

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

FERNANDA BORGHETTI KERWALD

**AVALIAÇÃO DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE DE FONTE
RENOVÁVEL EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E RESÍDUO DE
MADEIRA**

CAXIAS DO SUL

2020

FERNANDA BORGHETTI KERWALD

**AVALIAÇÃO DO USO DE AGENTE COMPATIBILIZANTE DE FONTE
RENOVÁVEL EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E RESÍDUO DE
MADEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade de Caxias do Sul, para o curso de Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Matheus Poletto e coordenação da Profa. Dra. Eliena Jonko.

CAXIAS DO SUL

2020

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Matheus Poletto primeiramente por aceitar o convite em ser meu orientador, e também pelas orientações, pedidos de calma, pelas sugestões, pelos acompanhamentos e disponibilidade na realização deste trabalho.

À empresa Madeireira Gold Martini Casas Pré-Fabricadas, pela doação da madeira utilizada neste trabalho.

Aos meus pais, Sônia e Carlos Kerwald, pelo suporte, apoio e pela paciência, e por terem acreditado em meu potencial para chegar até aqui.

Aos meus colegas de trabalho, que tiveram paciência e compreensão comigo.

À banca examinadora, professores Dr. César Aguzzoli e Me. Tomás Augusto Polidoro por aceitarem o convite para visualizar e dar sugestões ao presente trabalho e por estarem disponíveis nas datas das apresentações.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

RESUMO

Os compósitos são constituídos por dois ou mais materiais escolhidos para a formação de um material de características melhoradas, a fim de ressaltar propriedades que não podem ser vistas nos materiais quando isolados. Neste trabalho, foram desenvolvidos compósitos de polipropileno reforçados com resíduos de madeira, neste caso a madeira de itaúba. O teor de incorporação de madeira foi de 20% em massa. Como agentes de acoplamento foram testados dois óleos vegetais, o óleo de soja, óleo de soja modificado com anidrido maleico, polipropileno grafitizado com anidrido maleico, que é o agente de acoplamento comercial amplamente utilizado, no entanto, é um derivado do petróleo e desta forma, é um aditivo de fonte não renovável. O teor de adição de agente de acoplamento foi de 2% em massa. Os compósitos foram obtidos por processo de extrusão em duplarrosca e após moldados por injeção. As propriedades mecânicas, tais como resistência a tração, resistência a flexão e resistência ao impacto foram avaliadas, juntamente com a realização de análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que os óleos vegetais utilizados podem estar promovendo interação entre a fibra polar e matriz apolar. A adição dos óleos causou uma redução na resistência a flexão de aproximadamente 8%, quando comparada a amostra sem agente de acoplamento. A adição dos óleos acarretou em um aumento de 10% da resistência ao impacto dos compósitos, quando comparada a amostra sem tratamento. O uso do agente de acoplamento de fonte não renovável melhorou a resistência a tração e também a flexão, em virtude da melhor adesão causada por esse aditivo. Contudo, o uso do polipropileno grafitizado com anidrido maleico deixou o material mais rígido e reduziu a resistência ao impacto dos compósitos. A análise termogravimétrica mostrou que o uso dos óleos não resultou na redução da estabilidade térmica dos compósitos, quando comparada a amostra sem tratamento, o que pode indicar a melhora na adesão fibra matriz. Por outro lado, o uso do agente de acoplamento comercial reduziu a estabilidade térmica do compósito. Os resultados deste trabalho indicam que a adição de agentes de acoplamento de origem vegetal como o óleo de soja podem ser uma alternativa viável a utilização de compósitos provenientes de fontes não renováveis, como o petróleo.

Palavras-chave: Polipropileno, Madeira, Agente de acoplamento, Óleo de soja, Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Composites are formed by two or even more materials chosen to form a new material with improved characteristics, in order to highlight certain characteristics that are not able to be observed when those materials are seen separately. In this work, it was developed polypropylene composites reinforced with wood waste, to say wood from Itaúba. The wood incorporation content was 20% by weight. As coupling agents, it was tested a couple of vegetable oils, such as soybean oil and soya oil modified with maleic anhydride, polypropylene graphitized with maleic anhydride, which is the commercial coupling agent widely used. This agent is a derivative of petroleum and, by being so, it is an additive of non-renewable source. The coupling agent addition content was 2% by mass. The composites were obtained by double-screw extrusion and after they were molding by injection. The mechanical properties, such as tensile strength, flexural strength and impact strength, were evaluated along with thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The results of the mechanical tests showed that the vegetable oils used may be promoting interaction between the polar fiber and the non-polar matrix. The addition of oils caused a reduction in flexural strength of approximately 8%, when compared to the sample without coupling agent. The addition of the oils resulted in a 10% increase in the impact resistance of the composites, when compared to the sample without treatment. The usage of the non-renewable source coupling agent improved the tensile strength and also the flexion, due to the better adhesion caused by this additive. However, the use of polypropylene graphitized with maleic anhydride made the material more rigid and reduced the impact resistance of the composites. The thermogravimetric analysis showed that the use of oils did not result in a reduction in the thermal stability of the composites, when compared to the sample without treatment, which may indicate the improvement in the fiber adhesion. On the other hand, the use of the commercial coupling agent reduced the thermal stability of the composite. The results indicate that the addition of coupling agents of plant origin such as soybean oil can be a viable alternative to the use of composites from non-renewable sources, such as petroleum.

Keywords: Polypropylene, Wood, Coupling agent, Soybean oil, Mechanical properties

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVO GERAL	11
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS	12
2.1.1 A classificação dos termoplásticos.....	13
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	16
2.2.1 CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA	17
2.2.3 A madeira de itaúba	20
2.3 AGENTES COMPATIBILIZANTES	22
2.3.1 Óleo de soja	22
2.3.2 Anidrido maleico	24
2.3.3 Óleo de soja modificado com anidrido maleico	24
2.4 OS COMPÓSITOS	25
2.4.1 Compósitos de polipropileno e resíduos de madeira	27
2.4.1.1 Processo de fabricação do compósito de polipropileno e madeira.....	28
2.5 ESTADO DA ARTE DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRAS...30	
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 MATERIAIS	32
3.2 MÉTODOS	32
3.2.1 EXTRUSÃO	33
3.2.2 Injeção	33
3.2.3 Caracterização dos compósitos	34
3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	34
3.2.3.2 Ensaio Mecânicos.....	34
3.2.3.3 Análise termogravimétrica	35
4 RESULTADOS e discussão	36
4.1 MORFOLOGIA DA INTERFACE DOS COMPÓSITOS.....	36
4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS.....	38
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	42
CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de polimerização do polipropileno.	14
Figura 2 - PP isotático, sindiotático e atático, respectivamente.....	15
Figura 3 - Estrutura celular e principais componentes da madeira.....	16
Figura 4 - Ilustração da macromolécula de celulose.	17
Figura 5 - Destinação de resíduos de madeira gerados nas empresas do polo moveleiro da Serra Gaúcha.....	19
Figura 6 - Árvore da itaúba.....	21
Figura 7 - Representação da serragem de itaúba.	21
Figura 8 - Constituição do óleo de soja.	23
Figura 9 - Estrutura molecular do anidrido maleico.	24
Figura 10 - Óleo de soja modificado com anidrido maleico.	25
Figura 11 - Vaso de flor feito de PP e madeira.....	28
Figura 12 - Exemplo de dupla rosca utilizado na extrusão.....	29
Figura 13 – Micrografia do compósito de PP reforçado por fibras de madeira com adição de 10% em massa de PPgAM.	37
Figura 14 - Provável estrutura química do óleo de soja maleico.....	38
Figura 15 – Curvas termogravimétricas do PP e dos compósitos.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de termoplásticos, suas utilizações e símbolo de reciclagem.....	13
Tabela 2 - Propriedades do óleo de soja.....	23
Tabela 3 - Formulações desenvolvidas e condições usadas para os compósitos. ...	34
Tabela 4 - Resultados do ensaio de tração do PP e dos compósitos.	39
Tabela 5 - Resultados do ensaio de flexão do PP e dos compósitos.....	40
Tabela 6 - Resultado dos ensaios de impacto do PP e dos compósitos.	41
Tabela 7 – Propriedades obtidas na análise termogravimétrica do PP e dos compósitos.	43

LISTA DE SIGLAS

CCA – Casca de arroz

LPOL – Laboratório de polímeros

MAPP - Polipropileno modificado com anidrido maleico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PE – Polietileno

PET – Politereftalato de etileno

PVC – Policloreto de vinila

SO – Óleo de soja

TGA - Análise Termogravimétrica

ITA – Madeira de itaúba

OSM - Óleo de soja modificado

OSV - Óleo de soja virgem

PPgAM – Polipropileno grafitizado com anidrido maleico

O₂ – Oxigênio

N₂ - Nitrogênio

1 INTRODUÇÃO

Uma das finalidades para o desenvolvimento da tecnologia dos compósitos poliméricos é a formação de um conjunto de materiais para a combinação de elevada rigidez e resistência mecânica, mas com baixa massa específica. Essas propriedades combinadas resultam da mistura de fibras em uma matriz polimérica, tornando esses compósitos atrativos em diversos segmentos da engenharia, tais como espacial, automotiva, aeronáutica, construção civil e até materiais esportivos. Sendo assim, eles se destacam entre a classe de materiais estruturais (REZENDE, 2011).

Uma fonte energética promissora no Brasil é a biomassa florestal, devido a sua abundância (MORAES, 2019). Porém, madeiras de muitas espécies são comumente utilizadas para a produção de diversos produtos, como mesas, cadeiras, papéis, carvão vegetal, entre outros. Nesse processo, são gerados resíduos de madeira, que muitas vezes são descartados ou queimados. Sendo assim, pensando em reaproveitar os recursos que o meio ambiente disponibiliza, desenvolver um compósito com matriz lignocelulósica é uma alternativa para o reaproveitamento desse material.

O agente compatibilizante mais utilizado é um polímero modificado com anidrido maleico, de origem fóssil. Porém, pensando em ser ambientalmente amigável, houve a necessidade de encontrar uma alternativa que fosse de fonte renovável e pudesse haver a possibilidade de reciclagem. Óleos naturais, para a utilização como agente compatibilizante, vêm sendo estudados. Os óleos naturais são produtos químicos alternativos e importantes, já que são renováveis, têm grande disponibilidade e são de baixo custo (SHARMA; KUNDU, 2006).

Sendo assim, a necessidade de procurar alternativas para os materiais compósitos cria a possibilidade de desenvolver ainda mais a reciclagem de resíduos associada à utilização de recursos provenientes de fontes renováveis. Nesse contexto, o presente trabalho objetiva obter e caracterizar compósitos de polipropileno e pó de madeira avaliando o uso de agente compatibilizante de fonte renovável, o óleo de soja, puro e modificado com anidrido maleico.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósitos de polipropileno com resíduo de madeira utilizando compatibilizantes de fontes renováveis.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Comparar o desempenho do compósito com a utilização de 2% em massa do óleo de soja e óleo de soja modificado com anidrido maleico como agentes de acoplamento em um compósito com 20% em massa de resíduo de madeira.

Avaliar a adesão fibra matriz através de análises de microscopia eletrônica de varredura.

Determinar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos desenvolvidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os materiais poliméricos podem ser distinguidos entre si pela escala de produção, nível de consumo e no valor agregado. Sendo assim, são classificados em três grupos: polímeros para usos gerais (commodities), polímeros para usos específicos e polímeros de alto desempenho (HEMAIS, 2003).

Segundo Mano (2019), os polímeros tipo commodities ou “de comodidade” são assim denominados, pois são fabricados em maior escala pela indústria de plásticos no mundo. Como exemplos desse tipo de polímero, têm-se PP (polipropileno), PS (poliestireno) e polietileno (PE).

Segundo Herais (2003), polímeros quase-commodities também são produzidos em maior escala, mas possuem propriedades de polímeros de engenharia e com mercado específico. Podem-se citar como exemplos as poliamidas, policarbonatos e o PET (politereftalato de etileno).

Os polímeros de alto desempenho possuem características como maior sofisticação, conseqüentemente maior valor (CERQUEIRA; HEMAIS, 2001) e maior temperatura de serviço. Como exemplo têm-se as poliimidas (CAHN, 1993).

Segundo Agnelli (1996), os polímeros também podem ser classificados como: termoplásticos, termofixos, borrachas e fibras. Os termoplásticos possuem características como baixa densidade, são moldáveis a quente, são isolantes térmicos e elétricos, são resistentes ao impacto e tem baixo custo, apresentando, assim, diversas aplicações. Dentre os diversos tipos de termoplásticos, cinco deles ganham destaque por representarem cerca de 90% do consumo nacional: PE, PP, PS, PVC e PET (SPINACÉ et al., 2005).

Pelo fato dos polímeros apresentarem propriedades como baixa densidade, boa resistência mecânica e inércia química, atualmente eles são utilizados em diversos materiais de consumo entre a população (TELLES et al., 2013). Por também apresentarem alta resistência à degradação natural, quando são descartados no meio ambiente, sendo em aterros ou lixões, é nítido o acúmulo cada vez maior desses materiais (TORIKAI; HASEGAWA, 1999). Sendo assim, a não biodegradabilidade desses materiais causa vários problemas ambientais (BRITO et al., 2011). Apesar de o processamento e fabricação apresentarem avanços, o uso

desses polímeros geram dois problemas: o uso do petróleo, que é uma fonte não renovável, para obter a matéria-prima e o acúmulo de resíduos que são gerados pelo descarte no meio ambiente (AMASS; AMASS; TIGHE, 1998). Devido à alta massa molar média e a hidrofobicidade dos polímeros, o que dificulta a ação de micro-organismos e das enzimas na superfície dele, muitos deles demoram mais de 100 anos para a total degradação (LEE; CHOI, 1998; ROSA et al., 2004).

2.1.1 A classificação dos termoplásticos

Os termoplásticos apresentam características como fluir facilmente sob tensão em altas temperaturas, podendo então ser fabricados em qualquer forma e mantém essa forma quando submetidos ao resfriamento à temperatura ambiente. Podem ser aquecidos várias vezes, fabricados, resfriados e também reciclados. Dentre os diversos tipos de termoplásticos, os mais conhecidos são poliamida, polietileno, poli (éter-éter cetona), polietilenos, poliestireno e polipropileno (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994). Alguns termoplásticos, suas utilizações mais usuais e o símbolo de reciclagem segundo norma ABNT NBR 13230/1994 são listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de termoplásticos, suas utilizações e símbolo de reciclagem.

TERMOPLÁSTICO	UTILIZAÇÃO	SÍMBOLO
PET: Politereftalato de Etileno	embalagens de refrigerantes, óleos comestíveis, sucos e alguns produtos de limpeza	 PET
PEAD: Polietileno de Alta Densidade	garrafas de álcool, vinagre, produtos químicos e de higiene e na confecção de engradados de cervejas em geral	 PEAD
PVC: Policloreto de Vinila	calçados, tubos e conexões hidráulicos e na parte externa de cabos elétricos	 PVC
PEBD: Polietileno de Baixa Densidade	embalagens de alimentos, sacos industriais e de lixo	 PEBD
PP: Polipropileno	potes de margarina, tampas de garrafas diversas, produtos químicos e de higiene e seringas descartáveis	 PP

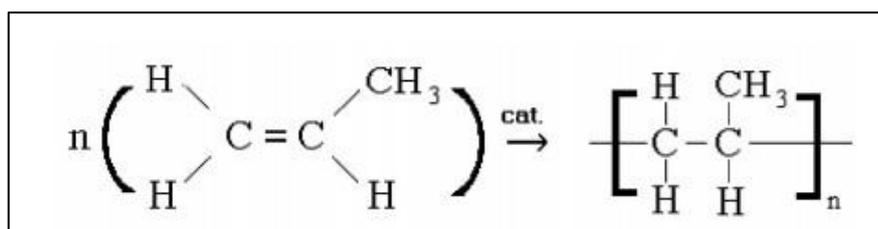
Fonte: Kieling, 2019.

Os termoplásticos possuem diversas características. Dentre elas está a capacidade de serem moldados por aquecimento várias vezes (PAOLI, 2008) e a capacidade de ser reciclado por métodos mecânicos, produzindo assim produtos novos e tendo vital importância na indústria de polímeros (POLETTTO, 2017). Elmajdoubi e Vu-Khanh (2003) citam que é devido à baixa densidade, a resistência química, o baixo custo e um equilíbrio entre rigidez e tenacidade que os termoplásticos vêm sendo utilizado em muitas aplicações importantes, tais como embalagens, construção civil e indústria automotiva.

2.1.1.1 O polímero polipropileno

A produção de polipropileno se dá através da polimerização do propeno, ou propileno, em reação de adição, com condições de temperatura e pressão controladas e com a presença de um catalisador. O propeno vem do refino do petróleo, sendo um subproduto gasoso. Tem fórmula C_3H_6 , sendo então um hidrocarboneto insaturado (RAM, 1997). A reação de polimerização está esquematizada na Figura 1.

Figura 1 - Reação de polimerização do polipropileno.



Fonte: Trombetta, 2010.

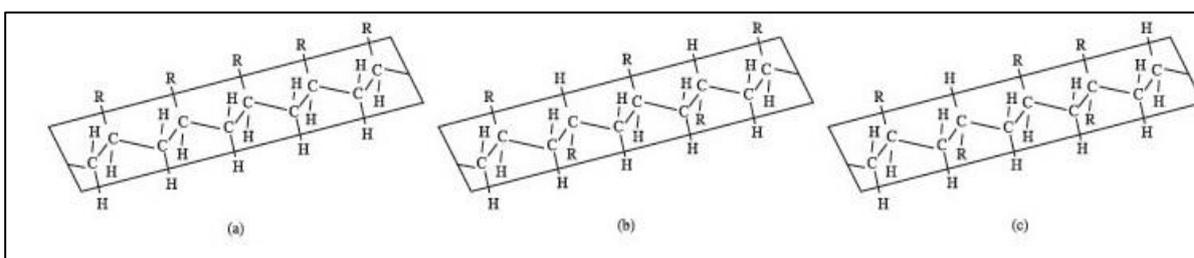
Definido como termoplástico poliolefínico, o polipropileno é resistente e maleável a temperatura ambiente. A característica de cristalinidade, entre 60 e 70%, garante ao PP alta resistência mecânica, rigidez e dureza, o que se mantém em temperaturas elevadas. Além disso, o PP possui características como massa molar entre 80.000 e 500.000, estrutura semicristalina e densidade de aproximadamente 0,90-0,91 g/cm³ (CALLISTER, 1996).

Giulian Natta, em 1954, produziu a polimerização estereoespecífica do polipropileno. Como são muitos os arranjos estruturais possíveis no polipropileno,

Natta criou a “taticidade”, em que descreve a configuração estereorregular do polímero. Três casos são possíveis (MACHADO, 2002), e podem ser visualizados na Figura 2.

Um dos casos do polipropileno é o isotático (a). Ele possui a mesma configuração, uma seguida da outra, e é apresentada para o radical na unidade monomérica. Outro caso é o sindiotático (b), em que a configuração apresenta alternância do radical na unidade monomérica; e por último o caso atático (c), sendo que a configuração é aleatória, e o radical não tem nenhuma ordem.

Figura 2 - PP isotático, sindiotático e atático, respectivamente.



Fonte: Rosário et al., 2011.

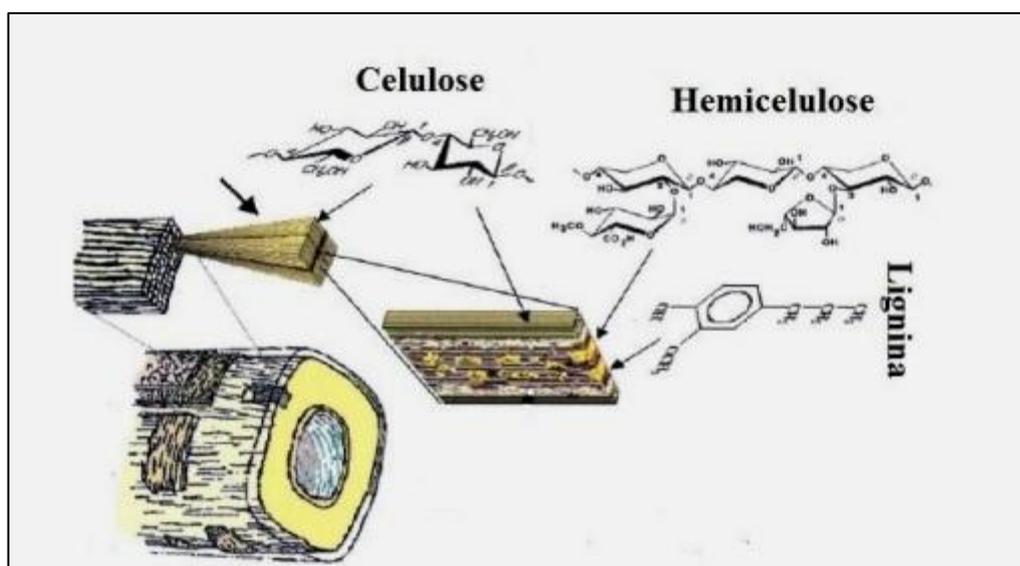
Polipropileno é moldado facilmente por extrusão, injeção, termoformagem e rotomoldagem. Sendo assim, seu processamento é fácil e simples em diversificados tipos de moldagem. Devido a isso, este termoplástico é frequentemente procurado pelas indústrias de processamento. Outra característica que favorece a produção e comercialização em larga escala é seu baixo custo, comparativamente a materiais como os metálicos. As propriedades mecânicas do polipropileno são inferiores se comparado a materiais tradicionais como os metálicos; porém, dependendo da aplicação, o uso do polipropileno se torna mais atraente (OTA, 2004).

O PP possui diversas características, entre elas a de ser resistente a microrganismos e não causa reações fisiológicas, podendo assim ser usado para fins terapêuticos. Além disso, devido a sua inércia química, pode ser utilizado em embalagens de alimentos os quais são sensíveis a gordura e umidade (ROSÁRIO et al., 2011). Devido a isso, o polipropileno é importante para a indústria brasileira e mundial, não só pelo seu uso, mas também pelo que poderá ser descoberto como futuras aplicações.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A madeira é basicamente formada por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (ROWELL, 2005). Sua organização celular está apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura celular e principais componentes da madeira.



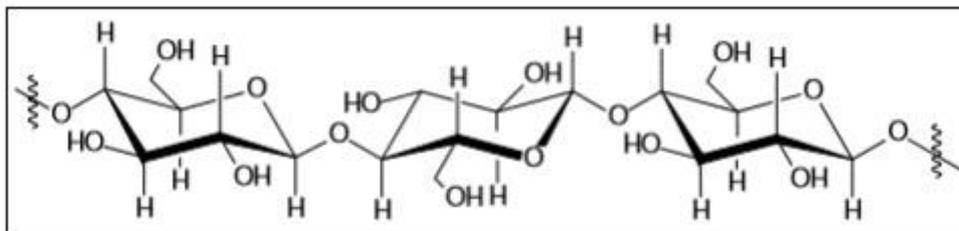
Fonte: Akerhol et al., 2004 adaptado.

Conhecida como a principal componente das plantas (BLEDZKI et al., 1999), a celulose é um polímero natural. As unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) constitui a celulose, as quais são unidas por ligações glicosídicas. Seu caráter hidrofílico é resultado de três grupos hidroxila que estão presentes em uma unidade repetitiva (D'ALMEIDA, 1988). Os tecidos vegetais possuem em sua composição a celulose como maior componente (WINANDY; ROWELL, 2005).

Considerada como um componente uniforme da madeira (KLOCK et al., 2005), a celulose tem porcentagens na madeira que se diferem pelo grupo em que estão inseridas. Um desses grupos são as coníferas, ou gimnospermas, conhecidas por “softwoods” ou madeiras moles, sendo conhecida por apresentarem características como madeiras não porosas e resinosas, a porcentagem fica entre 40 e 45%. O outro grupo é o das folhosas, ou angiospermas, onde se tem as dicotiledôneas, conhecidas por “hardwoods” ou madeiras duras, possuindo

características de folhosas e porosas, a porcentagem fica entre 38 e 49% (D'ALMEIDA, 1988). A macromolécula de celulose está representada na Figura 4.

Figura 4 - Ilustração da macromolécula de celulose.



Fonte: Voet, 2002 adaptado.

A hemicelulose geralmente atua como um agente de ligação entre a lignina e a celulose, sendo indiretamente relacionada com a resistência e a dureza das fibras (PASSOS, 2005). Sua estrutura é amorfa e aleatória e tem pouca resistência mecânica (TABIL, ADAPA e KASHANINEJAD, 2011).

A lignina constitui a madeira entre 15 e 35% do sua massa seca, e tem importante função na estrutura da parede das células (ABREU, 2003). Ela atravessa as fibras da madeira e as une (COELHO, 2011). É formada por uma série de anéis aromáticos interligados.

Em menores quantidades têm-se constituintes inorgânicos e orgânicos (ROWELL, 2005), os quais são divididos em duas classes. A primeira é formada por materiais extrativos, já que são extraídos por muitos tipos de solventes. A segunda é formada por compostos não extraídos por solventes, sendo eles os compostos inorgânicos. Esses constituintes são encarregados de algumas das características das plantas como odor, cor e resistência a fungos (D'ALMEIDA, 1988). A porcentagem de extrativos fica em torno de 3 a 10% na madeira seca (KLYOSOV, 2007).

2.2.1 Características da madeira

Classificada como um composto natural, a madeira possui características tais como ser reaproveitada, biodegradável, renovável e anisotrópica. Como características químicas apresentam na composição carbono, hidrogênio e oxigênio,

componentes que são a base da celulose, da hemicelulose e da lignina (ROWELL, 2005).

Diversificados são os fatores que influenciam as propriedades mecânicas da madeira; porém, os que chamam mais a atenção são a umidade, a estrutura da madeira, a posição da árvore e o tempo de duração da carga (PFEIL e PFEIL, 2003). Já para Lobão et al. (2004), a densidade é um fator que influencia fortemente a resistência mecânica da madeira.

Por ser um material orgânico, heterogêneo (GONÇALVES et al., 2009), resistente à ação de substâncias químicas (KLOCK et al., 2005) e por apresentar a composição que possui, a madeira tem a capacidade de ser versátil a ponto de ser aplicada em diversas situações para a obtenção de uma numerosa quantidade de produtos (GONÇALVES et al., 2009). Até hoje, não se tem conhecimento de nenhum composto que tenha a capacidade de destruir a madeira, sem que previamente haja um ataque químico (KLOCK et al., 2005).

2.2.2 Resíduos de madeira

Define-se o resíduo como o material restante de processos de produção de indústrias ou da exploração da madeira. A porcentagem de resíduos que é gerado, relacionando-se com a quantidade de madeira que foi processada é dependente do tipo de processo empregado, da matéria-prima que se utilizou, da tecnologia empregada e do tipo do produto final, entre outros (SCHNEIDER et al., 2004). A maior parcela dos resíduos gerados ao se produzir madeira e móveis é vindo da usinagem da madeira e da fabricação dos derivados. Dentre as etapas de processamento da madeira, desde o abate até o lixamento de um móvel, por exemplo, são produzidos resíduos com características e tamanhos diferenciados (HILLIG, 2006).

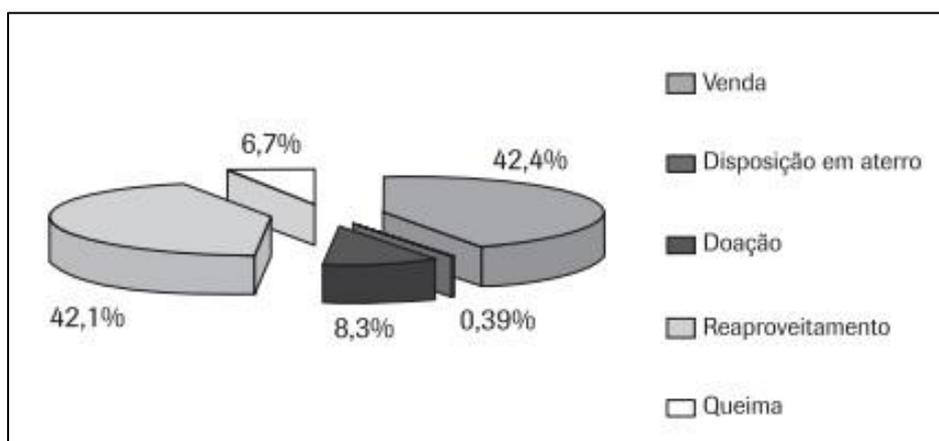
A madeira, ao passar pelo processamento industrial, produz resíduos e sobras que necessitam de gerenciamento adequado. Mesmo podendo ser degradados biologicamente, a grande quantidade desses resíduos em um local, a queima ou deposição podem não ser ambientalmente amigáveis, gerando impactos negativos (FAGUNDES, 2003).

Sabe-se que uma parte dos resíduos gerados destina-se a aviários, onde é feito camas de forração. Outra parte destina-se a olarias, gerando energia para

fornos. Um pequeno percentual, 0,39% da totalidade, vai para aterros, onde é descartado, sendo que nenhum valor é agregado ao resíduo (HILLIG, 2006).

O progressivo aumento de quantidade de madeira desdobrada revela a difícil disponibilização de quantidades maiores de resíduos de madeira, sendo que geralmente não possuem utilidade no local onde foram produzidos (BRAND et al., 2004). Os resíduos gerados por empresas do setor moveleiro da Serra Gaúcha têm destinações diferentes, como apresentado na Figura 5. Da totalidade gerada, são reaproveitados na própria empresa 42,15% dos resíduos, sendo esta ocorrendo para a geração de energia em todos os casos. Outra porcentagem, 42,45% do total, são resíduos vendidos para aviários; porém, não se sabe para que fim eles são utilizados (SCHNEIDER et al., 2004).

Figura 5 - Destinação de resíduos de madeira gerados nas empresas do polo moveleiro da Serra Gaúcha.



Fonte: Schneider et al., 2004.

Mais especificadamente, a serragem é o resíduo que foi gerado por trabalhos de serras localizadas nas indústrias. Ela é muito comum no Brasil principalmente em cidades que possuem elevado número de empresas de processamento de madeira (SOARES, 2015). Porém, a serragem e o pó da lixa precisam ser controlados, pois são materiais com baixa densidade, demandando mais espaço na hora de estocar e por serem materiais altamente inflamáveis (YAMAJI et al., 2004).

Estudos mercadológicos realizados nos EUA e na Europa sobre o uso de fibras celulósicas ou pó de madeira como carga e reforço em termoplásticos revelam que a substituição da madeira convencional por compósitos termoplásticos

apresenta-se como alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos, com inúmeras vantagens (ECKERT, 2000):

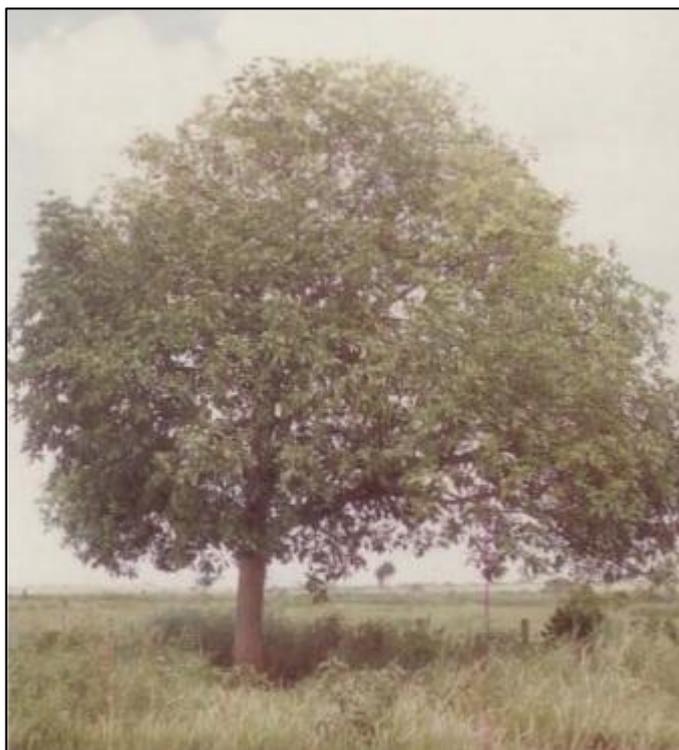
- a) Maior resistência à umidade e deterioração ambiental;
- b) Resistência a pragas e insetos;
- c) Podem ser extrudados em perfis com formatos diversificados;
- d) Apresentam melhor estabilidade dimensional;
- e) Resistência ao empenamento e trincas;
- f) Possuem menor custo de manutenção de rotina;
- g) Maior durabilidade em ambientes agressivos como marinas e piscinas;
- h) São totalmente recicláveis e imitam em aspecto a madeira;
- i) Dispensam o uso de proteção superficial como tintas e vernizes.

As fibras vegetais possuem características como: são abundantes, não são tóxicas nem abrasivas e têm baixo custo e massa específica. Sendo assim, não há desgaste nos equipamentos, e também vêm de fontes renováveis. Sendo assim, podem ser utilizadas como agentes de reforço para polímeros, já que suas propriedades mecânicas se comparam a outros reforços que geralmente são usados (ROSÁRIO, 2011).

2.2.3 A madeira de itaúba

A árvore da espécie itaúba possui características como ter de 20 a 40 metros, porte quase arbustivo, é encontrada principalmente na região Amazônica onde se tem terrenos pedregosos ou arenosos, e sua copa é em sua maioria globosa. Seu tronco contém casca fissurada e rugosa, ficando na cor avermelhada. A espécie desta árvore é considerada uma espécie clímax (que alcançou o último estágio), pode ser vista principalmente dentro da mata primária, em terrenos altos e, em áreas abertas, se regenera com facilidade (LORENZI, 2002). A itaúba é considerada uma das espécies da flora brasileira que está ameaçada de extinção (AMARAL et al., 2009). A Figura 6 mostra a árvore da itaúba.

Figura 6 - Árvore da itaúba.



Fonte: Lorenzi (1998).

A madeira desta espécie possui alta resistência mecânica, com massa específica de $1,14 \text{ g/cm}^3$. A itaúba é conhecida pela sua alta resistência ao apodrecimento e também ao ataque de insetos. A madeira da itaúba vem sendo muito utilizada na construção civil, em carrocerias e nos utensílios como ferramentas (GARCIA et al., 2012). A Figura 7 mostra uma imagem da serragem da madeira de itaúba:

Figura 7 - Representação da serragem de itaúba.



Fonte: Lorenzi (1998).

2.3 AGENTES COMPATIBILIZANTES

Definido como reagentes químicos com biofuncionalidade, os agentes de acoplamento possuem na sua estrutura duas partes: a parte apolar e a parte polar. Eles são utilizados para que haja a formação de ligações químicas entre o polímero e a fibra natural, na sua superfície. Devido à diferença de polaridade do polímero, que é apolar, e o pó de madeira, que é altamente polar, tem-se um compósito de baixa adesão interfacial. Sendo assim, o agente de acoplamento, o qual possui as duas polaridades, é comumente utilizado, já que promove a adesão interfacial no compósito, melhorando assim a resistência do material (POLETTI, 2017).

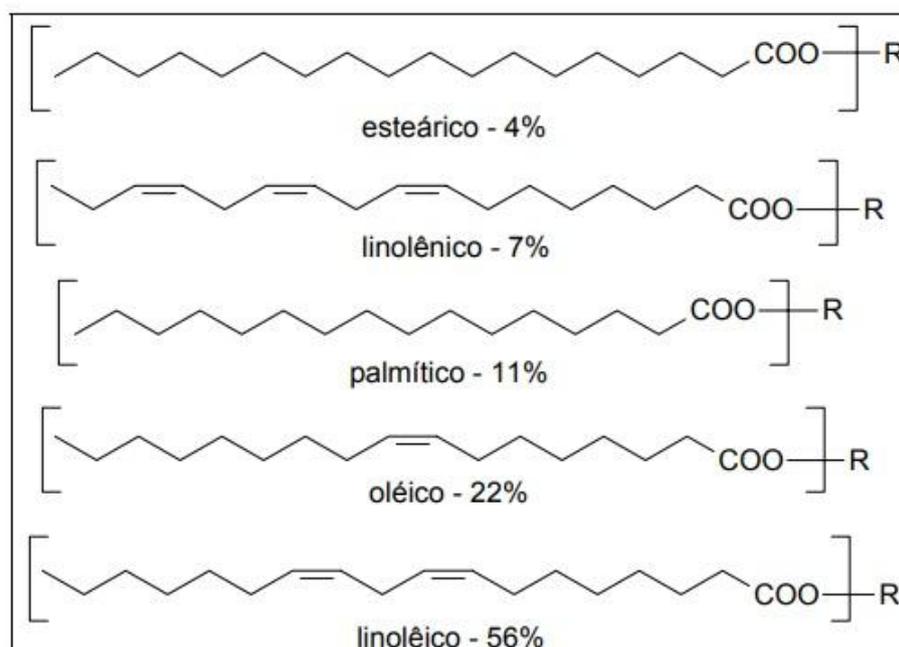
Para Lu et al.(2003), a baixa compatibilidade que existe entre a matriz termoplástica e as fibras lignocelulósicas faz com que seja necessário um pré-tratamento ou a utilização de um compatibilizante na produção de compósitos com polímero e madeira. Schut (1999) discute que, apesar de existirem alguns polímeros que sejam mais compatíveis que outros, a madeira e o polímero não têm fácil interação. Sendo assim, nos processamentos de compósitos com pó de madeira, usualmente, é utilizado um agente de acoplamento.

2.3.1 Óleo de soja

Formados majoritariamente por triglicerídeos, os óleos são produtos da condensação entre ácidos graxos insaturados e glicerol. O glicerol tem três carbonos, de fórmula química $C_3H_8O_3$ e é derivado de fontes naturais ou petroquímicas. Os ácidos graxos tem geralmente número par de átomos de carbono, variando entre doze e vinte e dois, e sua cadeia é linear. Os triglicerídeos do óleo de soja possuem ácidos graxos insaturados e saturados. A estrutura do óleo de soja é dependente do tipo da soja, das condições do tempo, do tipo da terra em que foi plantada e a época em que foi colhida (PRYDE, 1980).

A estrutura das moléculas do triglicerídeo é divergente de molécula a molécula. O óleo de soja tem composição variada de ácidos graxos: 4% esteárico, 7% linolênico, 11% palmítico, 22% oleico e 56% linoleico (BAUMANN, 1988), conforme a Figura 8.

Figura 8 - Constituição do óleo de soja.



Fonte: Monteavaro, 2005.

Por ter alto valor proteico, maior que outros grãos, a soja domina o mercado das oleaginosas. Em escala mundial, o óleo de soja fica em segundo lugar (29%) entre os mais produzidos, perdendo somente para o óleo de palma (31%). Atualmente, o óleo de soja é o mais utilizado entre as oleaginosas quando se fala na produção de biodiesel, além de ter a maior perspectiva de crescimento. Ele é comumente consumido como alimento humano, sendo ele “in natura” ou hidrogenado na utilização como pasta (margarina) ou nas frituras (HAMMOND, 2005). As propriedades típicas do óleo de soja estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do óleo de soja.

Propriedade	Resultado típico
Densidade	0,9165 – 0,9261 g/cm ³
Calor específico	0,448 cal/g°C
Ponto de fusão	0,6°C
Viscosidade a 20°C	58,5-62,2 cP

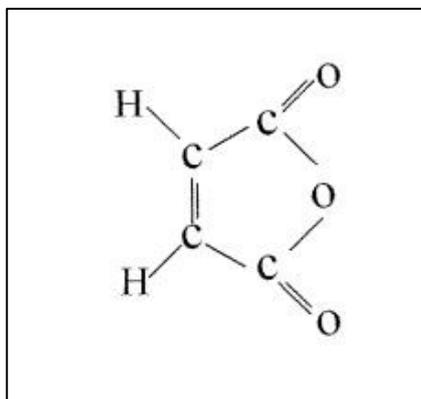
Fonte: Hammond, 2005 adaptado.

Óleos de triglicérides, como óleo de soja (SO), é uma opção muito interessante para uso como agente de acoplamento porque eles estão prontamente disponíveis, tem funcionalidade química e tem baixo custo. Muitas pesquisas estão sendo dedicadas a desenvolver processos químicos capazes de transformar esses óleos naturais em monômeros cujas propriedades mecânicas, térmicas e físicas são semelhantes ou melhores que os materiais sintetizados a partir dos recursos petroquímicos (POLETTTO, 2018).

2.3.2 Anidrido maleico

Definido como um composto orgânico, possui em sua estrutura um alceno e um anidrido, como mostrado na Figura 9. Tem como principal característica, na presença de umidade, se hidrolisar, formando assim o ácido maleico (CLASEN, 2014). O anidrido pode também ser usado como agente compatibilizante em blendas que não se misturam agindo na interação entre um polímero hidrofílico e um polímero hidrofóbico (RZAYEV, 2011).

Figura 9 - Estrutura molecular do anidrido maleico.



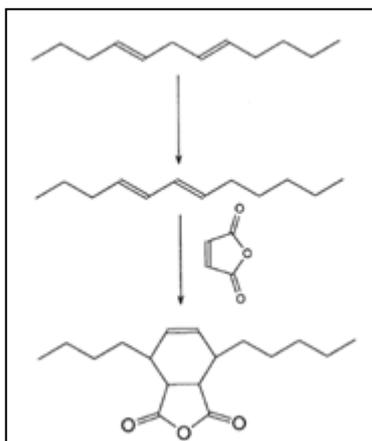
Fonte: Paiva, 2005.

2.3.3 Óleo de soja modificado com anidrido maleico

Modificar o óleo com anidrido maleico significa um aumento na reatividade quando agindo com outros materiais polares. A maleinização pode ser realizada com reações de adição Diels–Alder, com a utilização de ácido de Lewis ou através de radicais livres (ERNZEN, 2015).

Tran et al. (2005) avaliaram o processo de obtenção de óleo de soja maleinizado e determinaram qual a utilidade da reação de maleinização, quando submetido a um sistema fechado a altas temperaturas e pressões, apesar de já ter estudos anteriormente relatados. Observou-se então a incorporação de 1 mol de anidrido maleico e 1 mol de óleo de soja, sejam quais forem as condições utilizadas. Outro estudo realizado por Eren et al. (2003) foi observado a maleinização de óleo de soja sendo iniciado por radicais livres e por ácido de Lewis. A Figura 10 mostra uma possível estrutura do óleo maleinizado.

Figura 10 - Óleo de soja modificado com anidrido maleico.



Fonte: Poletto, 2018.

Alguns estudos exploram o uso de óleos vegetais modificados com anidrido maleico como compatibilizantes ambientalmente amigáveis em compósitos poliméricos lignocelulósicos quando em comparação com poliolefina enxertada com anidrido maleico. Entretanto, a utilização de óleos modificados de triglicérides como compatibilizante nos compósitos de madeira e polímero permanece não totalmente explorados (POLETTTO, 2018).

2.4 OS COMPÓSITOS

De acordo com a norma ASTM D3878 (2016), os compósitos são materiais que tem em sua composição dois ou mais materiais selecionados a fim de formar um material que exhibe características desejáveis, mostrando propriedades que não

estão presentes nos materiais isoladamente. A combinação deles forma um material de engenharia útil.

Rezende et al. (2006) avalia que compósitos são combinações de dois ou mais materiais macroconstituintes diferentes que são distintos em composição química e/ou física, objetivando obter propriedades específicas, não iguais àquelas que cada constituinte apresenta em separado, tendo uma reconhecível interface entre os componentes. As propriedades físicas e químicas dos componentes são mantidas, e o material resultante da combinação apresenta propriedades superiores à dos componentes em separado.

Levy Neto (2011) cita que se obtêm efeitos sinérgicos quando se combina materiais distintos para a criação de compósitos, os quais apresentam propriedades especiais que isoladamente nenhum componente possui. Além disso, afirma que dispor fibras de alta resistência mecânica e rigidez em posições e orientações predeterminadas e envoltas por uma matriz resulta na formação de um componente de elevado desempenho estrutural. O compósito pode ser projetado simultaneamente ao componente estrutural de que se necessita para uma dada aplicação, dotando-o de propriedades únicas, de forma a atender aos requisitos de projeto específicos exigidos.

A alta demanda por novas tecnologias, incluindo aquelas que combinam vários materiais para o incremento de propriedades como resistência mecânica e tenacidade, fez com que surgissem novos materiais. A classe dos compósitos surgiu para suprir essa demanda, com várias aplicações no processamento industrial com o intuito de melhorar a produção, reduzir os custos e permitir propriedades diversas aos materiais. Por apresentarem vantagens como elevada rigidez, resistência à corrosão, condutividade térmica, fácil moldagem e estabilidade estrutural, os compósitos vêm substituindo os materiais convencionais (VENTURA, 2009).

Muitos tipos de compósitos são reconhecidos por terem altos índices de resistência e rigidez por unidade de peso, mesmo quando submetidos a esforços combinados de tração ou compressão, flexão e torção, elevado amortecimento estrutural, ausência de corrosão e boa tenacidade à fratura. Adicionalmente, compósitos apresentam um grau de complexidade inerente maior, se comparado aos materiais metálicos (LEVY NETO, 2011).

Técnicas de fabricação de compósitos a fim de substituir ligas metálicas e cerâmicas têm sido desenvolvidas para atender as demandas e exigências do

mercado. A fabricação de um compósito implica na combinação de duas fases (matriz e reforço) para a formação de um material com melhor desempenho do que eles em separado, formando uma nova classe de materiais com propriedades mecânicas melhoradas (VENTURA, 2009).

Para Levy Neto (2011), os compósitos podem ser divididos em naturais e sintéticos. O uso de materiais de origem vegetal e, portanto renováveis, vêm crescendo nos últimos anos, já que há a necessidade de preservar o meio ambiente das agressões feitas pelos processos industriais. Além disso, é importante reduzir a dependência atual das fontes não renováveis como o petróleo para a promoção do desenvolvimento sustentável. O uso de compósitos com reforço de fibras naturais representa um esforço para o aperfeiçoamento de compósitos sintéticos que existem atualmente.

Para Mallick (1988), as fibras podem ser reforços de compósitos se os dois, a fibra e a matriz, conservarem suas propriedades químicas e físicas e adicionalmente gerarem uma combinação de características que não podem ser obtidas com um dos materiais sozinho. Geralmente, as fibras transportam as cargas, e o que cerca a matriz mantém no lugar, agindo também como transportador de carga médio e protegendo de danos ambientais as fibras.

Uma alternativa ambientalmente amigável que usa os resíduos de madeira das indústrias madeireiras é a fabricação de um compósito que usa polímero e madeira. Ele não só é bom para o meio ambiente, mas também representa uma alternativa para setores que dependem de um material resistente (LEVY NETO, 2011).

2.4.1 Compósitos de polipropileno e resíduos de madeira

A utilização da madeira em polímeros como carga de reforço é uma área que vem sendo muito estudada e bastante desenvolvida atualmente. Ao utilizá-la como reforço, tem-se diversas vantagens, como a baixa densidade e abrasividade, elevada rigidez devido a altos teores na incorporação, ser reciclável e biodegradável, variedade de cargas reforçativas disponíveis, oportunidade de trabalho no campo, baixo consumo de energia e custo (RODOLFO JUNIOR; JOHN, 2006). A Figura 11 apresenta um exemplo de um compósito de PP com madeira:

Figura 11 - Vaso de flor feito de PP e madeira.



Fonte: English et al., 1996.

Desde 1970 a indústria automobilística conhece o uso de resíduos de madeira como carga em termoplásticos. Desde então ela emprega compósitos de polipropileno com resíduos de madeira, os quais são conhecidos no mercado como woodstock® (VIANNA; CORREA; RAZZINO, 2004).

A empresa Ein Co. Ltd., localizada no Japão, patenteou a marca E-Wood. Essa empresa produz compósito de polímero a 45% de PP e 55% de madeira. Essa empresa tem ainda outras 75 patentes relacionados a compósitos de polímeros e madeira (KIELING, 2019).

O compósito produzido de polímero e madeira possui outra vantagem: é capaz de ser processado juntamente com o polímero. A injeção pode ocorrer conjuntamente e são produzidas peças sem que haja necessidade de outras operações. O compósito pode também ser transformado em moldados e lâminas como os plásticos (KOENIG; SYPKENS, 2002).

2.4.1.1 Processo de fabricação do compósito de polipropileno e madeira

Duas etapas são requeridas para se desenvolver o compósito: misturar os constituintes e moldar o produto final. Inicialmente, a mistura dos componentes é feita, gerando então um produto intermediário. O processo da mistura caracteriza-se pela dispersão das fibras vegetais no polímero que foi fundido anteriormente. O compósito deve passar para a etapa de injeção no molde requerido na forma do

produto que se deseja. Por ser um processo contínuo e único de mistura e moldagem final, esse processo é definido como processo em linha (CLEMONS, 2002).

Para Mondardo (2006), os processos de mistura geralmente são antecidos de etapas de secagem, a fim de controlar a umidade residual das fibras vegetais. Existem alguns processos mais modernos que dispensam essa etapa, já que possuem uma zona específica para desgaseificação da mistura fundida. Em extrusoras de dupla rosca, estas alternativas são comuns.

A extrusão de dupla rosca corotante é constituída de uma extrusora com duas roscas que tem a rotação no mesmo sentido. Para fins de produção e mistura de perfis em que grande escala é requerida, essa extrusora é a mais indicada. Nesse processamento não é necessário o uso de solventes, o tempo de residência é baixo e o processo se caracteriza por ser contínuo (OPTIMAT LTD; MERL LTA, 2003). A Figura 12 mostra um exemplo de duas roscas que são utilizadas para a extrusão:

Figura 12 - Exemplo de dupla rosca utilizado na extrusão.



Fonte: o autor (2019).

A moldagem por injeção é uma etapa importante para a produção de compósitos. Ele é dividido em quatro etapas: plastificação, preenchimento, empacotamento e resfriamento (ESTACIO, 2004).

Tornar o material polimérico fundido e injetar para o interior do molde resfriado sob alta pressão é a base do processo de injeção por moldagem. Posteriormente, o material solidifica e toma a forma desejada. Por trás desse processo há uma ligação entre as condições de processamento, a geometria do

molde e as características do polímero. A qualidade da peça final é influenciada pela junção desses três fatores (TUCKER, 1989).

2.5 ESTADO DA ARTE DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRAS

Lisperguer et al. (2013) reforçaram polipropileno reciclado com 50 e 60% de pó de madeira de *Pinus radiata* de dois tamanhos de partícula através de um processo de extrusão, avaliando o efeito da adição de polipropileno modificado com anidrido maleico (MAPP) como agente compatibilizante. Os resultados mostraram que a resistência à tração, à flexão e resistência ao impacto de compósitos de polipropileno reciclado e madeira não diminuem em comparação ao PP virgem, mas em termos de módulos de elasticidade e resistência ao impacto, são significativamente maiores. As propriedades mecânicas das misturas melhoraram ligeiramente com a presença de MAPP, mas o tamanho das partículas e o teor de farinha de madeira não influenciaram sobre essas propriedades.

Nunes et al. (2017) prepararam compósitos de PP incorporando cinza de casca de arroz (CCA), gerado na extração deste, com a adição de um agente de acoplamento (silano) para a melhora da interface cinza/matriz. Após ensaios de tração, foi observado que o módulo de elasticidade aumentou, aumentando assim a rigidez do material. A adesão entre partículas de CCA com a matriz do polímero foi observada em micrografias. Sendo assim, comprovou-se que é viável o uso de CCA para a formação de um compósito de polipropileno.

Correa et al. (2003) estudaram a reação do polipropileno modificado com anidrido maleico, muito utilizado como compatibilizante em compósitos de PP com resíduos de madeira. Através das propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e morfológicas os autores avaliaram a influência da fibra lignocelulósica e se o compatibilizante usado gerou os resultados esperados. Todos os testes realizados tiveram como base as características da resina, a disposição dos resíduos da madeira com sua distribuição granulométrica e o teor de umidade.

Mondardo (2006) avaliou como se comportou duas séries de compósitos de polipropileno e farinha de madeira, uma flexível e outra rígida, diferenciadas entre si através dos agentes de compatibilização. Para o compósito flexível, utilizou o copolímero etileno-acetato de vinila na formulação. Nas duas séries foi utilizado anidrido maleico, anidrido maleico/peróxido, organosilanos, polipropileno enxertado

com médio e alto teor de anidrido maleico e polifluoretileno modificado com ácido cítrico.

Yamaji (2004) produziu compósitos com polipropileno, resíduos de madeira (serragem e pó de lixa), anidrido maleico e peróxido de dibenzoila. Utilizou para a produção do compósito duas granulometrias de resíduos de madeira, duas porcentagens de quantidade de madeira (10 e 30%) e 4 porcentagens de compatibilizante (0, 1, 2 e 3%). O processo de produção envolveu uma extrusora e uma injetora. A incorporação dos resíduos aumentou propriedades mecânicas, e os testes deram melhores resultados com a serragem do que com o pó de lixa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O polipropileno que utilizado foi um homopolímero fornecido pela empresa Braskem, tipo CP 241, com índice de fluidez de 20g/10min (230°C/2,16kg).

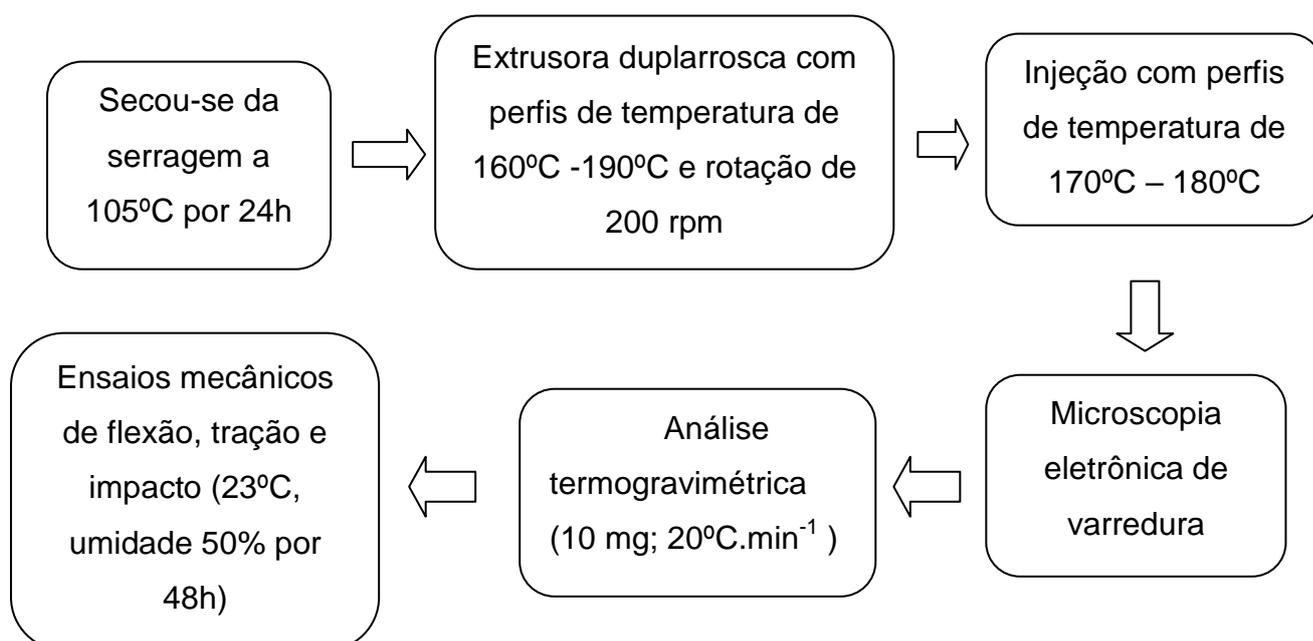
A serragem de Itaúba (ITA) utilizada foi fornecida pela empresa Madeireira Gold Martini Casas Pré-Fabricadas.

Como agentes compatibilizantes foram utilizados o óleo de soja virgem (OSV) comercial da marca Soya e também o óleo de soja modificado com anidrido maleico (OSM) conforme metodologia descrita por Tran et al. (2005) e previamente sintetizado em um trabalho anterior (AQUINO, 2018).

O agente compatibilizante comercial PP grafizado com anidrido maleico (PPgAM) Polybond 3200 fornecido pela Chemtura que contém 1% de anidrido maleico também foi utilizado.

3.2 MÉTODOS

O fluxograma abaixo apresenta, de forma simplificada, o método utilizado para a obtenção das amostras. São apresentadas as etapas do processo, assim como as condições em que foram obtidas, quando cabível.



3.2.1 Extrusão

A serragem foi previamente seca a 105°C por 24h. Utilizou-se uma estufa marca Quimis do Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. Os óleos foram misturados manualmente na serragem e, após, foram adicionado o PP e uma nova mistura manual foi realizada.

A extrusão foi realizada em extrusora duplarrosca, modelo COR- 20-32-LAB, corrotacional, com $L/D = 32$ e $D = 20$ mm, do fabricante MH Equipamentos, encontrada no Laboratório de Polímeros da UCS. A mistura de PP, serragem e agente de acoplamento foi adicionada a extrusora no primeiro segmento do barril com auxílio de um dosador volumétrico. Utilizou-se 20% em massa de serragem e 2% em massa de agente de acoplamento. As temperaturas utilizadas nas diferentes zonas de aquecimento tiveram o seguinte perfil: 100°C, 160°C, 175°C, 185°C, 190°C, 170°C, 185°C, 190°C, 190°C e com a temperatura do fundido igual a 190°C. A rotação da rosca foi de 200 rpm.

3.2.2 Injeção

A injeção foi realizada na injetora localizada no LPOL, modelo LHS 150-80, do 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. A velocidade de rotação da rosca foi de 100 rpm e temperatura de molde de 40°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. Confeccionou-se corpos de prova para realização de ensaios de flexão e impacto, segundo as normas ASTM D790-03 e ASTM D256-04.

Tabela 3 - Formulações desenvolvidas e condições usadas para os compósitos.

Amostra	PP (%)	ITA (%)	Agente de acoplamento (%)
PP	100	---	--
PP/ITA	80	20	--
PP/ITA/OSV	78	20	2
PP/ITA/OSM	78	20	2
PP/ITA/PPgAM	78	20	2

Legenda

ITA: itaúba

OSV: óleo de soja virgem

OSM: óleo de soja modificado com anidrido maleico

Fonte: o autor.

3.2.3 Caracterização dos compósitos

3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias dos compósitos foram obtidas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Tescan modelo Mira3 com uma tensão de aceleração de 10kV, em amostras previamente fraturadas recobertas com ouro.

3.2.2.2 Ensaio Mecânicos

As amostras para os ensaios mecânicos de flexão e impacto foram previamente acondicionadas à temperatura de 23°C e umidade relativa do ar de 50% por um período de 48 horas. Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a ASTM D790-03 em máquina universal de ensaios EMIC DL3000, em cinco corpos de prova. A velocidade de ensaio utilizada foi de 1,5 mm.min⁻¹. 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, em dez corpos de prova.

3.2.2.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu modelo TGA-50 no LPOL. A análise foi realizada com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de temperatura de $23\text{-}600^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de N_2 a um fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A massa para cada amostra foi de aproximadamente 10 mg.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MORFOLOGIA DA INTERFACE DOS COMPÓSITOS

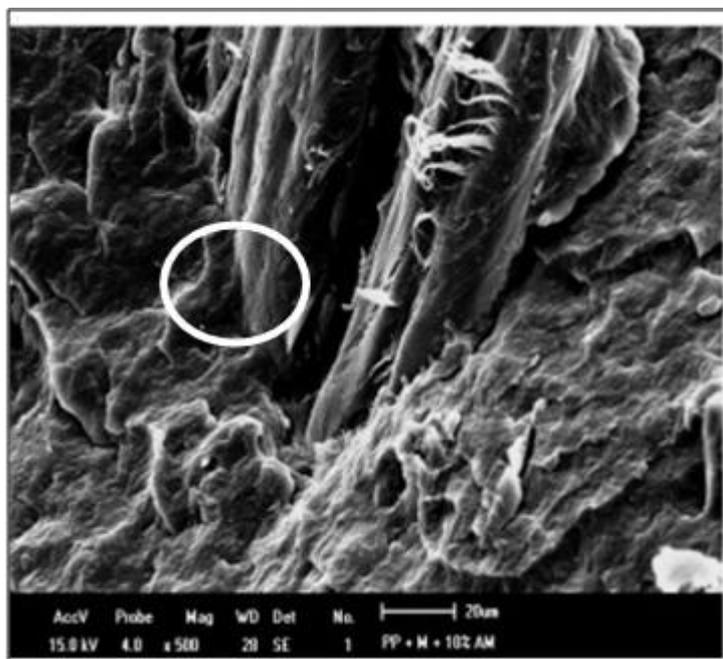
A adição de óleo de soja e de óleo de soja modificado com anidrido maleico geralmente ocasionam modificações nas interações que ocorrem na interface entre a fibra de madeira e a matriz de PP. A adição de óleo de soja pode acarretar em um efeito lubrificante durante o processamento, o que favorece a mistura das fases matriz e carga. No entanto, devido à presença de poucos grupamentos polares na estrutura do óleo de soja, apenas interações fracas entre as hidroxilas presentes nas fibras de madeira e esses grupamentos polares do óleo podem ocorrer. As interações entre PP e as cadeias carbônicas do óleo de soja também vão resultar em interações fracas, provavelmente associadas a forças de Van der Waals.

Observou-se para os compósitos desenvolvidos nesse estudo que a processabilidade, principalmente durante o processo de extrusão em duplarrosca, foi facilitada quando os óleos vegetais foram utilizados, em semelhança ao comportamento anteriormente observado por Castro et al. (2017). Os óleos provavelmente devem estar atuando como auxiliares de fluxo, reduzindo a viscosidade da mistura e facilitando o processamento. Castro et al. (2017) utilizaram óleo de mamona em compósitos de polietileno reforçados por fibras de carauá. Os autores verificaram que a presença do óleo melhorou a processabilidade dos compósitos durante as etapas de mistura e moldagem. Também foi observado que o óleo de mamona melhorou a adesão entre as fibras de carauá e a matriz.

A adição de óleo de soja modificado com anidrido maleico e de PPgAM pode melhorar a adesão interfacial, uma vez que esses agentes possuem uma maior quantidade de grupamentos polares. No entanto, a análise morfológica não foi realizada neste trabalho em virtude de restrições de acesso aos laboratórios devido a pandemia. Contudo, os resultados dos ensaios mecânicos e das análises térmicas revelam que possivelmente ocorreu alguma interação entre a fibra e a matriz com o uso dos agentes de acoplamento testados nesse trabalho. O comportamento de adesão esperado para os compósitos foi exemplificado por meio da análise morfológica realizada por Rodrigues (2011) em compósitos de PP reforçados com fibras de madeira utilizando PPgAM como agente de acoplamento. O destaque na

Figura 13 ilustra a adesão esperada para os compósitos desenvolvidos nesse estudo.

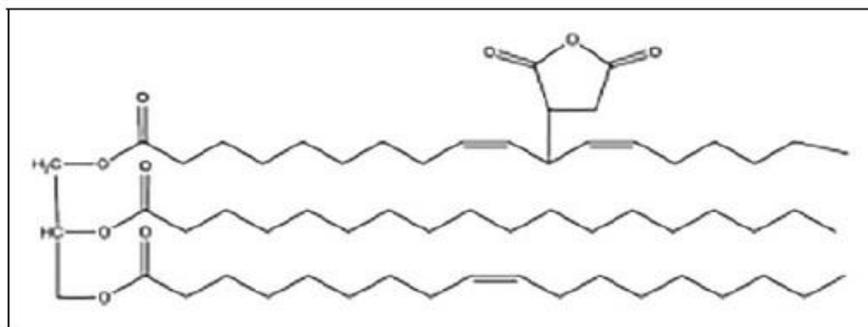
Figura 13 – Micrografia do compósito de PP reforçado por fibras de madeira com adição de 10% em massa de PPgAM.



Fonte: Rodrigues, 2011.

O uso do óleo de soja modificado com anidrido maleico pode gerar compósitos com maior adesão interfacial. A inserção de grupos polares no óleo de soja modificado com anidrido maleico, como mostrado na Figura 13, aumenta a possibilidade de interação entre os grupos hidroxila das fibras com esses grupamentos polares. Desta forma, ligações de hidrogênio podem ser formadas, o que vai causar melhor adesão fibra/matriz e por consequência a compatibilização do compósito.

Figura 14 - Provável estrutura química do óleo de soja maleico.



Fonte: Poletto, 2018, adaptado.

Poletto (2018) verificou que, ao fazer a microscopia da amostra de compósitos de polipropileno e farinha de madeira sem o tratamento com óleo de soja modificado com anidrido maleico, houve espaçamentos maiores e a não adesão entre a fibra e a matriz, mostrando assim fraca adesão interfacial. Esses resultados foram também observados para o compósito tratado com óleo de soja, já que ele tem possível ação como um lubrificante. Porém, os compósitos que foram tratados com óleo de soja modificado com anidrido maleico obtiveram interações mais fortes entre a fibra e a matriz, evidenciando que o uso do agente de acoplamento foi eficaz para que haja uma maior interação entre a matriz, a fibra e o agente. Sendo assim, propriedades mecânicas e térmicas foram melhoradas quando comparadas com os compósitos sem tratamento.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

Neste item, serão apresentados os resultados e discussões sobre os ensaios mecânicos realizados. Esses ensaios englobam resistência a tração, resistência a flexão e resistência ao impacto.

4.2.1 Resistência a tração

A Tabela 4 apresenta os resultados do ensaio de tração para o PP e para os compósitos desenvolvidos com os três agentes de acoplamento avaliados.

Tabela 4 - Resultados do ensaio de tração do PP e dos compósitos.

Amostra	Alongamento na ruptura (%)	Resistência a tração (MPa)	Módulo elástico (MPa)
PP	116,2 ± 60,39	15,35 ± 1,34	462 ± 15
PP/ITA	11,22 ± 2,31	16,40 ± 0,42	695 ± 36
PP/ITA/OSV	15,59 ± 1,39	16,31 ± 0,76	640 ± 35
PP/ITA/OSM	13,53 ± 1,82	16,40 ± 0,48	653 ± 19
PP/ITA/PPgAM	8,88 ± 0,87	20,54 ± 0,30	736 ± 26

Fonte: o autor.

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 4, ao ser acrescentado madeira ao PP, o alongamento de ruptura caiu, fazendo com que ele seja mais frágil. Em compensação, a resistência à tração aumentou levemente e o módulo elástico aumentou significativamente, fazendo com que o material seja mais resistente a possíveis trações e mais rígido, respectivamente.

Ao comparar-se o PP com madeira e o compósito com a adição do óleo de soja, o alongamento aumentou 38%. Isso significa que o compósito se tornou mais elástico com a aplicação do esforço.

Comparando as amostras PP/ITA/OSV e PP/ITA/OSM o alongamento de ruptura diminuiu. Entretanto, a resistência à tração e o módulo elástico apresentaram resultados semelhantes a amostra PP/ITA.

Na comparação da amostra PP/ITA/OSM com o compósito PP/ITA/PPgAM, o alongamento na ruptura foi menor com o uso de PPgAM, provavelmente devido a maior formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas presentes na madeira e os grupos anidrido do PPgAM, além de um possível entrelaçamento das cadeias do PP com as do PPgAM.

Observando esses resultados, verifica-se que tanto o OSV quanto o OSM não atuaram como plastificantes, mas sim como possíveis agentes de acoplamento, visto que principalmente a resistência a tração desses compósitos não foi reduzida, quando comparada a amostra sem agente de acoplamento. Sendo assim, os óleos favoreceram a interação entre a fibra e a matriz.

4.2.2 Resistência a flexão

Na tabela 5 podem ser observados os resultados do ensaio de tração no PP e nos compósitos estudados.

Tabela 5 - Resultados do ensaio de flexão do PP e dos compósitos.

Amostra	Deformação (%)	Resistência a flexão (MPa)	Módulo de flexão (MPa)
PP	5,05 ± 0,26	36,88 ± 0,57	1760 ± 77
PP/ITA	5,03 ± 0,36	28,34 ± 0,73	1460 ± 167
PP/ITA/OSV	5,41 ± 0,09	26,14 ± 0,73	1403 ± 143
PP/ITA/OSM	5,30 ± 0,23	25,99 ± 0,25	1444 ± 86
PP/ITA/PPgAM	4,76 ± 0,21	32,73 ± 0,44	1715 ± 33

Fonte: o autor.

Observando a Tabela 5, em relação a deformação em quase todas as amostras (a exceção do PP/ITA/PPgAM), pode-se considerar que os valores são próximos, até em razão dos desvios-padrão apresentados, o que pode indicar que essas amostras apresentaram deformações semelhantes no momento da aplicação do esforço. Em relação ao PP/ITA/PPgAM, a deformação é dificultada devido provavelmente a melhor interação fibra matriz provocada por esse agente de acoplamento, o que deixa o compósito mais rígido.

A adição de madeira ao PP reduziu tanto a resistência a flexão como o módulo de flexão, resultado da fraca interação entre a madeira altamente polar e a matriz apolar. A adição dos óleos causou uma redução na resistência a flexão de aproximadamente 8%, quando comparada a amostra PP/ITA. No entanto, o módulo de flexão permaneceu praticamente inalterado, quando a comparação é realizada entre as amostras com o óleo vegetal e a amostra sem tratamento. Esse comportamento pode indicar que a rigidez do compósito não foi afetada com o uso dos óleos vegetais.

Novamente a amostra tratada com PPgAM apresentou os melhores resultados quando comparada a amostra PP/ITA. Como explicado no item anterior, o PPgAM, agente de acoplamento amplamente utilizado nesse tipo de compósitos,

gera maior adesão entre a matriz e o reforço em virtude da formação de ligações de hidrogênio com as fibras e entrelaçamentos com o PP.

Poletto (2018) avaliou o comportamento do agente compatibilizante óleo de soja modificado com anidrido maleico em compósitos de polipropileno reciclado com farinha de madeira. O autor utilizou madeira de *Pinus elliottii*. Quando o autor comparou as amostras de PP e madeira com aquelas de PP, madeira e óleo de soja, verificou que o óleo atuou como plastificante ou lubrificante e diminuiu a resistência mecânica, por promover o deslizamento das cadeias poliméricas que constituem o PP. Entretanto, houve um aumento de 10% na resistência a flexão com o uso de óleo de soja modificado com anidrido maleico.

4.2.3 Resistência ao impacto

O comportamento do PP e dos seus compósitos no ensaio de impacto está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultado dos ensaios de impacto do PP e dos compósitos.

Amostra	Resistência ao impacto (J/m)
PP	129,5 ± 14,00
PP/ITA	58,07 ± 3,34
PP/ITA/OSV	63,95 ± 3,37
PP/ITA/OSM	65,95 ± 4,06
PP/ITA/ PPgAM	48,59± 2,00

Fonte: o autor.

A adição de madeira ao PP fez com que a resistência ao impacto fosse reduzida em comparação a amostra PP/ITA, uma vez que não ocorre interação entre os dois materiais devido a diferença de polaridade. Correa et al. (2003) avaliaram a resistência ao impacto de compósitos de polipropileno com três tipos de resíduos de madeira *pinus*. Ao ser avaliado o impacto das amostras com e sem o agente de acoplamento, os autores observaram que a resistência ao impacto é dependente da capacidade que a matriz tem em dissipar energia, além de que a interface também é um fator que contribui para a dissipação de energia e consequente aumento da resistência ao impacto.

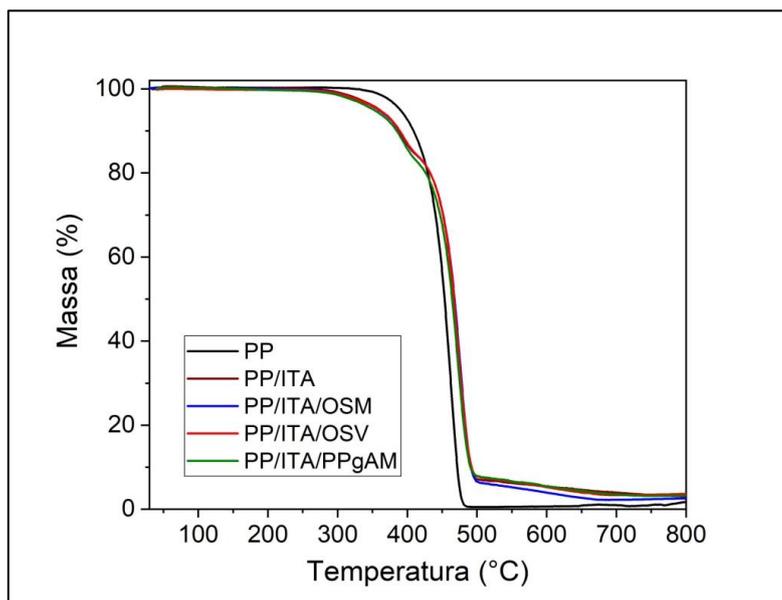
A adição dos óleos causou um aumento da resistência ao impacto dos compósitos. O uso de óleos proporcionou adesão entre a fibra e a matriz, e a energia no momento do impacto foi transferida do PP para as fibras de reforço pela interface. A amostra PP/ITA/PPgAM apresentou a menor resistência ao impacto dentre todos os compósitos avaliados. Isso pode ser explicado pelo material ser mais rígido, como observado nos ensaios de tração e flexão, que desta forma apresentou fratura frágil.

Os ensaios de impacto mostraram que a adição dos óleos pode ser uma alternativa viável quando se busca um material com elevada resistência ao impacto. Sobretudo, porque esses óleos são provenientes de fontes renováveis, uma vez que o PPgAM é um derivado de fontes não renováveis, como o petróleo.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 15 apresenta as curvas termogravimétricas do PP e dos compósitos. O PP apresentou uma única perda de massa com temperatura de pico em 464°C. Os compósitos apresentaram dois eventos de perda de massa. O primeiro, em torno de 395°C, o qual deve estar associado a degradação da hemicelulose e da celulose da madeira. O segundo evento foi observado em aproximadamente 475°C, e está relacionado a degradação do PP.

Figura 15 – Curvas termogravimétricas do PP e dos compósitos.



Fonte: o autor.

Jeske, Schirp e Cornelius (2012) avaliaram a estabilidade térmica de compósitos de PP e farinha de madeira em atmosfera de N₂. Segundo os autores, para que se possa determinar com clareza os eventos de perda de massa no compósito, é importante que a degradação da farinha de madeira ocorra em uma região de temperatura diferente do polímero. Os autores observaram que a madeira apresenta três eventos de perda de massa. O primeiro entre 25°C e 150°C, associado a perda de umidade; o segundo evento entre 150°C e 250°C, associado a volatilização dos extrativos e degradação da hemicelulose e por fim, um terceiro evento entre 400°C e 600°C, relacionando a degradação da celulose e da lignina, enquanto que a maior perda de massa do PP ocorre principalmente entre 300 °C e 500°C, provavelmente devido a cisão das cadeias do polímero e sua consequente degradação.

A Tabela 7 mostra a temperatura de 5% de perda de massa ($T_{5\%PD}$), as temperaturas de máxima degradação (T_{pico}) e também o teor de cinzas para o PP e para os compósitos desenvolvidos. Nota-se que ao adicionar a itaúba na amostra, a temperatura de perda de massa foi reduzida em 29°C, quando comparada ao PP. Esse comportamento pode ser explicado pela fibra apresentar uma menor estabilidade térmica que a matriz, uma vez que a madeira possui compostos de baixa massa molar, como os extrativos que geralmente degradam em temperaturas próximas a 220°C. A adição dos óleos não alterou a $T_{5\%PD}$, possivelmente devido à ocorrência de algum processo de degradação envolvendo o agente de acoplamento.

Tabela 7 – Propriedades obtidas na análise termogravimétrica do PP e dos compósitos.

Amostra	T_{5% PD} (°C)	T Pico 1 (°C)	T Pico 2 (°C)	Teor de cinzas (%) (800°C)
PP	390	---	464	1,8
PP/ITA	361	392	476	3,1
PP/ITA/OSV	360	396	475	3,7
PP/ITA/OSM	358	398	476	2,6
PP/ITA/PPgAM	352	395	474	3,3

Fonte: o autor.

A adição dos óleos e do PPgAM ocasionou um aumento da T Pico 1, devido ao possível recobrimento da fibra pela matriz em função da adesão que esses agentes de acoplamento acarretaram. A T Pico 2 dos compósitos com tratamento também foi deslocada para maiores temperaturas, provavelmente em função dessa melhor adesão.

O teor de cinzas mostrou que, com a adição de resíduo de madeira ocorre um aumento da quantidade de material inorgânico a 800°C, o qual deve estar associado com compostos inorgânicos presentes na constituição da madeira.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que tanto de óleo de soja virgem como o óleo de soja modificado com anidrido maleico são uma opção viável para utilização como agentes de acoplamento nos compósitos avaliados. Os óleos além de atuarem como agentes de acoplamento também auxiliaram nas etapas de processamento do compósito favorecendo a processabilidade do material.

Devido à pandemia, não foi possível a realização da microscopia eletrônica de varredura. Porém, a partir da microscopia exemplificada neste trabalho, foi possível observar o comportamento esperado para os compósitos desenvolvidos nesse estudo. Provavelmente ocorreram ligações hidrogênio entre as hidroxilas presentes na superfície das fibras de madeira com os grupamentos polares dos óleos vegetais o que resulta em maior adesão fibra matriz e desta forma, compatibilização do material compósito.

Em termos de propriedades mecânicas, a resistência ao impacto foi o ensaio que mais teve destaque, mostrando que o compósito desenvolvido com os óleos vegetais é um material alternativo para utilização em aplicações onde se busca maior resistência ao impacto. A adição dos óleos acarretou em um aumento de aproximadamente 10% da resistência ao impacto dos compósitos, quando comparados a amostra sem adição de agente de acoplamento. A termogravimetria também mostrou que os óleos vegetais podem contribuir para aumentar a estabilidade térmica do compósito, possivelmente devido ao recobrimento das fibras pela matriz, em função da adesão que estes causaram quando foram utilizados.

Desenvolver um compósito de PP com resíduos de itaúba é uma grande alternativa para a melhoria de propriedades que os dois materiais sozinhos não possuiriam. Além de ser um material que reaproveita resíduos de indústrias madeireiras, utiliza agentes de acoplamento de fontes renováveis. Sendo assim, em um período que se busca alternativas para materiais de fontes não renováveis e que também se possibilite reaproveitamento de outros, o compósito desenvolvido neste trabalho apresenta-se como uma alternativa ambientalmente amigável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Heber et al. **Proposta de Modificação da Biossíntese da Lignina como Estratégia para Correção de Defeitos em Madeiras.** *Silva Lus.* [online]. 2003, vol.11, n.2, pp.217-225.

AGNELLI, J. A. M; *Polímeros: Ciênc. Tecnol.* **1996**, 4, 9.

AKERHOL, M.; HINTERSTOISSER, B.; SALMEN, L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Research.** Vol 339, p. 569-578, 2004.

AMARAL, D. D. et al. Checklist da flora arbórea de remanescentes florestais da região metropolitana de Belém e valor histórico dos fragmentos, Pará, Brasil. **Boletim Museu Paraense Emilio Goeldi Ciências Naturais**, Belém, v. 4, n. 3, dez. 2009.

AMASS, Wendy; AMASS, Allan; TIGHE, Brian. A Review of Biodegradable Polymers :Uses, Current Developments in theSynthesis and Characterization ofBiodegradable Polyesters, Blends ofBiodegradable Polymers and RecentAdvances in Biodegradation Studies. **Polymer International**, Birmingham, v. 47, n. 2, p.89-144, 10 jul. 1998.

ASTM D3878 (2016): Standard Terminology for Composite Materials, Pennsylvania, 2016.

AQUINO, Jéssica Meneghini de. **Estudo da modificação química do óleo de soja virgem e pós consumo com anidrido maleico.** 2018. 21 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

BAUMANN, Horst et al. Natural fats and oils—renewable raw materials for the chemical industry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 27, n. 1, p. 41-62, 1988.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science.** Vol 24, p. 221-274, 1999.

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.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CALLISTER W D. *Materials Science And Engineering: An Introduction* / William D Callister Jr, 4 ed. John Wiley & Sons, USA, 1997.

CAHN, R.W.; et al. *Materials science and technology*, VCH. Cambridge, 13 ed.,1993.

CASTRO, D.O.; PASSADOR, F.; RUVOLLO-FILHO, A.; FROLLINI, E.. Use of castor and canola oils in "biopolyethylene" curauá fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, [s.l.], v. 95, p. 22-30, abr. 2017.

CERQUEIRA, Vicente; HEMAIS, Carlos A.. Estratégia Tecnológica e a Indústria Brasileira de Transformação de Polímeros. *Polímeros*, [s.l.], v. 11, n. 3, p.7-10, set. 2001.

CLASEN, Samuel Hammes. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM POLI(ÁCIDO LÁCTICO) ENXERTADO COM ANIDRIDO MALEICO**. 2014. 37 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/123414/326338.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 07 nov. 2019.

CLEMONS, G.; Wood-Plastic Composites in the United States – The Interfacing of Two Industries. *Forest Products Journal*, v. 52, n. 6, p. 10-18, 2002.

COELHO, Geraldo de Aguiar. **Comparação da fotodegradação catalítica (TiO₂) do efluente de branqueamento de polpa Kraft com uso de radiação visível ou ultravioleta**. 2011. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/28341/R%20-%20D%20-%20GERALDO%20DE%20AGUIAR%20COELHO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 26 set. 2019.

CORREA, Carlos A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. *Polímeros*, São Carlos, v. 13, n. 3, jul. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000300005&lang=pt>. Acesso em: 14 set. 2019.

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.

ECKERT, C. H.-" *Market Opportunities for natural fibres in plastics composites*", in: *Proceedings of the Wood-Plastic Conference*, p. 87-106, Baltimore, USA (2000).

ELMAJDOUBI M, VU-KHANH T. *Effect of cooling rate on fracture behaviour of polypropylene*, Elsevier Science, Canada, 2003.

EREN, T., S.H. Küsefoğlu, and R. Wool, Polymerization of maleic anhydride–modified plant oils with polyols. *Journal of applied polymer science*, 2003. 90(1): p. 197-202.

ERNZEN, Juliano Roberto. **Relação estrutura propriedade da poliamida 6 aditivada com óleo de soja modificado com anidrido maleico**. 2015. 38 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/1022/Dissertacao%20Juliano%20Roberto%20Ernzen.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 21 set. 2019.

ESTACIO, Kémelli Campanharo. **Simulação do processo de moldagem por injeção 2D usando malhas não estruturadas**. 2004. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência de Computação e Matemática Computacional, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/55/55134/tde-28072004-145944/publico/dissert-revis-kemelli.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2019.

FAGUNDES, Hilton Albano Vieira. **Produção de madeira serrada e geração de resíduos do processamento de madeira de florestas plantadas no Rio Grande do Sul**. 2003. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/4567/000412901.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 07 nov. 2019.

GARCIA, Felipe Manente et al. Rendimento no desdobro de toras de itaúba (*Mezilaurus itauba*) e tauarí (*Couratari guianensis*) segundo a classificação da qualidade da tora. **Floresta e Ambiente**, [s.l.], v. 19, n. 4, p.468-474, 2012.

GONÇALVES, Fabrício Gomes et al. Estudo de algumas propriedades mecânicas da madeira de um híbrido clonal de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, [s.l.], v. 33, n. 3, p.501-509, jun. 2009.

HAMMOND, E.G., et al., Soybean oil. *Bailey's industrial oil and fat products*, 2005.

HEMAIS, Carlos A.. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros**, [s.l.], v. 13, n. 2, p.107-114, jun. 2003.

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.

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

JESKE, Helene; SCHIRP, Arne; CORNELIUS, Frauke. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC). **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 543, p. 165-171, set. 2012.

JOHN, M.J.; SABU THOMAS. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**. Vol 71, p. 343-364, 2008.

KLOCK, Umberto et al. **QUÍMICA DA MADEIRA**. Curitiba: -, 2005

KOENIG, K. M.; SYPKENS, C. W. Woodplastic composites for market share. *Wood and Wood Products*, v.107, n.5, p.49-58, 2002.

KIELING, Antonio Claudio; SANTANA, Genilson Pereira; SANTOS, Maria Cristina dos. **COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTICA: CONSIDERAÇÕES GERAIS.** *Scientia Amazonia*, Manaus, v. 8, n. 1, p.1-14, jan. 2019. Disponível em: <<http://scientia-amazonia.org/wp-content/uploads/2018/11/v8-n1-b1-b14-2019.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2019.

KLYOSOV, A.A. *Wood-plastic composites*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

LEE, Sang Yup; CHOI, Jong-il. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 59, n. 1-3, p.387-393, jan. 1998

LEVY NETO, Flaminio, PARDINI, Luiz Claudio. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: E. Blucher, 2006. xv,313 p. ISBN 9788521203971

LISPERGUER, Justo; BUSTOS, Ximena; SARAVIA, Yanina; ESCOBAR, Carolina; VENEGAS, Henry. Efecto de las características de harina de madera em las propiedades físico-mecánicas y térmicas de polipropileno reciclado. **Maderas: ciência y tecnologia**, Concepcion, n.15, p.321-336. Disponível em: <https://scielo.conicyt.cl/pdf/maderas/v15n3/aop2513.pdf>. Acesso em 02 set. 2019.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras - Manual de identificação e cultivo de plantas no Brasil**. Nova Odessa: Ed. Plantarum, 1998. 384 p.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras- Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Ed. Plantarum, 2002. 368p.

LU, J.Z.; WU, Q.; McNABB Jr, H.S. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*, v.32, n.1, p.88-104, 2000.

MACHADO, Giovanna. **Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente**. 2002. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/3710/000341935.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 06 out. 2019.

MALLICK, P.K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing and design**. New York, Marcel Dekker, 1988. 312 p.

MANO, Eloisa Biasotto. **Polímeros como materiais de engenharia**. 8. ed. São Paulo: Blucher, 2019.

MATTHEWS F. L., RAWLINGS R D. *Composite Materials: Engineering And Science*. Chapman and Hall, UK, 1994

MONDARDO, Fábio Hauschild. **Compósitos de polipropileno e farinha de madeira**. 2006. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em:

<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/27186/000763680.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 26 set. 2019.

MONTEAVARO, Luciane Lemos. **Poliuretanas a partir de Polióis de óleo de soja**. 2005. 20 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em:

<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6692/000488655.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 21 set. 2019.

MORAES, Mariana Dianese Alves de et al. Bioenergia com resíduos do desdobro da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Revista de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 42, n. 2, p.520-527, jun. 2019. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0871-018X2019000200025&lang=pt>. Acesso em: 14 set. 2019.

NUNES, Edilene de C.D.; SANTOS, Leandro J. dos Santos; MORGUETO, Natalia O. Avaliação da incorporação de cinza de casca de arroz em polipropileno. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Águas de Lindoia, 2017. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2017/pdfs/plenary/07-010.pdf>. Acesso em 04 set. 2019.

OPTIMAT LTD e MERL LTA, **Wood Plastic Composites Study – Technologies and UK Market Opportunities**. Oxon, UK: The waste and resources action programme, 2003.

OTA, Waldyr Naoki. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional**. 2004. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <<https://www.acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/1285/WALDYR?sequence=1>>. Acesso em: 02 out. 2019.

PAOLI, Marco Aurelio de. **DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS**. Campinas: Chemkeys, 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 06 nov. 2019.

PASSOS, Paulo Roberto de Assis: **Destinação Sustentável de Cascas de Coco (Cocos nucifera) Verde: Obtenção de Telhas e Chapas de Partículas**. 2005.166p. Tese (D.Sc., Planejamento Energético)- Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

POLETTTO, Matheus. Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão. **Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada**, Bento Gonçalves, v. 2, n. 4, p.42-48, set. 2017.

POLETTTO, Matheus. Maleated soybean oil as coupling agent in recycled polypropylene/wood flour composites: mechanical, thermal, and morphological properties. : Mechanical, thermal, and morphological properties. **Journal Of Thermoplastic Composite Materials**, [s.l.], v. 32, n. 8, p. 1056-1067, 2 jul. 2018.

POLETTTO, Matheus; Junges, Janaína; Zattera, Ademir; Forte, Maria Madalena; Santana, Ruth. EFEITO DO TIPO DE ÓLEO NATURAL COMO AGENTE DE COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE PPr/PÓ DE MADEIRA. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, p. 2048-2053, Campos do Jordão, 16-20 out. 2011.

PRYDE, Everett H. et al. Handbook of soy oil processing and utilization. American Soybean Association, 1980.

RAM, A.; Fundamentals of Polymer Engeneering; Springer – Verlag, 1997.

REZENDE, Mirabel Cerqueira; COSTA, Michelle Leali; BOTELHO, Edson Cocchieri. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artiber, 2011. 396 p. ISBN 9788588098626.

RODOLFO JUNIOR, Antonio; JOHN, Vanderley M.. Desenvolvimento de PVC Reforçado com Resíduos de Pinus para Substituir Madeira Convencional em Diversas Aplicações. **Polímeros**, São Paulo, v. 16, n. 1, p.1-11, mar. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v16n1/v16n1a05>>. Acesso em: 26 set. 2019.

RODRIGUES, Arieny. Estudo da compatibilização de compósitos de polipropileno e farinha de madeira com polipropileno enxertado com ácido acrílico e anidrido maleico. 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Caracterização de Materiais) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, Ponta Grossa, 2011.

ROSÁRIO, Francisco et al. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.90-97, 29 abr. 2011.

ROWELL, Roger M. Wood chemistry and Wood composites. Boca Raton: CRC Press, 2005.

RZAYEV, Z. M. O. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. International Review of Chemical Engineering, Ankara, 3 mar 2011. 153-215.

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.

SPINACÉ, Márcia A. S.; JANEIRO, Lea G.; BERNARDINO, Filippe C.; GROSSI, Thais A.; PAOLI, Marco-a. de. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal x curauá. : sisal x curauá. **Polímeros**, [s.l.], v. 21, n. 3, p. 168-174, 17 jun. 2011.

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.

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

SHARMA, V.; KUNDU, P. P. Addition polymers from natural oils – a review. **Progress in Polymer Science**, v.31, n. 11, p. 983-1008, 2006.

SOARES, Larissa de Souza; MORIS, Virgínia Aparecida da Silva; YAMAJI, Fábio Minoru e PAIVA, Jane Maria Faulstich de. **Utilização de Resíduos de Borra de Café e Serragem na Moldagem de Briquetes e Avaliação de Propriedades**. *Matéria (Rio J.)* [online]. 2015, vol.20, n.2, pp.550-560. ISSN 1517-7076.

SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; PAOLI, Marco Aurelio de. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.0-0, jan. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100014>. Acesso em: 14 set. 2019.

TABIL, L.G., P.K. ADAPA, and M. KASHANINEJAD. Biomass Feedstock Pre-Processing - Part 1: Pre-Treatment. *Biofuels*. Canadá, 2006.

TELLES, Mariana Robiati; SARAN, Luciana Maria; UNÊDA-TREVISOLI, Sandra Helena. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Ciência & Tecnologia**, v. 2, n. 1, 2013.

TORIKAI, Ayako; HASEGAWA, Hirose. Accelerated photodegradation of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 63, n. 3, p.441-445, mar. 1999

TRAN, Phuong et al. Free Radical Maleation of Soybean Oil via a Single-Step Process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Michigan, v. 82, n. 3, p.189-194, 22 fev. 2005.

TROMBETTA, Ernani. **Utilização de fibra natural de *Pinus* (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno**. 2010. 52 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: <http://www.pgmecc.ufpr.br/dissertacoes/dissertacao_114_ernani_trombetta.pdf>. Acesso em: 25 set. 2019.

TUCKER, Charles L.. **Fundamentals of computer modeling for polymer processing**. New York: Charles L. Tucker Iii, 1989. 623 p.

VENTURA, Ana Mafalda F.M.. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, Lisboa, v. 21, n. 3-4, p.10-19, jul. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.mec.pt/pdf/ctm/v21n3-4/v21n3-4a03.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2019.

VIANNA, Wladimir L.; CORREA, Carlos A.; RAZZINO, Carlos A.. Efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. **Polímeros**, [s.l.], v. 14, n. 5, p.339-348, dez. 2004.

VOET, D.; J. G. Voet; C. W. Pratt, Fundamentos de Bioquímica, Editora Artmed: São Paulo, 2002, p. 204 - 206.

WINANDY, J. E.; ROWELL, R. M. The Chemistry of Wood Strength. In: ROWELL, R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005.

YAMAJI, Fábio Minoru; BONDUELLE, Arnaud. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 34, n. 1, p.59-66, jan. 2004.

YAMAJI, Fábio Minoru. **Produção de compósito plástico-madeira a partir de resíduos da indústria madeireira**. 2004. 91 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <<https://www.acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/819/Yamaji%2c%20F%3fo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 21 set. 2019.