vol.41, p. 1434-1440, 2010.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; MATUANA, L. M. Microcellular Foamed Wood-Plastic Composites by Different Processes: a Review, **Macromolecular Materials Engineering**, vol. 292, p. 113-127, 2007.

FARSHEH, A. T.; TALAEIPOUR, M.; HEMMASI, A. H.; KHADEMIESLAM, H.; GHASEMI, I. Investigation on the Mechanical and Morphological Properties of Foamed Nanocomposites Based on Wood Flour/PVC/Multu-Walled Carbon Nanotube, **Bioresources**, vol. 6, p. 841-852, 2011.

GOSSELIN, R.; RODRIGUE, D.; RIEDL, B. Injection Molding of Postconsumer Wood-Plastic Composites I: Morphology, **Journal of Thermoplastic Composites Materials**, vol. 19, p. 639-656, 2006.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, vol. 30, p. 407-415, 2009.

GULMINE, J. V.; AKCELRUD, L. Correlations between Structure and Accelerator artificial ageing of XLPE. **European Polymer Journal**, vol. 42, p. 553-562, 2006.

GUO, G.; RIZVI, G. M.; PARK, C. B.; LIN, W. S. Critical Processing Temperature in the Manufacture of Fine-Celled Plastic/Wood-Fiber Composites Foams, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 91, p. 621-629, 2004.

GUO, G.; LEE, Y. H.; RIZVI, G. M.; PARK, C. B. Influence of Wood Fiber Size on Extrusion Foaming of Wood Fiber/HDPE Composites, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 107, p. 3505-3511, 2008.

GWON, J. G., LEE, S. Y., CHUN, S. J., DOH, G. H., KIM, J. H. Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites. **Composites Part A**, vol. 41, p. 1491–1497, 2010.

HAQUE, Md. M.; PRACELLA, M. Reactive compatibilization of composites of ethylene-vinyl acetate copolymers with cellulose fibers. **Composites: Part A**, vol. 41, p. 1545-1550, 2010.

HEMMASI, A. H.; ESLAM, H. K.; POURABBASI, S.; GHASEMI, I.; TALAIEPOUR, M. Cell Morphology and Physico-Mechanical Properties of HDPE/EVA/Rice hull Hybrid Foamed Composites, **Bioresources**, vol. 6, p. 2291-2308, 2011.

HANNEFA, A.; BINDU, P.; ARAVIND, I.; THOMAS, S. Studies on Tensile and Flexural Properties of Short Banana/Glass Hybrid Fiber Reinforced Polystyrene Composites. **Journal of Composites Materials**, vol. 42, p. 1471-1489, 2008.

HRISTOV, V.; VLACHOPOULOS, J. Effects of Polymer Molecular Weight and Filler Particle Size on Flow Behavior of Wood Polymer Composites. **Polymer Composites**, vol. 29, p. 831-839, 2008.

HON, D.N.S. **Wood and cellulosic chemistry**. New York: Marcel Dekker, 2000.

IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A.; ZAWAWY, W. K. E.; AGBLEVOR, F. A. Banana Fibers and Microfibrils as Lignocellulosic reinforcement in Polymer Composites. **Carbohydrate Polymers**, vol. 81, p. 811-819, 2010.

ICHAZO, M. N.; ALBANO, C.; GONZÁLEZ, J.; PERERA, R.; CANDAL, M. V. Polypropylene/Wood Flour Composites: Treatments and Properties, **Composites Structures**, vol. 54, p. 207-214, 2001.

JEAMTRAKULL, S.; KOSITCHAIYONG, A.; MARKPIN, T.; ROSARPITAK, V. Effects of wood constituents and contents, and glass fiber reinforcement on wear behavior of wood/PVC composites, **Composites, Part B**, article in press, 2012.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Review-biofibers and Biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, vol. 71, p. 343-362, 2008.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fiber reinforced polymer composites: An overview, **Composites Part B**, vol. 43, p. 2883-2892, 2012.

Kim, H.-S.; Kim, S.; Kim, H.-J.;Yang, H.-S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, vol. 451, p. 181-188, 2006

KORD, B.; VARSHOEI, A.; CHAMANY, V. Influence of Chemical Foaming Agent on the Physical, mechanical, and morphological properties of HDPE/Wood flou/nanoclay composites, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, vol. 30, p. 1115-1124, 2011.

KORD, B. Investigation on the Long-term water absorption behavior and cell morphology of foamed wood-plastic nanocomposites, **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, vol. setembro, 2012.

KUBOKI, T.; LEE, Y. H.; PARK, C. B., SAIN, M. Mechanical Properties and Foaming Behavior of Cellulose Fiber Reinforced High-Density Polyethylene Composites, **Polymer Engineering and Science**, vol 29, p. 2179-2188, 2009.

LABARTA, J. A. R.; MARCILLA, O. A. DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with crosslinking agent. **Polymer**, vol. 47, p. 8194-8202, 2006a.

LABARTA, J. A. R.; OLAYA, M. M.; MARCILLA, A. DSC Study of Transitions Involved in Thermal Treatment of Foamable Mixtures of PE and EVA Copolymer with Azodicarbonamide, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 102, p. 2015-2025, 2006b.

LABARTA, J. A. R.; MARCILLA, O. A. Kinetic Study of the Decompositions Involved in the Thermal Degradation of Commercial Azodicarbonamide. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 107, p. 339-346, 2008.

LEE, Y. H. **Foaming of Wood Flour/Polyolefin/Layered Silicate Composites**. 2008. Tese – University of Toronto, USA.

LEI, Y.; WU, Q.; CLEMONS, C. M.; YAO, F.; XU, Y. Influence of Nanoclay on Properties of HDPE/Wood Composites, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 106, p. 3958-3966, 2007.

LI, Q.; MATUANA, L. M. Foam Extrusion of High Density Polyethylene/Wood-flour composites Using Chemical Foaming Agents. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 88, p. 3139-3150, 2003.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of Natural Fibers for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **Journal of Polymer Environment**, vol. 15, p. 25-33, 2007.

LIU, H.; WU, Q.; ZHANG, Q. Preparation and Properties of Banana Fiber-reinforced Composites based on high density polyethylene (HDPE)/Nylon-6 blends. **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 6088-6097, 2009.

LIU, T. S. Process for preparing EVA foams. **U. S. Patent** 6 346 207, 2002.

MALUNKA, M. E.; LUYT, A. S.; KRUMP, H. Preparation and Characterization of EVA-Sisal Fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 100, p. 1607-1617, 2006.

MATUANA, L. M.; PARK, C. B.; BALANTINECZ, J. J. Processing on Cell Morphology Relationships for Microcellular Foamed PVC/Wood-fiber Composites, **Polymer Engineering and Science**, vol. 37, p. 1137-1147, 1997.

MATUANA, L. M.; PARK, C. B.; BALANTINECZ, J. J. Cell Morphology and Property Relationships of Microcellular Foamed PVC/Wood-Fiber Composite, **Polymer Engineering and Science**, vol. 38, 1862-1872, 1998.

MATUANA, L. M.; MANGELOGLU, F. Microcellular Foaming of Impact-Modified Rigid PVC/Wood-flour Composites. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, vol. 7, p. 67-75, 2001.

MECHRAOUI, A.; RIEDL, B.; RODRIGUE, D. Mechanical Properties of Polypropylene Structural foams with fiber-reinforced skins. **Journal of Cellular Plastics**, vol. 47, p. 115-132, 2011.

MENGELOGLU, F.; MATUANA, L. M. Foaming of Rigid PVC/Wood-Flour Composites Through a Continuous Extrusion Process, **Journal of Vinyl & additive technology**, vol. 7, p. 142-148, 2001.

MEGELOGLU, F.; MATUANA, L. M. Mechanical Properties of Extrusion-Foamed Rigid PVC/Wood-Flour Composites, **Journal of Vinyl & Additive Technology**, vol. 9, p. 26-31, 2003.

MENGELOGLU, F.; KARAKUS, K. Mechanical Properties of Injection-Molded Foamed Wheat Streaw Filled HDPE Biocomposites: The Effects of Filler Loading and Coupling Agent Contents. **Bioresources**, vol. 7, p. 3293-3305, 2012.

MOURÃO, R. P. **Amortecedor de Impacto em Embalagens para Transporte de Materiais Radioativos: Uma metodologia para sua Avaliação**. Tese de doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Reatores. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

NEAGU, R. C.; CUÉNOUD, M.; BERTHOLD, F.; BOURBAN, P. E.; GAMSTEDT, E. K.; LINDSTRÖNM, M.; MANSON, J. A. E. The Potential of Wood Fibers as Reinforcement in Cellular Biopolymers. **Journal of Cellular Plastics**, vol. 48, p.71-103, 2011.

OLIVEIRA, A. A.; OLIVEIRA, J. E.; ORÉFICE, R. L.; MANSUR, H. S.; MAGALHÃES, P. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Espumas Híbridas de Vidro Bioativo/álcool polivinílico para Aplicação em Engenharia de Tecidos. **Revista Matéria**, vol. 12, p. 140-149, 2007.

PAUL, S. A.; BOUDENNE, A.; IBOS, L.; CANDAU, Y.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of Fiber Loading and Chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. **Compostes Part A**, vol. 39, p. 1582-1588, 2008.

PAUL, S. A.; JOSEPH, K.; MATHEW, G. D. G.; POTHEN, L. A.; THOMAS, S. Influence of Polarity Parameters on the Mechanical Properties of Composites from Polypropylene Fibers and Short Banana Fiber. **Composites Part A**, vol. 41, p. 1380-1387, 2010.

PATTERSON, J. New Opportunities with Wood-Flour-Foamed PVC. **Journal of Vinyl & Additive Technology,** vol. 7, p. 138-141. 2001.

PEREZ, M. A. R.; SIMOES, R. D.; CONSTANTINO, C. J. L.; SAJA, J. A. Structure and Physical Properties of EVA/Starch Precursor Materials for Foaming Applications, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 121, p. 2324-2330, 2011.

PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S.; Influences of Particle sizes and Contents of Chemical Blowing Agents on Foaming Wood Plastic Composites Prepared from Poly(vinyl chloride) and rice hull. **Materials and Design**, vol. 32, p. 2844-2850, 2011.

POLETTO, M.; JUNGES, J.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. **Efeito do tipo de óleo natural como agente compatibilizantes nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PPr/pó de madeira**. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros- CBPol, p. 2048-2053, SP - Brasil, de 16 a 20 de Outubro, 2011.

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal Decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, vol. 109, p. 148-153, 2012.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeos**. São Paulo: Artliber, 2000.

RACHTANAPUN, P.; SELKE, S. E. M.; MATUANA, L. M. Microcellular Foams of Polymer Blends of HDPE/PP and their composites with woof Flour. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 88, p. 2842-2850, 2003.

RIVA, A.; ZANETTI, M.; BRAGLIA, M.; CAMNO, G.; FALQUI, L. Thermal degradation and Rheological behavior of EVA/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 77, p. 299-304, 2002.

RIZVI, G. M.; MATUANA, L. M.; PARK, C. B. Foaming of PS/Wood Fiber Composites Using Moisture as a Blowing Agent, **Polymer Engineering and Science**, vol. 40, p. 2124-2132, 2000.

RIZVI, G. M.; ILIEV, R. P.; PARK, C. B. A Novel System Design for Continuous Processing of Plastic/Wood-Fiber Composite Foams with Improved Cell Morphology, **Journal of Cellular Plastics**, vol. 38, p.367-383, 2002.

RIZVI, G. M.; PARK, C. B.; LIN, W. S.; GUO, G.; ILIEV, R. P. Expansion Mechanism of Plastic/Wood-flour Composites Foams With Moisture, Dissolved Gaseous Volatiles and Undissolved Bubbles, **Polymer Engineering and Science**, vol. 43, p. 1347-1360, 2003.

RIZVI, G. M.; PARK, C. B.; GUO, G. Strategies for Processing Wood Plastic Composites with Chemical Blowing Agent, **Journal of Cellular Plastics**, vol. 44, p.125-137, 2008.

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. Índice de Fluidez: uma variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 4, p. 33-37, 1994.

RODRIGUE, D.; SOUICI, S.; KABAMBA, E. T. Effect of Wood Powder on Polymer Foam Nucleation, **Journal of Vinyl & Additive Technology**, vol. 12, p. 19-24, 2006.

SAMPAIO, M. C. R. R. **Influência das Condições de Processamento na Estrutura e Comportamento Mecânico de Espumas Estruturais Injectadas com Agentes Expansores Químicos**. 2004. Tese (Mestre em Ciência e Engenharia de Polímeros), Universidade do Minho, Portugal, 2004.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. . G.; REZENDE, S. T. Potencial da Palha da cana-de-açucar para produção de etanol**, Química Nova**, vol. 35, p. 1004-1010, 2012.

SIQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito de EPDM Modificado com Grupos Mercapto ou Tioacetato na Cinética de Vulcanização de Misturas de NR/EPDM. **Revista Polímeros: Ciência e tecnologia**, vol. 16, p. 299-304, 2006.

TRONE, J. L. **Thermoplastics Foams**, Editora Sherwood, Ohio, 1996.

VENKATESHWARAN, N.; ELAYAPERUMAL, A. Banana Fiber Reinforced Polymer Composites – a Review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, vol. 29, p. 2387-2396, 2010.

XIE, B.; CUI, Y. H.; XU, J.; WANG, X. X.; ZHANG, H. H.; ZHANG, Z. D. Investigation on Microstruture and Properties of Foamed (Wood Fiber)/(Recycled Polypropylene) Composites. **Journal of Vinyl & Additives Technology**, vol. 18, p. 105-112, 2012.

ZATTERA, A. J. **Reaproveitamento de Resíduos do Setor Coureiro-Calçadista (EVA) e Resíduo Urbano (Polietileno) Utilizando Misturador Tipo Drais**. Tese (Doutorado Engenharia de Minas, metais e Metalírgica) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

ZERWES, F. V.; MÄHLMANN, C. M.; RODRÍGUEZ, A. L.; KEPPER, L. **Estudo sobre Compósitos de Polipropileno Reciclado e Fibras de Bananeira**. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPOl, Campina Grande, PB, 2007.

ZHANG, Z. A Study of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMPE) Foams. Dissertação de Mestrado, Universidade Laval, Quebec, 2001.

ZHANG, H.; RIZVI, G. M .; PARK, C. B. Development of an Extrusion System for Producing Fine-Celled HDPE/Wood-Fiber Composite Foams Using CO2 as Blowing Agent, **Advanced in Polymer Technology**, vol. 23, p. 263-276, 2004.

ZHANG, S.; RODRIGUE, D.; RIEDL, B. Preparation and Morphology of Polypropyleno/Wood Flour Composite Foam via Extrusion, **Polymer Composite**, vol. 26, p. 731-738, 2005.

ZHANG, J.; RIZVI, G. M.; PARK, C. B. Effects of Wood Fiber Content on the Rheological Properties, Cristallization behavior, and cell Morphology of Extruded Wood Fiber/HDPE Composites Foams. **Bioresources**, vol. 6, p. 4979-4989, 2011.

ZHOU, X.; CHEN, L.; LIN, Q. Effects of Chemical Foaming Agents on the Physico-Mechanical Properties and Rheological Behavior of Bamboo Powder-Polypropylene Foamed Composites. **Bioresources**, vol. 7, p. 2183-2198, 2012.