

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
PREPARADOS COM POLIESTIRENO EXPANDIDO
RECICLADO E PÓ DE MADEIRA

MATHEUS POLETTO

Caxias do Sul

2009

MATHEUS POLETO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PREPARADOS COM
POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO E PÓ DE MADEIRA**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau
de Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade

**Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José
Zattera**

Caxias do Sul

2009

“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PREPARADOS COM
POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO E PÓ DE MADEIRA”

Matheus Poletto

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração: Processamento e Reciclagem de Materiais Poliméricos.

Caxias do Sul, 18 de Dezembro de 2009.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Ademir José Zattera (Co-orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Éverton Hillig
Universidade Estadual do Centro-Oeste

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

Prof. Dr. Rodrigo Panosso Zeilmann
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

CBECIMAT 2008

18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
Porto de Galinhas, PE, Brasil. 24 a 28 de Novembro de 2008.

Título: Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo e serragem de *Pinus elliottii*

Autores: Matheus Poletto, Juliane Dettenborn, Vania Elisabete Schneider, Mara Zeni, Ademir José Zattera.

COMATCOMP 2009

V International Conference on Science and Technology of Composite Materials
8º Congresso Nacional de Materiales Compuestos
Donostia, San Sebastián, Espanha. 07 a 09 de Outubro de 2009.

Título: Effect of interface modification with styrene-co-maleic anhydride oligomers on the mechanical properties of recycled polystyrene-lignocellulosic fiber composites

Autores: Matheus Poletto, Juliane Dettenborn, Mara Zeni, Ademir José Zattera.

CBPOL 2009

10º Congresso Brasileiro de Polímeros
Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 13 a 17 de Outubro de 2009.

Título: Influência do comprimento das fibras nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de poliestireno e fibras de sisal

Autores: Matheus Poletto, Juliane Dettenborn, Eduardo Dall’Agnol, Mara Zeni, Ademir José Zattera.

CBPOL 2009

10º Congresso Brasileiro de Polímeros
Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 13 a 17 de Outubro de 2009.

Título: Efeito da adição de diferentes quantidades de poli(estireno-co-anidrido maleico) na adesão interfacial de compósitos de poliestireno e fibras de celulose

Autores: Matheus Poletto, Juliane Dettenborn, Mara Zeni, Ademir José Zattera.

TRABALHO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

REVISTA IBEROAMERICANA DE POLÍMEROS, Vol 11, nº 3, Junho 2010

Título: Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo e serragem de *Pinus elliottii*

Autores: Matheus Poletto, Juliane Dettenborn, Ademir José Zattera, Mara Zeni.

TRABALHOS SUBMETIDOS A PERIÓDICOS

POLYMER BULLETIN

Título: Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and activation energy of wood

Autores: Matheus Poletto, Juliane Dettenborn, Vinicius Pistor, Mara Zeni Andrade, Ademir José Zattera.

EPÍGRAFE

“É possível mudar nossas vidas e a atitude daqueles que nos cercam simplesmente mudando a nós mesmos.”

Rudolf Dreikurs

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais Nelson e Neusa pelo
incentivo para seguir em frente conquistando
os sonhos outrora almejados.
A minha irmã Giovanna pelo apoio quando
decidi ingressar neste caminho.

AGRADECIMENTOS

À professora Dr^a. Mara Zeni Andrade pela orientação durante a realização deste trabalho

Ao professor Dr. Ademir José Zattera pelo apoio e co-orientação ao trabalho realizado.

Às Sartomer Company pela doação dos copolímeros utilizados, a Associação de Recicladores Serrano pela doação dos resíduos de poliestireno e a Madarco S/A pela doação do pó de madeira .

Ao professor MSc. Rudinei Fiorio por toda colaboração prestada durante o desenvolvimento do trabalho e pela amizade que edificamos ao longo da construção desta dissertação.

À professora Dr^a. Vania Elisabete Schneider por toda a amizade e ajuda nos momentos difíceis.

Ao doutorando Otávio Bianchi pela realização das análises de cromatografia por exclusão de tamanho.

Aos técnicos do LPOL Jorge Gomes, Damiani Büdke e Maira Finkler pelo auxílio nas etapas de processamento e análise dos materiais.

Aos meus colegas e amigos Heitor Luiz Ornaghi Junior, Samuel Brando Susin, Patrícia Poletto, Arthur Tompson e Diego Piazza pela troca de experiências.

À minha amiga Juliane Dettenborn, acadêmica da UCS, pelo auxílio nas etapas de processamento e caracterização dos materiais.

Aos meus colegas do LPOL pelos momentos de trabalho e descontração.

A todos que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xii
SIGLAS E ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	2
1.1.1 Objetivo geral.....	2
1.1.2 Objetivos específicos	2
1.2 JUSTIFICATIVA	3
1.3 CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 POLIESTIRENO	5
2.1.1 Características e aplicações.....	5
2.1.2 Poliestireno expandido.....	6
2.1.3 O mercado nacional do EPS.....	6
2.2 MADEIRA	8
2.2.1 Classificação da madeira.....	8
2.2.2 Composição química da madeira	9
2.2.3 Resíduos de madeira	10
2.3 COMPÓSITOS.....	12
2.3.1 Interface em compósitos poliméricos.....	13
2.3.2 Ecocompósitos	15
2.4 ANÁLISE TERMO DINÂMICO-MECÂNICA	15
2.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS CELULÓSICAS	20
2.6 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM RESÍDUOS DE MADEIRA	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	26
3.1.1 Poliestireno expandido reciclado	26
3.1.2 Pó de madeira.....	26
3.1.3 Copolímeros de estireno e anidrido maleico	26
3.2 MÉTODOS	27
3.3 PROCESSAMENTO DOS RESÍDUOS DE POLIESTIRENO EXPANDIDO	27
3.4 EXTRUSÃO	28
3.5 INJEÇÃO.....	30
3.6 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS COM DIFERENTES TIPOS E TEORES DE SMA	30
3.7 COMPÓSITOS DESENVOLVIDOS COM DIFERENTES TEORES DE PÓ DE MADEIRA	31
3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DOS COMPÓSITOS	32
3.8.1 Densidade.....	32
3.8.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	33
3.8.3 Microscopia eletrônica de varredura	34
3.8.4 Índice de Fluidez.....	34
3.8.5 Determinação da massa molar	34
3.8.6 Análise granulométrica	34
3.8.7 Calorimetria diferencial de varredura	35
3.8.8 Ensaio mecânicos	35
3.8.9 Análise termo dinâmico-mecânica	36
3.8.10 Análise termogravimétrica.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 POLIESTIRENO EXPANDIDO	38
4.1.1 Densidade.....	38

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	38
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
4.1.4 Índice de Fluidez.....	40
4.1.5 Massa molar	40
4.2 PÓ DE MADEIRA	40
4.2.1 Análise granulométrica	40
4.2.2 Densidade.....	41
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
4.3 COPOLÍMEROS DE ESTIRENO E ANIDRIDO MALEICO.....	43
4.3.1 Calorimetria diferencial de varredura	43
4.3.2 Massa molar	43
4.4 COMPÓSITOS COM DIFERENTES TIPOS E TEORES DE SMA	44
4.4.1 Ensaio de flexão	44
4.4.2 Análise de termo dinâmico-mecânica	45
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura	48
4.4.4 Definição do tipo e teor de agente compatibilizante	49
4.5 COMPÓSITOS COM DIFERENTES TEORES DE PÓ DE MADEIRA	50
4.5.1 Densidade.....	50
4.5.2 Ensaio mecânicos	52
4.5.3 Análise termo dinâmico-mecânica	55
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
4.5.5 Análise termogravimétrica.....	66
5 CONCLUSÕES	70
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
7 REFERÊNCIAS	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do poliestireno	5
Figura 2: Micrografias (MEV) do aspecto celular e da fina espessura de parede do EPS	6
Figura 3: Fardos de EPS acumulados nas centrais de triagem de resíduos sólidos de Caxias do Sul	8
Figura 4: Aspecto geral das árvores provenientes de coníferas (A) e de folhosas (B). Seção transversal típica mostrando a anatomia de coníferas (C) com os canais de resina da planta e de folhosas (D) com a presença de vasos ou poros característicos.....	9
Figura 5: Estrutura química da celulose	10
Figura 6: Destinação dos resíduos de madeira do pólo moveleiro da Serra Gaúcha.....	12
Figura 7: Representação da formação do material compósito reforçado por fibras curtas	13
Figura 8: Proposta de interação entre o compatibilizante e a superfície das fibras de reforço ..	14
Figura 9: Variação do módulo de armazenamento com a temperatura mostrando as várias regiões do comportamento viscoelástico.	16
Figura 10: Comportamento de $\tan \delta$ para alguns materiais estudados	18
Figura 11: Micrografias (MEV) dos compósitos de PP/fibra de celulose sem (a) e com compatibilizante (b).....	22
Figura 12: Micrografias (MEV) dos compósitos de HDPE/fibra de madeira sem (a) e com 3% em massa de compatibilizante (b)	23
Figura 13: Resíduos de EPS antes e após moldagem por compressão.....	28
Figura 14: Aspecto do material após moldagem por compressão e moagem.....	28
Figura 15: Extrusora dupla rosca utilizada no processamento dos compósitos.	29
Figura 16: Conformação da rosca utilizada no processo de extrusão	29
Figura 17: $\tan \delta$ de compósitos em função da temperatura.....	36
Figura 18: Curva sigmóide gerada a partir da integração da curva obtida na Figura 17	37
Figura 19: Espectro de infravermelho da amostra de EPS-r.....	39
Figura 20: Aspecto morfológico (MEV) do EPS-r após extrusão/injeção.....	39
Figura 21: Distribuição do tamanho de partícula do pó de madeira.....	40
Figura 22: Micrografias (MEV) do pó de madeira aspecto geral (a) e detalhe da superfície do material (b).....	42

Figura 23: Resistência a flexão dos compósitos de EPS-r/pó de madeira com diferentes tipos e teores de SMA	44
Figura 24: Módulo de flexão dos compósitos de EPS-r/pó de madeira com diferentes tipos e teores de SMA	45
Figura 25: Módulo de armazenamento dos compósitos de EPS-r/pó de madeira sem e com 2% em massa de SMA, detalhe na região entre 35°C e 45°C.	46
Figura 26: Tan delta dos compósitos de EPS-r/pó de madeira sem e com 2% em massa de SMA	47
Figura 27: Micrografias (MEV) dos compósitos de EPS-r/pó de madeira sem (a) e com a adição de 2% em massa de SMA 2000 (b).....	49
Figura 28: Densidade dos compósitos de EPS-r com pó de madeira em função do teor de reforço.....	51
Figura 29: Teor de vazios dos compósitos de EPS-r com pó de madeira em função do teor de reforço.....	51
Figura 30: Módulo de flexão dos compósitos EPS-r/pó de madeira com e sem agente compatibilizante	53
Figura 31: Comportamento do módulo de flexão experimental e previsto pela regra das misturas (limites inferior e superior) para os compósitos de EPS-r/pó de madeira	54
Figura 32: Resistência ao impacto dos compósitos de EPS-r/pó de madeira em função do teor de carga e da utilização de agente compatibilizante.....	55
Figura 33: Módulo de armazenamento dos compósitos de EPS-r/pó de madeira sem (a) e com (b) compatibilizante, detalhe na região entre 30°C e 50°C	56
Figura 34: Módulo de perda para os compósitos de EPS-r com diferentes teores de pó de madeira sem (a) e com (b) compatibilizante	59
Figura 35: Tan δ dos compósitos de EPS-r com diferentes teores de pó de madeira sem (a) e com (b) compatibilizante.....	61
Figura 36: Micrografias de MEV dos compósitos de EPS-r/pó de madeira sem (esquerda) e com (direita) agente compatibilizante	65
Figura 37: Análises termogravimétricas do EPS-r e do pó de madeira	66
Figura 38: Curvas da primeira derivada da perda de massa do EPS-r e do pó de madeira	67
Figura 39: Curvas da perda de massa para os compósitos de EPS-r/pó de madeira sem (a) e com (b) a adição de agente compatibilizante	67
Figura 40: Curvas da perda de massa dos compósitos de EPS-r com 40% em massa de pó de madeira em comparação com a curva teórica	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Copolímeros comerciais, poli(estireno-co-anidrido maleico) utilizados como agentes compatibilizantes	27
Tabela 2: Formulações dos compósitos (% massa) EPS-r/SMA/Pó de madeira	31
Tabela 3: Formulações dos compósitos com diferentes teores de pó de madeira (% massa)...	31
Tabela 4: Densidade do EPS conforme recebido e após moldagem por compressão e extrusão/injeção.....	38
Tabela 5: Massa molar determinada por SEC para amostra de EPS-r	40
Tabela 6: Distribuição do tamanho de partícula do pó de madeira.....	41
Tabela 7: Tg dos copolímeros de estireno e anidrido maleico.....	43
Tabela 8: Massa molar determinada por SEC para as amostras de SMA.....	44
Tabela 9: Valores do módulo de armazenamento, altura do pico de $\tan \delta$, largura do pico na metade da altura e fator A para os compósitos de EPS-r/pó de madeira com diferentes tipos e teores de SMA	46
Tabela 10: Resistência a flexão e deformação na ruptura para os compósitos de EPS-r/ pó de madeira	52
Tabela 11: Efetividade do reforço para os compósitos de EPS-r em função do teor de pó de madeira e da utilização de agente compatibilizante.....	57
Tabela 12: Valores do módulo de armazenamento teórico e experimental para os compósitos de EPS-r/pó de madeira	58
Tabela 13: Valores da altura do pico de $\tan \delta$ e largura do pico na metade da altura para o EPS-r e para os compósitos	62
Tabela 14: Temperatura de transição vítrea para os compósitos de EPS-r e pó de madeira	63
Tabela 15: Fator de adesão para os compósitos de EPS-r e pó de madeira	63
Tabela 16: Valores teóricos e experimentais de $\tan \delta$ para os compósitos EPS-r/pó de madeira	64
Tabela 17: Diferentes temperaturas e teor de resíduo do EPS-r, pó de madeira e dos compósitos EPS-r/pó de madeira.....	69

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química

ABRAPEX - Associação Brasileira do Poliestireno Expandido

AM - Anidrido maleico

C - Efetividade do reforço

DMA - Análise dinâmico-mecânica

DMTA - Análise termo dinâmico-mecânica

DSC - calorimetria diferencial de varredura

EPS-r - Poliestireno expandido reciclado

E' - Módulo de armazenamento

E'' - Módulo de perda

Fator A - Fator de adesão

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

HDPE - Polietileno de alta densidade

HIPS - Poliestireno de alto impacto

MAPP - Polipropileno graftizado com anidrido maleico

MDF - Fibra de média densidade

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

Mn - Massa molar numérica média

Mw - Massa molar ponderal média

PS - Poliestireno

PSMA - Poliestireno modificado com anidrido maleico

PP - Polipropileno

SEC - Cromatografia por exclusão de tamanho

SMA - poli(estireno-co-anidrido maleico)

$\tan \delta$ - Tangente de perda

T_g - Temperatura de transição vítrea

TGA - Análise termogravimétrica

T_i - temperatura onde a perda de massa equivale a 5%

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo analisar as propriedades mecânicas, térmicas, termo dinâmico-mecânicas e morfológicas de compósitos preparados com poliestireno expandido reciclado e pó de madeira. Compósitos com diferentes teores de agente compatibilizante e diferentes teores de pó de madeira foram desenvolvidos em extrusora dupla rosca co-rotante e moldados por injeção. Os resultados obtidos demonstram que o compatibilizante com maior quantidade de anidrido maleico, menor massa molar ponderal média e utilizado em quantidade igual a 2% em massa gerou compósitos com melhores propriedades mecânicas. A melhora na adesão interfacial também foi observada através da análise termo dinâmico-mecânica. Verificou-se aumento no módulo de armazenamento, redução na altura do pico de $\tan \delta$ e também menor valor do fator de adesão, associado com a maior adesão na região da interface. Para os compósitos desenvolvidos com diferentes teores de pó de madeira a densidade obtida foi semelhante a densidade teórica indicando estar de acordo com a regra das misturas. A utilização de compatibilizante reduziu o teor de vazios dos compósitos. Os resultados obtidos nos ensaios de flexão demonstraram que o módulo de flexão aumenta com a quantidade de carga e também se aproxima do comportamento previsto pela regra das misturas, entretanto os compósitos sem compatibilizante apresentaram redução na resistência a flexão com o aumento do teor de pó de madeira. No ensaio de impacto observou-se redução da resistência ao impacto com a adição de carga, porém os compósitos com compatibilizante apresentaram resultados superiores aos compósitos sem compatibilizante para todos os teores de pó de madeira. Observou-se aumento no módulo de armazenamento, no módulo de perda e também na efetividade do reforço com a adição de pó de madeira. Ocorreu redução na largura e também na altura do pico de $\tan \delta$ conforme a adição das partículas de madeira, contudo os compósitos com compatibilizante apresentaram redução mais acentuada devido à melhora na adesão interfacial. O modelo teórico para prever o comportamento do módulo de armazenamento demonstrou proximidade com os valores experimentais para baixos teores de carga. Para $\tan \delta$ o modelo teórico se mostrou inadequado. As micrografias dos compósitos sem compatibilizante indicaram arrancamento e a presença de vazios entre o pó de madeira e a matriz, entretanto os compósitos com compatibilizante demonstraram maior recobrimento das partículas de madeira pela matriz. A estabilidade térmica dos compósitos com compatibilizante foi reduzida para todos os teores de pó de madeira quando comparada aos compósitos sem compatibilizante.

ABSTRACT

The present work aims to analyze the mechanical, thermal, dynamical-mechanical thermal properties and morphology of composites based on recycled polystyrene and wood flour. Composites with different types and levels of coupling agent and also with different levels of wood flour were developed in a co-rotating twin-screw extruder and injection molded. The results show that the coupling agent with higher amount of maleic anhydride, lower weight average molecular weight and used in to 2% by weight produced composites with better mechanical properties. The improvement in interfacial adhesion was also observed by dynamical-mechanical thermal analysis. An increase in the storage modulus, decrease in peak height and also lower value of adhesion factor, was observed due to the improved on interfacial adhesion. For the composites developed with different levels of wood flour density obtained was similar to theoretical density indicating that in accordance with the rule of mixtures. The use of coupling agent reduced the concentration of voids in the composites. The flexural modulus increases with the amount of wood flour and also approaches the behavior predicted by the rule of mixtures, however the composites without coupling agent showed reduction in flexural strength. The impact strength decreases with the addition of wood flour, but the composites with coupling agent showed better results than the composite without coupling agent for all levels of wood flour. There was an increase in the storage modulus, loss modulus and also the efficiency of filler with the addition of wood flour. There was a reduction in width and also in peak height of $\tan \delta$ as the addition of wood particles, composite with coupling agent demonstrated greater reduction due to improved on interfacial adhesion. The theoretical model to predict the behavior of the storage modulus showed proximity with the experimental values for low levels of filler. Theoretical model for $\tan \delta$ proved inadequate. The micrographs of composites without coupling agent indicated the presence of pulled-out traces and gaps between the wood flour and matrix, however the composites with coupling agent show the strong bonding and good wetting of the fillers by the matrix. The thermal stability of composites with coupling agent was reduced for all levels of wood flour when compared to composites without coupling agent.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem ocorrido significativo aumento no interesse da indústria automotiva, moveleira e de construção civil pela utilização de compósitos poliméricos que façam uso da biomassa vegetal como reforço ou carga em matrizes poliméricas [1-4]. Grandes quantidades de resíduos florestais e de resíduos provenientes das indústrias de transformação de madeira têm sido utilizadas como reforço em matrizes poliméricas visando o desenvolvimento de compósitos ambientalmente amigáveis [3,5-7]. Em alguns casos a própria matriz utiliza polímeros reciclados oriundos da coleta seletiva municipal [3,5,7-9].

O interesse principalmente da indústria automotiva está associado a aspectos relacionados com a utilização de recursos naturais renováveis em substituição gradual a extração e utilização de recursos não renováveis devido às atuais políticas ambientais [1-2]. Os compósitos desenvolvidos são materiais ambientalmente amigáveis, já que utilizam fases biodegradáveis ou fases que demandem menor consumo de energia para sua produção [10-12].

As cargas celulósicas e lignocelulósicas atualmente constituem também uma alternativa ao uso de fibras inorgânicas [1-2], pois apresentam algumas vantagens como: menor densidade e menor abrasão o que resulta em redução da densidade dos compósitos produzidos assim como reduz os gastos com manutenção dos equipamentos utilizados no processamento; baixas temperaturas de processamento; nas propriedades mecânicas geralmente verifica-se aumento do módulo elástico, como resultado do aumento da rigidez; não são nocivas a saúde como as fibras de vidro e ainda em termos sócio-econômicos e ambientais apresentam baixo custo quando próximas da fonte geradora, são amplamente disponíveis e proveniente de fontes renováveis além de serem biodegradáveis [13-17].

O potencial de uso das fibras naturais como reforço em compósitos é dificultado pela incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e a matriz polimérica hidrofóbica resultando na baixa adesão das fibras a matriz fazendo com que uma pequena parcela dos esforços seja efetivamente transferida da matriz para as fibras de reforço [4-5,15]. O caráter polar da celulose presente

nas fibras naturais requer a compatibilização do sistema através do uso de agentes compatibilizantes ou do tratamento das fibras naturais para promover melhor adesão entre a matriz polioleofínica e o reforço celulósico [15, 18-22].

O poliestireno expandido (EPS) é um polímero termoplástico amplamente utilizado na indústria como embalagem de diversos tipos de produtos e também como isolante térmico na construção civil. O EPS pós-consumo é um material passível de reciclagem e pode ser utilizado no desenvolvimento de compósitos [9].

O presente trabalho obteve e caracterizou compósitos de poliestireno expandido reciclado (EPS-r) com pó de madeira avaliando a influência de diferentes teores de carga e da adição de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas, térmicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas dos compósitos desenvolvidos.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

Determinar a viabilidade técnica de utilização de resíduos de *Pinus elliottii* na preparação de compósitos poliméricos com poliestireno expandido reciclado.

1.1.2 Objetivos específicos

Determinar o teor de agente compatibilizante necessário para a confecção de compósitos com material lignocelulósico;

Avaliar a influência da adição de agente compatibilizante nas propriedades dos compósitos.

Avaliar a influência de diferentes teores de carga nas propriedades dos compósitos produzidos;

Analisar as propriedades térmicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas dos compósitos desenvolvidos;

1.2 JUSTIFICATIVA

A região nordeste do Rio Grande do Sul gera grandes quantidades de resíduos de madeira oriundos das indústrias de transformação da madeira, tais como a indústria madeireira e moveleira. A maior parte destes resíduos é utilizada como combustível, entretanto uma parcela considerável é descartada no meio ambiente.

As centrais de triagem existentes no município de Caxias do Sul recebem todo o resíduo seletivo coletado na cidade e são responsáveis pela segregação e venda de material triado para as indústrias de reciclagem da região. Entretanto, os baixos preços pagos por tonelada triada de poliestireno expandido, o custo elevado com o transporte deste resíduo, dado sua reduzida densidade e a inexistência de uma empresa especializada para reciclagem de EPS na região fazem com que este material seja considerado rejeito por algumas centrais de triagem, em virtude da relação custo/benefício para reciclagem, sendo então encaminhado para disposição em aterro sanitário.

Pelo exposto há um grande interesse tanto na área tecnológica quanto na do meio ambiente no reaproveitamento destes materiais passíveis de reciclagem com alto valor agregado e baixo custo.

1.3 CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

Este trabalho está baseado na preparação de compósitos “ambientalmente amigáveis”. Muitos compósitos poliméricos são difíceis de reciclar justamente pela presença de fibras inorgânicas. O uso de cargas de reforço provenientes da biomassa vegetal promove menor extração de bens de consumo não renováveis, como o petróleo, menor consumo de energia e menor produção de gases que provocam o efeito estufa.

A utilização de EPS pós-consumo em compósitos com material lignocelulósico constitui um diferencial além de constituir uma solução mais adequada para reciclagem do EPS, gerado no município de Caxias do Sul, em face de sua disposição em aterro sanitário. O uso dos compósitos desenvolvidos tem como objetivo as indústrias moveleiras e automotivas da região. A região da Serra Gaúcha congrega mais de 3.000 empresas que

atuam no setor de componentes metálicos e poliméricos para a indústria automotiva e moveleira, altamente consumidora de compósitos reforçados com fibra de vidro. Percebe-se, aqui, o potencial de aplicação de um novo material ambientalmente amigável a ser explorado nesta região.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliestireno

2.1.1 Características e aplicações

O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico obtido através da polimerização em massa, solução, suspensão ou emulsão do monômero de estireno. A temperatura ambiente o PS comporta-se como um polímero vítreo apresentando reduzida absorção de energia no momento do impacto, devido à ausência de mobilidade local de segmentos de cadeia, já que sua temperatura de transição vítrea (T_g) ocorre entre 90 e 100°C [23]. A presença do anel aromático na estrutura macromolecular proporciona ao PS rigidez, transparência e dureza [24]. Na Figura 1 é apresentada a estrutura química do PS, obtido pela primeira vez por Eduard Simon em 1839 [25].

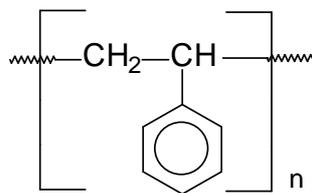


Figura 1: Fórmula estrutural do poliestireno [24]

O PS possui excelentes propriedades elétricas, absorve baixo teor de umidade com boa estabilidade dimensional [24]. Algumas limitações consistem na sua baixa resistência química a óleos, cetonas, aminas aromáticas e hidrocarbonetos aromáticos [25].

Devido a sua transparência e T_g relativamente elevada o PS é utilizado em embalagens para a indústria alimentícia, utilidades domésticas, copos descartáveis, caixas para CDs, partes internas de geladeiras dentre outras aplicações.

2.1.2 Poliestireno expandido

O poliestireno expandido (EPS) possui estrutura celular obtida através da expansão do PS. É comercialmente conhecido por Isopor®, marca pertencente a Knauf Isopor. O método mais comum de produção do EPS utiliza como agente expensor pentano incorporado ao polímero durante a polimerização ou impregnado após o processo de polimerização [25]. Após a expansão o material obtido é constituído por esferas celulares com paredes celulares muito finas. A Figura 2 apresenta o aspecto celular do EPS, bem como a fina espessura de parede obtida.

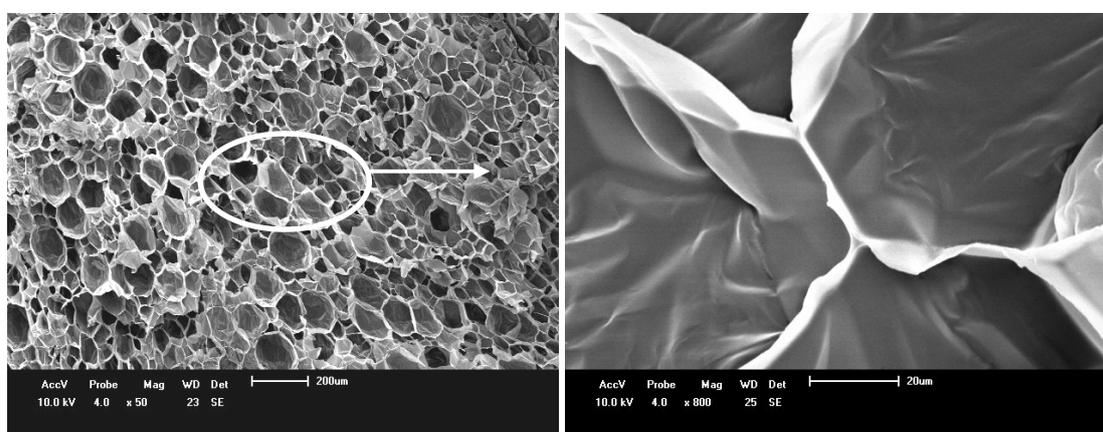


Figura 2: Micrografias (MEV) do aspecto celular e da fina espessura de parede do EPS [Adaptado 27]

O EPS freqüentemente apresenta baixa condutividade térmica, baixa densidade, capacidade de absorção de energia e choque e resistência à umidade [26]. É largamente utilizado em embalagens e na construção civil como isolante térmico e acústico [27].

2.1.3 O mercado nacional do EPS

Em 2007, segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), estima-se que a produção de EPS no Brasil tenha alcançado 55,8 mil toneladas, um volume de produção praticamente igual ao verificado em 2006 [28]. Mais da metade da produção de EPS foi destinada ao setor de embalagens e cerca de 30% do total foi utilizada na construção civil [28].

No ano de 2008 a produção de EPS chegou a 62,9 mil toneladas, com crescimento de 13% em relação a 2007. O segmento de embalagens, maior consumidor de EPS, respondeu por 31,9 mil toneladas, com aumento de 6,3% frente a 2007. A construção civil, o segundo maior consumidor de EPS no Brasil, demandou 26,1 mil toneladas, respondendo por 41,5% da produção anual [29].

De acordo com a Associação Brasileira do Poliestireno Expandido (Abrapex) estima-se que do total de EPS produzido no Brasil apenas 5 mil toneladas por ano recebam destinação adequada [30]. Com base na produção de 2008 o Brasil recicla em torno de 8% de todo EPS produzido. Nos EUA foram vendidas 78 mil toneladas de EPS em 2008, sendo recicladas aproximadamente 15,2 toneladas [31]. A taxa de reciclagem nos EUA alcança a marca de 19,5% superando em aproximadamente 2,5 vezes a média nacional. A maior dificuldade na reciclagem do EPS está associada com a baixa densidade deste material, o que encarece os custos com logística [32].

Em Caxias do Sul são geradas mensalmente aproximadamente 28 ton de resíduos de poliestireno expandido [32]. Estes resíduos chegam às centrais de triagem por meio da coleta seletiva são segregados, prensados em uma prensa fria para redução do volume e então são enfardados e armazenados posteriormente para venda. Contudo em virtude da falta de demanda de mercado e dos baixos preços de compra praticados pelos eventuais compradores quantidades cada vez maiores de EPS acumulam-se nas centrais [32], como pode-se observar na Figura 3. O baixo preço de venda aliado à falta de mercado consumidor na região e a falta de espaço físico para armazenar os fardos fazem com que algumas centrais de triagem considerem o EPS como rejeito e o encaminhem para o aterro sanitário [32].

De acordo com a norma brasileira NBR 11752 [33] a densidade aparente do EPS varia entre 10 kg.m^{-3} e $32,5 \text{ kg.m}^{-3}$. Adotando como valor médio a densidade de 20 kg.m^{-3} e também considerando a geração de 28 ton.mês^{-1} no município de Caxias do Sul o volume que esta massa representa é da ordem de $1400 \text{ m}^3.\text{mês}^{-1}$. Se toda esta quantidade de poliestireno expandido fosse destinada ao aterro sanitário municipal áreas cada vez maiores deveriam ser destinadas para o aterramento de um resíduo com elevado potencial para reciclagem.



Figura 3: Fardos de EPS acumulados nas centrais de triagem de resíduos sólidos de Caxias do Sul [32].

2.2 Madeira

A madeira é um material natural, portanto renovável, pode ser reaproveitada e também é biodegradável, englobando características geralmente creditadas a materiais ambientalmente amigáveis [34]. A madeira é quimicamente composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, estruturados para formar seus três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina [34-35]. Botanicamente as árvores são divididas em duas classes principais as Gimnospermas e as Angiospermas.

2.2.1 Classificação da madeira

As Gimnospermas ou Coníferas, também designadas de “*softwoods*”, ou madeiras moles, são conhecidas por serem madeiras resinosas e não-porosas [34,36]. No Brasil as espécies de maior destaque são o *Pinus elliottii* e o *Pinus taeda*.

Nas Angiospermas distinguem-se as Dicotiledôneas, também chamadas de “*hardwoods*”, ou madeiras duras, conhecidas por serem folhosas e porosas. No Brasil predominam espécies como a *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus citriodora*. A Figura 4 apresenta algumas diferenças típicas entre os tecidos celulares das espécies de coníferas e de folhosas.

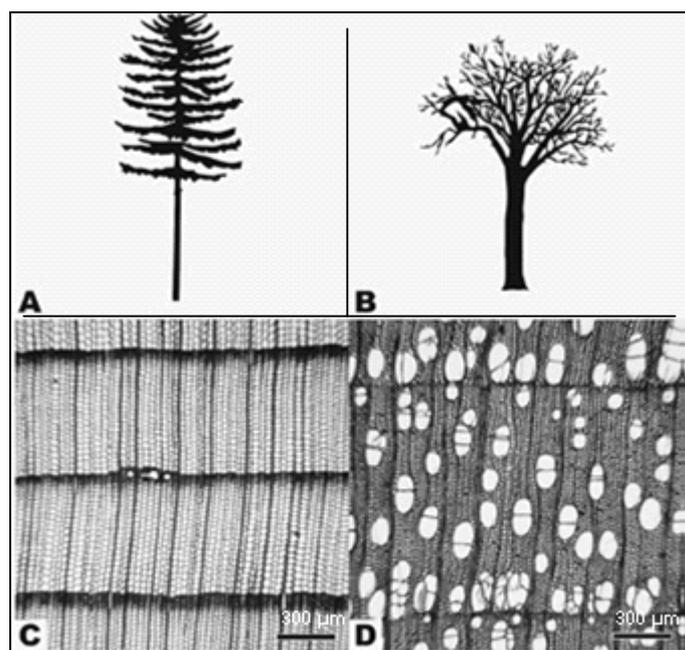


Figura 4: Aspecto geral das árvores provenientes de coníferas (A) e de folhosas (B). Seção transversal típica mostrando a anatomia de coníferas (C) com os canais de resina da planta e de folhosas (D) com a presença de vasos ou poros característicos [34]

2.2.2 Composição química da madeira

A madeira é um compósito natural anisotrópico formado através da organização celular da celulose, hemicelulose, lignina e em menores quantidades de extrativos e materiais inorgânicos [34,37].

A celulose é o componente essencial das fibras de todas as plantas [38]. É um polímero natural constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações glicosídicas [35,38], conforme apresentado na Figura 5. Cada unidade repetitiva contém três grupos hidroxila conferindo a celulose alto caráter hidrofílico e suas habilidades em formar ligações hidrogênio governam as propriedades físicas bem como o empacotamento cristalino. A celulose é formada por regiões cristalinas de elevada ordenação molecular e regiões amorfas de pouca ou nenhuma ordenação. É composta por um aglomerado de microfibrilas resistentes a álcalis, mas facilmente hidrolisadas por ácidos em açúcares solúveis em água [35]. O conteúdo de celulose na madeira de coníferas geralmente varia entre 40 a 45% e na madeira de folhosas entre 38 a 49% [34].

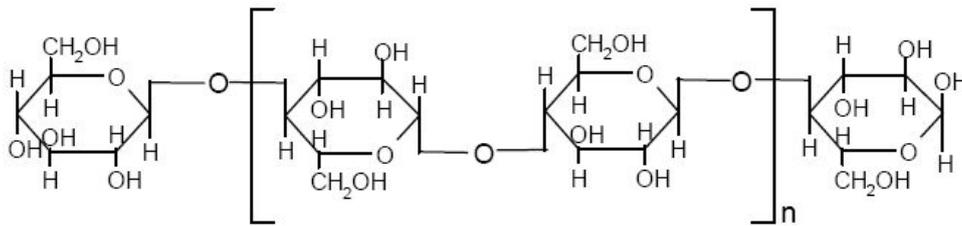


Figura 5: Estrutura química da celulose [37]

A hemicelulose está intimamente associada à celulose e contribui para a composição estrutural da árvore. A hemicelulose é hidrofílica, solúvel em álcali e facilmente hidrolisada por ácidos [35]. O teor de hemicelulose na madeira seca oscila entre 15 e 25% [34].

A lignina é um polímero complexo constituído por compostos alifáticos e aromáticos [35, 38]. A lignina é amorfa, hidrofóbica e insolúvel em muitos solventes; é o componente que promove rigidez às plantas [35]. O conteúdo de lignina varia usualmente entre 18 e 25% para madeiras de folhosas e entre 25 e 35% para as madeiras provenientes de coníferas [34].

Os constituintes menores incluem compostos orgânicos e compostos inorgânicos [34]. São basicamente divididos em duas classes. A primeira classe é constituída por materiais conhecidos como extrativos por serem extraídos com por diversos tipos de solventes. A segunda classe engloba os compostos que não são extraídos pelos solventes, tais como compostos inorgânicos, proteínas e polissacarídeos. Os constituintes menores são freqüentemente responsáveis por determinadas características da planta como cor, odor e resistência natural ao ataque de fungos [34,36]. Aproximadamente 3 a 10% da madeira seca é constituída de extrativos [36, 39].

2.2.3 Resíduos de madeira

Os processos de usinagem da madeira são classificados por Gonçalves [40] em abate, descascamento, desdobro, laminação, produção de partículas e beneficiamento. Cada um destes processos é constituído por operações

individuais, como por exemplo, as operações de corte e lixamento, seja nas madeireiras ou nas indústrias moveleiras, as quais geram resíduos de madeira.

O percentual de resíduos gerado em relação à quantidade de madeira processada depende, dentre outros fatores, do tipo de processo adotado, do tipo de matéria-prima utilizada, das condições tecnológicas empregadas e do tipo de produto final [41]. De acordo com Hillig *et al* [42] a maioria dos resíduos gerados pela cadeia produtiva da madeira e móveis são provenientes de operações de usinagem da madeira ou da fabricação e usinagem de seus derivados. Nas diversas etapas de processamento da madeira, desde o abate da árvore até a operação de lixamento de qualquer peça de um móvel, são gerados resíduos em diferentes proporções e com diferentes características [43].

A geração de resíduos de madeira está fortemente vinculada do tipo de matéria-prima empregada e do grau de aproveitamento do processo produtivo. A quantidade mensal de resíduos de madeira gerados nas empresas moveleiras da Serra Gaúcha é da ordem de 6.000 m³ de serragem, 5.100 m³ de maravalhas e 3.500 m³ de retalhos de madeira [44].

O aumento progressivo da quantidade de madeira desdobrada tem revelado a dificuldade de disponibilizar quantidades crescentes de resíduos de madeira, que muitas vezes não possuem utilização no local onde foram gerados [45]. A destinação dos resíduos de madeira gerados nas empresas do pólo moveleiro da Serra Gaúcha está apresentada na Figura 6. Verifica-se que do total gerado 42,15% dos resíduos são reaproveitados na própria empresa, uma vez que este reaproveitamento ocorre para a geração de energia em 100% dos casos. Uma parcela expressiva dos resíduos é vendida para aviários, representando 42,45% do total, entretanto muitas empresas desconhecem para qual finalidade são utilizados [46].

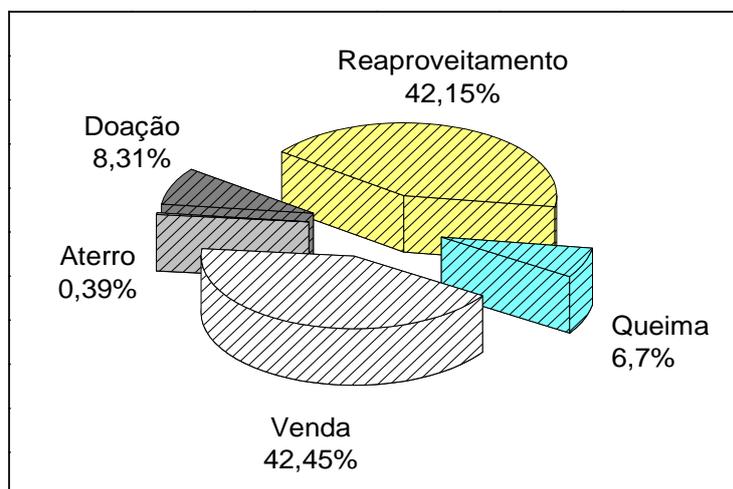


Figura 6: Destinação dos resíduos de madeira do pólo moveleiro da Serra Gaúcha [46]

Sabe-se que uma parte dos resíduos é destinada aos aviários, para servirem como cama de forração e outra parcela é destinada as olarias para consumo energético nos fornos [42]. Uma pequena parte, 0,39% do total, é simplesmente descartada em aterros, não agregando valor nenhum ao resíduo [46].

Deve-se considerar a possibilidade de recuperação, reutilização ou reciclagem dos resíduos de madeira, os quais podem constituir matéria-prima para o desenvolvimento de compósitos a serem utilizados pela própria indústria moveleira [46] ou por outras indústrias buscando potencializar ainda mais a utilização de um resíduo tão nobre.

2.3 Compósitos

Os materiais compósitos são materiais multifásicos, que apresentam propriedades significativas das fases que o constituem [47-48]. O material obtido possui uma melhor combinação de propriedades que não poderia ser alcançada com qualquer um dos constituintes agindo isoladamente [48-49].

Os compósitos são materiais formados por uma fase contínua, chamada de matriz e por uma fase dispersa que é descontínua [48-49], conforme apresentado na Figura 7. A fase dispersa é aquela que contém o material de reforço, geralmente constituído por fibras ou partículas. A matriz pode ser composta por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos, bem como a fase de reforço [50].

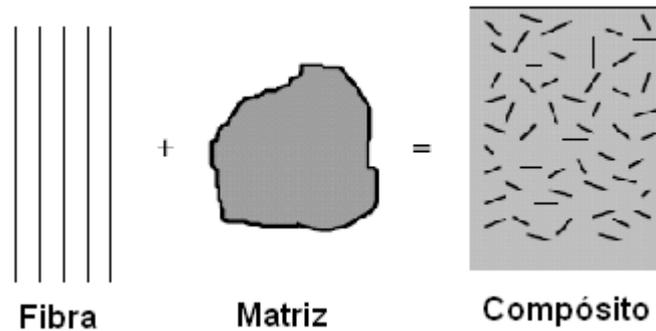


Figura 7: Representação da formação do material compósito reforçado por fibras curtas

A fase de reforço tem como principais funções suportar o esforço aplicado ao material proporcionando rigidez, resistência, estabilidade térmica e também outras propriedades estruturais [49]. A matriz, por sua vez, proporciona forma estrutural ao material transferindo o esforço mecânico para o reforço, a matriz também isola as fibras ou partículas permitindo que cada fibra ou partícula possa agir isoladamente evitando assim a propagação de trincas, além de melhorar o acabamento superficial [49].

Uma característica própria dos compósitos é a versatilidade de aplicações em função do largo espectro de propriedades físicas, químicas e mecânicas que podem ser obtidas pela combinação de diferentes tipos de matriz e pelas várias opções de forma e tipo de reforço [50].

Desta forma os critérios a serem atendidos para caracterizar um material como compósito englobam em: consistir em dois ou mais materiais; intrinsecamente insolúveis os quais mantêm sua identidade no material final; as propriedades do compósito precisam ser notadamente distintas daquelas de seus constituintes e as diferentes fases devem ser separadas por uma interface [47-49].

2.3.1 Interface em compósitos poliméricos

O desempenho de um material compósito é resultado do comportamento conjunto do elemento de reforço, da matriz e da interface reforço-matriz [47]. A interface é uma região bidimensional onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. É a principal responsável pela transferência de

esforços mecânicos da matriz para o reforço, entretanto se não houver adesão entre as fases, esta pode atuar como região de formação de vazios e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico do material [51]. A incompatibilidade entre a matriz hidrofóbica de alguns polímeros e o reforço hidrofílico requer o tratamento das fibras ou a utilização de agentes compatibilizantes que promovam ligações químicas entre as fases ou alterem a energia superficial do reforço para permitir um molhamento eficiente pela matriz [14,18].

A compatibilização em muitos casos é realizada através do uso de copolímeros enxertados ou em bloco que possuem grupos funcionais polares para promover a interação entre a matriz e o reforço. Conforme observado na Figura 8, ocorre a formação de ligações químicas entre os elementos constituintes do reforço (superfície da fibra) e o agente compatibilizante (poliestireno modificado com anidrido maleico, PSMA) e por outro lado a formação de entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas da matriz de PS e do compatibilizante (PSMA).

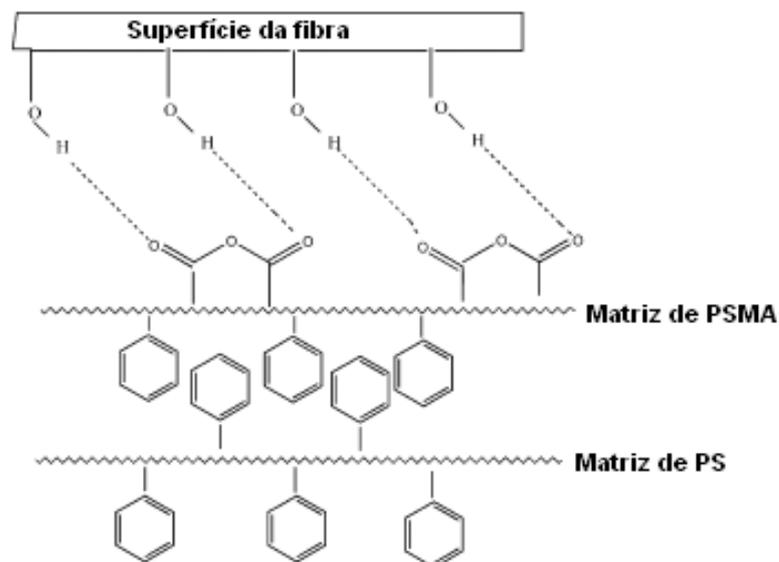


Figura 8: Proposta de interação entre o compatibilizante e a superfície das fibras de reforço [Adaptado 14].

2.3.2 Ecocompósitos

O aumento da preocupação com o meio ambiente associado ao menor descarte, maior reaproveitamento e reciclagem de materiais tem cada vez mais reduzido o consumo de bens provenientes de fontes não renováveis. A redução e racionalização do uso de materiais provenientes do petróleo, devido ao seu caráter notoriamente não biodegradável e também pelo uso de grandes quantidades de energia para a produção de materiais oriundos deste, como os materiais poliméricos, tem induzido a busca por alternativas mais viáveis do ponto de vista econômico e ambiental.

Assim o interesse pela utilização de materiais ambientalmente amigáveis desenvolveu uma classe de compósitos chamada de ecocompósitos [10,52,53]. Os ecocompósitos são compósitos que apresentam vantagens ambientais e ecológicas frente aos compósitos convencionais [52]. São compósitos constituídos por ao menos uma fase biodegradável e/ou fases que demandem menor consumo de energia para sua produção [10-11]. Os ecocompósitos desenvolvidos com materiais provenientes da biomassa vegetal apresentam baixo custo, menor densidade, redução na emissão de gás carbônico, quando comparados aos compósitos com fibras inorgânicas [52].

O principal mercado consumidor de ecocompósitos é a indústria automotiva. Em 2000, o setor consumiu 23.000 ton de fibras naturais para o desenvolvimento de componentes automotivos, sendo que o consumo estimado para 2010 é da ordem de 100.000 ton [53]. O segundo maior setor consumidor de compósitos reforçados com fibras naturais é o da construção civil [53]. Os compósitos são utilizados em terraços e marinas, divisórias, perfis extrusados para janelas e portas além de outras aplicações [53-54]. Segundo Garcia *et al* [53] a utilização na indústria moveleira em larga escala ainda depende de maiores estudos de mercado, entretanto este setor demonstra potencial crescente para utilização deste material.

2.4 Análise termo dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou também chamada de análise termo dinâmico-mecânica (DMTA) tem como característica relacionar as

propriedades macroscópicas, como as propriedades mecânicas, com as relaxações moleculares associadas com as mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [55].

A técnica consiste basicamente em aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, geralmente senoidal, a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se então a deformação sofrida pela amostra ou a tensão resultante, respectivamente, variando-se a frequência ou a temperatura [55-56].

O módulo de armazenamento, E' , expressa a energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica [55]. O módulo de perda, E'' , é diretamente proporcional ao calor dissipado por ciclo [55]. A tangente de perda também expressa a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo [56-57].

O comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos em uma análise de DMTA é geralmente caracterizado por quatro regiões distintas chamadas de região vítrea, região de transição vítrea, região de platô elastomérico e região de escoamento [58-59]. Na Figura 9 é apresentado o comportamento viscoelástico idealizado dos materiais poliméricos em uma análise de DMTA.

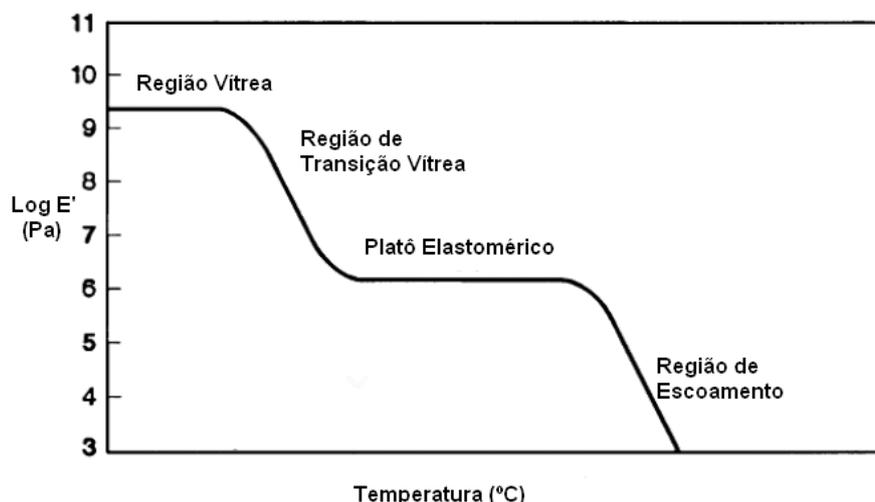


Figura 9: Variação do módulo de armazenamento com a temperatura mostrando as várias regiões do comportamento viscoelástico. [Adaptado 60]

Na região vítrea o valor do módulo de armazenamento para polímeros amorfos situa-se entre $10^{9,5}$ a 10^9 Pa [59] já que praticamente não ocorre movimentação dos segmentos de cadeia nesta região [58-59]. Com o aumento

da temperatura os segmentos de cadeia começam a se movimentar e o valor do módulo diminui abruptamente na região de transição vítrea [58-59]. Com o aumento progressivo da temperatura o módulo de armazenamento atinge a região de platô elastomérico onde a movimentação dos segmentos de cadeia que deram origem a transição vítrea ocorre mais rapidamente [58] reduzindo a viscosidade do material [57]. E finalmente, na região de escoamento, o material flui devido ao escorregamento em larga escala dos segmentos de cadeia [57-58]

A relaxação que ocorre na região da transição vítrea (T_g), também chamada de relaxação primária ou relaxação α para polímeros amorfos, é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal [55]. Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico dos polímeros amorfos varia do comportamento típico de material rígido para o comportamento de material elastomérico. A faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de diversos fatores, como a composição, a flexibilidade das cadeias, a massa molar do polímero, a presença de plastificantes, o grau de reticulação e de cristalinidade [55,59]. A transição vítrea pode ser determinada através da análise termo dinâmico-mecânica, sendo caracterizada pela redução abrupta do módulo de armazenamento e pelos máximos das curvas de módulo de perda e tangente de perda em função da temperatura [55-58].

As propriedades termo dinâmico-mecânicas, principalmente a tangente de perda, são sensíveis a todos os tipos de transições, processos de relaxação, heterogeneidade estrutural e a morfologia de sistemas multifásicos, como blendas e compósitos. Em compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais as interações entre a fibra e a matriz que ocorrem na região da interface podem ser avaliadas através da análise de DMTA, principalmente avaliando o comportamento da tangente de perda.

Observa-se na literatura [61-66] que para compósitos poliméricos a tangente de perda esta diretamente relacionada com a interação fibra/matriz. A altura do pico de $\tan \delta$ está relacionada com a interface do compósito. A elevada interação entre a fibra e a matriz resulta em baixos valores de altura do pico de $\tan \delta$, devido justamente a redução do atrito na interface e conseqüentemente a compatibilização do sistema [61-62]. A uma dada

temperatura o valor da tangente de perda para polímeros reforçados por fibras não tratadas ou sem a utilização de agente compatibilizante e, portanto sem adesão interfacial, é similar ao do polímero puro [62].

Outro parâmetro a ser considerado é a largura do pico de $\tan \delta$ na metade da altura. A largura do pico na metade da altura está associada ao processo de relaxação do material compósito e tende a aumentar com o aumento da quantidade de reforço [65]. Quanto maior a largura do pico, mais heterogêneo é o sistema [14]. O que ocorre é que a adição de fibras causa maior inibição ao processo de relaxação dos segmentos de cadeia da matriz ocasionando uma distribuição mais larga do pico. A Figura 10 ilustra o comportamento da $\tan \delta$ para alguns materiais estudados neste trabalho.

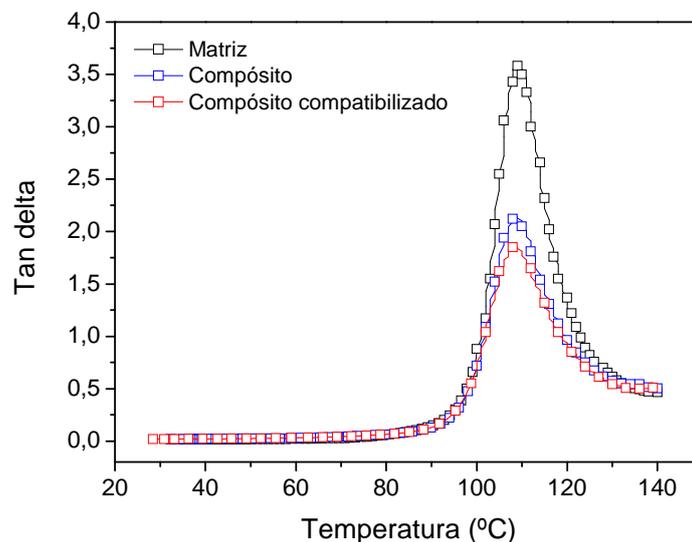


Figura 10: Comportamento de $\tan \delta$ para alguns materiais estudados [Adaptado 14]

Segundo Kubat *et al* [64] a tangente de perda do compósito pode ser expressa em termos da fração volumétrica do reforço, seguindo a regra das misturas, da seguinte forma:

$$\tan \delta_c = \phi_f \tan \delta_f + \phi_i \tan \delta_i + \phi_p \tan \delta_p \quad (\text{Equação 1})$$

onde os índices c, f, i, p representam respectivamente o compósito, a fibra, a interface e da matriz polimérica e ϕ suas respectivas frações volumétricas.

Assumindo-se que a tangente de perda da fibra de reforço ($\tan \delta_f$) como um valor extremamente baixo, fibra rígida, e que a fração volumétrica da interface é muito pequena em relação a do reforço e da matriz, obtém-se:

$$\frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_p} \cong (1 - \phi_f) \times (1 + A) \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

$$A = \left(\frac{\phi_i}{(1 - \phi_f)} \right) \times \left(\frac{\tan \delta_i}{\tan \delta_p} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

rearranjando-se a equação 2, obtém-se o valor do Fator A:

$$A = \frac{1}{(1 - \phi_f)} \frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_p} - 1 \quad (\text{Equação 4})$$

Se houver interação na região da interface, tem-se redução da mobilidade molecular próximo da superfície da fibra, reduzindo então o valor de $\tan \delta_i$ e conseqüentemente o valor do fator A [62], de acordo com o expresso pela equação 3. Assim reduzidos valores do Fator A indicam melhora na interação fibra/matriz na região da interface [62].

A efetividade do reforço sobre os valores do módulo elástico do compósito pode ser representada pelo coeficiente C, expresso conforme a seguinte equação [63, 65-66]:

$$C = \frac{\left(\frac{E'_g}{E'_r} \right)_{\text{compósito}}}{\left(\frac{E'_g}{E'_r} \right)_{\text{matriz}}} \quad (\text{Equação 5})$$

onde E'_g e E'_r representam os valores do módulo de armazenamento na região vítrea e na região do platô elastomérico. Elevados valores de C indicam menor

efetividade do reforço sobre o módulo do material [65-66]; desta forma pode ser avaliado quanto efetivo é a adição de diferentes quantidades de fibras de reforço sobre o módulo do compósito.

Outros modelamentos matemáticos são utilizados na literatura para tentar expressar o comportamento do módulo de armazenamento e de $\tan \delta$ em materiais compósitos [14,65,66,88]. Conforme Joseph *et al* [97] o modelo teórico proposto por Einstein para prever o comportamento do módulo de armazenamento de compósitos é dado pela Equação 6:

$$E'_c = E'_m (1 + 1,25V_f) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde E' é o módulo de armazenamento, e os subscritos c e m representam o compósito e a matriz, enquanto V_f expressa o volume de fibras utilizado.

A regra das misturas também pode ser utilizada para prever o comportamento de $\tan \delta$ do compósito. Segundo Nielsen [61] a tangente de perda do compósito é expressa pela Equação 7:

$$\tan \delta_c = \tan \delta_m (1 - V_f) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde os subscritos c e m também representam o compósito e a matriz, enquanto V_f expressa o volume de fibras utilizado.

2.5 Compósitos poliméricos reforçados com fibras celulósicas

Manikandan Nair *et al* [15] estudaram a influência da quantidade de fibra, da orientação das fibras e do tratamento das fibras com cloreto de benzoíla em compósitos de PS e fibras de sisal. Os compósitos desenvolvidos com fibras tratadas com cloreto de benzoíla apresentaram aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração até atingir um máximo com a adição de 20% em massa de fibras. Em estudo semelhante Manikandan Nair *et al* [14] analisaram as propriedades térmicas e dinâmico mecânicas de compósitos de PS reforçados com fibras de sisal tratadas com cloreto de benzoíla; hidróxido de sódio ou copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA). Verificaram que

as fibras tratadas com SMA apresentaram menor estabilidade térmica que as fibras tratadas com cloreto de benzoíla e hidróxido de sódio. O módulo de armazenamento foi superior para as fibras tratadas com cloreto de benzoíla e SMA o que deve-se ao aumento da interação entre a fibra e a matriz proporcionada pelo tratamento da fibra.

Amash e Zugenmaier [67] avaliaram as propriedades térmicas, morfológicas e dinâmico-mecânicas de compósitos de celulose e polipropileno, utilizando polipropileno modificado com anidrido maleico (MAPP) como compatibilizante. A celulose atuou como agente nucleante aumentando a cristalinidade do compósito. As propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos demonstraram aumento da rigidez do material e redução nos valores de $\tan \delta$ com a gradual adição de fibras de celulose. Os resultados são consistentes com a morfologia observada, pois se verificou melhora na adesão interfacial entre a fibra e a matriz com a adição de compatibilizante.

Keener *et al* [68] estudaram a adição de diferentes tipos de agentes compatibilizantes a base de anidrido maleico em compósitos de poliolefinas e fibras naturais. Os autores constataram que o correto balanço entre a quantidade de anidrido maleico e a massa molar do compatibilizante podem resultar em melhor performance de compósitos com fibras naturais e poliolefinas.

Antich *et al* [13] avaliaram o comportamento mecânico do poliestireno de alto impacto (HIPS) reforçado com fibras de sisal, sem a utilização de agente compatibilizante. A resistência à tração diminuiu com a adição das fibras de sisal e o módulo elástico passou de $1,9 \pm 0,06$ GPa para o HIPS virgem para $2,51 \pm 0,64$ GPa com a adição de 25% em massa de fibra de sisal. A morfologia dos compósitos apresentou regiões com arrancamento das fibras demonstrando a incompatibilidade da matriz com as fibras de sisal.

Qiu *et al* [69] prepararam compósitos de polipropileno com fibras de celulose utilizando MAPP como compatibilizante. A resistência a tração dos compósitos com MAPP foi superior aos demais compósitos até a adição de 30% em massa de fibras de celulose. Os compósitos com MAPP apresentaram menor absorção de água que os compósitos sem compatibilizante.

Bengtsson, LeBaillif e Oksman [17] obtiveram compósitos de PP com teores de celulose de 40, 50 e 60% em massa de fibras sem e com a adição de

MAPP. A adição de MAPP aumenta o módulo em flexão dos compósitos com 60% em massa de fibras de celulose de $3,0 \pm 0,3$ GPa para $3,9 \pm 0,2$ GPa e a resistência a flexão de $24,9 \pm 2,6$ MPa para $50,8 \pm 1,9$ MPa. As micrografias (MEV) dos compósitos demonstraram melhora na adesão interfacial, como pode ser observado na Figura 11.

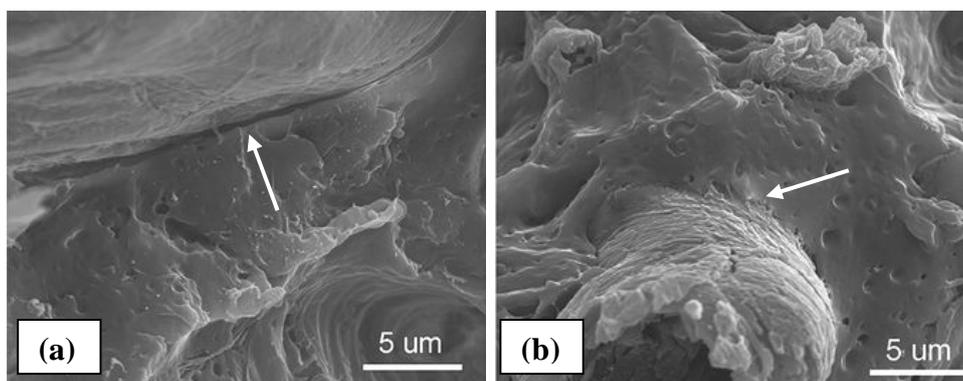


Figura 11: Micrografias (MEV) dos compósitos de PP/fibra de celulose sem (a) e com compatibilizante (b) [17]

2.6 Compósitos poliméricos reforçados com resíduos de madeira

Maldas e Kokta [70] avaliaram a influência da adição de 3% em massa de isocianatos como compatibilizantes em compósitos de PS com polpa termoquímico-mecânica proveniente de madeiras da espécie de folhosas. Os autores constataram a melhora das propriedades mecânicas dos compósitos com agente compatibilizante quando comparadas aqueles produzidos sem agente compatibilizante.

Simonsen *et al* [71] desenvolveram compósitos com resíduos de madeira utilizando SMA, contendo 7% e 14% em massa de anidrido maleico, como matriz polimérica. Os compósitos que utilizaram SMA com 14% em massa apresentaram melhores propriedades mecânicas. Análises termo dinâmico-mecânicas não apresentaram variação na T_g com a adição da carga, do SMA ou mesmo dos compósitos que utilizaram PS como matriz.

Hristov e Vasileva [72] estudaram as propriedades termo dinâmico-mecânicas de compósitos de PP com fibras de madeira utilizando MAPP como compatibilizante. O módulo de armazenamento dos compósitos com MAPP foi superior ao dos compósitos sem compatibilizante.

Son *et al* [73] também analisaram o efeito de adição de MAPP em compósitos de PP e farinha de madeira utilizando a análise termo dinâmico-mecânica. Os autores observaram aumento do módulo de armazenamento para os compósitos com compatibilizante e também redução do pico de $\tan \delta$, parâmetro atribuído pelos autores à melhora na interface.

Viana *et al* [74] utilizaram poliestireno de alto impacto (HIPS) com diferentes índices de fluidez no desenvolvimento de compósitos com farinha de madeira. Verificaram que o reforço lignocelulósico poderia ser eficientemente utilizado na substituição de cargas minerais ou fibra de vidro em compósitos termoplásticos devido aos elevados valores de resistência e rigidez específica obtidos.

Lu, Wu e Negulescu [75] estudaram a eficiência de sete diferentes tipos de agente compatibilizante em compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) com fibras de madeira. A combinação entre a quantidade de grupos anídrido maleico presentes no compatibilizante, a massa molar e o teor do agente compatibilizante utilizado nas formulações proporcionam significativo efeito na adesão interfacial. O agente compatibilizante com elevada massa molar, quantidade intermediária de grupos anídrido e empregado em baixas concentrações gerou aumento na adesão interfacial. Os melhores resultados foram obtidos utilizando 1 a 3% em massa de compatibilizante. As micrografias (MEV) demonstram a melhora na adesão, conforme verificado na Figura 12.

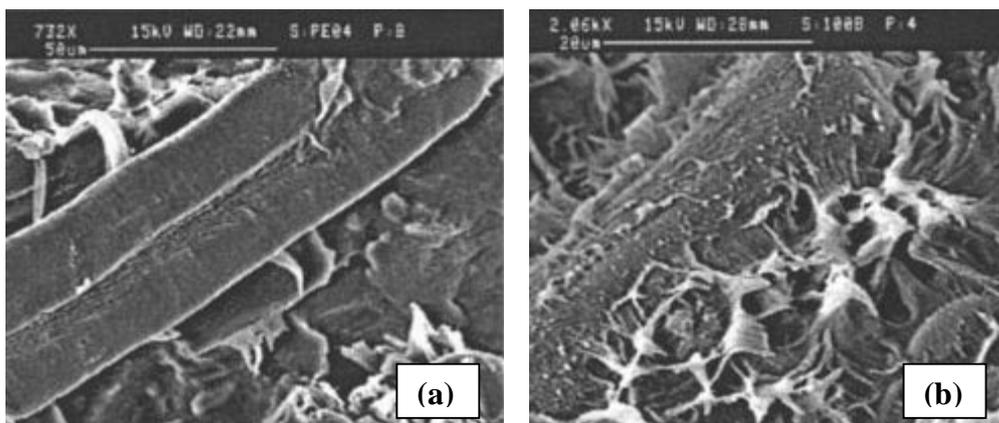


Figura 12: Micrografias (MEV) dos compósitos de HDPE/fibra de madeira sem (a) e com 3% em massa de compatibilizante (b) [75]

Yang *et al* [76] avaliaram o efeito de diferentes processamentos na dispersão de casca de arroz e farinha de madeira em compósitos com PP. Os

autores verificaram que os compósitos processados em extrusora dupla rosca e após injetados apresentaram maior resistência a tração e módulo elástico que os compósitos processados em extrusora mono rosca e após injetados.

Correa, Razzino e Hage Jr. [62] compararam diferenças na adesão interfacial de compósitos de PP e farinha de madeira compatibilizados com MAPP através do espectro de relaxação obtido por análise de DMTA. Os autores observaram redução nos valores de pico de $\tan \delta$ para os compósitos com compatibilizante, relacionado com a redução da mobilidade das cadeias poliméricas provocada pela melhora na adesão fibra matriz na região da interface, demonstrando assim que independentemente da quantidade de MAPP utilizada todas as formulações desenvolvidas apresentaram melhora na adesão interfacial.

Kim *et al* [12] examinaram o efeito da adição de cinco diferentes tipos de MAPP na adesão interfacial, propriedades mecânicas e estabilidade térmica de compósitos de PP reforçados com resíduos de casca de arroz e farinha de madeira. Os autores constataram que o aumento na estabilidade térmica, nas propriedades mecânicas e também na adesão interfacial é fortemente dependente da quantidade de anidrido maleico graftizada no PP e também da massa molar do MAPP. Estes resultados corroboram aqueles obtidos por Lu, Wu e Negulescu [75].

Cui *et al* [7] desenvolveram compósitos de HDPE pós-consumo com teores de fibras de madeira de 0, 10, 20, 35 e 50% em massa, utilizando extrusora mono rosca. Os autores observaram o aumento no conteúdo de fibras resulta em aumento da resistência a flexão com redução na resistência ao impacto dos compósitos. O aumento no comprimento das fibras de madeira provocou redução da resistência à flexão e no módulo em flexão dos compósitos, os melhores resultados foram obtidos para os compósitos produzidos com fibras de 75 μm .

Adhikary, Pang e Staiger [8] desenvolveram compósitos com farinha de madeira utilizando teores de 0, 30, 40 e 50% em massa com HDPE virgem e pós-consumo. Os compósitos com HDPE reciclado apresentaram propriedades mecânicas equivalentes aos compósitos desenvolvidos com HDPE virgem. A adição de 3 a 5% em massa de MAPP melhorou significativamente as

propriedades mecânicas e também reduziu a absorção de água dos compósitos.

Morreale *et al* [77] adicionaram farinha de madeira a matriz biodegradável baseada em amido de milho. Verificaram aumento da rigidez do material com a adição de farinha de madeira e redução no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto.

Hillig *et al* [78] estudaram a caracterização de compósitos de HDPE e diferentes tipos de serragem gerados na indústria moveleira, produzidos em extrusora mono rosca. Foram utilizados resíduos de pinus, de aglomerado, de chapa de fibra de média densidade (MDF) e de eucalipto. Os ensaios mecânicos indicaram diferenças nas propriedades dos compósitos de acordo com o tipo de serragem utilizada. De forma geral, a utilização de serragem de aglomerado e de eucalipto proporcionou compósitos com maior resistência à flexão e ao impacto que aqueles fabricados com MDF e pinus.

Huang e Zhang [79] prepararam compósitos de HDPE reforçado com partículas de madeira de 250 μm . Os autores observaram que os compósitos produzidos sem a utilização de agente compatibilizante apresentaram redução das propriedades mecânicas devido ao aumento das interações partícula-partícula como consequência da formação de aglomerados, entretanto o módulo de armazenamento aumentou com a adição de partículas de madeira. A utilização de polietileno modificado com anidrido maleico proporcionou aumento na interação entre polímero e partícula ocasionando aumento das propriedades mecânicas e também no módulo de armazenamento em comparação aos compósitos desenvolvidos sem compatibilizante.

Comportamento semelhante foi verificado por Azizi e Ghasemi [80] em compósitos de PP e farinha de madeira. Com o aumento na adição de farinha de madeira ocorreu aumento no módulo de armazenamento e também no módulo de perda dos compósitos. Com a utilização de MAPP como compatibilizante tanto o módulo de armazenamento quanto o módulo de perda aumentaram em comparação aos compósitos sem compatibilizante devido à melhora na interação entre a matriz e a farinha de madeira.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Poliestireno expandido reciclado

O poliestireno expandido (EPS) pós-consumo, fornecido pela Associação de Recicladores Serrano, é oriundo da coleta seletiva do município de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul (RS), proveniente de embalagens de eletrodomésticos e eletro-eletrônicos.

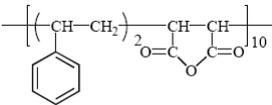
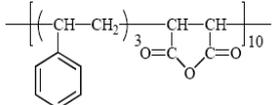
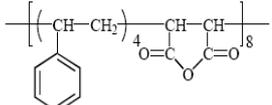
3.1.2 Pó de madeira

O pó de madeira utilizado foi fornecido pela empresa de móveis Madarco S/A Indústria e Comércio, situada em Caxias do Sul-RS, como resíduo de processo, proveniente de madeira de reflorestamento de *Pinus elliottii* não tratada.

3.1.3 Copolímeros de estireno e anidrido maleico

Copolímeros comerciais de estireno e anidrido maleico, poli(estireno-co-anidrido maleico), fornecidos pela empresa Sartomer Company na forma de “flakes”, com nome comercial SMA foram utilizados como compatibilizantes. A Tabela 1 apresenta a estrutura química e a quantidade em massa de anidrido maleico (AM) dos três diferentes copolímeros, de acordo com o fornecedor.

Tabela 1: Copolímeros comerciais, poli(estireno-co-anidrido maleico) utilizados como agentes compatibilizantes [81]

Nome Comercial	Estrutura Química	% em massa de AM
SMA 2000		~ 30
SMA 3000		~25
SMA EF40		~20

3.2 Métodos

A seguir estão descritos os métodos e técnicas utilizados neste trabalho para caracterizar o poliestireno expandido reciclado (EPS-r), o pó de madeira, os copolímeros de estireno e anidrido maleico bem como os compósitos desenvolvidos com diferentes tipos e teores de SMA e também os compósitos produzidos com diferentes quantidades de pó de madeira.

3.3 Processamento dos resíduos de poliestireno expandido

Os resíduos de EPS passaram por uma triagem inicial onde foram removidos adesivos e demais sujidades. Os resíduos de poliestireno expandido provenientes de embalagens de alimentos não foram utilizados, sendo retirados no momento da segregação inicial.

O EPS pós-consumo foi moldado por compressão em uma prensa hidráulica marca FKL, modelo PHBV, a temperatura de 130°C, com pressão de fechamento de 140 kgf.cm⁻² por 5 minutos, com degasagem, visando acréscimo da densidade aparente possibilitando assim melhor processabilidade ao poliestireno no momento da extrusão. A Figura 13 apresenta o aspecto do EPS antes e após o processamento inicial.



Figura 13: Resíduos de EPS antes e após moldagem por compressão

As placas obtidas foram então moídas em moinho de facas marca Primotecnica, modelo P1001, com potência de 4HP, utilizando-se uma peneira de 2½ mesh. Na Figura 14 observa-se o aspecto do material obtido. O EPS obtido após o processo de moagem foi utilizado diretamente nas formulações para desenvolvimento dos compósitos, sem antes ter sido extrusado. Ao longo deste trabalho o poliestireno chamado de EPS-r foi extrusado em extrusora dupla rosca e após injetado.



Figura 14: Aspecto do material após moldagem por compressão e moagem

3.4 Extrusão

Antes do processo de extrusão o EPS-r foi submetido à secagem em estufa por 48 horas a 70°C e o pó de madeira foi previamente seco a temperatura de 105°C, também por 48 horas. Foram utilizadas estufas do

Laboratório de Polímeros da UCS, fabricante Quimis Aparelhos Científicos Ltda, modelo B252.

Os materiais foram extrusados em extrusora dupla-rosca, modelo COR-20-32-LAB, co-rotacional com $L/D = 32$ e $D = 20$ mm, do fabricante MH Equipamentos, conforme Figura 15, localizada no Laboratório de Polímeros da UCS.



Figura 15: Extrusora dupla rosca utilizada no processamento dos compósitos.

O agente compatibilizante foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo e misturado manualmente ao EPS obtido após moldagem por compressão e moagem. O agente compatibilizante misturado com o EPS e o pó de madeira foram alimentados no primeiro segmento do barril com auxílio de dois dosadores volumétricos, um para a matriz e outro para a carga. A extrusora possui nove zonas de aquecimento com degasagem na zona seis. As temperaturas utilizadas nas diferentes zonas de aquecimento variaram conforme o seguinte perfil: 100°C; 160°C; 175°C; 185°C; 190°C; 170°C na zona de degasagem, 185°C; 190°C; 190°C e com temperatura do fundido igual a 190°C. A Figura 16 ilustra o perfil de rosca utilizado. A rotação da rosca foi de 200 rpm e a vazão de alimentação foi de 3,0 kg.h⁻¹.



Figura 16: Conformação da rosca utilizada no processo de extrusão

3.5 Injeção

Antes do processo de moldagem por injeção os compósitos foram submetidos à secagem em estufa convencional por 48 horas a 70°C. Foram utilizadas estufas do Laboratório de Polímeros da UCS, fabricante Quimis Aparelhos Científicos Ltda, modelo B252.

Os corpos de prova para a caracterização dos compósitos desenvolvidos foram obtidos por injeção em injetora modelo LHS 150-80, fabricante Himaco Hidráulicos e Máquinas Ltda. O perfil de temperatura foi de 180°C, 180°C e 170°C nas três diferentes zonas de aquecimento e potência de 30% no bico de injeção. A velocidade de rotação da rosca foi de 100 rpm e temperatura do molde de 40°C, medida com o auxílio de um termômetro de contato em diferentes regiões do molde e estas medidas apresentaram uma variação de ± 2 °C. A pressão de injeção foi mantida em 65 MPa, a pressão de recalque foi de 28 MPa e a velocidade de injeção foi de 60% da velocidade máxima de injeção. Foram confeccionados corpos de prova para realização de ensaios de flexão e impacto, segundo as normas ASTM D790-03 [82] e ASTM D256-04 [83].

3.6 Desenvolvimento de compósitos com diferentes tipos e teores de SMA

Foram produzidos compósitos com 20% em massa de pó de madeira variando-se o tipo e o teor dos três diferentes copolímeros de estireno e anidrido maleico para avaliar a influência destes copolímeros na adesão interfacial dos compósitos. Os teores testados foram de 0, 1, 2 e 4% em massa. A Tabela 2 mostra as formulações desenvolvidas.

Tabela 2: Formulações dos compósitos (% massa) EPS-r/SMA/Pó de madeira

Código da Amostra	Teor de EPS-r	Teor de pó de madeira	Tipo de compatibilizante	Teor de agente compatibilizante
M200	80	20	-----	0
S201	79	20	SMA 2000	1
S202	78	20	SMA 2000	2
S204	76	20	SMA 2000	4
S301	79	20	SMA 3000	1
S302	78	20	SMA 3000	2
S304	76	20	SMA 3000	4
S401	79	20	SMA EF40	1
S402	78	20	SMA EF40	2
S404	76	20	SMA EF40	4

3.7 Compósitos desenvolvidos com diferentes teores de pó de madeira

Para avaliar o efeito da adição de pó de madeira e da influência do uso de compatibilizante nas propriedades dos compósitos foram desenvolvidas formulações com diferentes teores de pó de madeira em massa (0%, 10%, 20%, 30% e 40%) divididos em dois grupos: com e sem SMA. Os compósitos foram caracterizados através de ensaios mecânicos de flexão e impacto, densidade, análise de DMTA, MEV e TGA. Na Tabela 3 estão relacionadas as formulações e a identificação das amostras.

Tabela 3: Formulações dos compósitos com diferentes teores de pó de madeira (% massa)

Amostra	Teor de EPS-r	Teor de pó de madeira	Teor de agente compatibilizante
EPS-r	100	0	0
Sem Compatibilizante			
S100	90	10	0
S200	80	20	0
S300	70	30	0
S400	60	40	0
Com Compatibilizante			
C102	88	10	2
C202	78	20	2
C302	68	30	2
C402	58	40	2

3.8 Caracterização dos materiais e dos compósitos

3.8.1 Densidade

A densidade aparente dos resíduos de EPS antes e após o processo de moldagem por compressão foi determinada de acordo com a NBR 11949-07 [84]. As amostras foram previamente limpas e acondicionadas 40h a temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50\% \pm 5\%$ de umidade. Os corpos de prova possuíam volume aparente superior a 30 cm^3 . Mediu-se o volume com auxílio de micrômetro e determinou-se a massa de cada corpo de prova.

Para determinar a densidade do EPS-r foram cortados pedaços de corpos de prova de flexão com dimensões de aproximadamente $20 \times 13 \times 3,5 \text{ mm}$, com auxílio de uma serra fita. A determinação da densidade seguiu a norma ASTM D792-00 [85]. As amostras foram pesadas em balança analítica e após mergulhadas em etanol e novamente pesadas. O cálculo da densidade foi realizado conforme a equação 8:

$$\rho = \frac{(a \times b)}{(a - c)} \quad (\text{Equação 8})$$

onde:

ρ = densidade (g.cm^{-3});

a = massa da amostra (g);

b = densidade do etanol (g.cm^{-3}) e

c = massa da amostra imersa no etanol (g).

Na determinação da densidade do pó de madeira adotou-se a técnica de picnometria. Uma amostra de pó de madeira previamente seca por 48 horas a 105°C e pesada em aproximadamente 1 grama foi colocada no picnômetro. O volume restante foi então preenchido com etanol. A densidade foi determinada a partir da média dos resultados de cinco medidas realizadas a temperatura de 23°C , baseada na ASTM D 297-93 [86].

Para determinar a densidade dos compósitos foram obtidas amostras de corpos de prova de flexão com dimensões de $20 \times 13 \times 3,5 \text{ mm}$, com auxílio de

uma serra fita. A determinação da densidade seguiu a norma ASTM D792-00 [85]. O cálculo da densidade foi realizado conforme a Equação 8.

O teor de vazios foi determinado de acordo com a ASTM D2734-94 [87]. A densidade teórica do compósito é calculada através da Equação 9 [87]:

$$\rho_T = \frac{100}{\left(\frac{M}{\rho_m}\right) + \left(\frac{F}{\rho_f}\right)} \quad (\text{Equação 9})$$

onde:

ρ_T = densidade teórica do compósito (g.cm^{-3});

M = percentual em massa da matriz de EPS-r no compósito;

ρ_m = densidade de matriz de EPS-r (g.cm^{-3});

F = percentual em massa de pó de madeira no compósito e

ρ_f = densidade do pó de madeira (g.cm^{-3}).

O teor de vazios é obtido pela diferença entre a densidade experimental e a densidade teórica, conforme a Equação 10:

$$V = \left(\frac{\rho_T - \rho_E}{\rho_T}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

onde:

V = teor de vazios;

ρ_T = densidade teórica do compósito (g.cm^{-3}) e

ρ_E = densidade experimental do compósito (g.cm^{-3}).

3.8.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Nicolet IS10- Termo Scientific) foi obtida através da média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O espectro para o EPS-r foi obtido pela técnica de refletância total atenuada (ATR), em corpos de prova de 3,2 mm.

3.8.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias do EPS-r e dos compósitos foram obtidas de corpos de prova criogenicamente fraturados utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca SHIMADZU modelo Superscan SS-550 operando com tensão de aceleração de 15 kV. As superfícies fraturadas foram recobertas com ouro utilizando-se um metalizador por um tempo de exposição de 2 min antes das análises. A caracterização da superfície do pó de madeira foi realizada com tensão de aceleração de 10 kV. A superfície das amostras foi recoberta com ouro por um tempo de exposição de 3 min.

3.8.4 Índice de Fluidez

O índice de fluidez do EPS-r utilizado foi determinado conforme ASTM D1238-04 [88], em plastômetro Kayeness modelo D4001HV, nas condições de 200°C/5 kg.

3.8.5 Determinação da massa molar

A massa molar do EPS-r e dos copolímeros de estireno e anidrido maleico foi determinada através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). As análises de SEC foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando um sistema cromatográfico Waters, com os seguintes parâmetros: bomba Waters 510, refratômetro diferencial Waters 410 e conjunto de colunas Shodex HFIP 805 e 803. O solvente utilizado foi tetrahidrofurano – THF – (1,4-epóxibutano), com vazão de 1,0 mL.min⁻¹, volume de injeção de 200 µL e temperatura de ensaio de 20 °C.

3.8.6 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica do pó de madeira foi obtida, de acordo com ASTM 1921-01 – Método A [89], a partir do peneiramento em agitador mecânico, marca Produtest. Uma amostra de 50g de pó de madeira previamente seca foi peneirada durante 20 min, utilizando peneiras de 20, 28, 35, 48, 65, 100, 150, 200 e 270 mesh e fundo.

3.8.7 Calorimetria diferencial de varredura

Na análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC, Shimadzu DSC-50) amostras dos três diferentes copolímeros foram aquecidas a taxa de aquecimento de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 250°C , e mantidas nesta temperatura por um minuto, as amostras foram então resfriadas a taxa de $-10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até -50°C e mantidas nesta temperatura por dois minutos, sendo novamente aquecidas a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 250°C . A atmosfera utilizada foi de N_2 com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

3.8.8 Ensaio mecânicos

As amostras para os ensaios mecânicos de flexão e impacto foram previamente acondicionadas a temperatura de 23°C e umidade relativa do ar de 50% por um período de 48 horas. Os testes foram realizados sob as mesmas condições de temperatura e umidade.

Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a ASTM D790-03 [82] em máquina universal de ensaios EMIC DL3000, em cinco corpos de prova. A velocidade de ensaio utilizada foi de $1,5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. O módulo de flexão teórico dos compósitos foi determinado através da regra das misturas para materiais particulados [48]. Foram determinados o limite superior e o limite inferior, respectivamente, através das equações 11 e 12:

$$E_c(\text{LS}) = E_m V_m + E_f V_f \quad (\text{Equação 11})$$

$$E_c(\text{LI}) = \frac{E_m E_f}{(V_m E_f + V_f E_m)} \quad (\text{Equação 12})$$

onde: E representa o módulo de elasticidade; V a fração volumétrica obtida a partir da densidade dos materiais enquanto que os índices subscritos c , m e f representam o compósito, a matriz e as fibras.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod, sem entalhe foram realizados em equipamento CEAST Resil 25 com martelo de 1J, conforme a ASTM D256-04 [83], em cinco corpos de prova.

3.8.9 Análise termo dinâmico-mecânica

As análises termo dinâmico-mecânicas (DMTA) foram realizadas em reômetro oscilatório Anton Paar Physica MCR 101, operando no modo de torção. As amostras retangulares com dimensões de aproximadamente 50 x 13 x 3,5 mm foram obtidas a partir de corpos de prova de flexão moldados por injeção. As amostras foram aquecidas da temperatura de 25°C até 130°C com taxa de aquecimento de 3°C por minuto, na frequência de 1 Hz e com amplitude de deformação de 0,1%. O equipamento possui um erro associado com a temperatura de 0,015°C. A partir da curva de $\tan \delta$ foram determinadas a altura e a largura do pico na metade da altura conforme apresentado na Figura 17.

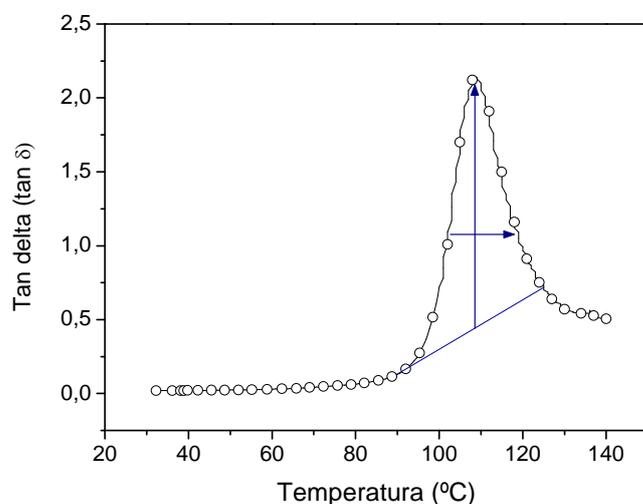


Figura 17: Tan δ de compósitos em função da temperatura

Para obtenção da largura na metade da altura a área do pico de $\tan \delta$ foi integrada obtendo-se uma curva de formato sigmóide, conforme Figura 18. O valor da largura na metade da altura foi obtido onde a conversão é igual a 50%.

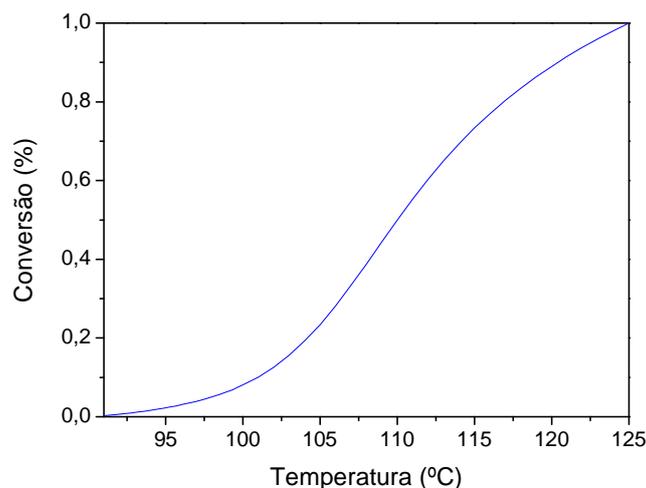


Figura 18: Curva sigmóide gerada a partir da integração da curva obtida na Figura 17

3.8.10 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA, Shimadzu TGA-50) para o EPS-r, pó de madeira e para os compósitos foram realizadas a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de temperatura de $23\text{-}600^{\circ}\text{C}$, em N_2 a um fluxo de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A massa para cada amostra foi de aproximadamente 10 mg.

A curva termogravimétrica teórica para os compósitos foi obtida através da média ponderada das perdas de massa do EPS-r e do pó de madeira, conforme metodologia proposta por Marcovich *et al* [90] e Araújo *et al* [91]. A curva é obtida considerando somente as quantidades em massa de EPS-r e de pó de madeira presentes em cada formulação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Poliestireno expandido

4.1.1 Densidade

A densidade dos resíduos de EPS, do EPS após a moldagem por compressão e também do EPS depois do processamento em extrusora dupla rosca e injetora está apresentada na Tabela 4. Conforme especificado na NBR 11752, que estabelece os requisitos necessários para uso de materiais celulares de poliestireno, a densidade aparente do EPS é característica do TIPO 5. Este tipo de EPS é utilizado como embalagem protetiva de eletrodomésticos e eletroeletrônicos e também como isolante térmico na construção civil.

O processo de moldagem por compressão contribui para elevar em aproximadamente 25 vezes a densidade aparente do EPS, quando comparado com os resíduos conforme recebidos, como pode-se verificar na Tabela 4. O EPS extrusado e injetado apresenta densidade 48 vezes superior ao EPS. A densidade do material extrusado e injetado é superior aos valores reportados na literatura [25]. Este fato pode estar associado com a presença de impurezas no material reciclado que contribuiriam para o aumento da densidade do EPS após a injeção.

Tabela 4: Densidade do EPS conforme recebido e após moldagem por compressão e extrusão/injeção

Material	Densidade (g.cm⁻³)
EPS	0,022 ± 0,001
EPS moldado por compressão	0,552 ± 0,047
EPS extrusado/injetado	1,072 ± 0,001

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As bandas de absorção típicas para o poliestireno podem ser observadas na Figura 19, sendo: absorção em 3024 cm⁻¹ associada com a deformação axial dos grupos C–H presentes da estrutura do anel aromático; duas absorções em 2924 cm⁻¹ e 2847 cm⁻¹ relacionadas a vibrações de estiramento

assimétricas e simétricas, respectivamente, para ligações C–H dos grupos CH₂ alifáticos. Absorções em 1600 cm⁻¹, 1492 cm⁻¹ associados a vibrações de estiramento das ligações C=C do anel aromático no plano [92-93] e para o grupo C–H este mesmo estiramento situa-se em 1452 cm⁻¹. Dois picos em 755 cm⁻¹ e 697 cm⁻¹ relacionadas com a deformação do anel aromático mono substituído.

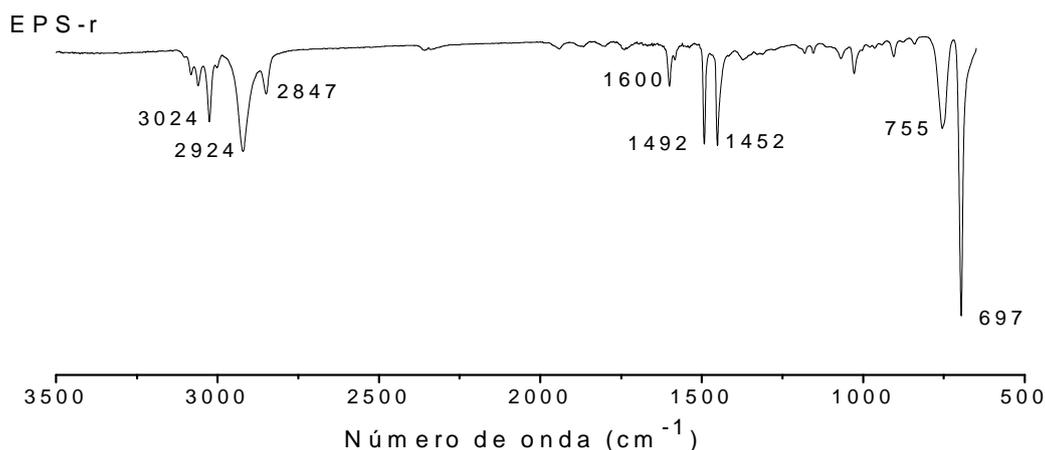


Figura 19: Espectro de infravermelho da amostra de EPS-r

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 20 apresenta a morfologia do EPS-r. Após a extrusão em extrusora dupla rosca com degasagem seguido pelo processo de injeção, observa-se que o EPS-r não apresenta vazios em sua morfologia.

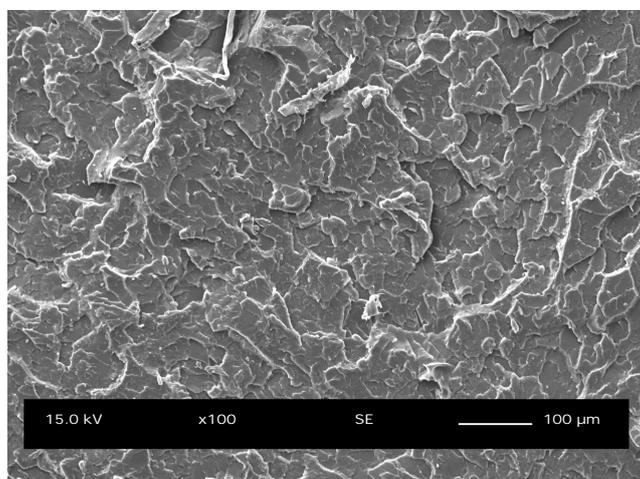


Figura 20: Aspecto morfológico (MEV) do EPS-r após extrusão/injeção

4.1.4 Índice de Fluidez

O índice de fluidez foi determinado conforme ASTM D1238. O EPS-r apresenta índice de fluidez de $20 \pm 1,2$ g/10min.

4.1.5 Massa molar

A massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw) e a polidispersão (Mw/Mn) do EPS-r são apresentadas na Tabela 5. A dispersão da massa molecular pode ser considerada larga, já que a diferença entre os valores de Mn e Mw é ampla.

Tabela 5: Massa molar determinada por SEC para amostra de EPS-r

Amostra	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
EPS-r	75.203	176.767	2,35

4.2 Pó de madeira

4.2.1 Análise granulométrica

Os resultados das análises granulométricas são apresentados na Figura 21 e na Tabela 6.

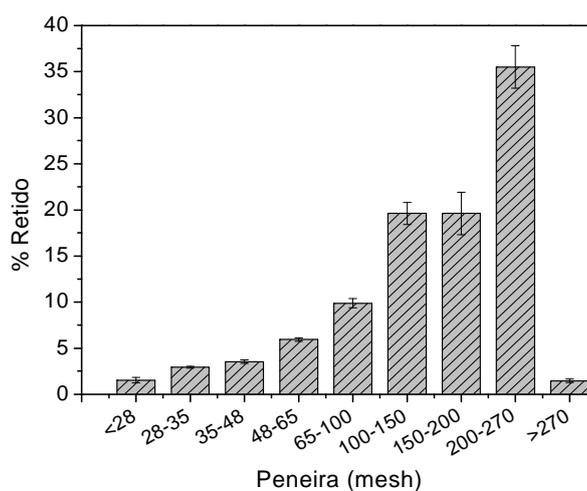


Figura 21: Distribuição do tamanho de partícula do pó de madeira

Tabela 6: Distribuição do tamanho de partícula do pó de madeira

Mesh	mm	% Retido
<28	>0,595	1,53 ± 0,3
28-35	0,595-0,420	2,94 ± 0,1
35-48	0,420-0,297	3,54 ± 0,2
48-65	0,297-0,210	5,94 ± 0,2
65-100	0,210-0,149	9,87 ± 0,5
100-150	0,149-0,105	19,61 ± 1,2
150-200	0,105-0,074	19,62 ± 2,3
200-270	0,074-0,053	35,49 ± 2,3
>270	<0,053	1,47 ± 0,2

A distribuição de tamanho de partículas do pó de madeira é heterogênea. A maior frequência de tamanhos situou-se entre 0,149 e 0,053 mm. Este fato pode ser atribuído ao tipo de processamento empregado para essa madeira, visto que as amostras foram obtidas de operações de lixamento. Segundo Ashori *et al* [54] fibras curtas promovem elevada área superficial e são mais homogeneamente distribuídas na matriz, quando comparadas a compósitos com fibras longas aumentando a interação entre as fibras e a matriz.

4.2.2 Densidade

A densidade do pó de madeira conforme recebido da empresa de móveis foi determinada através da técnica de picnometria. A densidade do material é igual a $1,41 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$. Resultado semelhante foi obtido por Razzino [95] determinando a densidade de farinha de madeira de *Pinus elliottii* por meio de picnometria. O autor obteve o valor de $1,445 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$. Os valores de densidade encontrados na literatura para materiais lignocelulósicos como pó de madeira, casca de arroz e fibras naturais tais como rami, sisal e linho situam-se na faixa de 1,3 a $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ [38, 39, 54].

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV do pó de madeira estão ilustradas na Figura 22. Observa-se que na Figura 22 (a) com ampliação de 100x o pó de madeira apresenta diferente distribuição de tamanho das partículas bem como formato

irregular. Na Figura 22 (b), com ampliação de 1000x, é possível constatar a razão de aspecto característica de fibra com grande rugosidade.

As partículas que possuem rugosidade e formato irregular podem proporcionar maior ancoramento mecânico à matriz do compósito e com isso acarretar em aumento das propriedades mecânicas quando comparadas a partículas com superfície lisa [54].

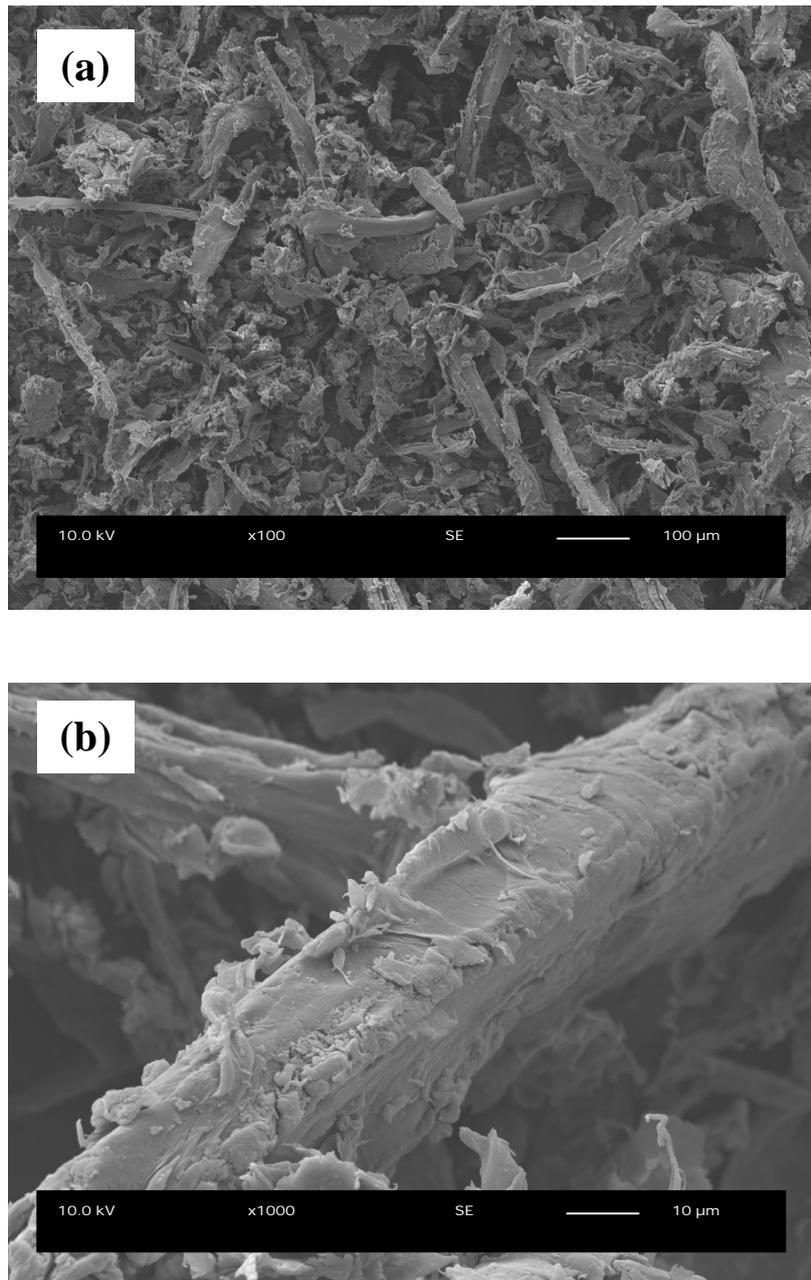


Figura 22: Micrografias (MEV) do pó de madeira aspecto geral (a) e detalhe da superfície do material (b)

4.3 Copolímeros de estireno e anidrido maleico

Os três diferentes copolímeros de estireno e anidrido maleico (SMA 2000; SMA3000 e SMA EF40) foram testados neste trabalho como agentes compatibilizantes para promover melhor adesão interfacial entre o EPS-r e o pó de madeira. Trabalho semelhante foi realizado por Devaux *et al* [19] utilizando diferentes tipo de oligômeros de estireno e anidrido maleico como compatibilizantes em compósitos de PS reforçados por fibras de vidro. A seguir estão apresentadas as análises realizadas para caracterizar estes copolímeros.

4.3.1 Calorimetria diferencial de varredura

A T_g dos copolímeros variou de 137°C para o SMA 2000 até 113°C para o SMA EF40, conforme a Tabela 7. Esta variação é dependente da seqüência de unidades de anidrido maleico e de estireno, bem como da quantidade de anidrido maleico e também da massa molar do copolímero [94]. O SMA 2000 apresenta maior quantidade de anidrido maleico o que aparentemente ocasiona deslocamento da T_g para temperaturas mais elevadas. O SMA EF40 possui menor quantidade em massa de anidrido maleico e maior quantidade de grupos estirênicos, o que faz com que sua T_g aproxime-se da T_g do PS [94].

Tabela 7: T_g dos copolímeros de estireno e anidrido maleico

Amostra	T_g (°C)
SMA 2000	137
SMA 3000	127
SMA EF40	113

4.3.2 Massa molar

Pela análise de SEC não foram verificadas diferenças significativas na massa molar numérica média (M_n) dos copolímeros, de acordo com o apresentado na Tabela 8. Entretanto, a massa molar ponderal média (M_w) aumentou gradativamente com o aumento da quantidade de grupos estirênicos no copolímero. O aumento da massa molar ponderal média, M_w , pode acarretar na redução da fluidez do copolímero e com isso reduzir a

possibilidade de que este esteja localizado na região da interface fibra-matriz; já que Mw é mais sensível a massa molar das cadeias poliméricas [56].

Tabela 8: Massa molar determinada por SEC para as amostras de SMA

Amostra	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
SMA 2000	3259	5612	1,72
SMA 3000	3319	5919	1,78
SMA EF40	3294	6025	1,83

4.4 Compósitos com diferentes tipos e teores de SMA

Para determinar qual o tipo de compatibilizante e qual o teor que promove melhor adesão interfacial entre o EPS-r e o pó de madeira foram realizados ensaios de flexão, DMTA e MEV em compósitos com 20% em massa de carga variando-se os tipos (SMA 2000, SMA 3000 e SMA EF40) e os teores de agente compatibilizante em 1, 2 e 4% em massa.

4.4.1 Ensaio de flexão

Os resultados apresentados na Figura 23 demonstram que a adição de 2% em massa de agente compatibilizante ocasionou aumento da resistência a flexão para os compósitos desenvolvidos com SMA2000. A adição de 1% não proporcionou aumento significativo enquanto que a utilização de 4% ocasionou decréscimo da resistência a flexão.

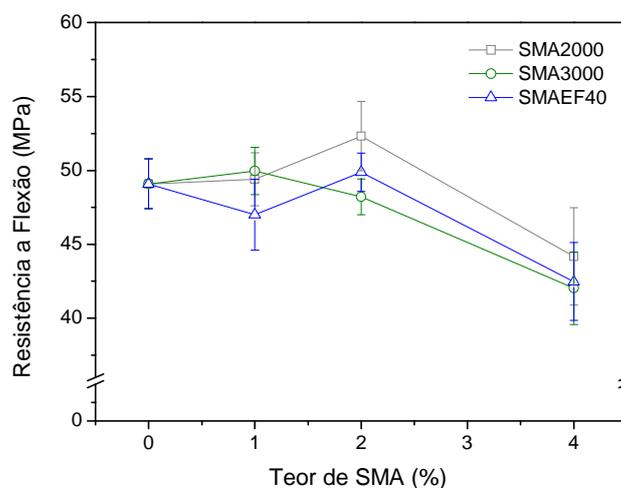


Figura 23: Resistência a flexão dos compósitos de EPS-r/pó de madeira com diferentes tipos e teores de SMA

O módulo de flexão apresentou comportamento semelhante, de acordo com a Figura 24, aumentando de forma mais considerável respectivamente para os compósitos com 2% em massa de SMA2000 e SMA EF40. A adição de agente compatibilizante causa a formação de ligações hidrogênio entre os grupos anidrido do SMA e os grupos hidroxila do pó de madeira além de entrelaçamentos entre as cadeias de poliestireno do EPS-r e do compatibilizante [14]. Assim, pode-se observar aumento das propriedades mecânicas.

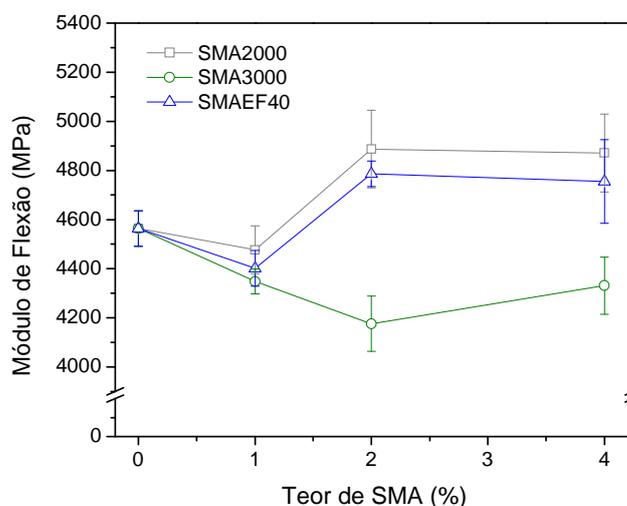


Figura 24: Módulo de flexão dos compósitos de EPS-r/pó de madeira com diferentes tipos e teores de SMA

4.4.2 Análise de termo dinâmico-mecânica

Na análise de DMTA dos compósitos de EPS-r com pó de madeira foram selecionados os valores do módulo de armazenamento na temperatura de 35°C, a altura do pico de $\tan \delta$, a largura na metade da altura e o fator de adesão calculado utilizando o valor do pico de $\tan \delta$.

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos sem e com 2% em massa de SMA é dada pela Figura 25. Há aumento de E' com a adição de agente compatibilizante. Os agentes compatibilizantes provocam aumento na adesão fibra matriz restringindo a mobilidade molecular na região da interface [96-97].

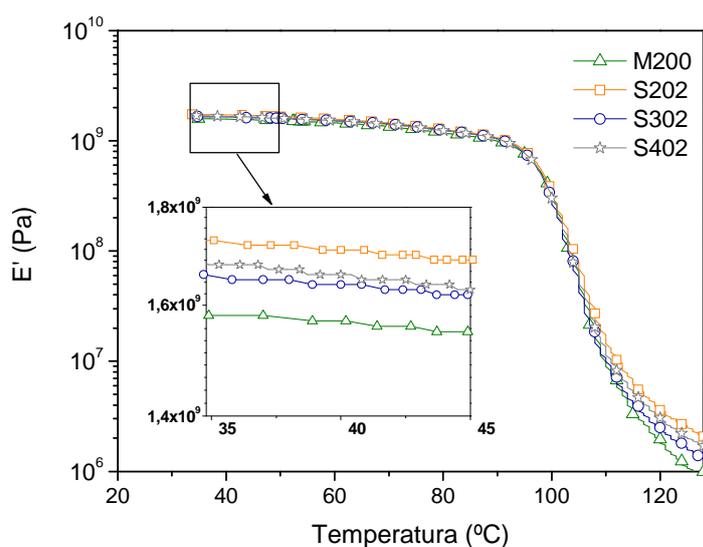


Figura 25: Módulo de armazenamento dos compostos de EPS-r/pó de madeira sem e com 2% em massa de SMA, detalhe na região entre 35°C e 45°C.

Os valores de E' para as formulações desenvolvidas estão apresentados na Tabela 9. Observa-se aumento do módulo de armazenamento com a utilização de compatibilizante para todas as amostras. Comportamento semelhante foi verificado por Mohanty *et al* [96]. Os autores verificaram aumento no módulo de flexão e no módulo de armazenamento para todos os compostos de HDPE/fibras de juta desenvolvidos com diferentes teores de polietileno modificado com anidrido maleico como compatibilizante.

Tabela 9: Valores do módulo de armazenamento, altura do pico de $\tan \delta$, largura do pico na metade da altura e fator A para os compostos de EPS-r/pó de madeira com diferentes tipos e teores de SMA

Amostra	Módulo de Armazenamento a 35°C (Pa)	Altura do pico	Largura do pico na metade da altura	Fator A
M200	$1,58 \times 10^9$	1,92	20,209	-0,246
S201	$1,59 \times 10^9$	1,81	20,671	-0,248
S202	$1,73 \times 10^9$	1,45	18,565	-0,383
S204	$1,71 \times 10^9$	1,46	18,399	-0,367
S301	$1,72 \times 10^9$	1,54	18,536	-0,347
S302	$1,65 \times 10^9$	1,74	19,228	-0,287
S304	$1,66 \times 10^9$	1,49	17,970	-0,370
S401	$1,63 \times 10^9$	1,65	19,585	-0,301
S402	$1,68 \times 10^9$	1,59	19,185	-0,330
S404	$1,65 \times 10^9$	1,58	18,454	-0,337

A amostra que apresentou maior valor do módulo de armazenamento ao longo de toda a faixa de temperatura analisada foi aquela desenvolvida com a adição de 2% de SMA 2000, de acordo com o comportamento observado no ensaio de flexão.

A Figura 26 mostra a curva de $\tan \delta$ para os compósitos sem e com 2% em massa de SMA. Pode-se observar que houve redução na altura do pico de $\tan \delta$ com a adição de agente compatibilizante.

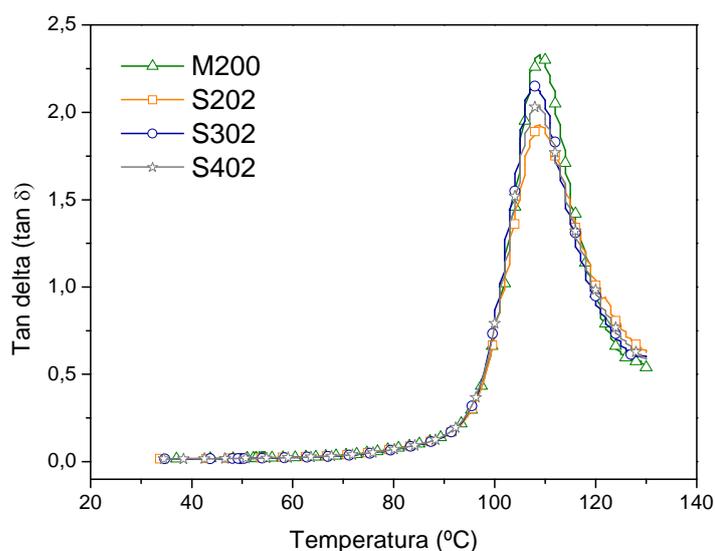


Figura 26: Tan delta dos compósitos de EPS-r/pó de madeira sem e com 2% em massa de SMA

Os valores de altura do pico de $\tan \delta$ são uma estimativa da dissipação de energia no compósito [62,65,96]. Como a dissipação de energia em compósitos ocorre através da interface, quanto mais forte a interação entre a fibra e a matriz, menor é a dissipação de energia o que resulta em um menor valor de altura do pico de $\tan \delta$. Novamente o compósito desenvolvido com 2% em massa de SMA 2000 apresentou melhor comportamento associado com a menor altura do pico, como pode-se verificar na Tabela 9.

A largura na metade da altura do pico de $\tan \delta$ esta associada a inibição do processo de relaxação [66] causado pela adição das partículas de madeira que também ocasionam maior heterogeneidade da fase amorfa [14] e alargamento da curva de $\tan \delta$. Os compósitos desenvolvidos com agente compatibilizante, de forma geral, apresentaram redução da largura na metade da altura em comparação com a amostra sem SMA. Este comportamento pode

estar associado à maior interação entre a carga e a matriz o que ocasiona maior homogeneidade da fase amorfa, redução do volume livre e menor inibição do processo de relaxação.

O fator de adesão A, calculado para todas as amostras a partir do valor do pico de tan delta, esta apresentado na Tabela 9. Nota-se que para todas as formulações desenvolvidas com agente compatibilizante houve melhora da interação fibra matriz na interface, já que o valor do fator A decresceu para todas as amostras. Conforme os resultados anteriores o compósito desenvolvido com 2% em massa de SMA 2000 apresentou menor fator A, associado à melhor adesão interfacial.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 27 apresenta as micrografias para os compósitos desenvolvidos sem compatibilizante (a) e com 2% em massa de SMA 2000 (b). No compósito desenvolvido sem compatibilizante observa-se a presença de vazios ocasionados pelo arrancamento das fibras, indicando a baixa adesão entre a carga e a matriz, conforme verificado na Figura 27(a). Também podem ser observados os espaços vazios (“gap”) entre a partícula e a matriz devido a diferença na energia superficial entre ambas [96]. Com a adição de compatibilizante a partícula apresenta maior rugosidade, pois pode conter traços de matriz aderida à sua superfície [12], como pode-se observar na Figura 27(b). A utilização de compatibilizante também eliminou os espaços vazios entre a carga e a matriz, de acordo com o detalhe mostrado na Figura 27(b). Isto indica melhora na adesão interfacial e boa molhabilidade [12] entre as partículas de madeira e a matriz de EPS-r.

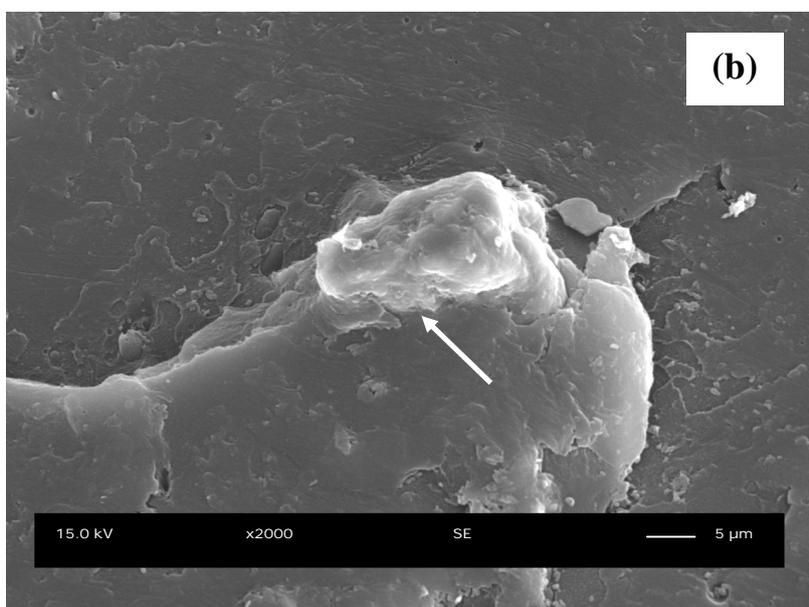
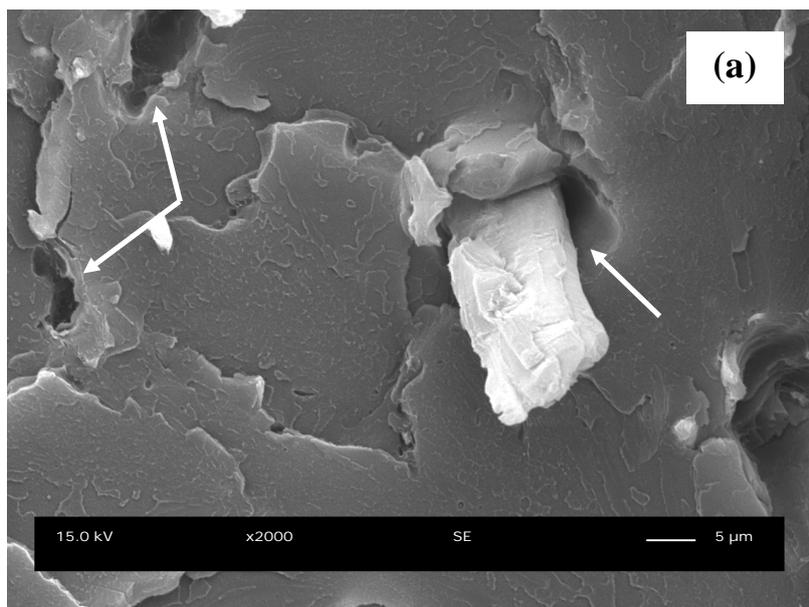


Figura 27: Micrografias (MEV) dos compósitos de EPS-r/pó de madeira sem (a) e com a adição de 2% em massa de SMA 2000 (b)

4.4.4 Definição do tipo e teor de agente compatibilizante

Os ensaios de flexão, DMTA e MEV demonstram que os melhores resultados foram obtidos para os compósitos que possuíam 2% em massa de SMA 2000. Assim, quantidades elevadas de anidrido maleico no compatibilizante tendem a aumentar a probabilidade destes grupos funcionais estarem localizados na superfície das partículas de madeira, visto que o SMA

2000 possui maior quantidade de anidrido maleico que o SMA3000 e o SMAEF40. O aumento no conteúdo de anidrido maleico tende a decrescer a miscibilidade entre o copolímero e o EPS-r, dada também a diferença de polaridade entre ambos, causando preferencialmente a localização do SMA 2000 na região da interface aumentando ainda mais a possibilidade de interação com o pó de madeira.

A reduzida Mw do SMA 2000, conforme apresentado na Tabela 8, quando comparada aos demais tipos de copolímeros utilizados como compatibilizantes, proporciona suficiente fluidez no estado fundido o que faz com que este possa estar localizado na região da interface [19].

Com base nos resultados obtidos constatou-se que o teor de 2% em massa de compatibilizante é suficiente para promover melhor adesão superficial entre o pó de madeira e o EPS-r. O SMA 2000 apresentou melhor comportamento seguido respectivamente pelo SMA EF40 e pelo SMA 3000. Desta forma, aos compósitos processados com diferentes teores de pó de madeira foram adicionados 2% em massa de SMA 2000.

4.5 Compósitos com diferentes teores de pó de madeira

Para avaliar o efeito da adição de pó de madeira e da influência do uso de compatibilizante nas propriedades dos compósitos foram desenvolvidas formulações com diferentes teores de pó de madeira em massa (0%, 10%, 20%, 30% e 40%) divididos em dois grupos: com e sem SMA.

4.5.1 Densidade

Os valores da densidade dos compósitos sem e com a utilização de 2% em massa de SMA 2000 como agente compatibilizante estão apresentados na Figura 28. Os resultados indicam que com o aumento do teor de carga há também um aumento da densidade dos compósitos, visto que o pó de madeira possui maior densidade que o EPS-r. Os valores da densidade teórica foram calculados de acordo com a regra das misturas [87]. Os compósitos desenvolvidos sem compatibilizante apresentaram densidade inferior àqueles produzidos com a adição de SMA 2000.

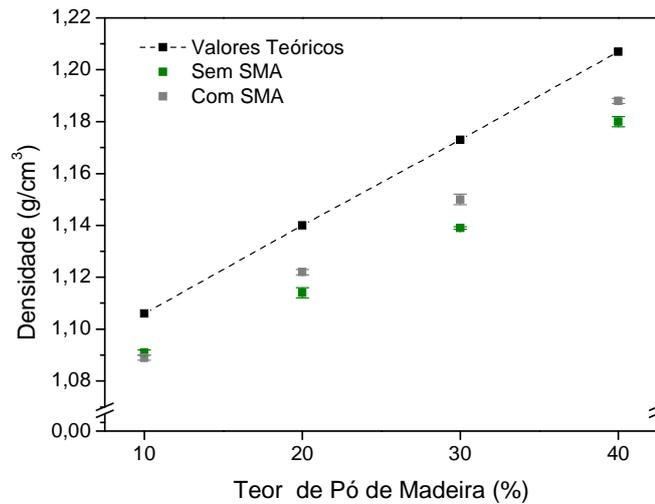


Figura 28: Densidade dos compósitos de EPS-r com pó de madeira em função do teor de reforço

A melhora na adesão interfacial ocasionou a redução no teor de vazios [98-99], conforme mostrado na Figura 29. Desta forma, os compósitos com SMA apresentam densidade próxima aos valores teóricos e superior aos compósitos desenvolvidos sem a utilização do compatibilizante. Conforme Padma Priya *et al* [99] compósitos que possuam teor de vazios inferior a 3% resultam em materiais com melhores propriedades mecânicas que aqueles com teores de vazios mais elevados.

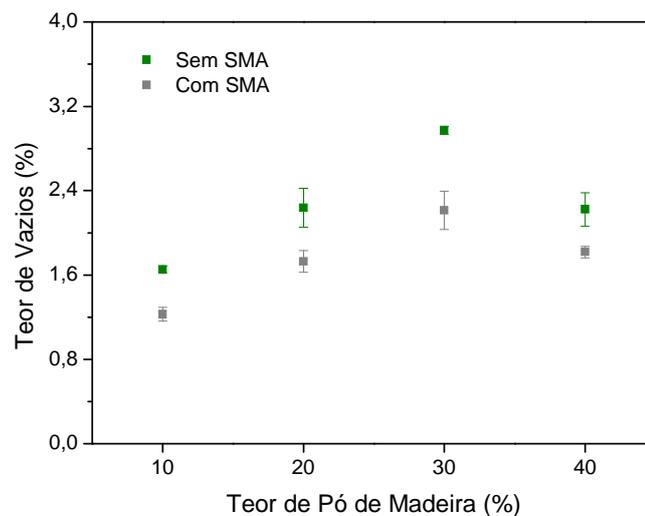


Figura 29: Teor de vazios dos compósitos de EPS-r com pó de madeira em função do teor de reforço

4.5.2 Ensaios mecânicos

Para caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos desenvolvidos foram utilizados os ensaios de flexão e impacto.

4.5.2.1 Ensaio de Flexão

Na Tabela 10 são apresentados os resultados de resistência a flexão e deformação na ruptura para os compósitos EPS-r com pó de madeira. A adição de pó de madeira causou aumento da resistência a flexão dos compósitos comparados ao EPS-r. Entretanto, para os compósitos desenvolvidos sem agente compatibilizante a gradual adição de pó de madeira gerou redução tanto da resistência a flexão quanto da deformação na ruptura, conforme Tabela 10.

Teores elevados de pó de madeira podem acarretar a formação de aglomerados de partículas e também devido a incompatibilidade entre as partículas de madeira hidrofílicas e a matriz hidrofóbica podem acarretar na formação de maior teor de vazios, de acordo com o apresentado na Figura 29 e com isso ocasionar redução da resistência a flexão [12,17].

O aumento tanto da resistência a flexão como da deformação na ruptura para as amostras compatibilizadas indica melhor transferência de esforços da matriz para o reforço lignocelulósico na interface decorrente da provável ocorrência de ancoramento mecânico na superfície das fibras ou de interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose na interface [62,75] polímero madeira.

Tabela 10: Resistência a flexão e deformação na ruptura para os compósitos de EPS-r/ pó de madeira

Amostra	Resistência a flexão (MPa)	Deformação na ruptura (%)
EPS-r	46,1 ± 1,53	1,56 ± 0,06
S100	52,35 ± 0,93	1,51 ± 0,02
S200	49,09 ± 1,68	1,22 ± 0,04
S300	47,43 ± 2,72	0,97 ± 0,02
S400	46,51 ± 1,75	0,89 ± 0,04
C102	53,07 ± 1,09	1,52 ± 0,03
C202	52,33 ± 2,34	1,28 ± 0,04
C302	53,26 ± 1,58	1,16 ± 0,06
C402	56,04 ± 1,98	1,08 ± 0,04

O comportamento do módulo de flexão para os compósitos com e sem a adição de agente compatibilizante esta apresentado na Figura 30. Nota-se em geral aumento do módulo de flexão em relação ao EPS-r com a progressiva adição de carga para os compósitos desenvolvidos. Este comportamento se deve ao fato de que as partículas de madeira possuem maior módulo [22] que a matriz.

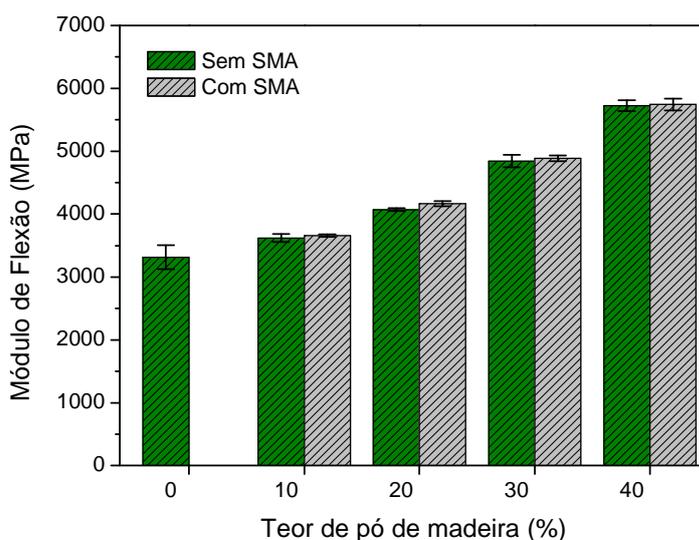


Figura 30: Módulo de flexão dos compósitos EPS-r/pó de madeira com e sem agente compatibilizante

O módulo de flexão obtido através do ensaio de flexão foi comparado com o módulo de flexão previsto pela regra das misturas, conforme a equação 2 e equação 3 apresentadas no item 3.12.2, utilizando como módulo da madeira de *Pinus elliottii* o valor de 13,5 GPa [100]. A Figura 31 ilustra o resultado obtido.

Nota-se que para teores de carga até 20% em massa os compósitos apresentam valores de módulo de flexão próximos ao limite inferior, o que indica que para baixos teores de carga o módulo dos compósitos aproxima-se ao módulo da matriz. Entretanto, com a adição de teores de 30%, por exemplo, o módulo dos compósitos aproxima-se mais do limite superior, o que indica que o módulo dos compósitos fica mais próximo do componente de maior módulo, no caso a madeira.

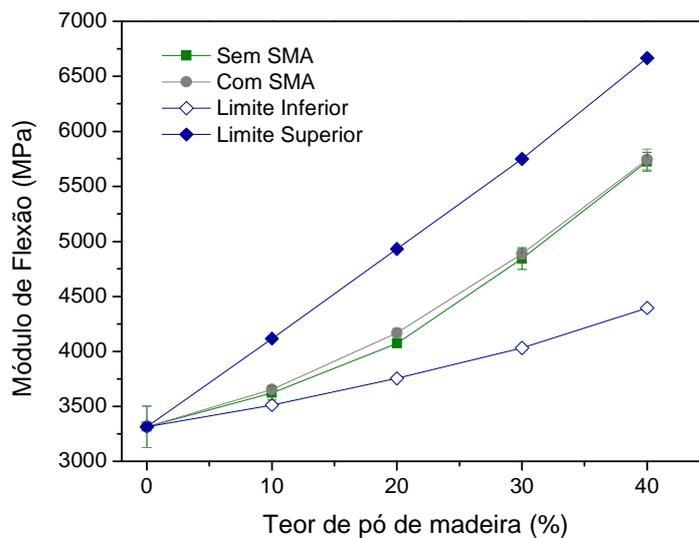


Figura 31: Comportamento do módulo de flexão experimental e previsto pela regra das misturas (limites inferior e superior) para os compostos de EPS-r/pó de madeira

4.5.2.2 Impacto

Em geral, a adição da carga introduz regiões de fraca adesão interfacial e concentração de tensão no compósito, pois as partículas reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas reduzindo assim a absorção de energia [7,17,101] do compósito. A baixa adesão interfacial associada com a presença de aglomerados pode reduzir ainda mais a resistência ao impacto dos compósitos [7,101].

Na Figura 32 os resultados da resistência ao impacto dos compósitos preparados demonstram que a adição do pó de madeira reduz a resistência ao impacto dos compósitos quando comparados a matriz de EPS-r.

Os compósitos desenvolvidos com agente compatibilizante possuem maior resistência ao impacto que aqueles produzidos sem compatibilizante. A melhora na adesão interfacial promove maior transferência de esforços da matriz para o pó de madeira o que ocasiona aumento da resistência ao impacto [101]. Desta forma, maior quantidade de energia é requerida para iniciar e propagar a fratura.

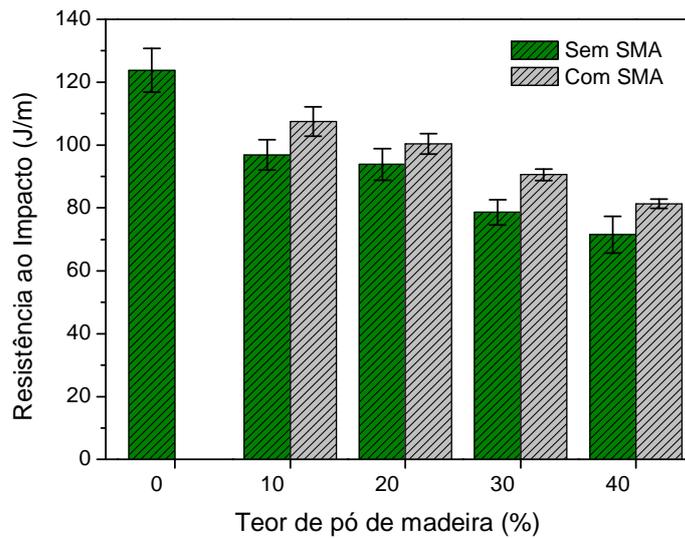


Figura 32: Resistência ao impacto dos compósitos de EPS-r/pó de madeira em função do teor de carga e da utilização de agente compatibilizante

4.5.3 Análise termo dinâmico-mecânica

Nos ensaios de DMTA dos compósitos de EPS-r/pó de madeira foram analisados: o módulo de armazenamento; o módulo de perda; a $\tan \delta$; a largura e altura do pico de $\tan \delta$; a efetividade do reforço; fator de adesão; além dos valores de módulo de armazenamento e de $\tan \delta$ teóricos.

O comportamento do módulo de armazenamento para os compósitos sem agente compatibilizante está apresentado na Figura 33(a), enquanto que a Figura 33(b) ilustra o módulo de armazenamento para os compósitos desenvolvidos com compatibilizante.

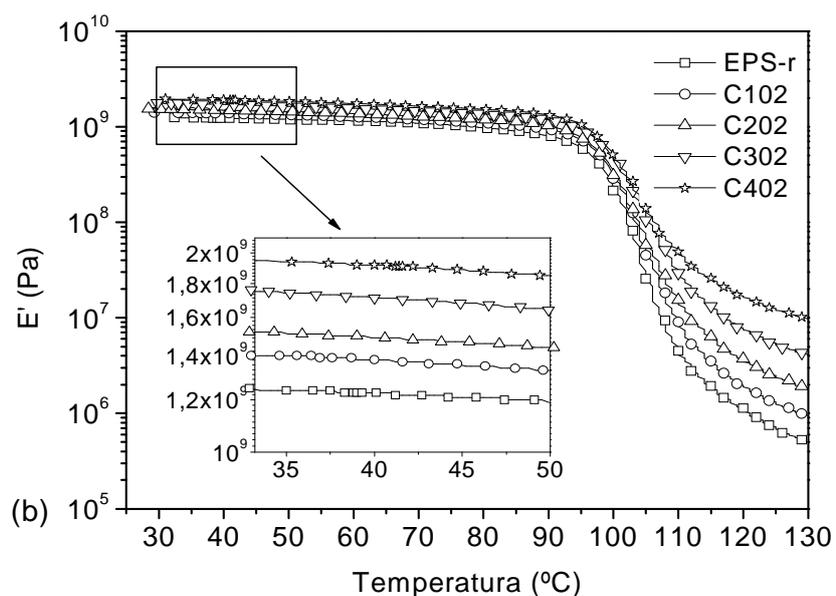
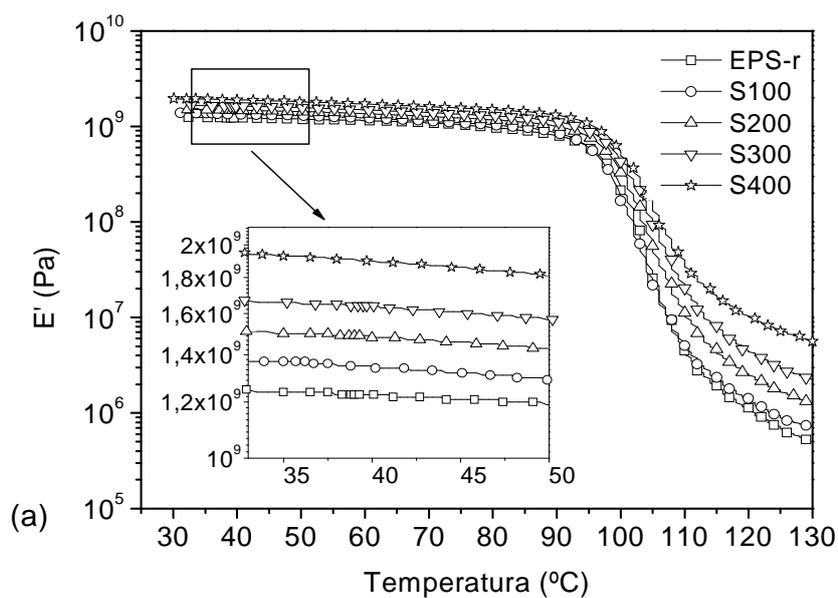


Figura 33: Módulo de armazenamento dos compósitos de EPS-r/pó de madeira sem (a) e com (b) compatibilizante, detalhe na região entre 30°C e 50°C

Observa-se um aumento de E' com a incorporação de pó de madeira em todas as regiões. Este comportamento é provavelmente associado ao aumento da restrição molecular imposta pela incorporação das partículas de madeira na matriz. Os compósitos compatibilizados apresentam E' superior aos compósitos desenvolvidos sem compatibilizante. O agente compatibilizante aumenta a

adesão interfacial reduzindo a mobilidade molecular na região da interface [97] contribuindo assim para o aumento de E' frente aos compósitos não compatibilizados.

A efetividade do reforço no módulo dos compósitos é representada pelo parâmetro C, que representa a razão entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica do compósito dividido pela razão entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica da matriz [63,65]. Os valores do módulo de armazenamento na região vítrea e na região elastomérica foram obtidos nas temperaturas de 50 e 120°C, respectivamente. Conforme a literatura [63,65] um elevado valor de C indica que o reforço é menos efetivo. Os valores de efetividade do reforço, calculados conforme a equação 5, para os compósitos sem e com compatibilizante são apresentados na Tabela 11. Verifica-se que a gradual adição de pó de madeira reduz o valor do parâmetro C tanto para os compósitos não compatibilizados quanto para os compatibilizados. Entretanto, os menores valores de C foram obtidos para os compósitos compatibilizados indicando que o agente compatibilizante aumenta a efetividade de reforço do pó de madeira.

Tabela 11: Efetividade do reforço para os compósitos de EPS-r em função do teor de pó de madeira e da utilização de agente compatibilizante

Amostra	Parâmetro C*	Amostra	Parâmetro C
S100	0,988	C102	0,967
S200	0,952	C202	0,930
S300	0,922	C302	0,892
S400	0,880	C402	0,855

*[63,65]

Os valores do módulo de armazenamento obtidos experimentalmente foram comparados com os valores do módulo de armazenamento previstos pela Equação 6 proposta por Einstein [97] e estão apresentados na Tabela 12. Nota-se que o modelo de Einstein aproxima-se dos valores experimentais para os teores de 10 e 20% em massa nos compósitos desenvolvidos sem compatibilizante. Para os teores de 30 e 40% em massa de pó de madeira os valores experimentais apresentam maior discrepância do modelo de Einstein, conforme equação 6. Tal comportamento pode estar associado com a maior efetividade do reforço provocado pelos elevados teores de pó de madeira.

Resultado semelhante foi obtido por Joseph *et al* [97] estudando o comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de sisal. Os autores verificaram que o modelo de Einstein ajustou-se para os teores de 10 e 20% em massa de fibras de sisal. Entretanto, para teores de 30 e 40% em massa a equação mostrou-se não apropriada.

A equação não se mostrou adequada para prever o comportamento dos compósitos compatibilizados. O modelo não considera a melhora na adesão interfacial provocada pela adição do agente compatibilizante e conseqüente aumento do módulo de armazenamento.

Tabela 12: Valores do módulo de armazenamento teórico e experimental para os compósitos de EPS-r/pó de madeira ($E' \times 10^8$)

Amostra	E' teórico*	E' experimental	Amostra	E' teórico	E' experimental
EPS-r	8,03	8,03	EPS-r	8,03	8,03
S100	8,74	8,54	C102	8,74	9,39
S200	9,45	9,89	C202	9,45	10,30
S300	10,17	11,30	C302	10,17	11,90
S400	10,88	13,10	C402	10,88	13,30

*[97]

A variação do módulo de perda em função da temperatura para os compósitos preparados sem e com compatibilizante está apresentada na Figura 34 (a) e Figura 34 (b), respectivamente. Nota-se que a adição de pó de madeira causa maior alargamento do pico do módulo de perda em comparação ao EPS-r. Este comportamento pode ser atribuído a maior inibição do processo de relaxação no interior do compósito causado pela adição das partículas de madeira [63].

Os compósitos compatibilizados apresentam módulo de perda superior aos compósitos não compatibilizados, conforme Figura 34. Entretanto, conforme a literatura [65,66] compósitos com fraca adesão interfacial tendem a dissipar mais energia que compósitos com elevada adesão entre a fibra e a matriz, e desta forma, apresentam módulo de perda superior aos compósitos compatibilizados. Os resultados obtidos demonstram, porém que outros fatores estão associados com a maior dissipação de energia para os compósitos compatibilizados. Sabe-se que com a utilização de SMA as partículas de madeira estão mais fortemente aderidas a matriz de EPS-r o que poderia

acarretar maior transferência de energia da matriz para as partículas na região da interface.

Comportamento semelhante foi verificado no ensaio de impacto onde os compósitos compatibilizados apresentaram maior resistência ao impacto que os compósitos desenvolvidos sem compatibilizante. Em compósitos a transferência de esforços ocorre através da interface fibra/matriz. Se a interface é melhorada torna-se necessário maior quantidade de energia para iniciar e propagar a fratura [101].

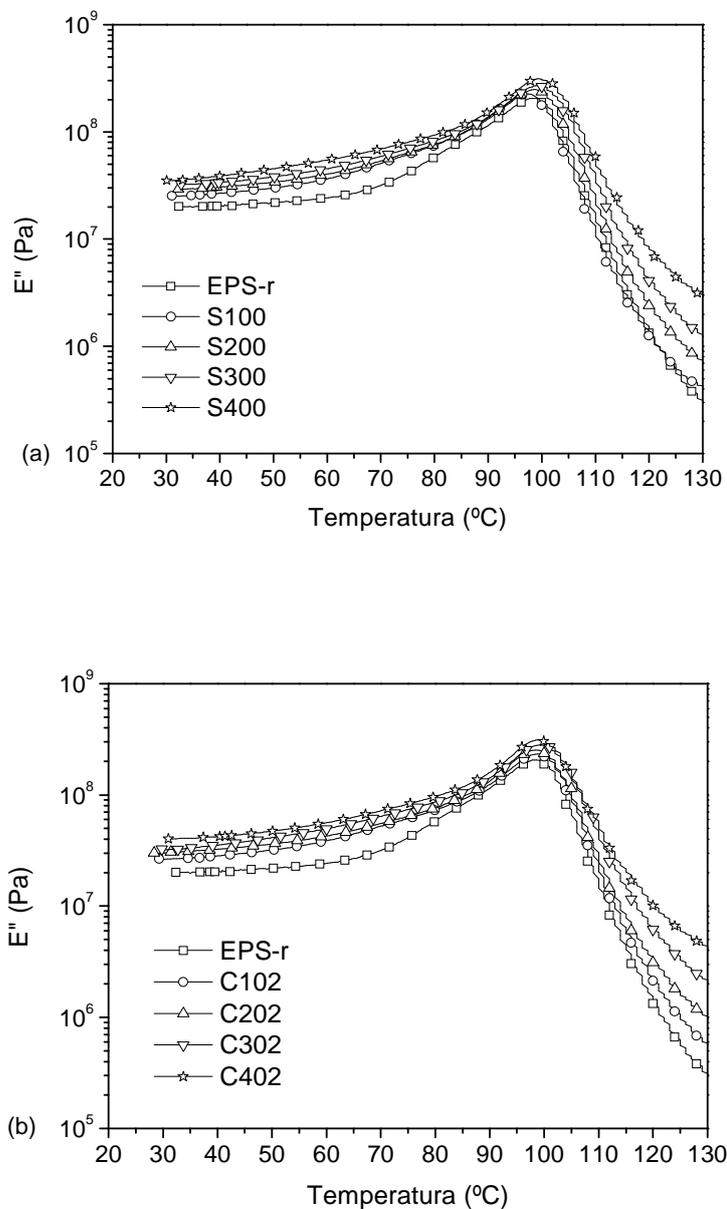


Figura 34: Módulo de perda para os compósitos de EPS-r com diferentes teores de pó de madeira sem (a) e com (b) compatibilizante

A $\tan \delta$ fornece um balanço entre a fase elástica e fase viscosa da estrutura polimérica [96]. Nos materiais compósitos $\tan \delta$ é influenciada pela quantidade, pelo comprimento e pela interação fibra/matriz [14]. Conforme o aumento da temperatura $\tan \delta$ atinge um máximo na região vítrea e então começa a decrescer na região elastomérica [63]. Abaixo da T_g , os valores de $\tan \delta$ são pequenos, já que nesta região os segmentos de cadeia estão congelados, as deformações que ocorrem são elásticas e o escorregamento molecular resultante do fluxo viscoso é baixo [65,96]. Por outro lado, na região elastomérica os segmentos de cadeia estão livres para se movimentar e novamente os valores de $\tan \delta$ diminuem já que não há resistência ao fluxo [63]. Na região onde vários segmentos de cadeia participam da movimentação cooperativa sob uma dada deformação irá ocorrer a máximo valor de $\tan \delta$ [63].

A Figura 35(a) ilustra a variação de $\tan \delta$ com a temperatura para o EPS-r e para os compósitos preparados sem compatibilizante, já a Figura 35(b) apresenta o comportamento dos compósitos compatibilizados. Observa-se que $\tan \delta$ para todas as amostras tem o comportamento descrito anteriormente. Com a adição de pó de madeira ocorre gradual diminuição da altura do pico e também maior alargamento do pico de $\tan \delta$. Este comportamento pode indicar que existem processos de relaxação molecular no compósito que não estão presentes na matriz [65], justamente devido à presença da carga.

Nielsen [61] sugere que com a incorporação de partículas podem ocorrer processos de (1) fricção partícula-partícula, quando as partículas tocam umas nas outras em fracos aglomerados, (2) fricção partícula-matriz essencialmente devido a fraca adesão na interface e (3) aumento de $\tan \delta$ na região do matriz próxima a interface causada por mudanças na morfologia da matriz nesta região. Estes processos podem acarretar aumento tanto da largura quanto do pico de $\tan \delta$. O que pode-se verificar é que para os compósitos preparados sem a utilização de compatibilizante houve maior alargamento do pico bem como aumento da altura do pico quando comparado aos compósitos compatibilizados.

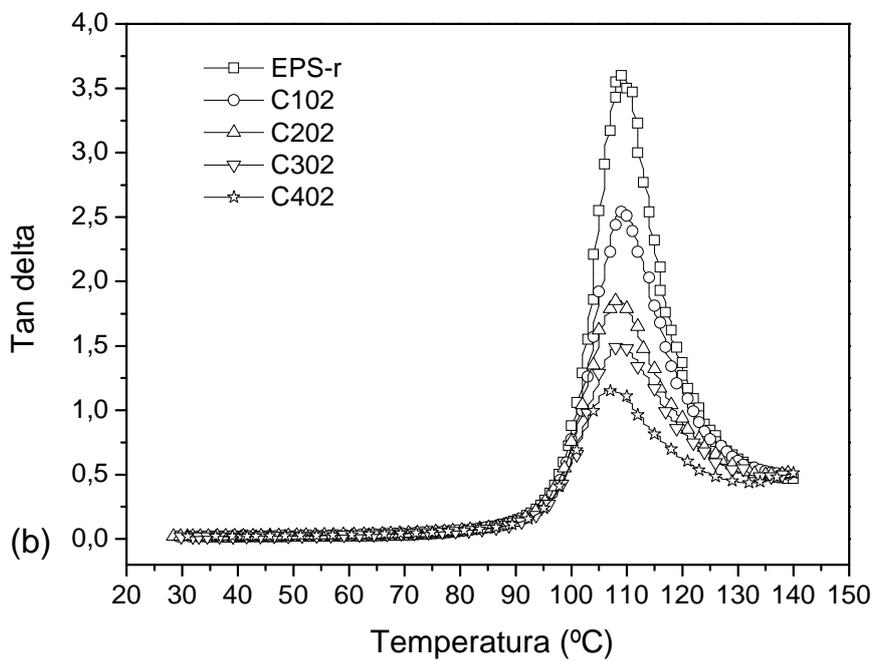
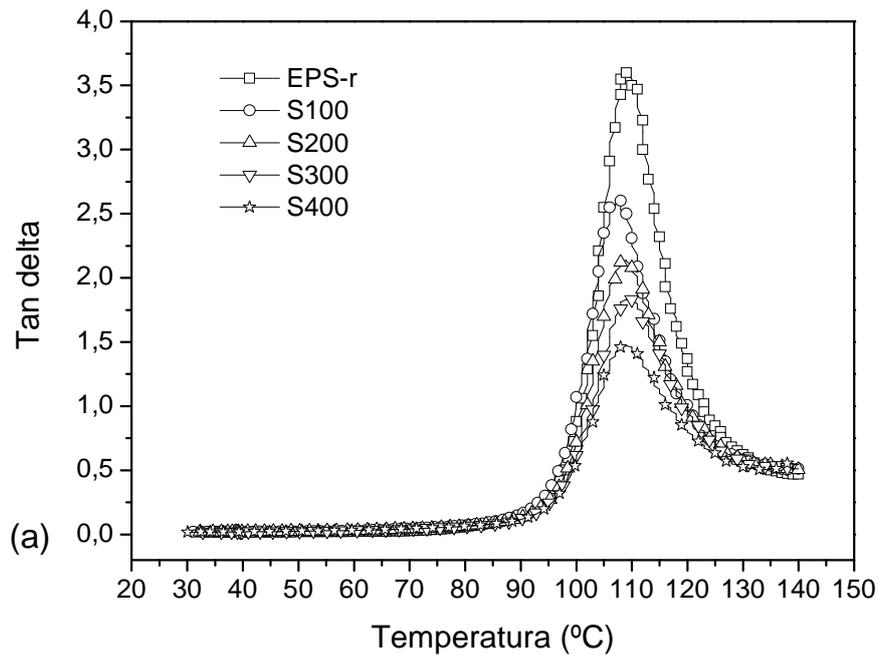


Figura 35: Tan δ dos compósitos de EPS-r com diferentes teores de pó de madeira sem (a) e com (b) compatibilizante

Os valores de altura do pico de tan δ estão apresentados na Tabela 13. Tanto os compósitos desenvolvidos sem SMA quanto àqueles produzidos com

SMA apresentaram redução da altura do pico conforme a adição de carga. O que pode estar associado com a restrição da movimentação dos segmentos de cadeia da matriz com a incorporação da carga [63]. Entretanto, os compósitos compatibilizados apresentaram redução ainda maior da altura do pico. A melhora na adesão interfacial com a utilização do SMA provoca redução no pico de $\tan \delta$ [63,65] provavelmente devido à redução na fricção entre a carga e a matriz na região da interface [62].

Tabela 13: Valores da altura do pico de $\tan \delta$ e largura do pico na metade da altura para o EPS-r e para os compósitos

Amostra	Altura do pico	Largura do pico	Amostra	Altura do pico	Largura do pico
EPS-r	3,07	28,03	EPS-r	3,07	28,03
S100	2,16	22,18	C102	2,05	21,88
S200	1,69	18,99	C202	1,44	17,42
S300	1,40	16,97	C302	1,11	14,78
S400	1,08	14,33	C402	0,86	11,92

Os valores da largura do pico na metade da altura estão apresentados na Tabela 13. A largura do pico na metade da altura é o critério utilizado para indicar o processo de relaxação do compósito e a heterogeneidade da fase amorfa [14]. Os compósitos sem SMA apresentaram maior largura do pico na metade da altura que os compósitos com SMA o que pode ser atribuído a maior heterogeneidade do material causado pela incompatibilidade entre o pó de madeira e o EPS-r. Os compósitos não compatibilizados possuem maior inibição ao processo de relaxação o que se traduz no maior alargamento do pico.

Os valores de T_g obtidos da temperatura associada ao pico de $\tan \delta$ são dados na Tabela 14. Nos compósitos não compatibilizados a adição das partículas de madeira ocasionou gradual aumento da T_g provavelmente associado com a inibição da mobilidade molecular dos segmentos de cadeia da matriz com a incorporação da carga. Para os compósitos compatibilizados a adição de SMA provocou redução da T_g conforme o aumento do teor de pó de madeira. O oligômero de baixa massa molar pode causar aumento do volume livre da matriz e maior mobilidade molecular na região de entrelaçamento das cadeias de EPS-r com as cadeias de poliestireno do SMA, o que possibilitaria

redução dos valores de T_g . Feng *et al* [102] estudando o efeito do uso de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (MAPP) como compatibilizante em compósitos de PP reforçado por fibras de kenaf verificaram redução na T_g associada ao efeito plastificante devido ao aumento do volume livre com a utilização de compatibilizante de baixa massa molar. A compatibilização do compósito também resultou em maior recobrimento das partículas pelo EPS-r, conforme micrografia apresentada na Figura 30(b), o que também poderia causar a matriz no estado fundido maior mobilidade molecular em menor temperatura, reduzindo os valores de T_g .

Tabela 14: Temperatura de transição vítrea para os compósitos de EPS-r e pó de madeira

Amostra	T_g (°C)	Amostra	T_g (°C)
EPS-r	109,3	EPS-r	109,3
S100	107,6	C102	109,2
S200	108,8	C202	108,5
S300	109,2	C302	108,9
S400	109,2	C402	107,5

O fator de adesão foi calculado utilizando os valores do pico de $\tan \delta$, conforme descrito por Correa *et al* [62] e os resultados estão apresentados na Tabela 15. Os compósitos compatibilizados apresentaram redução acentuada do fator A o que caracteriza aumento da adesão interfacial.

Tabela 15: Fator de adesão para os compósitos de EPS-r e pó de madeira

Amostra	A	Amostra	A
S100	-0,217	C102	-0,235
S200	-0,294	C202	-0,389
S300	-0,325	C302	-0,445
S400	-0,386	C402	-0,514

A Tabela 16 apresenta os valores teóricos e experimentais de $\tan \delta$ para o EPS-r e para os compósitos com e sem compatibilizante. Os valores experimentais mostram que os compósitos não seguem o comportamento previsto pela equação de Nielsen [61], já que são menores que os valores teóricos. Para os compósitos compatibilizados a diferença é ainda maior e aumenta com a adição do pó de madeira. O que indica maior adesão interfacial

sugerindo a formação de camadas imobilizadas de matriz na região próxima a interface [14,66,97].

Tabela 16: Valores teóricos e experimentais de $\tan \delta$ para os compósitos EPS-r/pó de madeira

Amostra	$\tan \delta$ teórico*	$\tan \delta$ experimental	Amostra	$\tan \delta$ teórico	$\tan \delta$ experimental
EPS-r	3,60	3,60	EPS-r	3,60	3,60
S100	3,34	2,60	C102	3,34	2,54
S200	3,09	2,14	C202	3,09	1,85
S300	2,83	1,84	C302	2,83	1,51
S400	2,58	1,47	C402	2,58	1,16

*[61]

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 36 são apresentadas as micrografias dos compósitos não compatibilizados e compatibilizados mostrando detalhes da região de interface dos compósitos de EPS-r/pó de madeira para todas as formulações desenvolvidas. Observa-se nos compósitos não compatibilizados a presença de vazios deixados pelas partículas arrancadas da matriz no momento da fratura, espaços vazios entre as partículas e a matriz bem como partículas que não possuem traços de matriz aderida a sua superfície, indicando fraca adesão [101].

As micrografias dos compósitos compatibilizados mostram que o compatibilizante possibilita uma melhoria da adesão interfacial entre a carga lignocelulósica e a matriz termoplástica. As micrografias corroboram os resultados obtidos nos ensaios mecânicos e na análise de DMTA. A utilização de SMA como compatibilizante reduziu os espaços vazios entre as partículas e a matriz; pode-se observar também que a superfície das partículas apresenta aspecto rugoso o que pode indicar traços de EPS-r aderidos a superfície das partículas em função da melhoria na adesão interfacial [12].

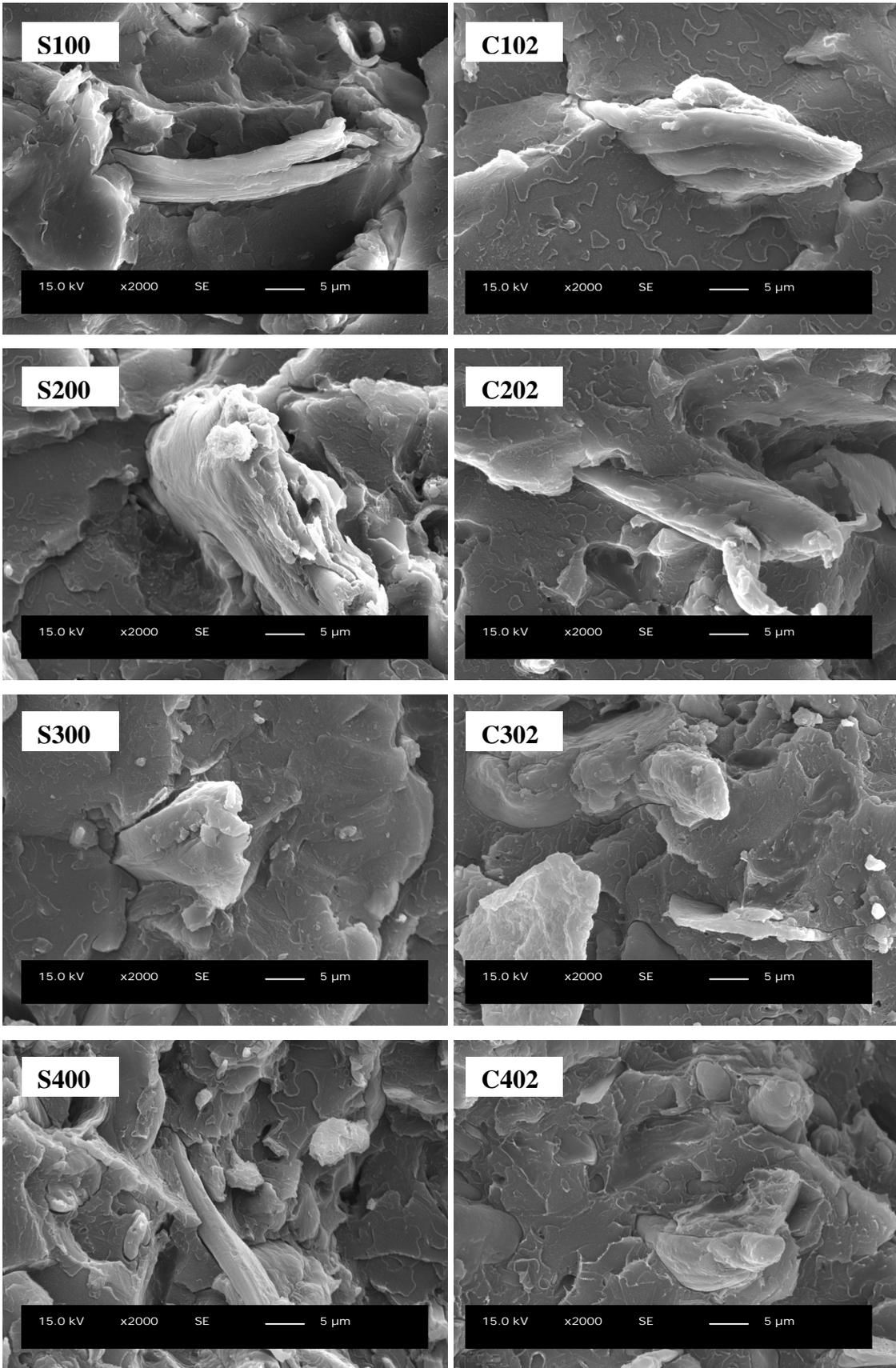


Figura 36: Micrografias de MEV dos compostos de EPS-r/pó de madeira sem (esquerda) e com (direita) agente compatibilizante

4.5.5 Análise termogravimétrica

As análises de TGA para o EPS-r e para o pó de madeira estão apresentadas na Figura 37. Para o pó de madeira a primeira perda de massa ocorre antes dos 100°C e pode ser atribuída a evaporação da água presente na amostra [103]. A segunda perda de massa que inicia próximo a 200°C e estende-se até aproximadamente 390°C esta associada com a degradação dos polissacarídeos, hemicelulose, celulose e a lenta degradação da lignina [104-105]. Acima dos 400°C ocorre a degradação de lignina e a evaporação dos componentes voláteis formados [90,105]. Conforme Kim *et al* [106] a despolimerização da hemicelulose ocorre entre 180 e 350°C, a lignina degrada entre 250 e 500°C e a degradação da celulose ocorre entre 275 e 350°C. Para o EPS-r o processo de degradação tem início em 320°C e estende-se até 440°C.

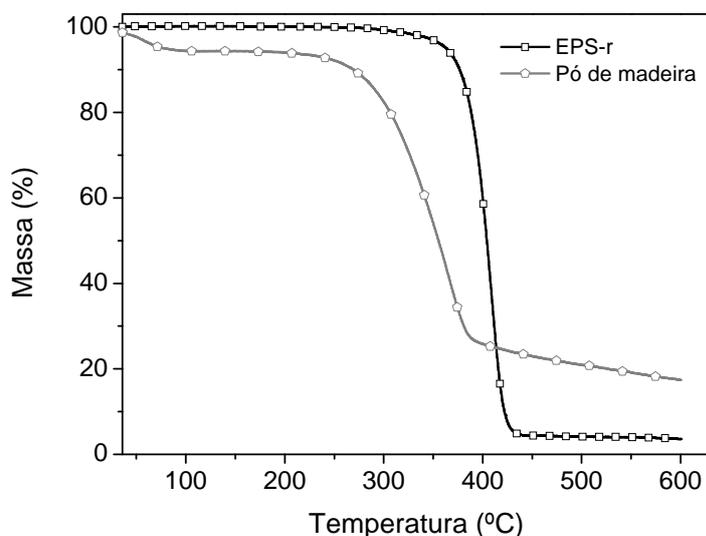


Figura 37: Análises termogravimétricas do EPS-r e do pó de madeira

A curva da primeira derivada da perda de massa, Figura 38, mostra com clareza as perdas de massa envolvendo os componentes do pó de madeira. Observa-se um ombro em aproximadamente 300°C associado à decomposição da hemicelulose e um pico em 354°C devido à máxima degradação da celulose [104-105]. O EPS-r possui temperatura máxima de decomposição em 408°C.

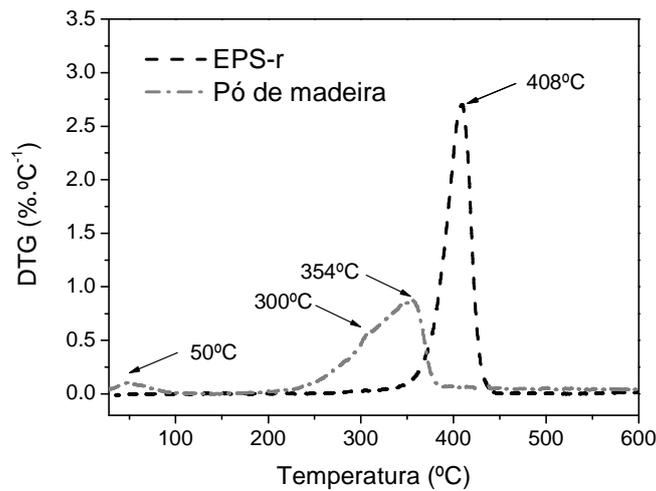


Figura 38: Curvas da primeira derivada da perda de massa do EPS-r e do pó de madeira

Os compósitos apresentam comportamento intermediário entre o EPS-r e o pó de madeira, conforme pode-se verificar na Figura 39(a) e na Figura 39(b).

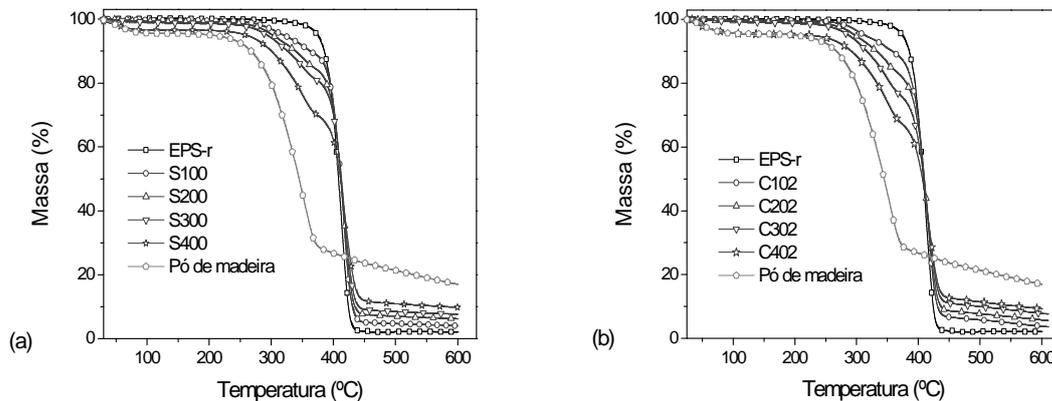


Figura 39: Curvas da perda de massa para os compósitos de EPS-r/pó de madeira sem (a) e com (b) a adição de agente compatibilizante

As curvas de perda de massa obtidas para os compósitos foram comparadas com a curva teórica [90-91] obtida a partir da média das perdas de massa do EPS-r e do pó de madeira, conforme descrito no item 3.12.5. Na Figura 40 esta apresentado o resultado obtido para os compósitos contendo 40% em massa de pó de madeira.

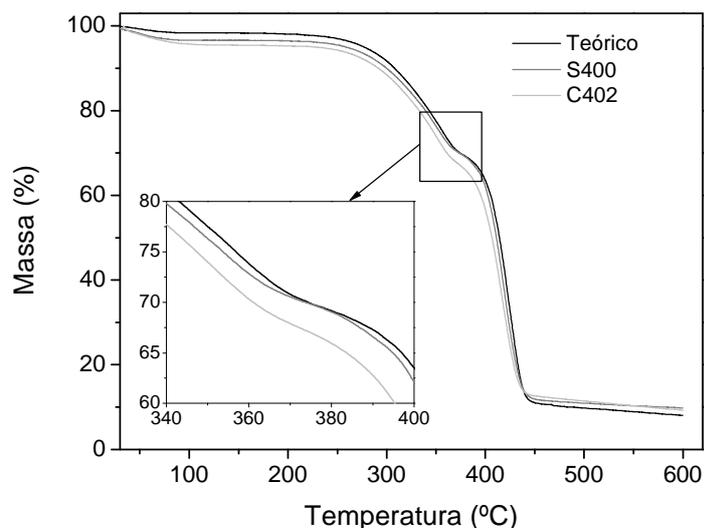


Figura 40: Curvas da perda de massa dos compostos de EPS-r com 40% em massa de pó de madeira em comparação com a curva teórica [90,91]

Os compostos produzidos sem agente compatibilizante apresentaram comportamento semelhante à curva teórica indicando que possivelmente não ocorreu interação entre as partículas e a matriz. Entretanto, para os compostos compatibilizados a curva de perda de massa ficou localizada abaixo da curva calculada demonstrando que estes compostos possuem menor estabilidade térmica [91]. Uma possível explicação é que os compostos compatibilizados apresentam maior interação interfacial devido às reações que ocorrem entre os grupos ácidos do anidrido maleico e os grupos hidroxila da superfície das partículas de madeira [91]. Estas interações promovem maior aceleração do processo de degradação [91] e a degradação de um componente menos volátil pode acelerar a degradação do outro componente. Conforme Tserki *et al* [105] a esterificação de materiais lignocelulósicos com anidrido maleico gera redução na estabilidade térmica e compatibilizantes de cadeia longa, como os ácidos graxos, geralmente acarretam aumento da estabilidade térmica do composto.

A Tabela 17 apresenta a temperatura onde a perda de massa é equivalente a 5%, T_i , bem como as temperaturas de pico da derivada e a quantidade de resíduos a 600°C. Os resultados corroboram o comportamento observado na Figura 40, onde a adição de SMA reduz a estabilidade térmica dos compostos.

Tabela 17: Diferentes temperaturas e teor de resíduo do EPS-r, pó de madeira e dos compósitos EPS-r/pó de madeira

Amostra	T _i (perda de massa igual a 5%)	Temperatura de pico da derivada		Resíduo a 600°C
		1º Pico	2º Pico	
EPS-r	374	-----	408	2,1
Pó de madeira	202	354	-----	16,9
Teórico	335	350	420	3,6
S100	319	346	415	4,0
C102	314	348	416	3,8
Teórico	306	354	420	5,1
S200	301	345	418	6,1
C202	297	349	415	5,7
Teórico	290	354	420	6,6
S300	293	344	412	7,6
C302	287	349	413	7,8
Teórico	277	354	420	8,0
S400	258	348	419	9,8
C402	227	350	419	9,2

Os compósitos apresentam redução na T_i, temperatura onde a perda de massa do material é igual a 5%, conforme a adição de pó de madeira. Esta redução da T_i e conseqüentemente redução da estabilidade térmica pode estar associada com a maior quantidade de compostos voláteis e também maior quantidade de água de constituição da madeira. Para os compósitos compatibilizados esta redução é mais acentuada e pode ser provocada pela utilização do agente compatibilizante de acordo com o comportamento observado na Figura 40.

5 CONCLUSÕES

O processo de reciclagem mecânica através da moldagem por compressão mostrou-se uma alternativa para a reciclagem dos resíduos de EPS já que possibilitou elevar a densidade aparente do material para que este, após moagem, pudesse ser utilizado diretamente no processo de extrusão.

A utilização dos copolímeros de estireno e anidrido maleico proporcionou melhora na adesão entre as partículas de madeira e o EPS-r. Contudo, foi observado que o copolímero com maior quantidade de anidrido maleico e menor M_w gerou compósitos com as melhores propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas. Constatou-se que a adição de 2% em massa de compatibilizante é suficiente para promover melhor adesão interfacial entre o pó de madeira e o EPS-r.

Os resultados de densidade demonstraram que quanto maior a fração mássica de pó de madeira maior é a densidade dos compósitos, devido a maior densidade do pó de madeira em relação ao EPS. O uso de agente compatibilizante também reduziu o teor de vazios dos compósitos possivelmente devido a maior interação entre a carga e a matriz.

Os compósitos de EPS-r/pó de madeira compatibilizados apresentaram maior resistência a flexão e também maior resistência ao impacto de acordo com a adição das partículas de madeira quando comparados aos compósitos não compatibilizados. Este resultado indica melhor transferência de esforços da matriz para as partículas devido a melhora na interface provocada pela adição de compatibilizante. As micrografias (MEV) obtidas corroboram os resultados dos ensaios mecânicos.

Pela análise de DMTA percebe-se um aumento de E' com a incorporação das partículas de madeira. Isto ocorre provavelmente devido ao aumento da restrição imposta na matriz pelas partículas de madeira, o que acarreta maior transferência de esforço através da interface.

Tanto os compósitos de EPS-r/pó de madeira compatibilizados quanto àqueles produzidos sem compatibilizante apresentaram redução da altura do pico de $\tan \delta$ conforme a adição de carga. A melhora na adesão interfacial com a utilização do compatibilizante provoca redução no pico de $\tan \delta$ devido à redução na fricção entre a partícula e a matriz na região da interface.

Os compósitos de EPS-r/pó de madeira sem compatibilizante apresentaram maior largura do pico de $\tan \delta$ na metade da altura que os compósitos compatibilizados o que pode ser atribuído a maior heterogeneidade do material.

A estabilidade térmica dos compósitos de EPS-r/pó de madeira compatibilizados foi reduzida conforme demonstraram os resultados das análises termogravimétricas. Os compósitos compatibilizados apresentam maior interação interfacial entre os grupos ácidos do anidrido maleico e os grupos hidrofílicos da superfície das partículas de madeira. Estas interações podem promover maior aceleração do processo de degradação e assim reduzir a estabilidade térmica dos compósitos compatibilizados.

Os resultados obtidos demonstram que a incorporação de pó de madeira a matriz de EPS-r torna-se uma alternativa para a reciclagem destes resíduos em detrimento a sua disposição em aterro.

As possíveis aplicações para os compósitos desenvolvidos englobam perfis extrusados, puxadores e também peças injetadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a absorção de água e os parâmetros de difusão dos compósitos de EPS-r/pó de madeira desenvolvidos.

Estudar o efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas dos compósitos de EPS-r/pó de madeira para prever seu tempo de vida útil em aplicações diretas ao intemperismo.

Por meio da técnica de DMTA:

- variar a frequência de ensaio para verificar a influência deste parâmetro nas propriedades avaliadas e também para calcular a energia de ativação dos compósitos;

- avaliar o tempo de relaxação em função da temperatura.

Determinar o tamanho das partículas após o processo de extrusão.

Estudar as principais variáveis e ajustes nas formulações para a obtenção de peças por extrusão dos compósitos de EPS-r/pó de madeira.

7 REFERÊNCIAS

- [1] WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**. Vol. 63, p. 1259-1264, 2003.
- [2] JOSHI, S.V.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites Part A**, Vol. 35, p. 371-376, 2004.
- [3] SELKE, S. E.; WICHMAN, I. Wood fiber/polyolefin composites. **Composites Part A**, Vol. 35, p. 321-326, 2004.
- [4] CORRALES, F.; VILASECA, F.; LLOP, M.; GIRONÈS, J.; MÉNDZEEZ J.A.; MUTJÈ, P. Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 144, p. 730-735, 2007.
- [5] HILLIG, É.; FREIRE, E.; ZATTERA, A.J.; ZANOTO, G.; GRISON, K.; ZENI, M. Use of sawdust in polyethylene composites. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, Vol. 24, n. 2, p. 73-80, 2008.
- [6] HABIBI, Y.; WALEED EI-ZAWAWY, K.; IBRAHIM, M.M.; DUFRESNE, A. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. **Composites Science and Technology**. Vol. 68, p. 1877-1885, 2008.
- [7] CUI, Y.; LEE, S.; NORUZIAAN, B.; CHEUNG, M.; TAO J. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. **Composites Part A**, Vol.39, p. 655-661, 2008.
- [8] ADHIKARY, K.B.; PANG, S.; STAIGER, M.P. Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). **Composites Part B**, Vol.39, p. 807-815, 2008.
- [9] POLETTO, M.; DETTENBORN, J.; SCHNEIDER, V.E.;ZENI, M.; ZATTERA A.J. Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno pós-consumo e serragem de *Pinus elliottii*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,18, Porto de Galinhas, 2008.
- [10] BAILLIE, C. Eco-Composites. **Composites Science and Technology**. Vol. 63, p. 1223-1224, 2003.

- [11] LA MANTIA, F.P.; MORREALE, M. Mechanical properties of recycled polyethylene ecocomposites filled with natural organic fillers. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 46, p.1131-1139, 2006.
- [12] KIM, H-S.; LEE, B-H.; CHOI, S-W.; KIM, S.; KIM, H-J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. **Composites Part A**, Vol.38, p. 1473-1482, 2007.
- [13] ANTICH, P.; VÁZQUEZ, A.; MONDRAGON, C.; BERNAL, C. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. **Composites Part A**, Vol. 37, p. 139-150, 2006.
- [14] MANIKANDAN NAIR, K.C.; SABU THOMAS; GROENINCKX, G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. **Composites Science and Technology**. Vol. 61, p. 2519-2529, 2001.
- [15] MANIKANDAN NAIR, K.C.; DIWAN, S.M.; SABU THOMAS. Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 60, p.1483-1497, 1996.
- [16] HERRERA-FRANCO, P.J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites Part B**, Vol. 36, p. 597-608, 2005.
- [17] BENGTSSON, M; LE BAILLIF, M.; OKSMAN, K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre-polypropylene composites. **Composites Part A**, Vol. 38, p. 1922-1931, 2007.
- [18] MANIKANDAN NAIR, K.C.; SABU THOMAS. Effect of interface modification on the mechanical properties of polystyrene-sisal fiber composites. **Polymer Composites**. Vol. 24, n. 3, p. 332-343, 2003.
- [19] DEVAUX, E.; PAK, S.H.; CAZÉ, C. Effects of the structure of styrene-co-maleic anhydride oligomers on the interfacial properties in a glass fibre reinforced polystyrene composite material. **Polymer Testing**. Vol. 21, p. 773-779, 2002.
- [20] TREJO-O'REILLY, J.A.; CAVAILLÉ, J.Y.; PAILLET, M.; GANDINI, A.; HERRERA-FRANCO, P.; CAUICH, J. Interfacial properties of regenerated cellulose fiber/polystyrene composite materials. Effect of the coupling

- agent's structure on the micromechanical behavior. **Polymer Composites**. Vol. 21, n. 1, p. 65-34371, 2000.
- [21] SIMONSEN, J.; JACOBSON, R.; ROWELL, R. Wood fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers. **Fourth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites**. Madison, 1997.
- [22] CORREA, C.A.; FONSECA, C.N.P.; NEVES, S.; RAZZINO, C.A.; HAGE JR., E. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol 13, n.3, p. 154-165, 2003.
- [23] GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol 11, n.3, p. 158-168, 2001.
- [24] DOMININGHAUS, H. *Plastics for engineers*. Munich: Hanser, 1993.
- [25] RUBIN, I. *Handbook of plastics materials and technology*. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- [26] STRONG, A. *Plastics materials and processing*. New Jersey: Prentice-Hall, 1996.
- [27] MIHLAYANLAR, E.; DILMAÇ, S.; GÜNER, A. Analysis of the effect of production process parameters and density of expanded polystyrene insulation boards on mechanical properties and thermal conductivity. **Materials & Design**. Vol. 29, p. 344-352, 2008.
- [28] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM. Relatório anual 2007: Poliestireno expansível. Disponível em:<<http://www.abiquim.org.br/rela7/Poliestireno.pdf>>. Acesso em agosto de 2008.
- [29] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM. Relatório anual 2008: Poliestireno expansível. Disponível em:<<http://www.abiquim.org.br/relatorioanual/poliestireno.asp>>. Acesso em agosto de 2008.
- [30] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLIESTIRENO EXPANDIDO. Disponível em:<<http://cienciaesaude.uol.com.br/ultnot/2008/05/19ult4477u644.jhtm>>. Acesso em agosto de 2008.
- [31] ALLIANCE OF FOAM PACKAGING RECYCLERS - AFPR. 2008 EPS recycling rate report. Disponível em:< <http://>

www.epspackaging.org/.../2008%20EPS%20Recycling%20Rate%20Report.pdf >. Acesso em agosto de 2008.

- [32] POLETTO, M.; ZATTERA, A.J.; SCHNEIDER, V.E. Gerenciamento de resíduos recicláveis: a problemática associada ao Poliestireno expandido pós-consumo. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 6, Porto Alegre, 2008.
- [33] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA (ABNT). NBR 11752 Materiais celulares de poliestireno para isolamento térmico na construção civil e refrigeração industrial. Rio de Janeiro, 2007.
- [34] ROWELL, R.M. Wood chemistry and wood composites. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [35] JOHN, M.J.; SABU THOMAS. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**. Vol 71, p. 343-364, 2008.
- [36] D'ALMEIDA, M.L.O. Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988.
- [37] HON, D.N.S. Wood and cellulosic chemistry. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [38] BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**. Vol 24, p. 221-274, 1999.
- [39] KLYOSOV, A.A. Wood-plastic composites. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [40] GONÇALVES, M.T.T. Processamento da madeira. Bauru, 2000.
- [41] SCHNEIDER, V.E.; HILLIG, É.; WEBER, C. Situação ambiental da indústria madeireira – caracterização e aproveitamento dos resíduos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, Belo Horizonte, 2004.
- [42] HILLIG, É.; SCHNEIDER, V.E.; WEBER, C.; TECCHIO, R.D. Resíduos de madeira da indústria madeireira – caracterização e aproveitamento. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 26, Fortaleza, 2006.
- [43] SCHNEIDER, V.E.; NEHME, M.C.; BEN, F. Pólo moveleiro da Serra Gaúcha: sistemas de gerenciamento ambiental na indústria moveleira. Caxias do Sul: EducS, 2006.

- [44] HILLIG, É.; SCHNEIDER, V.E.; PAVONI, E.T. Pólo moveleiro da Serra Gaúcha: geração de resíduos e perspectivas para sistemas de gerenciamento ambiental. Caxias do Sul: Educs, 2004.
- [45] BRAND, M.A.; KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; SILVA, D.A. Avaliação do processo produtivo de uma indústria de manufatura de painéis por meio do balanço de materiais e do rendimento da matéria-prima. **Revista Árvore**. Vol 28, p. 553-562, 2004.
- [46] SCHNEIDER, V.E.; HILLIG, É.; BERTOTTO FILHO, L.A.; RIZZON, M.R. Geração de resíduos de madeira e derivados no pólo moveleiro da Serra Gaúcha – diagnóstico e indicativos para o gerenciamento ambiental na indústria moveleira. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, Rio Grande do Norte, 2004.
- [47] SHELDON, R.P. Composite polymeric materials. London: Applied Science Publishers, 1982.
- [48] JONES, R.M. Mechanics of composite materials. Virginia: Taylor & Francis, 1999.
- [49] MAZUMDAR, S.K. Composites manufacturing: materials, product and process engineering. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [50] LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- [51] KIM, J.K.; MAI, Y.W. Engineered interfaces in fiber reinforced composites. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- [52] BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; GENTILE, G.; ERRICO, M.E. Natural fiber eco-composites. **Polymer Composites**. Vol 28, p. 98-107, 2007.
- [53] GARCIA, M.; GARMENDIA, I.; GARCIA, J. Influence of natural fiber type in eco-composites. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 107, p. 2994-3004, 2008.
- [54] ASHORI, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! **Bioresource Technology**. Vol 99, p. 4661-4667, 2008.
- [55] CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**. Vol 28, p.255-263, 2005.

- [56] CANEVAROLO JR.; S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2003.
- [57] MENARD; K.P. Dynamic mechanical analysis: A practical introduction. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [58] AKLONIS, J.J.; MACKNIGHT, W.J.; SHEN, M. Introduction to polymer viscoelasticity. New York: John Wiley & Sons, 1972.
- [59] COWIE, J.M.G. Polymers: Chemistry and physics of modern materials. London: Billing and Sons, 1992.
- [60] HARPER, C.A. Handbook of plastics, elastomers and composites. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [61] NIELSEN, L.E. Mechanical properties of polymers and composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
- [62] 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**. Vol 20, p. 323-339, 2007.
- [63] HAMEED, N.; SREEKUMAR, P.A.; FRANCIS, B.; YANG, W.; SABU THOMAS. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. **Composites Part A**. Vol 38, p. 2422-2432, 2007.
- [64] KUBAT, J.; RIGDHAL, M.; WELANDER, M. Characterization of interfacial interaction in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic mechanical analysis. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 39, p. 1527-1539, 1990.
- [65] POTHAN, L.A.; OOMMEN, Z.; SABU THOMAS. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**. Vol 63, p. 283-293, 2003.
- [66] IDICULA, M.; MALHOTRA, S.K.; JOSEPH, K.; SABU THOMAS. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**. Vol 65, p. 1077-1087, 2005.
- [67] AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. **Polymer**. Vol 41, p. 1589-1596, 2000.

- [68] KEENER, T.J.; STUART, R.K.; BROWN, T.K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. **Composites Part A**. Vol 35, p. 357-362, 2004.
- [69] QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight. **European Polymer Journal**. Vol 42, p. 1059-1068, 2006.
- [70] MALDAS, D.; KOKTA, B.V. Influence of polar monomers on the performance of wood fiber reinforced polystyrene composites. I. Evaluation of critical conditions. **International Journal of Polymeric Materials**. Vol 14, p. 165-189, 1990.
- [71] SIMONSEN, J.; JACOBSEN, R.; ROWELL, R. Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 68, p. 1567-1573, 1998.
- [72] HRISTOV, V.; VASILEVA, S. Dynamic mechanical and thermal properties of modified poly(propylene) wood fiber composites. **Macromolecular Materials and Engineering**. Vol 288, p. 798-806, 2003.
- [73] SON, J.; GARDNER, D.J.; O'NEILL, S.; METAXAS, C. Understanding the viscoelastic properties of extruded polypropylene wood plastic composites. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 89, p. 1638-1644, 2003.
- [74] VIANA, W.L.; CORREA, C.A.; RAZZINO, C.A. Efeitos do tipo de Poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol 14, p. 339-348, 2004.
- [75] LU, J.Z.; WU, Q.; NEGULESCU, I.I. Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 96, p. 93-102, 2005.
- [76] YANG, H-S.; WOLCOTT, M.P.; KIM, H-S.; KIM, S.; KIM, H-J. Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes. **Polymer Testing**. Vol 25, p. 668-676, 2006.
- [77] MORREALE, M.; SCAFFARO, R.; MAIO, A.; LA MANTIA, F.P. Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer. **Composites Part A**. Vol 39, p. 503-513, 2008.

- [78] 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. **Revista Árvore**. Vol 32, p. 299-310, 2008.
- [79] HUANG, H-X.; ZHANG, J-J. Effects of filler-filler and polymer-filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE-wood composites. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 111, p. 2806-2812, 2009.
- [80] AZIZI, H.; GHASEMI, I. Investigation on the dynamic melt rheological properties of polypropylene-wood flour composites. **Polymer Composites**. Vol 30, p. 429-435, 2009.
- [81] SARTOMER COMPANY, INC. Technical data sheet. Disponível em <<http://www.sartomer.com/>>. Acesso em 09 nov. 2009.
- [82] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, EUA, 2003.
- [83] _____. ASTM D256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, EUA, 2004.
- [84] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 11949: Poliestireno expandido para isolação térmica - Determinação da massa específica aparente, 2007.
- [85] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D792: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, EUA, 2000.
- [86] _____. ASTM D297: Standard Test Methods for Rubber Products - Chemical Analysis, EUA, 1993.
- [87] _____. ASTM D2734: Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics, EUA, 1994.
- [88] _____. ASTM D1238: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, EUA, 2004.
- [89] _____. ASTM D1921: Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials, EUA, 2001.

- [90] MARCOVICH, N.E.; REBOREDO, M.M.; ARANGUREN, M.I. Modified woodflour as thermoset fillers II. Thermal degradation of woodflours and composites. **Thermochimica Acta**. Vol 372, p. 45-47, 2001.
- [91] ARAÚJO, J.R.; WALDMAN, W.R.; DE PAOLI, M.A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**. Vol 93, p. 1770-1775, 2008.
- [92] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X; KIEMLE, D.J. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [93] SHEN, L.S.; ZHONG, W.; WANG, H.; DU, Q.; YANG, Y. Preparation and characterization of SMA(SNA)/silica hybrids derived from water glass. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 93, p. 2289-2296, 2004.
- [94] TANG, C.; YE, S.; LIU, H. Electrospinning of poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA) and water-swelling behavior of crosslinked/hydrolyzed SMA hydrogel nanofibers. **Polymer**. Vol 48, p. 4482-4491, 2007.
- [95] RAZZINO, C.A. Influência de modificações interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com farinha de madeira. Universidade Federal de São Carlos. 2004. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [96] MOHANTY, S.; VERMA, S.K.; NAYAK, S.K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. **Composites Science and Technology**. Vol 66, p. 538-547, 2006.
- [97] JOSEPH, P.V.; MATHEW, G.; JOSEPH, K.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Part A**. Vol 34, p. 275-290, 2003.
- [98] VARADA RAJULU, A.; NARASIMHA CHARY, K.; RAMACHANDRA REDDY, G.; MENG, Y.Z. Void content, density and weight reduction studies on short bamboo fiber-epoxy composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. Vol 23, p. 127-130, 2004.
- [99] PADMA PRIYA, S.; RAMAKRISHNA, H.V.; RAI, S.K. Density, void content, weight reduction, and chemical resistance studies on waste silk fabric reinforced acrylonitrile-butadiene-styrene-toughened epoxy composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. Vol 25, p. 339-345, 2006.

- [100] SANTINI, E.J.; HASELEIN, C.R.; GATTO, D.A. Análise comparativa das propriedades físicas e mecânicas da madeira de três coníferas florestais plantadas. **Ciência Florestal**. Vol 10, p. 85-93, 2000.
- [101] NYGARD, P.; TANEM, B.S.; KARLSEN, T.; BRACHET, P.; LEINSVANG, B. Extrusion-based wood fibre-PP composites: wood powder and pelletized wood fibres – a comparative study. **Composites Science and Technology**. Vol 68, p. 3418-3424, 2008.
- [102] FENG, D.; CAULFIELD, D.F.; SANADI, A.R. Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of kenaf-fiber/polypropylene composites. **Polymer Composites**. Vol 22, p. 506-517, 2001.
- [103] SHEBANI, A.N.; van REENEN, A.J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood-LLDPE composites. **Thermochimica Acta**. Vol 481, p. 52-56, 2009.
- [104] SHEBANI, A.N.; van REENEN, A.J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**. Vol 471, p. 43-50, 2008.
- [105] TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. **Composites Part A**. Vol 36, p. 965-974, 2005.
- [106] KIM, H-S.; KIM, S.; KIM, H-J.; YANG, H-S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**. Vol 451, p. 181-188, 2006.