



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM PÓ DE *PINUS TAEDA* E/OU ALUMINA
CALCINADA**

Karine Grison

Caxias do Sul

2015

Karine Grison

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM PÓ DE *PINUS TAEDA* E/OU ALUMINA CALCINADA

“Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Engenharia de Processos”.

Caxias do Sul, 2015

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

G869d Grison, Karine, 1970-
Desenvolvimento, caracterização e avaliação das propriedades
mecânicas, térmicas e morfológicas de compósitos de polietileno de alta
densidade reforçados com pó de pinus taeda e/ou alumina calcinada /
Karine Grison. – 2015.
65 f. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2015.

Orientação: Prof. Dr. Ademir José Zattera; Coorientação: Prof. Dr.
Lisete Cristine Scienza.

1. Polímeros. 2. Compósitos poliméricos. I. Título.

CDU 2.ed.: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Polímeros	678.7
2. Compósitos poliméricos	678.7

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Paula Fernanda Fedatto Leal – CRB 10/2291

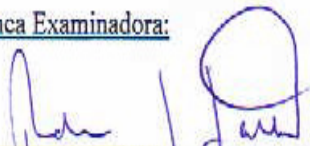
“DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM PÓ DE PINUS
TAEDA E/OU ALUMINA CALCINADA.”

Karine Grison


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, 05 de maio de 2015.


Banca Examinadora:



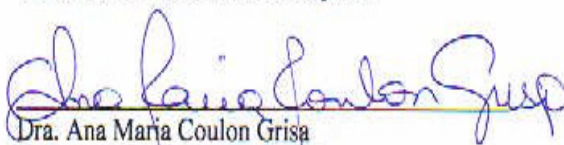
Dr. Ademir José Zattera - Orientador
Universidade de Caxias do Sul




Dra. Lisete Cristine Scienza - Coorientadora
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Dr. Antonio Ludovico Beraldo
Universidade Estadual de Campinas



Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul



Dra. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

“DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM PÓ DE *PINUS TAEDA* E/OU ALUMINA CALCINADA”

Karine Grison

“Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Engenharia de Processos”.

Caxias do Sul, 13 de março de 2015.

Banca Examinadora:

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

.....
Prof.^a Dr.^a Lisete Cristine Scienza (Coorientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

.....
Prof. Dr. Antônio Ludovico Beraldo
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP - FEAGRI)

.....
Prof.^a Dr.^a Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

.....
Prof.^a Dr.^a Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

"A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez."

George Bernard Shaw

AGRADECIMENTOS

De uma forma singela agradeço a todos que fizeram parte desta trajetória, por vezes árdua e cansativa, mas muitas vezes bela e prazerosa.

Em especial à Universidade de Caxias do Sul por permitir acesso aos seus laboratórios, proporcionando o desenvolvimento e realização deste mestrado.

Aos meus pais, Adelar e Eva Grison e ao meu namorado Paulo Alexandre Gerstner, que me apoiaram e incentivaram para seguir com determinação.

Aos meus professores orientador e coorientadora, Ademir J. Zattera e Lisete C. Scienza, pelo aprendizado e paciência no decorrer dos dias.

Aos meus colegas de mestrado e à minha bolsista Taís Caroline Turella pela amizade, alegria, pesquisa e conhecimento compartilhados .

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento, avaliação e caracterização de compósitos com matriz polimérica de polietileno de alta densidade (HDPE) e com madeira de *Pinus taeda*, alumina calcinada e agentes compatibilizantes. Foram desenvolvidos compósitos com um ou dois componentes incorporados à matriz polimérica e realizada a análise das propriedades mecânicas, morfológicas, dinâmico-mecânicas e térmicas destes compósitos. Preliminarmente foram desenvolvidas vinte e seis formulações com granulometrias diversas para suas cargas, percentuais de pó de madeira variados e dois tipos de agentes compatibilizantes. Após ensaios mecânicos realizados com estas vinte e seis formulações elegeram-se as que apresentaram os maiores valores para a propriedade de resistência a flexão e deu-se continuidade ao restante dos ensaios. Utilizou-se o processo de extrusão para obtenção de *pellet's* homogêneos dos compósitos e moldou-se os corpos de prova em processo de injeção. Os resultados diferenciados para as propriedades mecânicas foram obtidos com as composições com o percentual maior de madeira e dois componentes simultaneamente, sendo que o compósito PE24M4A2MA (70% HDPE, 24% madeira, 4% alumina, 2% HDPE-g-MA) apresentou valores superiores ao do HDPE puro em 41% na resistência à tração e 101% na resistência à flexão, e a composição PE19M9A2MA (70% HDPE, 19% madeira, 9% alumina, 2% HDPE-g-MA) apresentou valores superiores ao do HDPE puro em 34,6% na resistência à tração e 81,30% na resistência à flexão. Nas micrografias observou-se a interação entre a carga vegetal e a matriz polimérica, e a interação parcial da carga mineral e a matriz. Para os módulos de armazenamento e de perda das propriedades dinâmico-mecânicas os resultados superiores também foram obtidos com os compósitos com maior teor de carga vegetal, sendo que o compósito PE24M4A2MA permitiu a obtenção do maior módulo de armazenamento e de perda nas regiões γ e α em comparação com o HDPE e os outros compósitos. A viscosidade do material tendeu a aumentar com a incorporação de cargas, tanto vegetal quanto mineral durante o processo de extrusão e no ensaio de reologia, sendo que os compósitos com maior teor de madeira apresentaram maior viscosidade, provavelmente devido à interação mais efetiva do pó de *Pinus taeda* com a matriz polimérica.

Palavras chave: pó de madeira, alumina calcinada, agentes compatibilizantes, compósito termoplástico.

ABSTRACT

This work aimed at the development, evaluation and characterization of polymer matrix composites with high density polyethylene (HDPE) and wood of *Pinus taeda*, calcined alumina and compatibilizers. Composites have been developed with one or two components incorporated into the polymer matrix and conducted the analysis of the mechanical, morphological, dynamic-mechanical and thermal properties of these composites. Preliminarily been developed twenty-six formulations with different granulometry to their loads, varying percentages of wood flour and two types of coupling agents. After mechanical tests with these twenty-six formulations were elected those who had the highest values for bending resistance property and was continued with the rest of the tests. We used the extrusion process to obtain pellet homogenized's composites and molded into test specimens injection process. The different results for mechanical properties were obtained for compositions with higher percentage of wood and two components simultaneously, and that the composite PE24M4A2MA (70% HDPE, 24% wood, 4% alumina, 2% HDPE-g-MA) had values higher than the pure HDPE by 41% in tensile strength and 101% in flexural strength, and PE19M9A2MA composition (70% HDPE, 19% wood, 9% alumina, 2% HDPE-g-MA) was higher for the HDPE pure at 34.6% in tensile strength and 81.30% in flexural strength. All micrographs observed interaction between natural charge and the polymer matrix, and partial interaction of filler and matrix. For the storage modulus and loss of dynamic mechanical properties superior results were also obtained with the composites with higher vegetable filler content, wherein the composite PE24M4A2MA afforded the highest storage modulus and the loss in the regions γ and α compared with HDPE and other composites. The viscosity of the material tended to increase with the incorporation of fillers, both natural and mineral during the extrusion process and the rheology test, and wood composites with higher content showed higher viscosity, probably due to more effective interaction of powder *Pinus taeda* with the polymeric matrix.

Keywords: wood flour, calcined alumina, coupling agents, thermoplastic composite.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Compósitos poliméricos	20
3.2 Compósitos de dois ou mais componentes	22
3.3 Cargas orgânicas e pó de madeira	23
3.4 Cargas minerais e alumina	26
3.5 Compatibilização	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Materiais	30
4.2 Métodos	30
4.2.1 Moagem das tábuas de <i>Pinus taeda</i>	30
4.2.2 Preparação dos compósitos	32
4.2.3 Caracterização dos produtos	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Caracterização do <i>Pinus taeda</i>	35
5.2 Caracterização da alumina	35
5.3 Propriedades mecânicas	36
5.3.1 Resistência à tração na força máxima - compósitos de um componente	36
5.3.2 Resistência à tração na força máxima - compósitos de dois componentes	36
5.3.3 Módulo de elasticidade da resistência à tração - compósitos de um componente	37
5.3.4 Módulo de elasticidade da resistência à tração - compósitos de dois componentes	38
5.3.5 Resistência à flexão - compósitos de um componente	38
5.3.6 Resistência à flexão - compósitos de dois componentes	39
5.3.7 Módulo de elasticidade da resistência à flexão - compósitos de um componente	40
5.3.8 Módulo de elasticidade da resistência à flexão - compósitos de dois componentes	40
5.3.9 Resistência ao impacto - compósitos de um componente	41
5.3.10 Resistência ao impacto - compósitos de dois componentes	42
5.4 Morfologia das materias primas e dos compósitos	43
5.4.1 Morfologia da partícula de <i>Pinus taeda</i>	43
5.4.2 Morfologia da alumina calcinada A-2	43

5.4.3 Morfologia dos compósitos de um componente	44
5.4.4 Morfologia dos compósitos de dois componentes	46
5.5 Propriedades dinâmico-mecânicas - DMA	49
5.5.1 DMA dos compósitos de um componente	50
5.5.2 DMA dos compósitos de dois componentes	53
5.6 Propriedades termogravimétricas	55
5.6.1 DSC dos compósitos de um componente	55
5.6.2 DSC dos compósitos de dois componentes	56
5.7 Reologia oscilatória	57
5.7.1 Reologia dos compósitos de um componente	57
5.7.2 Reologia dos compósitos de dois componentes	58
5.8 Temperatura de deflexão térmica - HDT	58
5.8.1 HDT dos compósitos de um componente	58
5.8.2 HDT dos compósitos de dois componentes	59
6 CONCLUSÃO	60
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
9 REFERÊNCIAS	62
APÊNDICE	69

LISTA DE ABREVIATURAS

WPC	- wood-plastic composites
HDPE	- polietileno de alta densidade
LDPE	- polietileno de baixa densidade
PP	- polipropileno
PVC	- policloreto de vinila
EPS	- poliestireno expandido
PLA	- poli(ácido láctico)
PMMA	- poli(metil metacrilato)
MDF	- medium density fiberboard
PEgMA, MA	- polietileno graftizado com anidrido maleico
PPgS	- polipropileno graftizado com silano
VTES, S	- trietoxivinilsilano
M	- pó de madeira
A, Al ₂ O ₃	- alumina calcinada, ou α -alumina, ou coríndon
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
DMA	- análise dinâmico-mecânica
DSC	- calorimetria diferencial de varredura
HDT	- temperatura de deflexão térmica
m/m	- massa componente/massa total de mistura (100g de mistura)
rpm	- rotações por minuto
α	- alfa
Hz	- Hertz
ASTM	- American Society for Testing and Materials
E'	- módulo de armazenamento
E''	- módulo de perda
Tan Delta (δ)	- razão E''/E'

β	- beta
X_c	- grau ou percentual de cristalinidade
T_f	- temperatura de fusão
ΔH^0	- entalpia de fusão do HDPE puro
ΔH_f	- entalpia de fusão dos compósitos
ΔH_c	- entalpia de cristalização dos compósitos
MOE	- módulo de elasticidade
PE14M2MA	- 84% HDPE, 14% madeira, 2% HDPE-g-MA
PE14A2MA	- 84% HDPE, 14% alumina, 2% HDPE-g-MA
PE33M2MA	- 65% HDPE, 33% madeira, 2% HDPE-g-MA
PE33A2MA	- 65% HDPE, 33% alumina, 2% HDPE-g-MA
PE0M9A2MA	- 89% HDPE, 9% alumina, 2% HDPE-g-MA
PE0M9A0,5S	- 90,5% HDPE, 9% ALUMINA, 0,5% VTES (S)
PE24M4A2MA	- 70% HDPE, 24% madeira, 4% alumina, 2% HDPE-g-MA
PE19M9A2MA	- 70% HDPE, 19% madeira, 9% alumina, 2% HDPE-g-MA
PE14M14A2MA	- 70% HDPE, 14% madeira, 14% alumina, 2% HDPE-g-MA

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Análises química e física, e propriedades da alumina calcinada A-2 (Alcoa)	30
Tabela 2	- Composição de madeira estabelecida para uso em todas as formulações contendo pó de madeira.	31
Tabela 3	- Codificação e formulações dos compósitos com um componente.	32
Tabela 4	- Codificação e formulações dos compósitos com dois componentes.	33
Tabela 5	- Distribuição em massa e percentual das granulometrias obtidas na classificação do pó de madeira.	35
Tabela 6	- Análise granulométrica da alumina calcinada A-2 pelo método Tyler	35
Tabela 7	- Temperaturas de transição γ e transição α para o HDPE e amostras dos compósitos	55
Tabela 8	- Temperaturas de fusão dos compósitos de um componente	56
Tabela 9	- Temperaturas de fusão dos compósitos de dois componentes	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Cadeia linear do polietileno de alta densidade.	23
Figura 2	- Estrutura química dos componentes das fibras vegetais: (a) celulose, (b) lignina..	24
Figura 3	- Classificação das fibras usualmente utilizadas no desenvolvimento de compósitos.	25
Figura 4	- Processo Bayer para obtenção de alumina calcinada	26
Figura 5	- Estrutura química da α -alumina.	27
Figura 6	- Reações entre grupos terminais do silano e a celulose	28
Figura 7	- Reação entre o anidrido maleico e o polímero (a), e reação do polímero graftizado com a celulose (b)	28
Figura 8	- Fluxograma da metodologia adotada para obtenção do pó de madeira a partir de tábuas de <i>Pinus taeda</i>	31
Figura 9	- Temperaturas utilizadas nas zonas de aquecimento da extrusora duplarrosca	32
Figura 10	- Processo desenvolvido para a compatibilização da alumina com S	33
Figura 11	- Resistência à tração para os compósitos de um componente	36
Figura 12	- Resistência à tração para os compósitos de dois componentes	37
Figura 13	- Módulo de elasticidade da resistência à tração para os compósitos de um componente	37
Figura 14	- Módulo de elasticidade da resistência à tração para os compósitos de dois componentes.	38
Figura 15	- Resistência à flexão para os compósitos de um componente	39
Figura 16	- Resistência à flexão para os compósitos de dois componentes	39
Figura 17	- Módulo de elasticidade da resistência à flexão para os compósitos de um componente	40
Figura 18	- Módulo de elasticidade da resistência à flexão para os compósitos de dois componentes	41
Figura 19	- Resistência ao impacto para os compósitos de um componente.	42
Figura 20	- Resistência ao impacto para os compósitos de dois componentes	42
Figura 21	- Micrografias de MEV das partículas de <i>Pinus taeda</i> utilizados na formulação dos compósitos, (a) 70 x e (b) 400 x	43

Figura 22	- Micrografia de MEV das partículas de alumina calcinada A-2 em aumento de 200 x	44
Figura 23	- Micrografia de MEV dos compósitos PE0M9A0,5S (a) e PE0M9A2MA (b), com aumento de 2000 x (a) e 1000 x (b)	44
Figura 24	- Micrografia de MEV do compósito PE33M2MA, (a) 1000 x e (b) 6000 x	45
Figura 25	- Micrografia de MEV do compósito PE33A2MA, , (a) 1000 x e (b) 6000 x	46
Figura 26	- Micrografia de MEV do compósito PE24M4A2MA, (a) 3000 x, (b) 500 x e (c) 100x	47
Figura 27	- Micrografia de MEV do compósito PE19M9A2MA, (a) 3000 x, (b) 500 x e (c) 100x	48
Figura 28	- Micrografia de MEV do compósito PE14M14A2MA, (a) 3000 x, (b) 500 x e (c) 100 x. As setas indicam os constituintes do compósito: 'a' alumina e 'm' madeira	49
Figura 29	- Tan δ para compósitos de um componente	50
Figura 30	- Módulo de armazenamento (E') para compósitos de um componente	52
Figura 31	- Módulo de perda (E'') para compósitos de um componente	53
Figura 32	- Tan δ dos compósitos de dois componentes	53
Figura 33	- Módulo de armazenamento (E') para compósitos de dois componentes	54
Figura 34	- Módulo de perda (E'') para compósitos de dois componentes	54
Figura 35	- DSC dos compósitos de um componente	56
Figura 36	- DSC dos compósitos de dois componentes	57
Figura 37	- Viscosidade complexa entre os compósitos de um componente	57
Figura 38	- Viscosidade complexa entre os compósitos de dois componentes	58
Figura 39	- Temperatura de deflexão térmica dos compósitos de um componente	59
Figura 40	- Temperatura de deflexão térmica dos compósitos de dois componentes	59

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem se buscado alternativas aos materiais usualmente utilizados na indústria e construção modernas, e a utilização de reforços lignocelulósicos em compósitos vem sendo aplicado nos mais variados campos. O objetivo, geralmente, é reduzir o custo do produto final e/ou melhorar algumas propriedades específicas como: mecânicas, térmicas, acústicas, elétricas, óticas e outras, e, neste sentido, os materiais compósitos ganham especial destaque.

Para atingir estes objetivos são efetuadas pesquisas e desenvolvimentos para a seleção de matérias primas, que serão utilizadas como matriz ou carga, elegendo-se as mais apropriadas para uma determinada aplicação final do produto. A matriz poderá ser orgânica, metálica ou cerâmica, destacando-se os polímeros, resinas, metais ou ligas metálicas e cimento. As cargas inorgânicas poderão ser natural ou sintética, onde se destacam o sisal, a juta, o algodão e a madeira, as fibras de vidro, as nanoargilas e a alumina, entre inúmeros tipos. Algumas vantagens das cargas vegetais são o baixo custo e o fato de serem provenientes de fontes renováveis. Uma característica que poderão apresentar é a variação em suas propriedades químicas devido às condições climáticas e regionais onde se dá o cultivo e também ao processamento das mesmas. Já as cargas minerais são oriundas de fontes não-renováveis e suas principais características são o aumento do desempenho das propriedades físico-mecânicas e o uso em percentuais ínfimos nas formulações. A adição de uma carga, vegetal ou mineral, a uma matriz polimérica dará origem a um compósito simples - de um componente; se mais de uma carga for simultaneamente incorporada na matriz polimérica será obtido um compósito com dois ou mais componentes.

Ao misturar-se as partículas de madeira, de características conhecidamente polares, a um polímero apolar será necessário aumentar a interação da interface matriz/carga para que haja melhorias significativas nas propriedades do compósito. Essa alteração é realizada por meio do uso de agentes de acoplamento¹ ou agentes compatibilizantes, onde os mesmos agirão aumentando a interação interfacial entre os componentes de uma mistura imiscível ou compósito proporcionando valores superiores das propriedades desejadas para o compósito final.

Os materiais utilizados neste trabalho são o polietileno de alta densidade (HDPE) como matriz polimérica, pó de madeira de *Pinus taeda* e/ou alumina calcinada como reforços para o compósito, e agentes compatibilizantes na forma de polietileno graftizado com anidrido *cis*-butenedióico (PEgMA) ou anidrido maleico (MA) e viniltriétoxisilano (VTES ou S).

Os compósitos desenvolvidos neste estudo compreendem uma matriz de HDPE com mais de uma fase dispersa, utilizando-se pó de madeira e alumina, e considerando-se a influência da

¹Neste trabalho será adotada a nomenclatura 'agente compatibilizante' como definição aos agentes utilizados.

granulometria e da adição de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos materiais obtidos. Ao se usar agentes compatibilizantes, no presente estudo, busca-se o aumento da interação interfacial entre matriz polimérica e as cargas empregadas nas formulações.

Poucos estudos abordam o uso de alumina calcinada, Al_2O_3 , em compósitos, sendo mais comumente encontrado em compósitos desenvolvidos para a área da biomedicina e aeroespacial. Na associação do pó de madeira e da alumina abre-se a possibilidade para o desenvolvimento e reaproveitamento de descartes da indústria, visando redução no volume dos resíduos das mesmas.

No presente estudo pretende-se associar o uso de alumina e madeira a fim de ampliar o emprego de compósitos como partes integrantes de automóveis e outros que exijam, principalmente, resistência à flexão, tais como painéis modulares decorativos e divisórias de ambientes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver, caracterizar e avaliar os compósitos de um e de dois componentes, desenvolvidos com HDPE e pó de *Pinus taeda* e/ou alumina calcinada através das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos mesmos.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência dos diferentes percentuais de pó de *Pinus taeda* e de alumina em compósitos por meio de suas respectivas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas;
- Comparar o desempenho dos compósitos de um componente com os compósitos de dois componentes;
- Avaliar a influência dos agentes compatibilizantes anidrido maleico (MA) e viniltriétoxissilano (VTES ou S) em compósitos de um ou dois componentes, através das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas destes compósitos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Compósitos poliméricos

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos materiais compósitos em substituição ao aço, concreto e madeira, materiais tradicionalmente utilizados nas indústrias. Esses compósitos têm como base, em sua maioria, polímeros e utilizam cargas sintéticas ou naturais como reforço ou enchimento, podendo ser aplicados em segmentos que vão desde a indústria automotiva à de construção civil (VALENTE *et al.*, 2011; DITTENBER & RAO, 2012). Os compósitos podem também ser caracterizados como uma mistura completamente imiscível de dois ou mais componentes, tendo como exemplos os compósitos termorrígidos ou termoplásticos reforçados com fibra de vidro, microesferas de vidro, fibras vegetais ou peças termoplásticas com armações metálicas (JAWAID & KHALIL, 2011).

Entre os polímeros mais utilizados em compósitos encontram-se o polipropileno (PP), o polietileno de alta densidade (HDPE) e o policloreto de vinila (PVC) (NDIAYE *et al.*, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2012), sendo empregados tanto em processos de extrusão, quanto em processos de injeção.

Essa ampla aplicação é devido às propriedades vantajosas destes materiais, tais como baixa densidade, boas propriedades mecânicas, facilidade de moldagem e elevada resistência à corrosão e à fadiga (JAWAID & KHALIL, 2011; CÂNDIDO *et al.*, 2012).

As propriedades dos compósitos são o resultado das propriedades de cada constituinte, incluindo o polímero matriz, e as suas interações (SOBCZAK *et al.*, 2012). O tipo de carga utilizada, mineral ou vegetal, a distribuição granulométrica, o tamanho da partícula e o teor adicionado influenciam nas propriedades dos compósitos. Quando a madeira é utilizada como carga tem-se a influência dos constituintes da madeira e da espécie de madeira nas propriedades mecânicas, na degradação térmica e fotoquímica (cor e modificação química) dos compósitos (ZABIHZADEH *et al.*, 2009). A degradação foi demonstrada em experimentos utilizando pó de carvalho, álamo e *Pinus* realizados por Fabiyi e McDonald (2010).

Em 2008 Hillig *et al.* estabeleceram fórmulas utilizando HDPE como matriz polimérica e incorporando *Pinus taeda*, *Medium Density Fiberboard* (MDF) e *Eucalyptus grandis* no processo de extrusão com monorroscas e obtiveram valores para as propriedades de tração e flexão superiores ao do HDPE. Para estas mesmas espécies de madeira e HDPE, Hillig *et al.* (2011) reproduziram os experimentos utilizando extrusora duplarroscas, obtendo maiores valores de resistência à tração e à flexão quando comparado ao experimento anterior utilizando extrusora monorroscas.

Diaz *et al.* (2011) testaram várias proporções de pó de madeira em PP e obtiveram módulo de elasticidade mais elevado quando utilizaram 40% de pó de madeira na formulação, utilizando o processo de compressão. Sobczak *et al.* (2012) obtiveram os melhores resultados para resistência à tração e ao impacto sem entalhe quando utilizaram o percentual de 50% de pó de madeira em PP e utilizando o processo de compressão para obtenção dos corpos de prova. Nas formulações com 40% de fibra de viscose em HDPE Pöllänen *et al.* (2013) obtiveram os valores mais elevados para resistência à tração e para o módulo de elasticidade nos corpos de prova nos quais se utilizou o processo de injeção. Peltola *et al.* (2014) concluíram que a incorporação de 30% de fibra de madeira em compósitos com PP resultou em valores mais elevados para as propriedades mecânicas quando comparado ao polímero puro.

Em recente estudo de Azwa *et al.* (2013), constatou-se que um percentual mais elevado de fibras/pó de madeira auxiliaria na degradabilidade de compósitos com matriz de biopolímero poli(ácido lático) (PLA) ao permitir uma maior absorção de umidade e consequente acesso e proliferação de microrganismos. Se o objetivo é evitar esta degradabilidade em compósitos utilizados ao ar livre é imprescindível encontrar o percentual correto de fibra/pó de madeira a ser utilizado para se atingir as propriedades desejadas. Porém, quando o objetivo é a degradação acelerada, o aumento no percentual da fibra/pó vegetal em matriz de biopolímero auxilia neste processo de degradação. Estudos desenvolvidos por Borsoi *et al.* (2013) na área da biodegradação demonstraram que a incorporação de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*) a uma matriz de EPS reciclado, com ou sem o uso de agente compatibilizante, melhorou as propriedades mecânicas do compósito, e, com o uso do agente compatibilizante na matriz sem as fibras de curauá acelerou-se o processo de degradação da mesma matriz.

A natureza das cargas utilizadas em compósitos foi descrita por Lagaly (1999) como sendo de preenchimento convencional e de nanopartículas. Podem ser consideradas cargas de preenchimento convencional os materiais inorgânicos em forma de partículas esféricas, fibras ou placas. Estas cargas são também caracterizadas pela baixa densidade e alta resistência à ruptura. Entre as fibras, as de madeira têm a vantagem de ser de baixo custo quando utilizadas como carga de reforço, porém, apresentam uma desvantagem relacionada à instabilidade térmica da madeira acima de 200 °C. A maioria dos termoplásticos utilizados em compósitos exibem pontos de fusão entre 160 °C e 220 °C, que se encontra na faixa de decomposição térmica de madeira (RAJ *et al.*, 1989).

3.2 Compósitos com dois ou mais componentes

A palavra "híbrido" é de origem greco-latina e pode ser encontrada em vários campos científicos. Em compósitos híbridos poliméricos o sistema é constituído por um tipo de carga onde o material é incorporado numa mistura de matrizes diferentes, ou quando dois ou mais tipos de reforços e de enchimento estão presentes numa única matriz. Esta carga poderá ser celulósica, mineral, animal, de fibra orgânica e/ou fibra inorgânica (JAWAID & KHALIL, 2011). Os materiais compósitos também podem ser definidos como uma mistura não solúvel de dois ou mais constituintes, com distintas composições, estruturas e propriedades, que se combinam e que tem funções distintas, sendo um deles a fase dispersa e o outro a matriz (FONSECA, 2005).

Ao se utilizar a carga de reforço nos compósitos têm-se aqueles denominados compósitos estruturais que aliam leveza e propriedades superiores de rigidez e resistência específica utilizando-se de materiais como polímeros, fibras de carbono, aramida e boro, permitindo aumentar a complexidade dos produtos finais (CÂNDIDO *et al.*, 2012). A boa interação entre os diferentes componentes que formam o compósito híbrido poderá promover melhorias de algumas propriedades desejadas em relação às propriedades dos componentes quando analisados individualmente (CASARIL *et al.*, 2007).

Silva *et al.* (2012) incorporaram entre 30 e 50% de fibras de sisal (*Agave sisalana*) e de 20-33% de micropartículas de sílica em compósitos com epóxi, como alternativas sustentáveis para algumas aplicações de engenharia. Estudos realizados por Hetzer & De Kee (2008) descreveram a incorporação de 20 a 50% de fibras naturais e de 1 a 5% de nanoargilas em compósitos híbridos com PP e HDPE, diminuindo o coeficiente de expansão térmica e aumentando o módulo de elasticidade à flexão e observaram que não houve alterações no processamento destes quando comparado ao processamento de compósitos poliméricos com madeira (WPC).

Sato (2008) desenvolveu várias formulações utilizando PP, microfibras de sílica amorfa e fibra de madeira para testar a viabilidade de sua utilização na área dos materiais de engenharia, obtendo boas propriedades térmicas e mecânicas em relação aos compósitos de PP e madeira utilizados em aplicações automobilísticas e moveleiras.

Valente *et al.* (2011) adicionaram fibra de vidro reciclada (10-20%) e pó de madeira (20-65%) em compósitos com polietileno de baixa densidade (LDPE) resultando em diminuição na absorção de água e aumento na resistência à tração. Uma formulação contendo 40% de pó de madeira e 5% de nanoargila foi utilizada por Farukh & Matuana (2008) na obtenção de misturas de compósitos com HDPE em dois diferentes processamentos, resultando em melhores resultados na resistência à flexão quando foi utilizado sal quaternário de amônio como agente compatibilizante para a nanoargila e anidrido maleico para o pó de madeira.

O polietileno de alta densidade, com pouquíssimas ramificações como mostra a Figura 1, foi o escolhido para o presente trabalho.

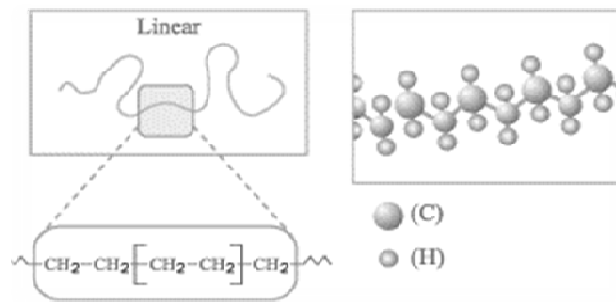


Figura 1: Cadeia linear do polietileno de alta densidade. [COUTINHO *et al.*, 2013]

3.3 Cargas orgânicas e pó de madeira

No Brasil o *Pinus taeda* é a principal espécie de *pinus* cultivada para fins comerciais, abrangendo aproximadamente um milhão de hectares no planalto da região Sul do Brasil, voltados para a produção de celulose, papel, madeira serrada, chapas e madeira reconstituída (Embrapa, 2011). Esta informação foi corroborada em levantamento realizado por Poletto *et al.* (2011), onde constatou-se que uma das espécies de madeira mais utilizadas na região nordeste do RS é o *pinus spp*, e a maior geração de resíduo moveleiro provém da serragem durante o processamento. A serragem desta madeira pode ser utilizada, juntamente com os resíduos poliméricos, no desenvolvimento de compósitos considerados ambientalmente amigáveis.

Na elaboração destes compósitos o comprimento, teor, entrelaçamento e distribuição das fibras, bem como o uso de tais agentes compatibilizantes e tratamentos químicos aplicados às fibras aumentam os valores das propriedades físicas e mecânicas quando comparadas às do polímero virgem (FARUK & MATUANA, 2008; JAWAID & KHALIL, 2011; DITTENBER & RAO, 2012; HO *et al.*, 2012). Outras características das fibras tais como as microestruturais, o diâmetro, a distribuição, a fração de volume, o arranjo e orientação das mesmas nos compósitos influenciam diretamente nestas propriedades dos materiais, assim como nas propriedades de interface entre polímero e fibra.

É importante salientar que as características hidrofílicas das fibras vegetais (com elevada tensão superficial) podem ocasionar baixo desempenho em compósitos poliméricos que possuem matriz predominantemente hidrofóbica (com baixa tensão superficial) (NDIAYE *et al.*, 2008). Isto ocorre devido à baixa adesão interfacial entre a matriz e a fibra, ocasionando a formação de vazios na interface e comprometendo o desempenho mecânico dos compósitos (MAYA & SABU, 2008). Contudo, empregando-se agentes compatibilizantes adequados pode-se modificar a interface

polímero-fibra, promovendo ligações químicas covalentes e/ou ligações secundárias do tipo ácido-base, ou ligações de hidrogênio, que poderão alterar a energia superficial do reforço e permitir uma molhabilidade eficiente da fibra pela matriz polimérica (SHERELY *et al.*, 2008). A característica hidrofílica da madeira é atribuída aos grupos hidroxila da sua estrutura química, principalmente da celulose e da lignina (Figura 2).

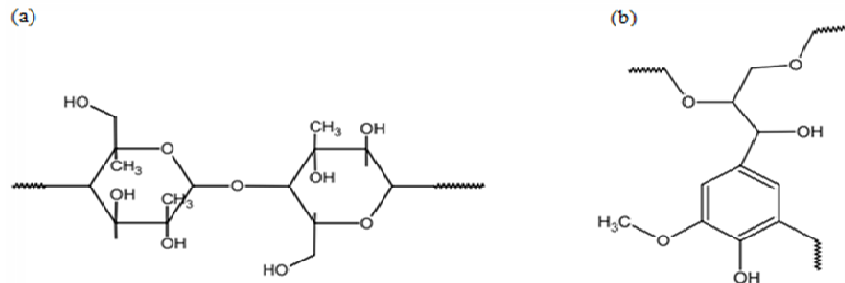


Figura 2: Estrutura química dos componentes das fibras vegetais:

(a) celulose, (b) lignina [ALBINANTE *et al.*, 2013]

Outro fator importante é a constituição química da madeira que apresenta diferentes percentuais de lignina, polioses ou hemicelulose, celulose e componentes extrativos entre as diferentes espécies (KLOCK *et al.*, 2005) e que influenciam nas propriedades dos compósitos (MAYA & SABU, 2008). Ou *et al.* (2014a) demonstraram que a composição das paredes das células afeta substancialmente o comportamento reológico de compósitos de partículas de madeira/HDPE e a remoção da lignina e/ou hemicelulose a principal responsável pela mudança da cristalinidade e estrutura das paredes celulares, influenciando diretamente na viscosidade do compósito. Constatou também que a extração de hemicelulose aumenta a resistência à água e a extração de α -celulose aumenta as propriedades mecânicas de resistência à tração e de resistência ao impacto (OU *et al.*, 2014b). Hosseinaei *et al.* (2012) realizaram experimentos incorporando 50% de pó de madeira numa matriz de PP no processo de injeção, com e sem extração de hemicelulose, obtendo resultados superiores nas propriedades mecânicas dos compósitos quando se extraiu a hemicelulose da madeira.

O *Pinus taeda* é da família das coníferas e apresenta 42% \pm 2% de celulose e 28% \pm 2% de lignina na constituição de suas fibras (KLOCK *et al.*, 2005). Na Figura 3 são apresentadas as principais fibras utilizadas na elaboração de compósitos, dentre as quais o *Pinus taeda*¹ é classificado como madeira macia.

¹ *Pinus taeda* não possui fibras e sim células do tipo traqueídeos, desta forma adotaremos o termo partículas ao nos referirmos à carga de madeira utilizada nas composições dos compósitos.

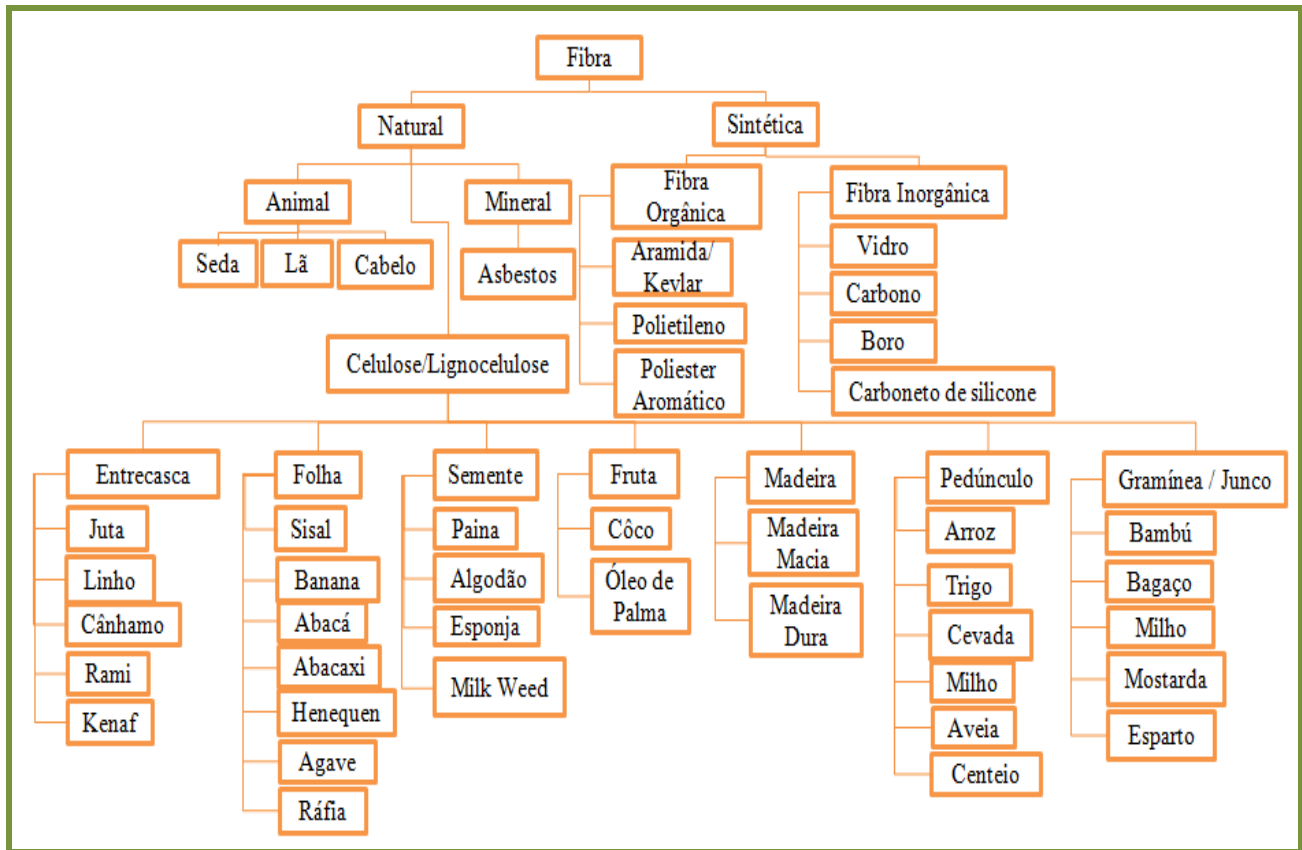


Figura 3: Classificação das fibras usualmente utilizadas no desenvolvimento de compósitos. [JAWAID & KHALIL, 2011]

Na elaboração do compósito, além dos fatores citados anteriormente, a granulometria também influenciará nas propriedades finais desejadas. Correa *et al.* (2003) em seu estudo, variou a granulometria do pó de *Pinus* em #30, #40 e #60 nas suas composições de compósitos e tendo obtido resistência à tração mais elevada quando utilizou a granulometria de #60. Em seus estudos Renner *et al.* (2010) consideraram a razão de aspecto (diâmetro x comprimento) das partículas como sendo o fator mais importante ao realizarem experimentos com diferentes cargas vegetais devido às diferenças significativas obtidas nos resultados das propriedades mecânicas quando comparados os compósitos de partículas menores com as de compósitos com partículas maiores.

3.4 Cargas minerais e alumina

Cargas podem ser consideradas de enchimento ou reforçantes, são materiais sólidos, não solúveis e que, adicionadas em quantidades suficientes, poderão diminuir custos ou alterar propriedades físicas e mecânicas dos polímeros (RABELLO, 2010). Na formulação de compósitos poliméricos utilizando cargas minerais pode-se destacar o uso de carbonatos, silicatos, argilas e outras, conferindo aos compósitos melhor desempenho nas propriedades de resistência à tração e flexão e diminuindo os valores para a resistência ao impacto (MARERI *et al.*, 1998).

A alumina é um mineral obtido a partir da moagem, digestão, filtração/espessamento, precipitação e calcinação da bauxita (processo Bayer) como se visualiza na Figura 4, sendo comercializada na forma hidratada ou calcinada (ABAL, 2013).

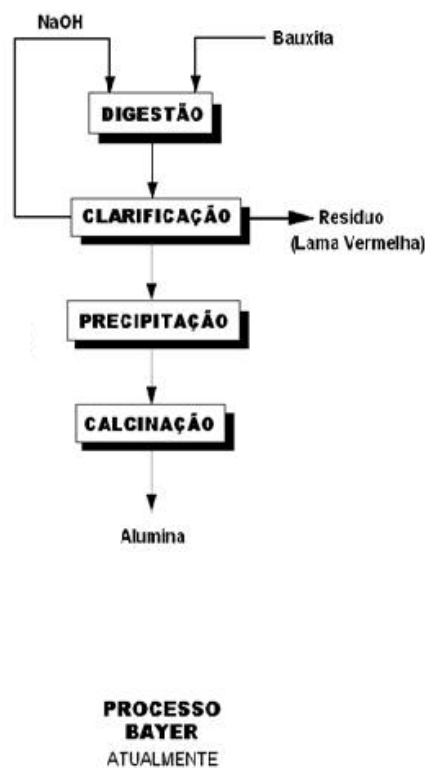


Figura 4: Processo Bayer para obtenção de alumina calcinada. [HABASHI, 2005].

A alumina utilizada neste trabalho é produzida industrialmente pela calcinação até 1350 °C do hidróxido de alumínio obtido a partir da purificação da bauxita. Suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais de alumina- α , com baixa área superficial e que confere às mesmas elevada estabilidade química e térmica. Seu uso em formulações cerâmicas propicia aumento da resistência mecânica, resistência ao ataque químico e ao choque térmico (ALCOA, 2012) e sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 5.

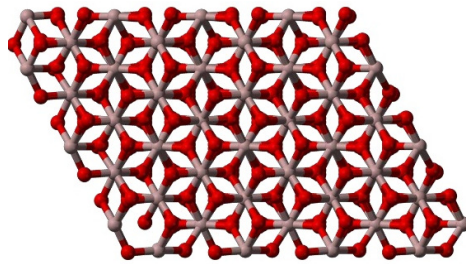


Figura 5: Estrutura química da α -alumina. [ANEYRAO, 2012].

A alumina tri-hidratada (ATH) foi utilizada em nanocompósitos por Chang *et al.* (2013) como retardante de chama aliada a uma matriz de etileno-acetato de vinila (EVA) e montmorilonita modificada, obtendo os melhores resultados de resistência à tração e retardante de chama para a mistura contendo 47% de ATH, tendo este compósito indicação para uso no revestimento flexível e isolante de fios elétricos. Stapountzi *et al.* (2009) obtiveram resultados semelhantes aos estipulados em modelagem ao utilizarem entre 33 e 49% de ATH nos compósitos com poli(metil metacrilato) (PMMA), com esta faixa percentual o módulo de elasticidade aumentou 35%.

Teixeira (2008) testou compósitos com 5% e 10% de alumina em matriz de PMMA para restaurações dentárias. O resultado para a resistência à flexão do compósito com 5% de alumina foi 16% superior ao do polímero puro.

3.5 Compatibilização

A compatibilidade conseguida em compósitos do tipo fibra vegetal-polímeros é proporcionada por meio de tratamentos na superfície das fibras ou pelo uso de agentes compatibilizantes específicos para o polímero e fibra. Ao se optar por tratamentos superficiais teremos vários métodos sendo utilizados: tratamento alcalino da fibra, tratamento com silanos, com maleatos, com peróxidos, com isocianatos, permanganatos e outros (KABIR *et al.*, 2012).

No caso dos agentes compatibilizantes utilizados, tanto silanos quanto maleatos, a função pretendida é estabelecer uma eficiente interação da superfície funcional dos reforços de fibra vegetal com os polímeros utilizados como matriz (KEENER *et al.*, 2004). Os agentes compatibilizantes à base de silanos são caracterizados por grupos terminais que efetuarão a ligação química entre a resina e o reforço. Entre estes grupos temos aminas, epóxi ou vinil que poderão interagir com as resinas poliméricas durante o processamento (EBEWELE, 2000). Na Figura 6 são apresentadas as reações entre um PP, com agente compatibilizante à base de silano e a celulose da madeira.

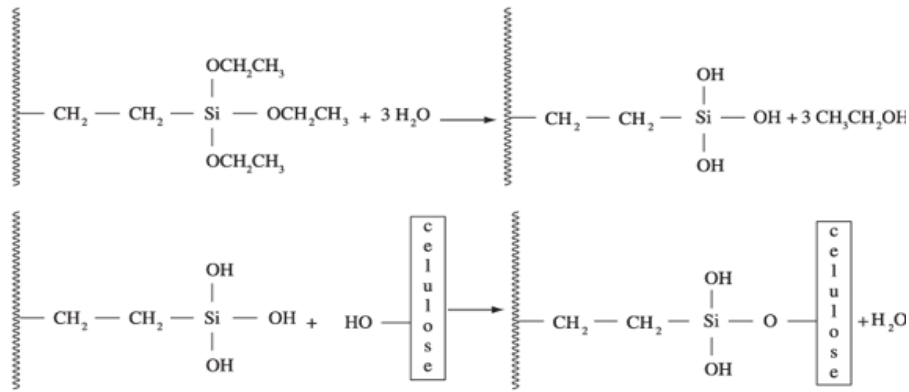


Figura 6: Reações entre grupos terminais do silano e a celulose. [SANTOS *et al.*, 2010].

A Figura 7 ilustra a compatibilização que será realizada por ligações covalentes, ligações de hidrogênio ou por compatibilização mecânica utilizando-se os agentes maleatos.

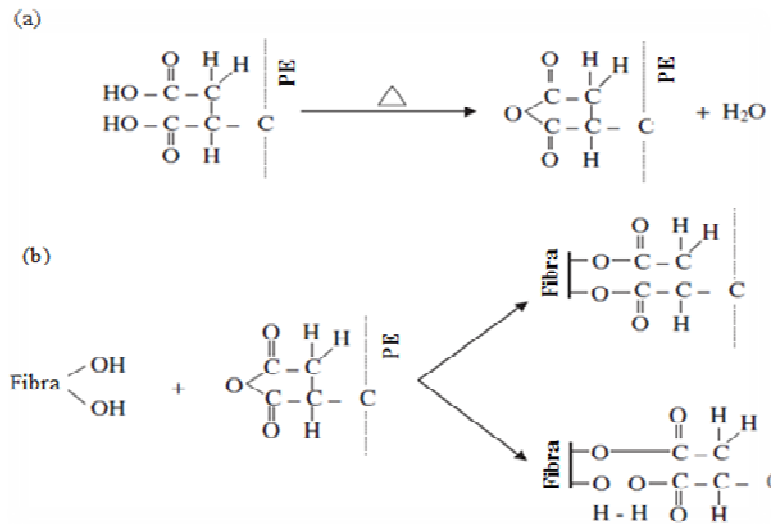


Figura 7: Reação entre o anidrido maleico e o polímero (a) , e reação do polímero graftizado com a celulose (b). [KEENER *et al.*, 2004]

Quando esta interação é atingida algumas propriedades mecânicas como resistência à tração, flexão e módulo de elasticidade obtêm valores superiores se comparados com compósitos sem o uso de agentes compatibilizantes (FARUK & MATUANA, 2008; SILVA *et al.*, 2012).

Esta interface, nos compósitos reforçados com fibras minerais ou vegetais, é uma área muito grande entre a matriz polimérica e o reforço de fibras, e a adequada compatibilidade entre fibra-matriz proporcionada pelos agentes promoverá uma eficiente transferência de tensão por meio da interface das mesmas e um elevado desempenho em suas propriedades (EBEWELE, 2000). Desta maneira o agente compatibilizante age diminuindo a tensão superficial, promovendo a interação química entre a fase polimérica e a do reforço utilizado (DE PAOLI, 2008).

Como as resinas poliméricas utilizadas como matriz são usualmente apolares ou hidrofóbicas e o outro componente ou carga é polar ou hidrofílico, o que irá promover a interação entre a resina polimérica e a carga são os agentes compatibilizantes. (FONSECA, 2005; DE PAOLI, 2008; VALENTE *et al.*, 2011). Devido a essa imiscibilidade dos componentes, o compósito apresentará porosidade nas diferentes fases do material onde o agente compatibilizante não apresentar interação satisfatória, sendo isto um dos principais fatores que influenciam o desempenho mecânico dos compósitos (BO *et al.*, 2009).

Poletto *et al.* (2011) também obtiveram resultados superiores para as propriedades de resistência à flexão e impacto quando utilizaram 2% de agente compatibilizante anidrido maleico em todas as composições desenvolvidas com pó de *Pinus elliottii* em matriz de EPS. Com uma incorporação de até 50 % de pó de eucalipto e agente compatibilizante anidrido maleico em matriz de LDPE, Redighieri & Costa (2008) atingiram os melhores resultados para resistência à tração no escoamento e constataram que com o acréscimo de carga para 60 % esta mesma propriedade decaía aproximadamente 16 % em seu valor, tanto nos compósitos com partículas tratadas quanto nos compósitos sem agente compatibilizante. Nas misturas de compósitos contendo 40% de pó de madeira tratada com silano, e matriz de PVC, Jeamtrakull *et al.* (2012) obtiveram valores superiores as propriedades de resistência à tração e à flexão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- O homopolímero HDPE utilizado, da empresa Braskem, *grade* ES-6004, possui baixa fluidez (0,35 g/10 min; 190 °C/2,16 kg) sendo indicado para processos de sopro e extrusão.
- O agente compatibilizante polietileno de alta densidade com anidrido maleico (MAPE ou MA), *grade* Polybond 3029 da empresa Chemtura foi utilizado para a carga vegetal; e o agente compatibilizante viniltrióxido-silano (VTES, e neste trabalho denominado como 'S'), 97% de pureza, da empresa Sigma-Aldrich foi utilizado para a carga mineral.
- As tábuas de *Pinus taeda* utilizadas foram fornecidas por uma empresa do ramo de materiais de construção de Caxias do Sul.
- A alumina calcinada A-2 foi obtida da empresa Alcoa e suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Análises química e física da alumina calcinada A-2 (Alcoa).

Propriedades	Valores
Al ₂ O ₃	99,20%
SiO ₂	0,02%
Fe ₂ O ₃	0,02%
Na ₂ O	0,55%
Umidade (300 °C)	0,07%
Perda ao fogo (300-1000 °C)	0,05%
Densidade pós-queima	3,93 g/cm ³

4.2 Métodos

4.2.1 Moagem das tábuas de *Pinus taeda*

As tábuas de *Pinus taeda* foram serradas e após foram moídas em moinho de facas da marca Primotécnica, modelo 1001 e posteriormente foram moídas em partículas menores num moinho de facas marca Marconi, modelo MA580. Na literatura o uso das granulometrias compreendidas entre mesh/Tyler 48# a 100# foram utilizadas por Ndiaye *et al.* (2008), Fabiyi e McDonald (2010), Hosseinaei *et al.* (2012), Poletto *et al.* (2012) e foram adotadas no presente trabalho. O material obtido foi separado em classificador granulométrico marca Produtest utilizando-se as peneiras 35#,

48#, 65#, 100#, 150# e 200# e segundo a Norma ASTM E 11-15. O fluxograma da metodologia adotada é apresentado na Figura 8.

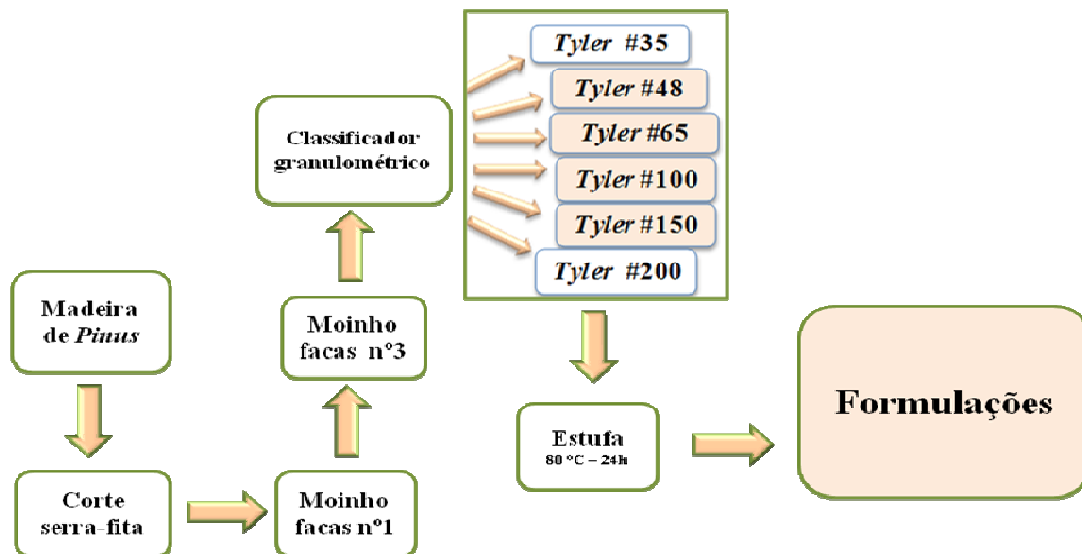


Figura 8.: Fluxograma da metodologia adotada para obtenção do pó de madeira a partir de tábuas de *Pinus taeda*.

Para a mistura nos compósitos o pó de madeira foi previamente seco em estufa com circulação de ar a 80 °C por 24 h. O percentual de cada granulometria de pó utilizada para formar a composição para repetição é apresentado na Tabela 2. O teor de pó de madeira na mistura dos compósitos foi estabelecido entre 14 e 33%. Na literatura descrita no item 3.3 deste trabalho o percentual de carga vegetal para obter valores superiores nas propriedades mecânicas de resistência à tração e à flexão está na faixa compreendida entre 30-40%. Em extrusão realizada com 38% de carga não foi possível obter uniformidade no material extrusado, optando-se pelos teores de 14%, 28% e 33% nas formulações dos compósitos.

Tabela 2: Composição de madeira estabelecida para uso em todas as formulações contendo pó de madeira.

<i>Mesh/Tyler #</i>	48	65	100	150	200
<i>% (m/m) usado</i>	36	36	12	12	04

Ex: Na formulação do compósito com 14% de madeira este percentual (14%) é composto com 36% de madeira #48 + 36 % de madeira #65 + 12% de madeira #100 + 12% de madeira #150 + 04 % de madeira #200.

4.2.2 Preparação dos compósitos

Inicialmente foi realizada a classificação granulométrica da alumina calcinada utilizando-se peneiras mesh/Tyler 65# a 270#. Visando melhorar a compatibilidade entre o pó de madeira e o polímero, e entre a alumina e o polímero, foram utilizados dois agentes compatibilizantes distintos, um para a carga vegetal e o outro para a carga mineral. Os materiais foram pesados separadamente e misturados mecanicamente antes de processar em extrusora duplarrosca marca MH Equipamentos, modelo COR 20-32-LAB, L/D 32. O perfil de temperatura utilizado para extrusão foi de 145 °C, 170°C, 180 °C, 180 °C e 180 °C, da alimentação até a matriz, respectivamente, com velocidade de rosca de 200 rpm conforme visualizado na Figura 9. A alimentação foi efetuada por meio de um alimentador marca Sasa a 08 Hz e o material extrusado obtido foi peletizado com um picotador marca Seibt, modelo PS50.

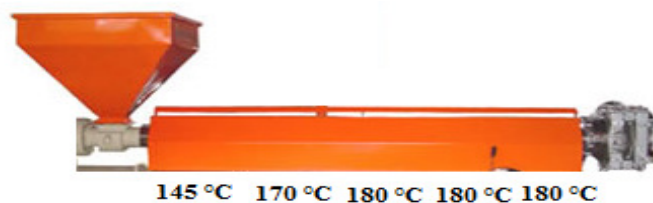


Figura 9: Temperaturas nas zonas de aquecimento da extrusora duplarrosca. [Foto do autor, 2015]

Os percentuais de materiais utilizados para cada mistura são apresentados nas Tabelas 3 e 4. Como comparativo padrão foi efetuada a extrusão e injeção da amostra 2MA contendo somente o polímero HDPE ES-6004 com 2% (m/m) de MA.

Tabela 3: Codificação e formulações dos compósitos com um componente.

Compósitos / Componentes (%)	PE14M2MA	PE14A2MA	PE33M2MA	PE33A2MA	PE0M9A2MA	PE0M9A0,5S
HDPE	84	84	65	65	89	90,5
PEgMA (MA)	2	2	2	2	2	0
VTES (S)	0	0	0	0	0	0,5
Pó de madeira (M)	14	0	33	0	0	0
Alumina (A)	0	14	0	33	9	9

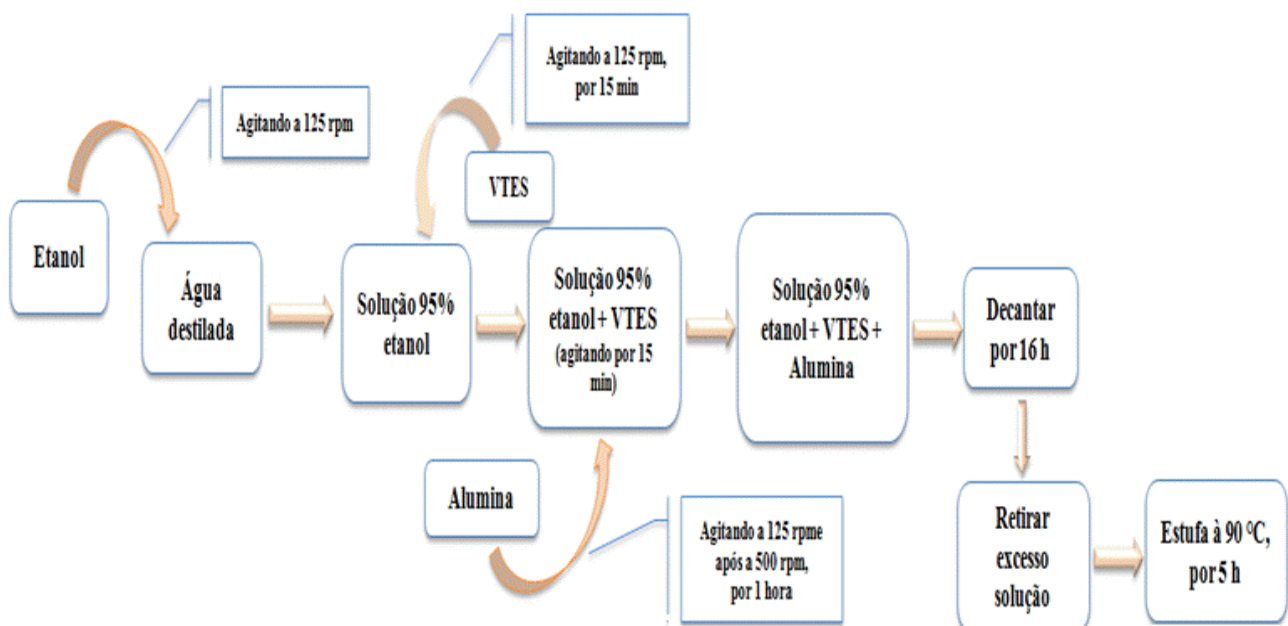
Tabela 4: Codificação e formulações dos compósitos com dois componentes.

Compósitos/ Componentes (%)	PE24M4A2MA	PE19M9A2MA	PE14M14A2MA
HDPE	70	70	70
PEgMA (MA)	2	2	2
Pó de madeira (M)	24	19	14
Alumina (A)	4	9	14

As misturas obtidas da extrusão foram secas em estufa marca HA580 por 24 h, a 80 °C e os corpos de prova foram obtidos por moldagem por injeção em injetora da marca Himaco Hidráulicos e Máquinas Ltda., modelo LHS 150-80, com perfil de temperatura de 190 °C, 180 °C e 170 °C e velocidade de rosca de 60 rpm. A distribuição interna das partículas nos corpos de prova foi acompanhada através de corte e observação visual, de forma que todos os corpos fossem injetados com os mesmos parâmetros obtidos a partir da amostra considerada padrão.

O MA foi utilizado no percentual de 2% durante a extrusão das misturas dos compósitos.

Para a compatibilização com o silano (S) os materiais foram pesados separadamente e o 'S' no percentual de 0,5% foi adicionado a uma solução de etanol a 95%. Com agitação constante da solução à 125 rpm e temperatura ambiente, após 15 minutos foi acrescida a alumina lentamente, permanecendo sob agitação de 500 rpm por 1 h. Após decantação por 16 h, retirou-se o excesso de solução e secou-se a alumina modificada em estufa marca HA580 a 90 °C, por 5 h (esta metodologia é representada na Figura 10). O percentual de alumina modificado variou de 4 a 38% nas misturas dos compósitos de dois componentes.

**Figura 10:** Processo desenvolvido para a compatibilização da alumina com S.

4.2.3 Caracterização dos produtos

Para a caracterização das matérias-primas e dos compósitos os seguintes ensaios foram realizados:

- **Ensaio Mecânicos:** os ensaios de tração foram realizados em conformidade com a ASTM D 638:10, a uma velocidade de 10 mm.min^{-1} , empregando uma máquina universal de ensaio EMIC DL 2000. Os ensaios de flexão foram realizados conforme a norma ASTM D 790:10, utilizando-se célula de carga de 100 kgf e velocidade de $1,5 \text{ mm.min}^{-1}$. O ensaio de impacto IZOD, com entalhe, pêndulo de 1 J e velocidade de $3,5 \text{ m.s}^{-1}$ foi realizado em equipamento da CEAST, modelo Resil 25, conforme a norma ASTM D 256:10. Cada ensaio mecânico foi realizado com sete repetições para cada amostra de compósito desenvolvido.
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** para a análise morfológica foi utilizado microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu SSX-550 Superscan. Os corpos de prova utilizados foram fraturados criogenicamente e recobertos com uma fina camada de ouro antes da análise. Foi analisada uma amostra de cada compósito desenvolvido.
- **Análise Dinâmico-Mecânica (DMA):** o ensaio foi realizado em equipamento DMA 2980 utilizando temperaturas de $-130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e frequência de 1Hz, com taxa de temperatura de $3 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, conforme a norma ASTM D5279. Foi analisada uma amostra de cada compósito desenvolvido.
- **Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC):** o ensaio calorimétrico foi realizado em equipamento DSC-60 da Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 50 ml.min^{-1} e temperaturas de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a taxa de temperatura utilizada foi de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e realizada uma corrida no equipamento (aquecimento). Foi analisada uma amostra de cada compósito desenvolvido.
- **Reologia Oscilatória:** utilizou-se frequência de (s^{-1}) segundo a norma ASTM D7395. Foi analisada uma amostra de cada compósito desenvolvido.
- **Temperatura de Deflexão Térmica (HDT):** a análise de temperatura de deflexão térmica foi obtida conforme norma ASTM D 1525, em um equipamento CEAST, modelo Vicat. Foram analisadas duas amostras de cada compósito desenvolvido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do *Pinus taeda*

Os percentuais encontrados para cada granulometria da madeira *Pinus taeda* são apresentados na Tabela 5. Nela percebe-se a maior concentração do pó na faixa de *mesh/Tyler* 35#, sendo esta descartada, pois, em estudos prévios foram desenvolvidas 26 formulações utilizando-se percentuais entre 0% e 38% (0, 4, 9, 14, 19, 24, 28, 33 e 38% de madeira) e, em muitos destes observou-se redução da resistência à flexão dos compósitos.. Segundo Matoski (2005) e Douce (2004), o uso de granulometrias mais finas aumenta a resistência à flexão dos compósitos. Assim, definiu-se o uso de granulometrias entre +48# a -150# para a elaboração dos compósitos.

Tabela 5: Distribuição em massa e percentual das granulometrias obtidas na classificação do pó de madeira.

<i>Mesh/Tyler</i> #	+35/ -48	+48/ -65	+65/ -100	+100/ -150	-150
massa (g)	2980	368	302	402	486
% em massa	65,6	8,1	6,6	8,9	10,8

Onde: #35: 0,50mm / #48: 0,354mm / 65#: 0,230mm / 100#: 0,149mm / 150#: 0,099mm

5.2 Caracterização da alumina

A Tabela 6 apresenta os valores encontrados na classificação granulométrica da alumina calcinada. Por meio do método de peneiras vibratórias Escala Tyler, observou-se que o maior percentual de grãos de alumina encontra-se na faixa de *mesh/Tyler* 150#.

Tabela 6: Análise granulométrica da alumina calcinada A-2 pelo método Tyler.

<i>Mesh/Tyler</i> #	+65/ -100	+100/ -150	+150/ -200	+200/ -270	+270/ -fundo	+Fundo
massa (g)	0	0,33	1,07	0,53	0,06	0,05
% em massa	0	16,33	52,39	26,17	2,85	2,26

Onde: 65#: 0,230mm / 100#: 0,149mm / 150#: 0,099mm / 200#: 0,074mm / 270#: 0,053mm

5.3 Propriedades mecânicas

5.3.1 Resistência à tração na força máxima - compósitos de um componente

Visualiza-se na Figura 11 os resultados para as amostras contendo pó de madeira e que apresentaram valores de resistência à tração superior ao valor do HDPE virgem, o que pode indicar uma boa interação da madeira com o polímero, proporcionado pela adição do agente compatibilizante MA. Em estudos de Keener *et al.* (2004) os resultados para a resistência à flexão e a resistência à tração dos compósitos contendo 30% de fibras vegetais aumentaram mais de 60%. Em contrapartida estudos desenvolvidos por Castel *et al.* (2010) com nanocompósitos de PP-g-S e montmorilonita foi observado um acréscimo de 50% nas propriedades mecânicas destes compósitos, quando comparados aos 34% de acréscimo da formulação de nanocompósito sem S. O maior teor de madeira (33%) aliado à boa interação madeira/HDPE, conforme visto nas micrografias, auxilia na dissipação da energia da matriz para a carga, aumentando o valor da propriedade de resistência à tração em 52% neste compósito. No comparativo das duas amostras com 9% de alumina (PE0M9A2MA e PE0M9A0,5S), e agentes compatibilizantes diferentes (MA e S), observou-se que não houve acréscimo na propriedade de resistência à tração com o uso de S como compatibilizante.

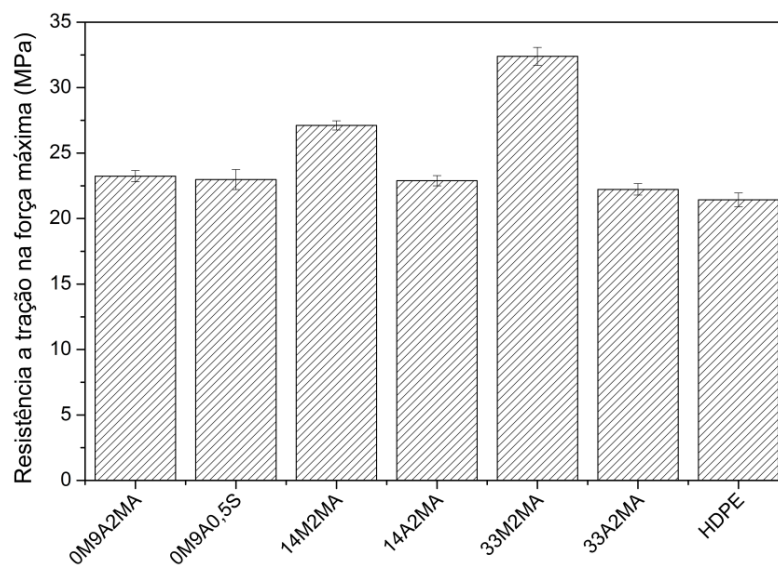


Figura 11: Resistência à tração para os compósitos de um componente

5.3.2 Resistência à tração - compósitos de dois componentes

A Figura 12 ilustra os resultados de resistência a tração para compósitos utilizando somente agente compatibilizante à base de anidrido maleico e observou-se um aumento gradual na resistência à tração à medida que se aumenta o percentual de pó de madeira utilizado nas amostras,

o que corrobora o fato da madeira agir como um reforço, distribuindo as tensões exercidas sobre a matriz e aumentando a rigidez do material.

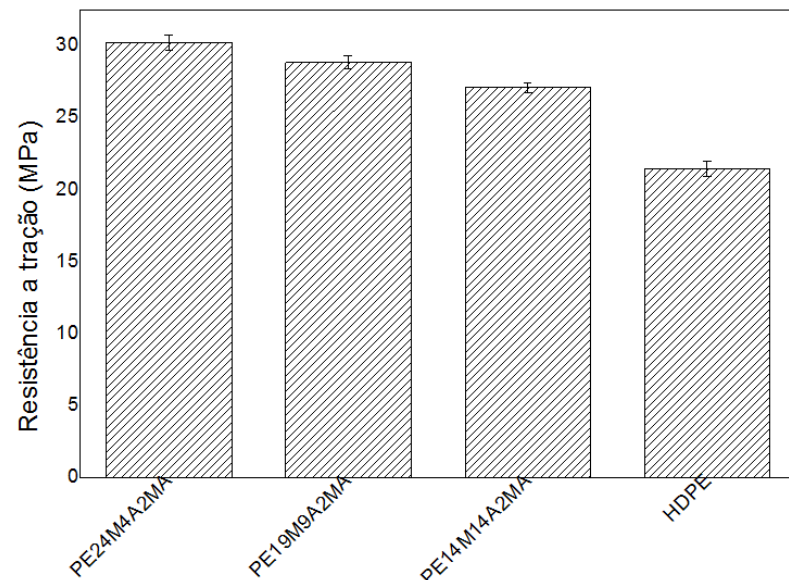


Figura 12: Resistência à tração para os compósitos de dois componentes.

5.3.3 Módulo de elasticidade da resistência à tração - compósitos de um componente

A Figura 13 apresenta o maior valor para o compósito com adição de 33% de madeira, em concordância com o resultado encontrado para a resistência à tração na força máxima. Os compósitos com madeira obtiveram os melhores resultados em comparação aos compósitos com alumina demonstrando que a compatibilidade do anidrido maleico foi mais eficaz na presença da madeira. O comparativo entre as amostras PE9A2MA e PE9A0,5S mostrou valor maior com o uso do silano, e foram definidas as amostras com MA para a continuidade dos ensaios de propriedades térmicas e morfológicas.

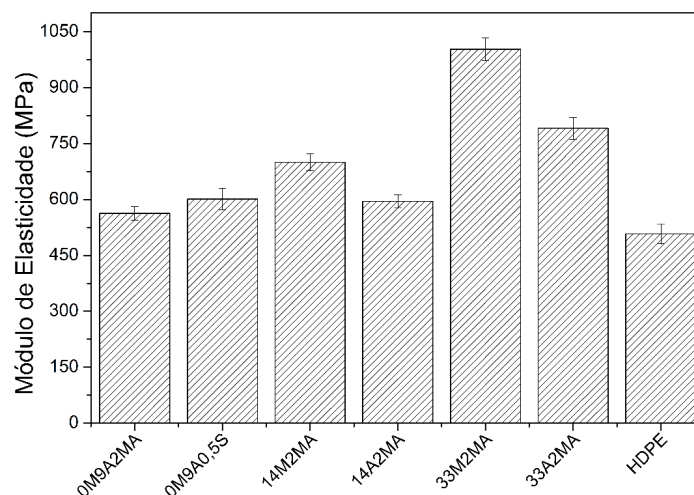


Figura 13: Módulo de elasticidade da resistência à tração para os compósitos de um componente.

5.3.4 Módulo de elasticidade da resistência à tração - compósitos de dois componentes

Na Figura 14 observa-se que os valores para o módulo de elasticidade dos compósitos de dois componentes mantiveram-se próximos entre si e superiores ao do HDPE. Na literatura relata-se um aumento do módulo com o aumento da proporção da carga vegetal, conferindo a estes materiais uma maior rigidez em comparação ao polímero puro (VALENTE *et al.*, 2011; HILLIG, 2011). Estes resultados condizem com os encontrados para a resistência à tração, onde a amostra contendo o maior percentual de madeira, PE24M4A2MA, obteve o valor superior para o ensaio.

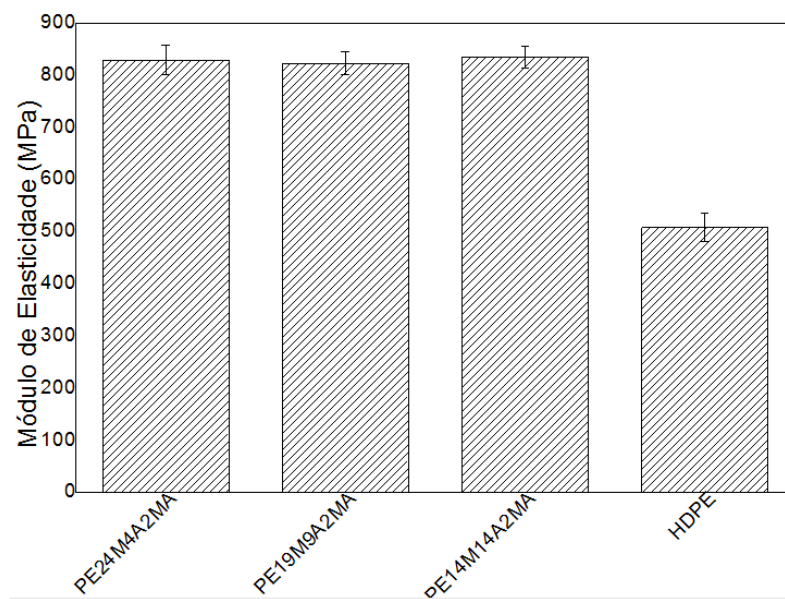


Figura 14: Módulo de elasticidade da resistência à tração para os compósitos de dois componentes.

5.3.5 Resistência à flexão - compósitos de um componente

Os compósitos contendo somente alumina obtiveram os menores valores para a resistência à flexão, isto pode ser devido a uma baixa compatibilização interfacial entre a alumina e a matriz, onde as partículas da alumina não absorvem/distribuem de forma eficaz a tensão recebida. Também observou-se menor valor de resistência à flexão para o compósito onde utilizou-se o S como compatibilizante para a alumina. Em contrapartida as amostras PE14M2MA e PE33M2MA obtiveram valores superiores para a resistência à flexão em comparação com as outras amostras e o HDPE puro. Isto pode ser indício de uma compatibilização mais eficaz entre a madeira e a matriz proporcionado pelo agente compatibilizante anidrido maleico - MA, pois há uma melhor transferência de tensão da matriz para o reforço celulósico na interface (CORREA *et al.*, 2003).

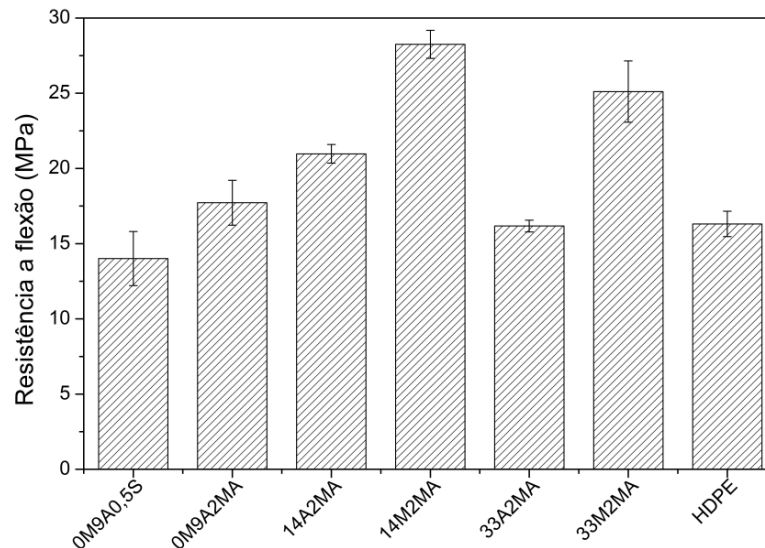


Figura 15: Resistência à flexão para os compósitos de um componente.

5.3.6 Resistência à flexão - compósitos de dois componentes

Observando-se a Figura 16 a formulação de compósito que obteve o melhor desempenho quanto às propriedades de resistência à flexão foi a amostra contendo 24% de madeira e 4% de alumina (PE24M4A2MA), onde a menor quantidade de alumina encontra-se distribuída de maneira mais homogênea na matriz, auxiliando no preenchimento dos espaços apresentados entre as partículas de madeira. Segundo Lu *et al.* (2001) o uso de agentes de acoplamento maleicos auxiliam na formação de ligações interfaciais constituídas por ligações covalentes e ligações secundárias, resultando em propriedades mecânicas superiores.

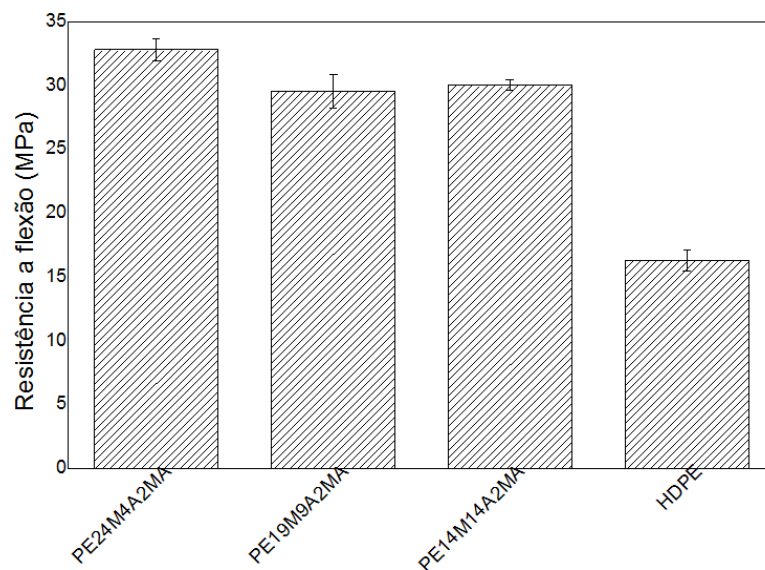


Figura 16: Resistência à flexão para os compósitos de dois componentes.

5.3.7 Módulo de elasticidade da resistência à flexão - compósitos de um componente

Na Figura 15 percebe-se que os compósitos que obtiveram os menores resultados para a deformação foram os que apresentaram os melhores resultados para a resistência à flexão, contribuindo desta forma para um maior módulo de elasticidade. As amostras contendo alumina obtiveram os valores menores tanto na resistência à flexão quanto no MOE de flexão apresentado na Figura 17. O módulo de elasticidade superior ao do HDPE é característico para os compósitos à medida que se aumenta a proporção das cargas vegetais utilizadas tornando o material mais rígido (TASDEMIR *et al.*, 2009).

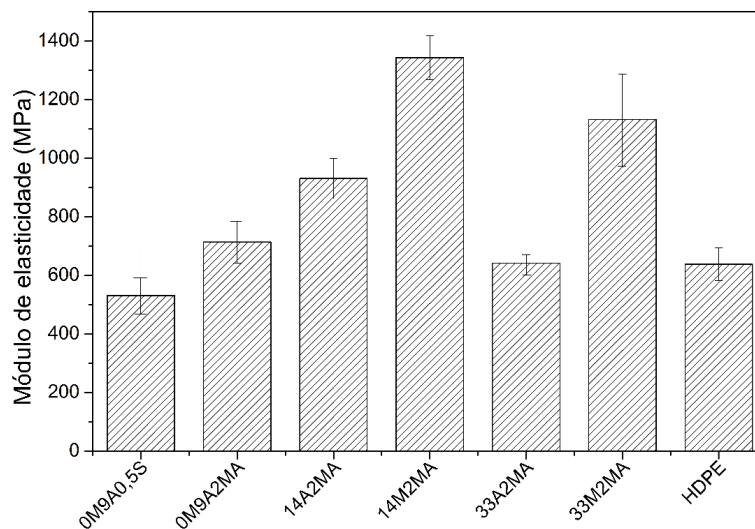


Figura 17: Módulo de elasticidade da resistência à flexão para os compósitos de um componente.

5.3.8 Módulo de elasticidade da resistência à flexão - compósitos de dois componentes

Na Figura 18 vemos um maior módulo de elasticidade para o compósito PE24MA4A2MA, que obteve o melhor resultado para a resistência à flexão, seguido do compósito PE19M9A2MA. Estes resultados nos orientam para o percentual limite de carga vegetal a ser utilizada nas misturas desenvolvidas, visando-se a propriedade de resistência à flexão. Segundo Valente *et al.* (2011) e Redighieri & Costa (2008) o módulo aumenta com a adição de cargas pois as mesmas retêm o movimento das cadeias poliméricas tornando o material mais rígido. Yu, *et al.*, (2006) também relatou valores superiores para propriedades mecânicas em compósitos termoplásticos, moldados por injeção, contendo até 40% de cargas vegetais.

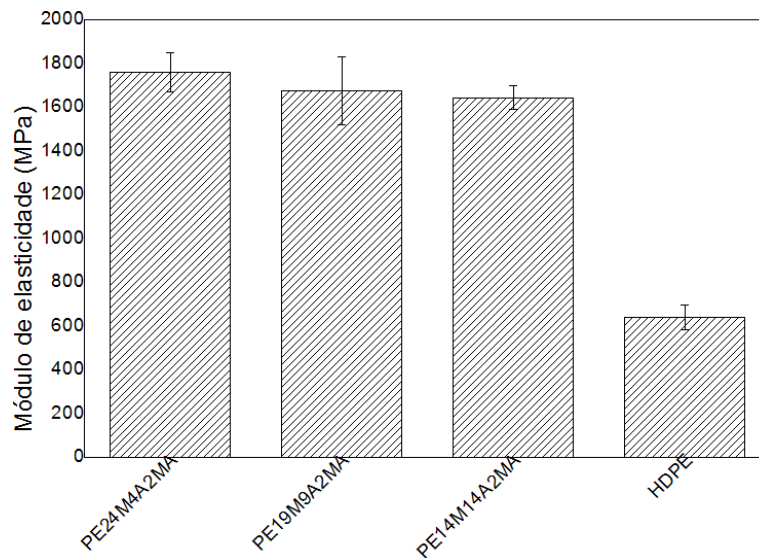


Figura 18: Módulo de elasticidade da resistência à flexão para os compósitos de dois componentes.

5.3.9 Resistência ao impacto - compósitos de um componente

Os compósitos de um componente foram comparados entre si, sem a avaliação da amostra padrão de HDPE por esta necessitar de parâmetros diferentes para o ensaio. Verificou-se maior resistência ao impacto no compósito onde utilizou-se 9% de alumina e MA como compatibilizante, já para a amostra contendo o mesmo percentual de alumina e S como compatibilizante, o resultado foi 41% inferior. Devido aos resultados inferiores, principalmente para a resistência à flexão, apresentados pela amostra utilizando S como compatibilizante optou-se pela continuidade dos ensaios somente nas amostras com o uso de MA na formulação. Os valores menores para as amostras PE14M2MA e PE33M2MA estão em concordância com os valores superiores encontrados para estas mesmas amostras no ensaio de resistência à flexão.

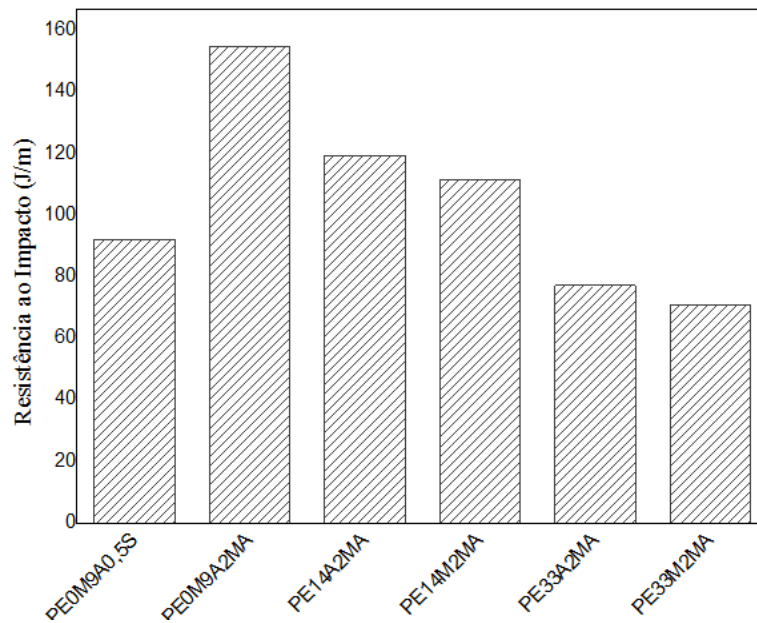


Figura 19: Resistência ao impacto para os compósitos de um componente.

5.3.10 Resistência ao impacto - compósitos de dois componentes

Na Figura 20 observa-se que os valores para a resistência ao impacto nos compósitos com dois componentes mantiveram-se na faixa entre 75-79 J/m, valores inferiores aos encontrados para os compósitos de um componente, que ficaram entre 70-155 J/m.

Percebe-se que os menores valores são para as amostras com maior teor de carga corroborando resultados encontrados na literatura de compósitos termoplásticos, onde o mecanismo de adesão carga-matriz torna-se crítico sob altas taxas deformacionais, tornando o mecanismo de reforço da resina inoperante na presença de carga (VIANNA & CORREA, 2004).

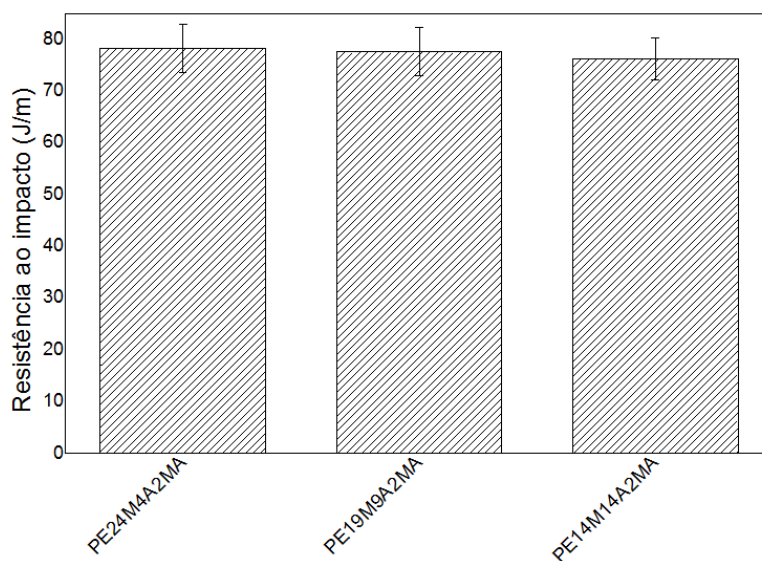


Figura 20: Resistência ao impacto para os compósitos de dois componentes

5.4 Morfologia das materias primas e dos compósitos

5.4.1 Morfologia da partícula de *Pinus taeda*

A maioria das partículas de madeira observada na Figura 21 possui razão de aspecto, ou seja, razão entre comprimento e largura, menor que 10:1 caracterizando desta forma uma partícula, ou pó, como sugere a ASTM. Na Figura 19b percebe-se a parede celular e as diversas camadas constituintes da mesma, fato também observado por Klock *et al.* (2005).

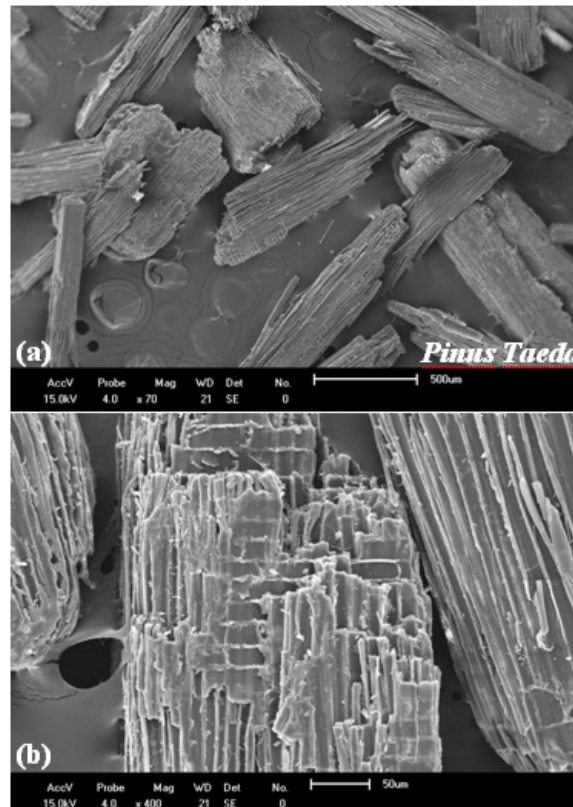


Figura 21: Micrografias de MEV das partículas de *Pinus taeda* utilizados na formulação dos compósitos, (a) 70 x e (b) 400 x.

5.4.2 Morfologia da alumina calcinada

Na Figura 22 observam-se as partículas constituídas de aglomerados de cristais de alumina alfa, conferindo o aspecto de "grão" à alumina devido ao tratamento térmico (calcinação) para obtenção da alumina calcinada e que provoca uma sinterização de partículas (SHACKELFORD, 2008). Verifica-se a dispersão nas dimensões das partículas entre 100# a 270#, conforme a classificação granulométrica realizada por peneiras vibratórias, utilizando a série Tyler citada na metodologia.

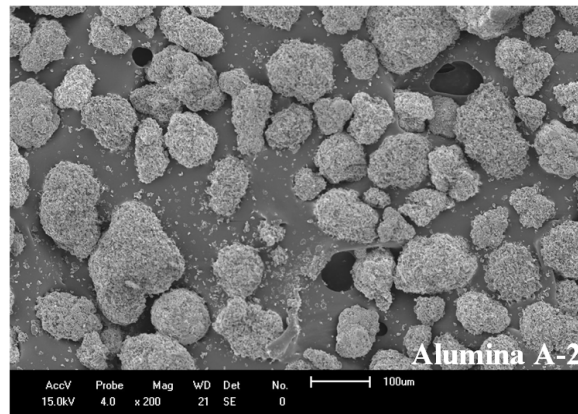


Figura 22: Micrografia de MEV das partículas de alumina calcinada A-2 em aumento de 200 x.

5.4.3 Morfologia dos compósitos de um componente

Compósito PE0M9A0,5S e PE0M9A2MA

Na Figura 23 observam-se as micrografias para o compósito de alumina utilizando S como agente compatibilizante (a) e o compósito de alumina utilizando MA como compatibilizante (b).

Percebe-se nas Figuras 21a e 21b que há boa interação entre a matriz polimérica e a face externa da alumina, porém na Figura 21b visualiza-se a maior penetração do polímero no interior da alumina o que pode contribuir em resultados superiores para propriedades mecânicas.

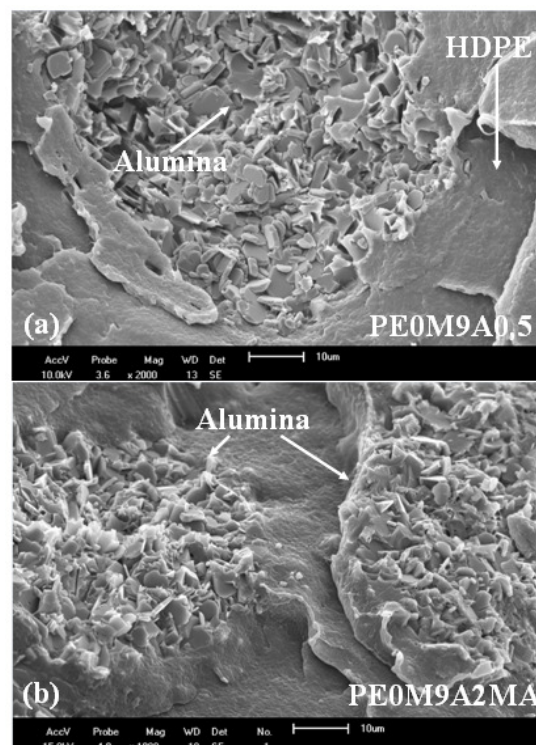


Figura 23: Micrografia de MEV dos compósitos PE0M9A0,5S (a) e PE0M9A2MA (b), com aumento de 2000 x (a) e 1000 x (b)

Compósito PE33M2MA

Na Figura 24 observa-se a boa interação na interface matriz/fibra de madeira e que pode-se atribuir ao uso do agente compatibilizante de anidrido maleico. Percebe-se também as camadas internas da parede da madeira, visualizadas em maior escala nas micrografias das partículas de *Pinus taeda* conforme a Fig 21. Esta interação interfacial da amostra PE33M2MA está diretamente ligada ao resultado obtido pela amostra no ensaio de resistência à tração, onde apresentou o maior resultado entre as amostras de um componente conforme a Figura 11.

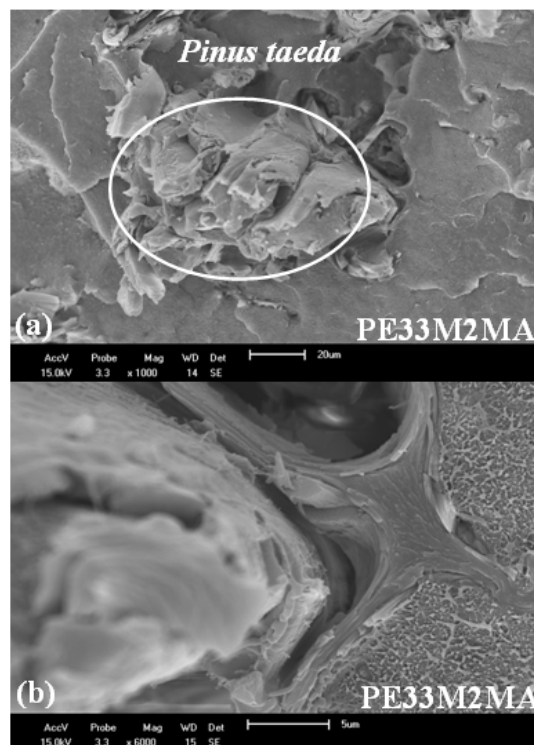


Figura 24: Micrografia de MEV do compósito PE33M2MA, (a) 1000 x e (b) 6000 x.

Compósito PE33A2MA

Na Figura 25 observa-se os grãos de alumina distribuídos na matriz polimérica e com boa adesão entre a superfície externa do grão (aglomerado de pequenas partículas de alumina) e a matriz. Porém não é visualizado o polímero entre as finas partículas de alumina que constituem o grão o que pode tornar esta região suscetível à fragilidade mecânica e que pode ser comprovado no resultado inferior para resistência à flexão desta amostra apresentado na Figura 15.

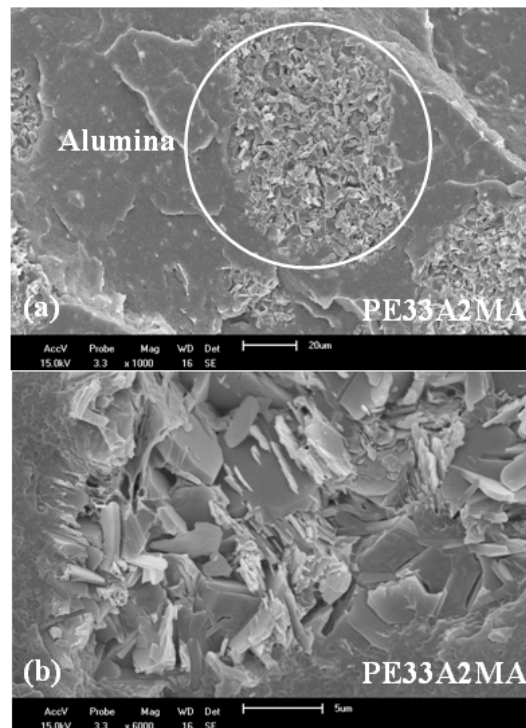


Figura 25: Micrografia de MEV do compósito PE33A2MA, (a) 1000 x e (b) 6000 x.

5.4.4 Morfologia de compósitos de dois componentes

Compósito PE24M4A2MA

Na Figura 26 têm-se as micrografias dos compósitos com 24% de madeira, 4% de alumina e 2% de agente compatibilizante. Percebe-se o aglomerado de cristais formando o grão de alumina e a fibra de *Pinus taeda* inseridos na matriz polimérica.

Na Figura 26c visualiza-se a madeira bem distribuída na matriz polimérica e com boa adesão na interface, essa interação pode auxiliar nos resultados das propriedades mecânicas, comprovado pelos valores superiores obtidos para esta amostra nos ensaios de resistência à tração e à flexão, conforme as Figuras 12 e 16.

Percebe-se também que as fibras de madeira foram rompidas durante a fratura para realização do ensaio, mas permaneceram inseridas na matriz devido a boa ancoragem proporcionada pelo agente compatibilizante. A presença da alumina também é vista na Figura 26c em menor quantidade, mas condizente com o pequeno percentual de alumina utilizado nesta formulação.

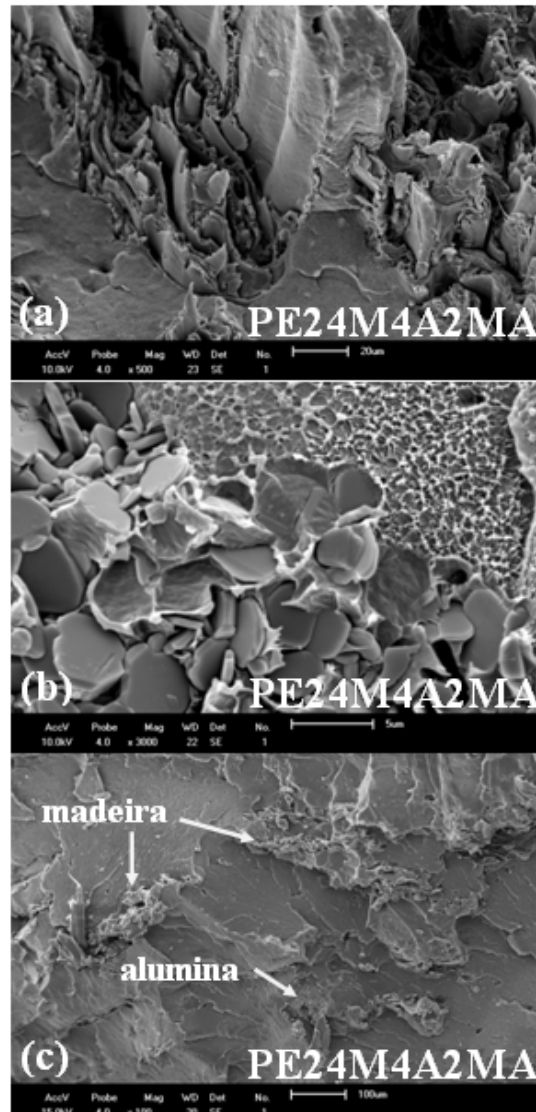


Figura 26: Micrografia de MEV do compósito PE24M4A2MA, (a) 3000 x, (b) 500 x e (c) 100 x.

Compósito PE19M9A2MA

Na formulação com 19% de madeira, 9% de alumina e 2% de agente compatibilizante observada nas micrografias da Figura 27a vê-se o grão de alumina e percebe-se a matriz polimérica aderida à superfície externa do grão. Percebe-se também pequenas áreas dentro do grão onde houve a penetração da matriz polimérica, mas que não contribuiu para o aumento dos valores das propriedades mecânicas. A amostra PE19M9A2MA apresentou o segundo melhor resultado nos ensaios de resistência à tração.

Na Figura 27b a alumina e a madeira aparecem inseridas na matriz polimérica e não percebem-se espaços vazios na interface dos componentes. Na Figura 27c visualiza-se detalhadamente a fibra da madeira distribuída de forma aleatória na matriz, houve o rompimento da

fibra percebendo-se as camadas da parede celular, mas não houve descolamento da mesma na matriz provavelmente devido a sua forte aderência. No estudo desenvolvido por Zabihzadeh *et al.* (2010) utilizando HDPE e pó de *Pinus taeda* observaram uma maior adesividade entre o pó de madeira e de HDPE com o uso de agente de acoplamento maleinizado.

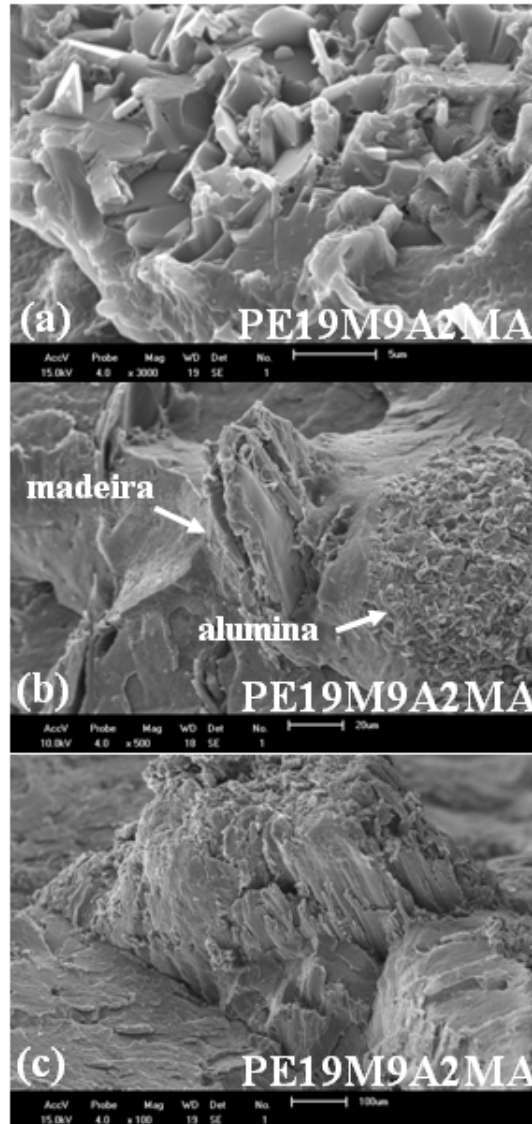


Figura 27: Micrografia de MEV do compósito PE19M9A2MA, (a) 3000 x, (b) 500 x e (c) 100x.

Compósito PE14M14A2MA

Nas micrografias da Figura 28a, 28b e 28c observa-se que foi mantida a boa interação entre os componentes e a matriz polimérica, repetindo-se os resultados observados nas micrografias das formulações anteriores. Não percebem-se espaços vazios nas interfaces dos componentes e na

distribuição dos mesmos pela matriz, denotando uma boa interação que permitirá que a madeira absorva e distribua de forma homogênea os esforços mecânicos aplicados ao compósito.

Esta boa interação entre matriz/cargas, observada nas Figuras 12 e 16 foi comprovada nos ensaios de resistência à tração e à flexão para os compósitos de dois componentes.

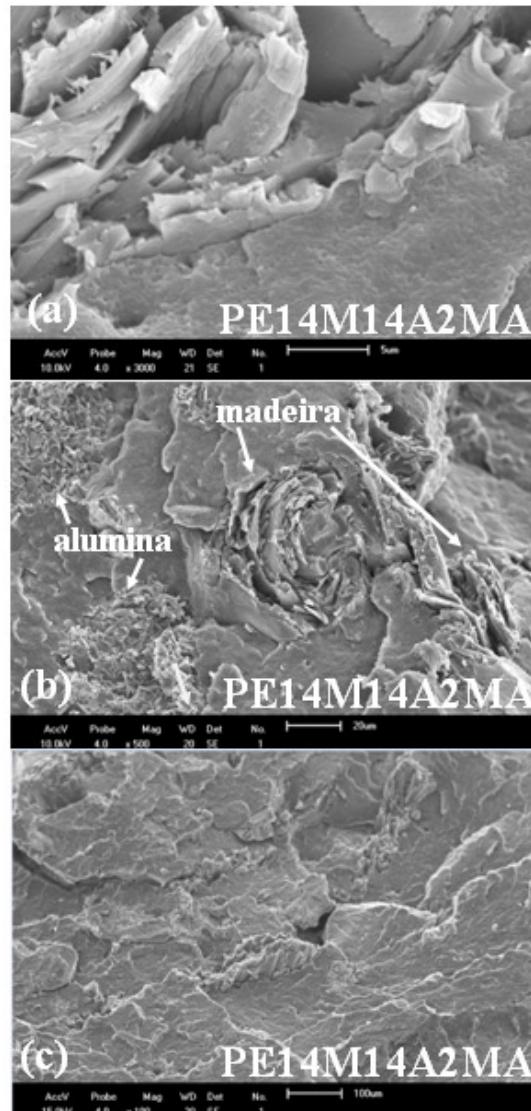


Figura 28: Micrografia de MEV do compósito PE14M14A2MA, (a) 3000 x, (b) 500 x e (c) 100 x.

5.5 Propriedades dinâmico-mecânicas - DMA

A técnica de análise dinâmico-mecânica permite analisar o efeito da carga no compósito, a temperatura de transição vítrea (T_g) através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular (CANEVAROLO, 2007).

5.5.1 DMA dos compósitos de um componente

Os compósitos contendo um componente foram caracterizados via DMA conforme Figuras 29, 31 e 31. Os resultados da $\tan \delta$ referem-se à fricção da interface entre o HDPE e o componente incorporado. O processo de relaxação em temperaturas superiores a 45 °C na região da transição α está associada com a fração cristalina do polietileno (TURI, 1997), esse aumento da temperatura de relaxação está associado com a tensão entre as lamelas da fase cristalina, segundo Kroschwitz (1990).

Nos compósitos de PE/M, conforme a Figura 29, houve um decréscimo no valor da $\tan \delta$ em relação ao HDPE puro. Este comportamento pode ser explicado devido à baixa mobilidade das cadeias gerado pela presença de partículas de madeira. Este comportamento não foi observado quando as partículas utilizadas foram as de alumina calcinada, indicando uma maior interação das cadeias poliméricas com a interface das fibras de madeira.

O decréscimo no pico de relaxação na faixa de temperaturas entre (-120 °C a -100 °C) é devido ao decréscimo da energia de absorção (menor dissipação viscosa) causado pela presença de partículas de madeira. Nesta mesma região pode ser observado a T_g dos compósitos onde o compósito PE33M2MA apresentou T_g -112,02 °C e valor menor para $\tan \delta$, o que confere a esta amostra uma maior interação entre os constituintes do compósito e a matriz polimérica, como sugere Sewda & Maiti (2013). Essa maior interação pode ser atribuída à presença do agente compatibilizante, que contribui para a adesão entre a madeira e a matriz como vimos na Figura 24 (a) e (b) do compósito PE33M2MA, e corroborado pelo resultado superior obtido por esta amostra no ensaio de resistência à tração.

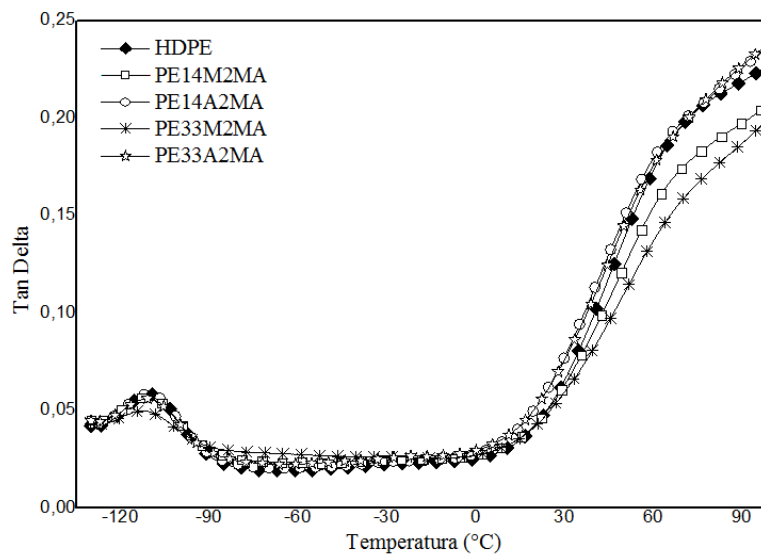


Figura 29: Tan δ para compósitos de um componente.

Observa-se na Figura 30 que há um decréscimo do módulo do armazenamento com o aumento da temperatura, isso pode ser atribuído ao aumento da mobilidade das cadeias laterais com o aumento da energia térmica. O movimento molecular das cadeias laterais na região amorfa interfacial, ou seja, entre as camadas cristalina e região amorfa, ganham energia suficiente para mover as cadeias, resultando um decréscimo na rigidez do sistema e gerando uma diminuição no módulo de armazenamento. Também se observa que a adição de fibras gera um aumento no módulo de armazenamento, este comportamento pode ser explicado devido ao aumento das restrições mecânicas, gerando uma diminuição na mobilidade das cadeias do polietileno. Dentro deste contexto as amostras contendo maior teor de carga (PE33A2MA e PE33M2MA) obtiveram um maior módulo de armazenamento.

A baixas temperaturas (entre $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) a amostra contendo alumina (PE33A2MA) obteve valores superiores às demais amostras, isto se deve ao fato da alumina possuir uma rigidez maior e inalterada em função da faixa de temperatura utilizada no experimento de análise de DMA. Por outro lado a amostra contendo madeira (PE33M2MA), em temperaturas superiores a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentou valores de E' superiores às demais amostras. O comportamento dos compósitos contendo madeira pode ser atribuído à variação de rigidez da madeira com o aumento da temperatura durante o experimento de DMA, e também à maior afinidade química entre a madeira e a matriz polimérica (ROSA, 2007). Esta afinidade química é corroborada pelos resultados mecânicos, onde esta amostra (PE33M2MA) obteve os melhores resultados entre os compósitos com um componente.

Nesta região do módulo de armazenamento (E'), denominada β , é onde ocorrem as relaxações das ramificações das cadeias (PAULA, 2011). Como o HDPE possui uma estrutura linear - sem ramificações - todos os materiais apresentaram comportamento similar, com diminuição de viscosidade, mas, sem picos β . Os valores obtidos nesta região reforçam o uso dos percentuais maiores de cargas, de forma a obter resultados mais satisfatórios nas propriedades finais dos compósitos.

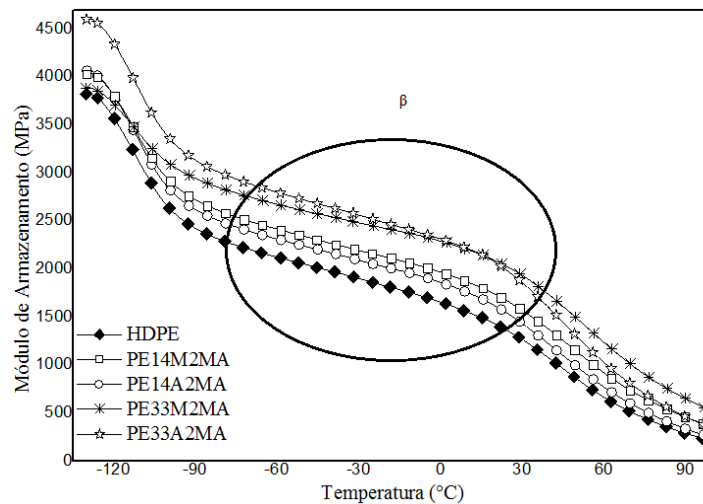


Figura 30: Módulo de armazenamento (E') para compósitos de um componente.

Na análise do módulo de perda dos compósitos de um componente (Figura 29) observa-se claramente duas regiões de transição, γ e α , respectivamente, enquanto o pico de transição β não é observado. A inexistência do pico na região de transição β é devido à ausência, ou pequena quantidade, de fase amorfa na região interfacial entre as fases cristalina e amorfa, ou dentro da fase cristalina. O módulo de perda está diretamente relacionado à energia dissipada devido ao calor gerado pela fricção interna das duas fases, cristalina e amorfa segundo Lewis & Nielsen (1970). Na Figura 29 observa-se que os compósitos tiveram um aumento da intensidade com o aumento da concentração dos seus componentes. Este resultado é atribuído ao aumento das restrições mecânicas que dificultam o processo de cristalização, diminuindo a cristalinidade do HDPE. Desta forma o aumento da concentração dos componentes gera um incremento na região interfacial entre a fase amorfa e cristalina, onde o maior valor para o módulo de perda é atribuído ao aumento da fase amorfa nestes compósitos. Em decorrência deste aumento da fase amorfa a amostra contendo alumina (PE33A2MA) obteve um módulo de perda maior do que a amostra contendo madeira (PE33M2MA), o que é corroborado pelos resultados superiores obtidos desta amostra para o ensaio de resistência ao impacto e inferiores para resistência à tração e flexão. O aumento da fase amorfa contribui na transferência para as partículas de alumina das forças exercidas sobre a matriz polimérica. O pico da temperatura de transição α corresponde à máxima temperatura que pode ser utilizada em aplicações deste compósito (MURAYAMA, 1987; ALBEROLA & MELE, 1997).

Percebe-se na Figura 29 que a relaxação encontrada na região entre -90 °C e -120 °C apresenta os menores valores para o módulo de perda no compósito com PE33M2MA. Por outro lado, na região de transição α , este compósito apresentou a maior temperatura em relação aos demais compósitos, indicando uma boa interação entre a carga vegetal e matriz polimérica.

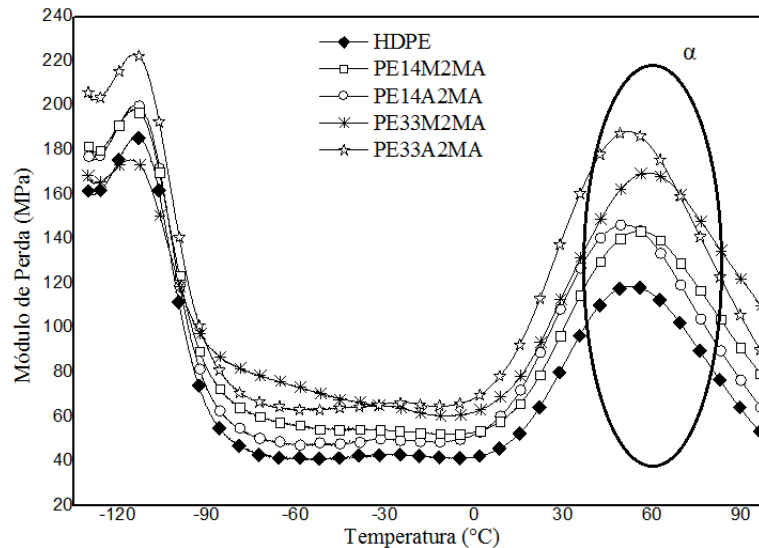


Figura 31: Módulo de perda (E'') para compósitos de um componente.

5.5.2 DMA dos compósitos de dois componentes

Os compósitos contendo dois componentes -madeira e alumina calcinada - foram caracterizados via DMA conforme Figuras 32, 33 e 34. Analisando a Figura 32 percebe-se valores similares para o pico da $\tan \delta$ entre todos os compósitos analisados, de forma semelhante ao obtido nos compósitos de um componente. Isto reforça a boa interação na interface dos compósitos e reforça a constatação de Correa *et al.* (2007), onde o fato de ter-se valores baixos para os picos da tangente de perda está diretamente relacionado à interação entre os componentes e a matriz polimérica.

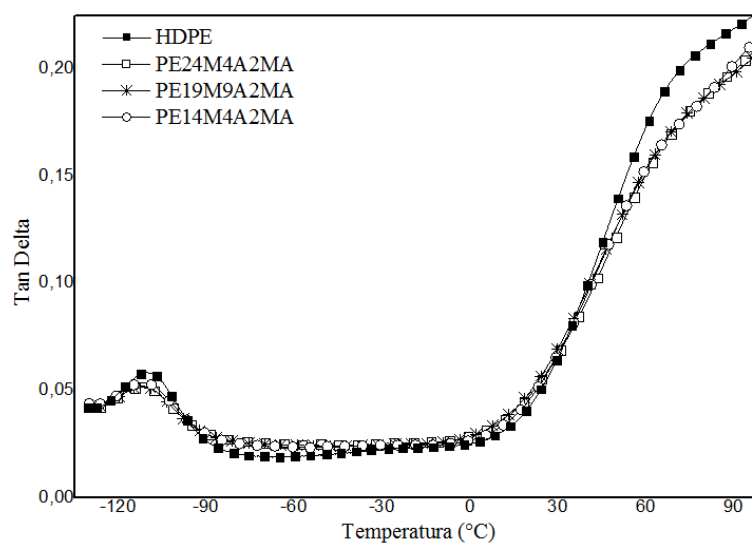


Figura 32: $\tan \delta$ dos compósitos de dois componentes.

Observa-se na Figura 33 que o módulo de armazenamento apresenta um comportamento similar, na faixa de temperatura entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem a presença de picos que caracterizariam a relaxação β . Nesta mesma faixa o compósito PE24M4A2MA apresentou valores superiores para o módulo de armazenamento, o que reforça o resultado, também superior, obtido para a resistência à flexão deste compósito.

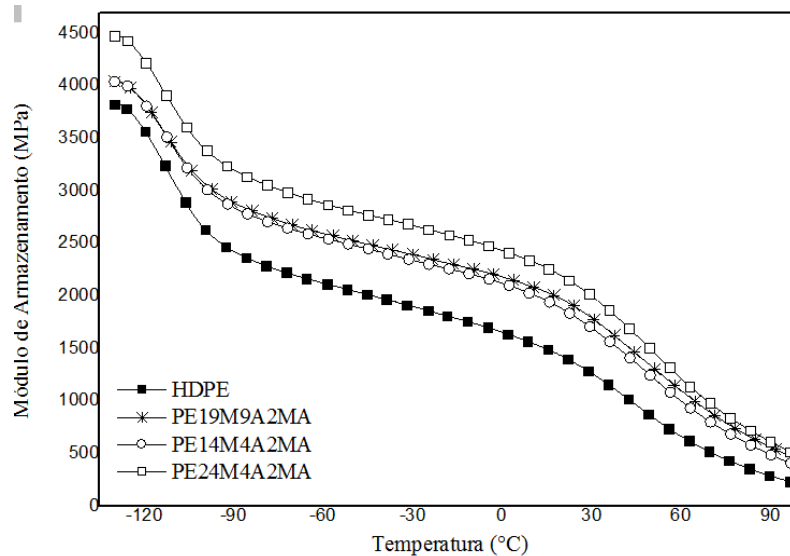


Figura 33: Módulo de armazenamento (E') para os compósitos de dois componentes.

Na Figura 34 observamos o módulo de perda para os compósitos de dois componentes, onde o menor pico $\text{Tan } \delta$ para o compósito PE24M4A2MA reforça a boa interação da interface carga/matriz observada na micrografia da Figura 26 e os resultados para a resistência à flexão e à tração deste compósito observados nas Figuras 12 e 16.

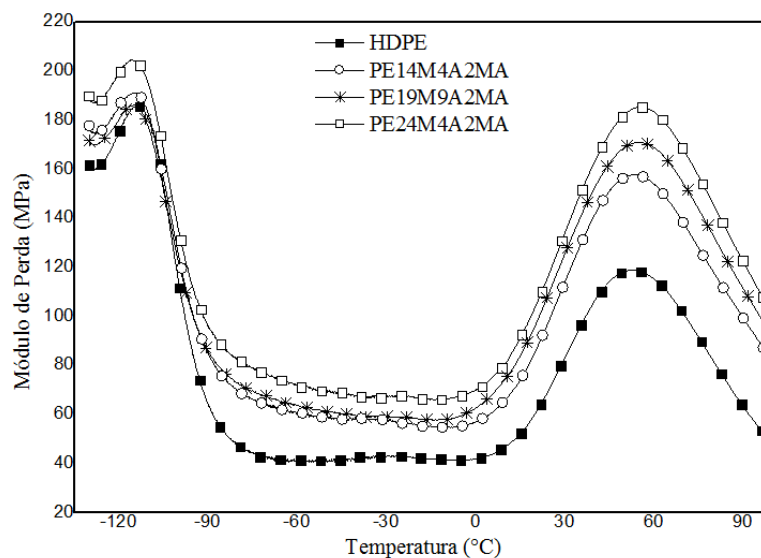


Figura 34: Módulo de perda (E'') para os compósitos de dois componentes.

Na Tabela 7 são apresentadas as temperaturas de transição γ e transição α do HDPE e das amostras ensaiadas, onde verificam-se valores semelhantes entre os compósitos de dois componentes, mas inferiores à T_g do HDPE. Isto significa que a adição de carga propicia que se trabalhe com temperaturas maiores que a convencional para o processamento destas misturas.

Tabela 7: Temperaturas de transição γ e transição α para o HDPE e amostras dos compósitos.

Amostra	γ (°C)	α (°C)
HDPE	-110,5	67,11
PE24M4A2MA	-111,9	67,75
PE19M9A2MA	-111,4	66,99
PE14M4A2MA	-111,7	67,11
PE14A2MA	-109,8	67,95
PE14M2MA	-111,1	66,11
PE33M2MA	-112,2	68,75
PE33A2MA	-110,7	66,64

5.6 Propriedades termogravimétricas

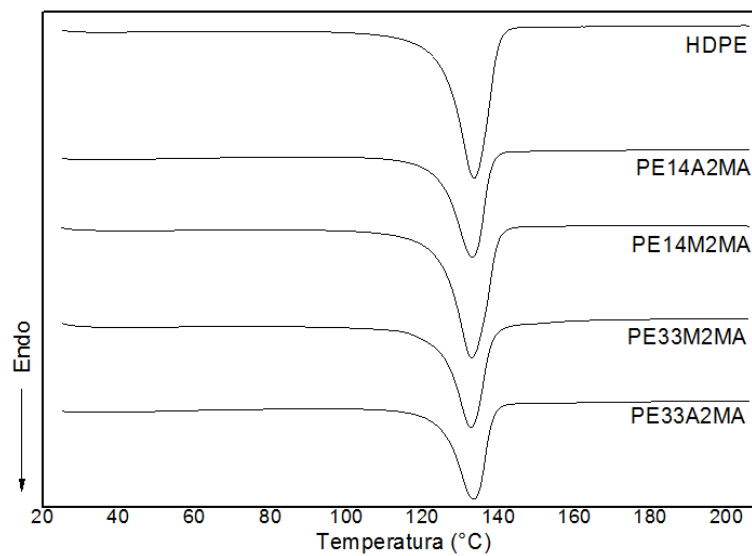
5.6.1 DSC dos compósitos de um componente

O valor utilizado para a temperatura de fusão do HDPE foi de ΔH^0 293 J.g⁻¹, valor considerado como padrão na literatura (FARAVELLI *et al.*, 2003). Entre as temperaturas de fusão das amostras com um componente não observou-se variação significativa com relação ao HDPE como vemos na Tabela 8 e na Figura 35, indicando que o acréscimo das cargas não alterou a temperatura para a fusão do compósito.

O fato dos valores de X_c dos compósitos ficarem abaixo do X_c do HDPE pode ser um indício de que as cargas utilizadas não atuaram como agentes nucleantes, que aumentariam a cristalinidade do compósito conforme relatado na literatura (GOMES *et al.*, 2013). Enquanto Correa *et al.* (2003) também observaram redução de até 50% no grau de cristalinidade de compósitos poliméricos utilizando farinha de madeira em polipropileno, Lei *et al.* (2007) constataram uma diminuição na cristalinidade de compósitos utilizando pó de *Pinus* e HDPE devido ao aumento da viscosidade do material ao acrescentar a carga vegetal, o que dificultaria a mobilidade molecular da matriz e o rearranjo cristalino do polímero no estado fundido.

Tabela 8: Temperatura de fusão dos compósitos de um componente.

$\Delta H^0_{293} \text{ J.g}^{-1}$			
	$\Delta H_f (\text{J.g}^{-1})$	$T_f (\text{°C})$	X_c
HDPE	183,5	133,5	62,6
PE14A2MA	129,0	133,0	44,0
PE14M2MA	166,3	132,9	56,8
PE33M2MA	117,4	132,7	40,1
PE33A2MA	113,9	133,4	38,9

**Figura 35:** DSC dos compósitos de um componente.

5.6.2 DSC dos compósitos de dois componentes

Na análise dos resultados da Tabela 09 e da Figura 36 vê-se que as temperaturas de fusão para o HDPE mantiveram-se sem alterações significativas. Entre estes compósitos o valor de X_c da mistura PE14M14A2MA foi o de menor valor, podendo explicar os valores inferiores apresentados por esta amostra nos ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto em comparativo com as outras amostras de dois componentes.

Tabela 9: Temperatura de fusão dos compósitos de dois componentes.

$\Delta H^0_{293} \text{ J.g}^{-1}$			
	$\Delta H_f (\text{J.g}^{-1})$	$T_f (\text{°C})$	X_c
HDPE	183,5	133,5	62,6
PE24M4A2MA	135,0	133,9	46,1
PE19M9A2MA	171,2	134,8	58,4
PE14M14A2MA	117,6	133,7	40,1

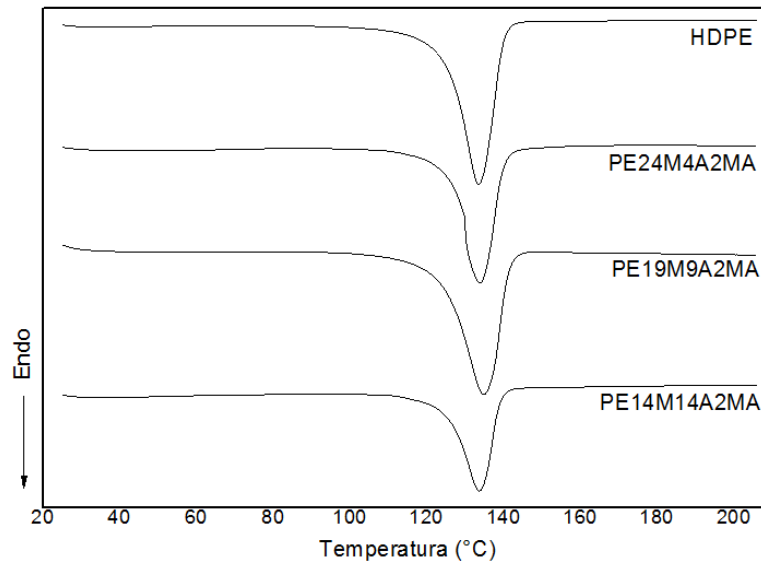


Figura 36: DSC dos compósitos de dois componentes.

5.7 Reologia oscilatória

5.7.1 Reologia dos compósitos de um componente

Analisando-se a Figura 37 observou-se o maior valor da viscosidade para o compósito com maior teor de madeira, seguido pelo de maior teor de alumina demonstrando a influência das cargas na propriedade reológica de um compósito.

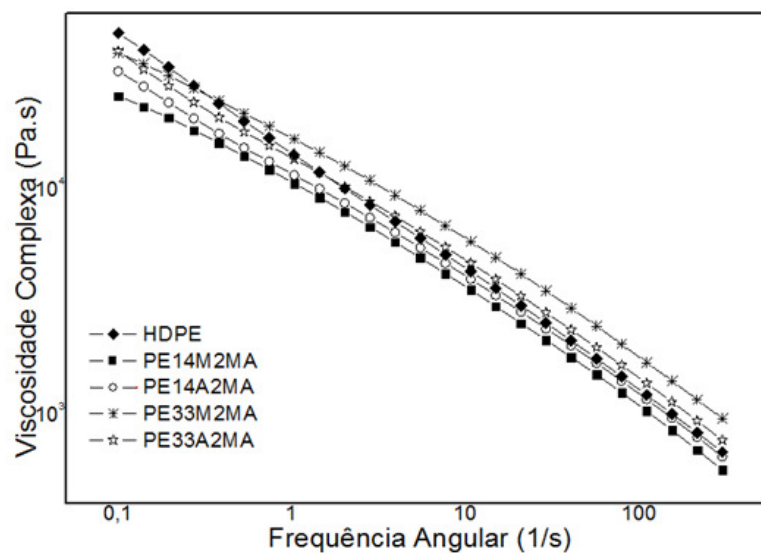


Figura 37: Viscosidade complexa entre os compósitos de um componente.

5.7.2 Reologia dos compósitos de dois componentes

Observando-se a Figura 38 visualiza-se o aumento da viscosidade para o compósito PE19M9A2MA em comparação aos outros compósitos. Porém pode-se verificar que os compósitos com maior teor de madeira podem ter apresentado estes resultados pois o acréscimo de carga vegetal contribui para o aumento da viscosidade ao diminuir a mobilidade das cadeias poliméricas no estado fundido. A natureza vegetal da carga propicia maior ancoragem ao polímero, como observou-se nas Figuras 26 e 27, e conseqüentemente aumenta sua viscosidade em altas frequências. Isto contribui para o aumento nos valores das propriedades mecânicas como observou-se nas Figuras 12 (Resistência à Tração) e 16 (Resistência à Flexão) destes compósitos.

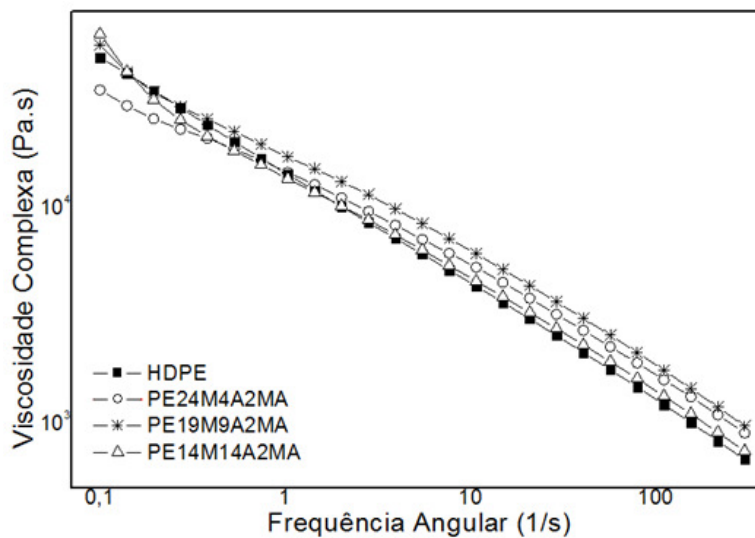


Figura 38: Viscosidade complexa entre os compósitos de dois componentes.

5.8 Temperatura de deflexão térmica - HDT

5.8.1 HDT dos compósitos de um componente

Na Figura 39 têm-se as temperaturas obtidas no ensaio para os compósitos de um componente e onde observa-se que o aumento do teor de carga, independente de ser madeira ou alumina, eleva a temperatura necessária para a deflexão dos compósitos ensaiados. O maior valor para temperatura de deflexão térmica apresentado pelo compósito PE33M2MA indica a diminuição da mobilidade molecular em função da boa interação da carga vegetal com a matriz polimérica. Este resultado corrobora o valor encontrado para esta amostra na Figura 31 e Tabela 7, onde apresenta a maior temperatura de transição α entre os compósitos testados, indicando a boa interação entre a carga vegetal e a matriz polimérica.

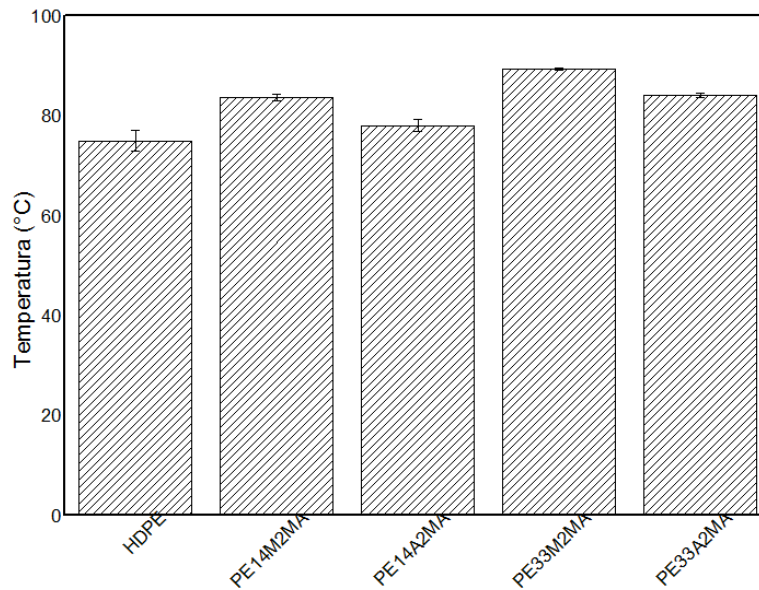


Figura 39: Temperatura de deflexão térmica dos compósitos de um componente.

5.8.2 HDT dos compósitos de dois componentes

Na Figura 40 observa-se que as temperaturas obtidas para os compósitos de dois componentes mantiveram-se semelhantes entre si e superiores ao do HDPE. Este aumento na temperatura de deflexão térmica pode ser explicado pela maior rigidez do material em relação ao HDPE, onde as cargas dos compósitos diminuem a mobilidade molecular da matriz polimérica.

Isto demonstra a boa interação entre as cargas e a matriz, corroborada nas micrografias das Figuras 26 a 28 e também nos resultados para os ensaios de resistência à tração e à flexão apresentados nas Figuras 12 e 16.

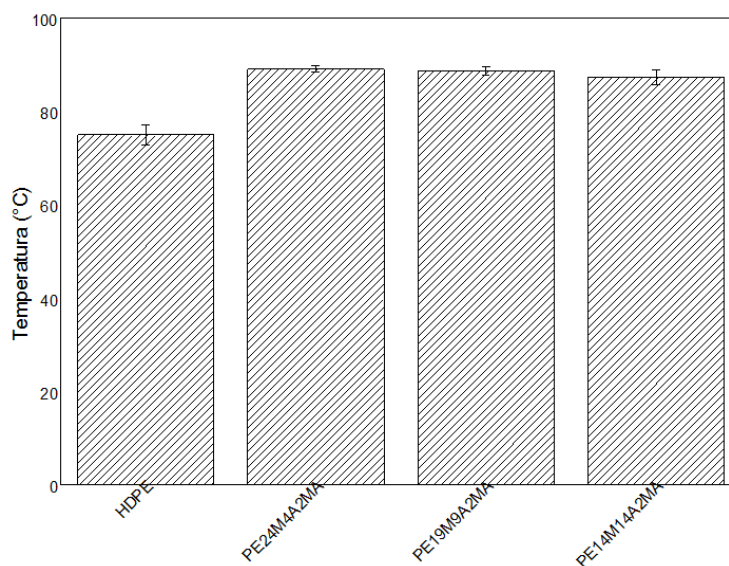


Figura 40: Temperatura de deflexão térmica dos compósitos de dois componentes.

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de compósitos utilizando cargas vegetal e mineral mostrou-se uma opção viável por ser de fácil processabilidade, e por obter resultados superiores nas propriedades mecânicas de resistência à tração e à flexão em comparação com o polímero puro.

O acréscimo de cargas, principalmente a vegetal, propiciou um aumento significativo nos resultados finais para as propriedades mecânicas. A presença da alumina nos compósitos de um componente também obteve resultados superiores em comparação ao HDPE, porém quando associada à madeira seu desempenho mostrou-se mais eficaz.

Para todas as formulações de compósitos atingiu-se o objetivo de aprimorar os resultados para as propriedades mecânicas, sendo que a mistura PE24M4A2MA apresentou o melhor desempenho entre todas e em comparação ao HDPE. As micrografias de MEV, através da visualização da aderência entre madeira e matriz polimérica dos compósitos em geral, corroboram os resultados obtidos para os ensaios de propriedades mecânicas dos compósitos que utilizaram o agente de acoplamento anidrido maleico.

O uso de silano como compatibilizante não se mostrou eficaz no comparativo com a mesma formulação utilizando anidrido maleico (PE9A0,5S e PE9A2MA) por não propiciar aumento significativo nos resultados para a resistência à tração e à flexão, sendo desta forma utilizado somente o MA para a continuidade das formulações.

Para a análise de DSC não houve alterações significativas nos valores das temperaturas de fusão e os valores para X_c mantiveram-se inferiores ao do HDPE o que comprova que as cargas não atuaram como agentes nucleantes, o que aumentaria a cristalinidade da matriz.

Na análise reológica dos compósitos observou-se que o acréscimo de cargas, principalmente a vegetal, aumenta o valor da viscosidade complexa do material. Isto se deve à dificuldade imposta pela presença da carga diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas.

Para os resultados apresentados no ensaio de HDT obteve-se valores superiores na temperatura à medida que aumenta o teor de carga. O aumento de temperatura de deflexão térmica ocorreu principalmente nas amostras contendo madeira e nos compósitos de dois componentes, evidenciando a possibilidade de uso de temperaturas de trabalho superiores às utilizadas para o HDPE puro.

Os resultados obtidos mostraram que os compósitos e os compósitos de dois componentes desenvolvidos apresentam boas propriedades mecânicas, com valores superiores às do polímero puro. Os melhores resultados foram obtidos com o compósito de dois componentes PE24M4A2MA, e com o compósito PE33M2MA.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sugere-se novo estudo para desenvolver uma metodologia mais eficiente para a compatibilização com silano para a carga mineral e /ou o uso de outros tipos de agentes de acoplamento a base de silano.

Estudos futuros também devem considerar o efeito da absorção de umidade por parte da madeira antes, durante e após o processamento dos compósitos.

9 REFERÊNCIAS

1. ABAL - Cadeia primária. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluminio/cadeia-primaria/>>. Acesso em: 24/09/2013.
2. AGUIAR, A.V.; SOUSA, V.A.; SHIMIZU, J.Y. Espécies de *pinus* mais plantadas no Brasil. *Sistemas de Produção*, v. 5, 2ª edição, versão on-line, ISSN 1678-8281, mai/2011.
3. ALBEROLA, N. D.; MELE, P. Interface and mechanical coupling effects in model particulate composites. *Polymer Engineering Science*, v. 37, p. 1712-1721.
4. ALBINANTE, S.R.; PACHECO, É.B.A.V.; VISCONTE, L.L.Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, nº 1, p. 114-122, 2013.
5. Alumina calcinada A-2. ALCOA S/A.
6. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA).
7. ANEYRAO, T. Properties, processing and application of silicon carbide, aluminium oxide and diamond. Seminar on Material Engineering, nº 16, 2012. UMRER College of Engineering, New Delhi, India.
8. AZWA, Z.N.; YOUSIF, B.F.; MANALO, A.C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, v. 47, p. 424–442, 2013.
9. BO, L.; DE-DING, L.; JUN-HAO, Z.; BING-YE, H. Current Status and Development Prospect of Wood Modification Technology. **Journal China Wood Industry**, v. 1, ISSN: 1001-8654, 2009.
10. BORSOI, C.; BERWIG, K.H.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A.J. The Photodegradation and Biodegradation of rEPS/Curaua Fiber Composites. **Polymer Composites**, v. 34, p. 967–977, 2013.
11. CÂNDIDO, G.M.; REZENDE, M.C.; DONADON, M.V.; ALMEIDA, S.F.M. Fractografia de Compósito Estrutural Aeronáutico Submetido à Caracterização de Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I. **Polímeros**, v. 22, nº 1, p. 41-53, 2012.
12. CANEVAROLO, S.V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Artliber Editora, p. 263, 2007.
13. CASARIL, A.; GOMES, E. R.; SOARES, M. R.; FREDEL, M. C.; AL-QURESHI, H. A. Análise micromecânica dos compósitos com fibras curtas e partículas. **Revista Matéria**, v. 12, nº 2, p. 408– 419, 2007.

14. DAL CASTEL, C.; PELEGRINI JR, T.; BARBOSA, R. V.; LIBERMAN, S. A.; MAULER, R. S. Properties of silane grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 41, p. 185-191, 2010.
15. CHANG, M.-K.; HWANG, S.-S.; LIU, S.-P. Flame retardancy and thermal stability of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites with alumina trihydrate and montmorillonite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, xxx (2013) xxx–xxx, aceito em 02-10-2013.
16. COLOMBO, P. Ceramic foams: fabrication, properties and application. **Key Engineering Materials**, Vol. 206–213, p. 1913-1918, 2002.
17. CORREA, C.A.; FONSECA, C.N.P.; NEVES, S. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, nº 3, p. 154-165, 2003.
18. CORREA, C.A.; RAZZINO, C.A; HAGE JR, E. Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene-wood composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.20, p. 323-339, 2007.
19. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Instituto de Química, UERJ. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
20. DIAZ, C.A.; AFRIFAH, K.A.; JIN, S.; MATUANA, L. M. Estimation of modulus of elasticity of plastics and wood plastic composites using a Taber stiffness tester. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 67–70, 2011.
21. DITTENBER, D.B.; RAO, H.V.S.G. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites: Part A**, v. 43, p. 1419–1429, 2012.
22. DOUCE, J.; BOILOT, J-P.; BITEAU, J.; SCODELLARO, L.; JIMENEZ, A. Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particle in polysiloxane coatings. **Thin Solid Films**, v. 466, p. 114-122, 2004.
23. EBEWELE, R.O. **Polymer Science and Technology**, Editora CRC Press LLC, p. 129-140, 2000.
24. FABIYI, J.S.; McDONALD, A.G. Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1434–1440, 2010.
25. FARAVELLI, T.; BOZZANO, G.; COLOMBO, M.; RANZI, E. & DENTE, M. **Journal Analytical Applied Pyrolysis**, v. 70, p.761, 2003.
26. FARUK, O.; MATUANA, L.M. Nanoclay reinforced HDPE as a matrix for wood-plastic composites. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 2073-2077, 2008.

27. FONSECA, S. B. C. Materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras usados na engenharia civil: características e aplicações. **ITMC**, v. 35, LNEC, 2005.
28. GOMES, T. S.; VISCONDE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte 1. Avaliação mecânica e térmica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.23, p. 206-211, 2013.
29. HABASHI, F. A. Short history of hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, n.79, p. 15-22, 2005.
30. HETZER, M.; KEE, D. Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, p. 1083-1093, 2008.
31. HILLIG, É.; IWAKIRI, S.; ANDRADE, M. Z.; ZATTERA, A. J. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. **Sociedade de Investigações Florestais**, v.32, n.2, p.299-310, 2008.
32. HILLIG, É.; IWAKIRI, S.; HASELEIN, C.R.; BIANCHI, O.; HILLIG, D.M. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira – parte II – extrusão em dupla-rosca. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 2, p. 335-347, 2011.
33. HO, M.; WANG, H.; LEE, J-H.; HO, C.; LAU, K.; LENG, J.; HUI, D. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. **Composites: Part B**, v. 43, p. 3549-3562, 2012.
34. HOSSEINAEIA, O.; WANG, S.; ENAYATI, A.A.; RIALS, T.G. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites. **Composites: Part A**, v. 43, p. 686–694, 2012
35. JAWAID, M.; KHALIL, A.H.P.S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymer**, v. 86, p. 1-18, 2011.
36. JEAMTRAKULL, S.; KOSITCHAIYONG, A.; MARKPIN, T.; ROSARPITAK, V.; SOMBATSOMPOP, N. Effects of wood constituents and content, and glass fiber reinforcement on wear behavior of wood/PVC composites. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2721-2729, 2012.
37. KABIR, M.M.; WANG, H.; LAU, K.T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2883–2892, 2012.
38. KEENER, T.J.; STUART, R.K.; BROWN, T.K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. **Composites: Part A**, v. 35, p. 357–362, 2004.
39. KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. **Química da Madeira**, Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, CPGEF/UFPR, p. 21-47, 2005.

40. KROSCSWITZ, J.I. Concise Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley and Sons, New York, 1990.
41. LEI, Y.; WU, Q.; YAO, F.; XU, Y. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites. **Composites Part A**, n° 38, p. 1664-1674, 2007.
42. LEWIS, T.B., NIELSEN, L.E. Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites. **Journal of Applied Polymer Science**, n° 14, v 6, p. 1449-1471, 1970.
43. LU, J. Z.; WU, Q.; NEGULESCU, II. The influence of maleation on polymer adsorption and fixation, wood surface watability, and interfacial bonding strength in wood-PVC composites. **Wood Fibre Science**, v.34, p. 434-459, 2001.
44. MADSEN, B.; THYGESEN, A.; LILHOLT, H. Plant fibre composites – porosity and stiffness. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1057–1069, 2009.
45. MARERI, P.; BASTIDE, S.; BINDA, N.; CRESPIY, A. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment. **Composites Science and Technology**, v. 58, p. 747-752, 1998.
46. MATOSKI, Adalberto. **Utilização de pó de madeira com granulometria controlada na produção de painéis de cimento-madeira**. 2005. 202f. (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
47. MAYA, J.J.; SABU, T. Review Biofibres and Biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.
48. MONTEIRO, S.N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R.J.; MARGEM, F.M. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites - An overview. **Materials Science & Engineering A**, v. 557, p. 17-28, 2012.
49. MURAYAMA, T. Polymers: an encyclopedic source book of engineering properties encyclopedia reprint series. John Wiley & Sons, New York, 1987.
50. NDIAYE, D.; FANTON, E.; MORLAT-THERIAS, S.; VIDAL, L.; TIDJANI, A.; GARDETTE, J. L. Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 2779-2784, 2008.
51. NIELSEN, L.E. Mechanical properties of polymers and composites, v. 2. **Marcel Dekker Inc**, New York, USA, 1974.
52. OU, R.; XIE, Y.; WOLCTT, M.P.; YUAN, F.; WANG, Q. Effect of wood cell wall composition on the rheological properties of wood particle/high density polyethylene composites (a). **Composites Science and Technology**, v. 93, p. 68–75, 2014.

53. OU, R.; XIE, Y.; WOLCOTT, M.P.; YUAN, F.; WANG, Q. Morphology, mechanical properties, and dimensional stability of wood particle/high density polyethylene composites: Effect of removal of wood cell wall composition (b). **Materials & Design**, v. 58, p. 339–345, 2014.
54. PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Editora Artliber, p. 109-124, 2008.
55. PAULA, Paula Gomes de. 2011. 102f. (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro.
56. PELTOLA, H.; PÄÄKKÖNEN, E.; JETSU, P.; HEINEMANN, S. Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 61, p. 13–22, 2014.
57. POLETTO, M.; SCHNEIDER, V.E.; ZATTERA, A.J.; SANTANA, R.M.C. Geração de resíduos poliméricos e de resíduos de madeira no município de Caxias do Sul e as perspectivas de aproveitamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre, RS.
58. POLETTO, M.; ZATTERA, A.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148–153, 2012.
59. POLETTO, M.; ZENI, M.; ZATTERA, A.J. Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/ wood flour composites. **Journal of thermoplastic composite materials**, v. 25, n° 7, p. 821-833, 2012.
60. PÖLLÄNEN, M.; SUVANTO, M.; PAKKANEN, T.T. Cellulose reinforced high density polyethylene composites — Morphology, mechanical and thermal expansion properties. **Composites Science and Technology**, v. 76, p. 21–28, 2013.
61. RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. Editora Artliber, 2007.
62. RAJ, R.G.; KOKTA, B.V; MALDAS, D; DANEALULT, C. Use of wood fibers in termoplastics. VII. The effect of coupling agents in polyethylene-wood fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.7, p 1089-1103, 1989.
63. REDIGHIERI, K.I.; COSTA, D.A. Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n° 1, p. 5-11, 2008.
64. RENNER, K.; KENYÓ, C.; MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Micromechanical deformation processes in PP/wood composites: Particle characteristics, adhesion, mechanisms. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1653–1661, 2010.

65. ROSA, Simone Maria Leal. **Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com casca de arroz**. 2007. 92f. (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
66. SANTOS, E.F.; MORESCO, M.; ROSA, S.M.L.; NACHTIGALL, S.M.B. Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento. **Polímeros**, v. 20, nº 3, p. 215-220, 2010.
67. SATO, A.K. **Desenvolvimento e caracterização de um compósito híbrido de polipropileno homopolímero e micro fibra de sílica amorfa e fibra de madeira, utilizando agente de acoplagem**. 2008. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Campinas, Campinas.
68. SEWDA, K.; MAITI, S.N. Dynamic mechanical properties of high density polyethylene and teak wood flour composites. **Polymer Bulletin**, v. 70, p. 2657-2674, 2013.
69. SHACKELFORD, J. F. Mudança de estrutura – crescimento de grão. **Ciência dos Materiais**.
70. SHERELY, A.P.; ABDERRAHIM, B.; IBOS, L.; CANDAU, Y.; KURUVILLA, J.; SABU, T. Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. **Composites: Part A**, v. 39, p. 1582-1588, 2008.
71. SILVA, L.J.; PANZERA, T.H.; VELLOSO, V.R.; CHRISTOFORO, A.L.; SCARPA, F. Hybrid polymeric composites reinforced with sisal fibres and silica microparticles. **Composites: Part B**, v. 43, p. 3436-3444, 2012.
72. SOBCZAK, L.; LANG, R.W.; HAIDER, A. Polypropylene composites with natural fibers and wood – General mechanical property profiles. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 550–557, 2012.
73. STAPOUNTZI, O. A.; CHARALAMBIDES, M. N.; WILLIAMS, J. G. Micromechanical models for stiffness prediction of alumina trihydrate (ATH) reinforced poly (methyl methacrylate) (PMMA): Effect of filler volume fraction and temperature. **Composites Science and Technology**, v. 69, Issues 11-12, p. 2015–2023, 2009.
74. TASDEMIR, M.; BILTEKIN, H.; CANEBA, G.T. Preparation and characterization of LDPE and PP - wood fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3095-3102, 2009.
75. TEIXEIRA, R.P. **Influencia da adição de alumina nas propriedades de compósitos de matriz polimérica para restaurações provisórias dentais**. 2008. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
76. TURI, E.A. Thermal characterization of polymeric materials. Academic Press, San Diego, 1997.

77. VALENTE, M.; SARASINI, F.; MARRA, F.; TIRILLO, J.; PULCI, G. Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization. **Composites: Part A**, v. 42, p. 649–657, 2011.
78. VIANNA, L.W.; CORREA, C.A. Efeitos do tipo de poliestieno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, p. 339-348, 2004.
79. XIE, Y.; HILL, C.A.S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 806–819, 2010.
80. YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v.31, p. 576-602, 2006.
81. ZABIHZADEH, S. M.; EBRAHIMI, G.; DASTOORIAN, F. Effect of Wood Species and Coupling Agent on Mechanical Properties of Wood Flour/HDPE Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, published online 21 May 2009, Doi: 10.1177/0731684409103078.

8 APÊNDICE

Para o desenvolvimento desta dissertação foram formuladas 26 (vinte e seis) formulações utilizando-se HDPE como matriz polimérica e *Pinus taeda* e alumina como cargas. Os percentuais de cada componente e para cada formulação são apresentados na Tabela I abaixo. Após ensaios mecânicos preliminares com todas as amostras desenvolvidas optou-se por dar continuidade ao trabalho com as amostras que obtiveram os maiores valores para as propriedades de resistência à flexão e resistência à tração.

Tabela I: Formulações desenvolvidas para estudo preliminar desta dissertação de mestrado.

Componentes / (%)Compósitos	HDPE (%)	PEgMA (MA) (%)	VTES (S) (%)	Pó de madeira (M) (%)	Alumina (A) (%)
PE24M4A2MA	70	2	0	24	4
PE19M9A2MA	70	2	0	19	9
PE14M14A2MA	70	2	0	14	14
PE0M0A0MA	100	0	0	0	0
PE0M0A2MA	98	2	0	0	0
PE0M0A0MA0,5S	99,5	0	0,5	0	0
PE0M4A2MA	94	2	0	0	4
PE0M9A2MA	89	2	0	0	9
PE0M9A0MA0,5S	90,5	0	0,5	0	9
PE0M9A0MA	91	0	0	0	9
PE14M0A2MA	84	2	0	14	0
PE0M14A2MA	84	2	0	0	14
PE24M0A2MA	74	2	0	24	0
PE19M0A2MA	79	2	0	19	0
PE19M0A0MA	81	0	0	19	0
PE28M0A2MA	70	2	0	28	0
PE0M28A2MA	70	2	0	0	28
PE33M0A2MA	65	2	0	33	0
PE0M33A2MA	65	2	0	0	33
PE38M0A2MA	60	2	0	38	0
PE0M38A2MA	60	2	0	0	38
PE24M4A2MA0,5S	69,5	2	0,5	24	4
PE19M9A2MA0,5S	69,5	2	0,5	19	9
PE14M14A2MA0,5S	69,5	2	0,5	14	14
*PE24M4A2MA0,5S	93,5	2	0,5	0	4
*PE24M4A2MA	70	2	0	24	4

* Formulações utilizando somente a granulometria da madeira *mesh/Tyler 48#*.