

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS PVC/PÓ DE MADEIRA E CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO

Gisele Cristina Valle Iulianelli

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob a orientação da Professora Maria Inês Bruno Tavares.

Rio de Janeiro
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado:

Preparação de compósitos PVC/pó de madeira e caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido

Autora: Gisele Cristina Valle Iulianelli

Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares

Data da defesa: 27 de fevereiro de 2008

Aprovada por:

Professora Maria Inês Bruno Tavares, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Professor Ailton de Souza Gomes, PhD
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA - UFRJ

Professor Derval dos Santos Rosa, DSc
Faculdade de Engenharia - USF

Professora Cristina Russi Guimarães Furtado, DSc
Instituto de Química - UERJ

Professora Elizabeth Roditi Lachter
Instituto de Química - UFRJ

Iulianelli, Gisele Cristina Valle.

Preparação de compósitos PVC/pó de madeira e caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido / Gisele Cristina Valle Iulianelli.

- Rio de Janeiro, 2008.
xxiii, 141 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, 2008.

Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares.

1. Compósitos Poliméricos - Propriedades Térmicas.
2. Compósitos Poliméricos - Propriedades Físicas.
3. Compósitos Poliméricos - Propriedades Mecânicas.
4. Compósitos Poliméricos - Avaliação Morfológica.
5. Ressonância Magnética Nuclear. 6. RMN. 7. Polímeros.
8. Poli(cloreto de vinila). 9. PVC. 10. Madeira. I. Tavares, Maria Inês Bruno (Orent.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus que me capacitou e encorajou para realizá-lo e também à minha mãe, minha irmã e principalmente ao meu marido por todo apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

- À Professora Maria Inês por toda a amizade, incentivo e paciência durante esses anos de trabalho e convivência e principalmente pela confiança que depositou no desenvolvimento do meu trabalho;
- Aos meus amigos de Laboratório Tathi, Leandro, Emerson, Oscar, Luciana Fraga, Alessandra, Eduardo e Igor por fazerem dos meus dias de trabalho mais alegres e divertidos e principalmente à Paulinha pela grande amizade que compartilhamos;
- À minha amiga Luciana Cunha por todo o apoio e amizade depositada;
- Ao André Bathista do Instituto de Física da Universidade de São Carlos pela realização das análises de RMN de alto campo;
- À Sandra Maria da Luz da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, pela realização da análise da constituição química das madeiras;
- Aos professores do IMA por todo o aprendizado que me proporcionaram;
- À Professora Marta Nogueira da Universidade Federal do Mato Grosso pela doação da madeira de Angelim Pedra;
- Aos funcionários do IMA em especial à Graça, Arceu, Victor, Léa, Nadir e ao técnico Jairo pela colaboração e disponibilidade em me ajudar sempre;
- À todos os colegas do Instituto;
- À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa;
- Aos membros da banca examinadora pela imprescindível contribuição;
- À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação profissional e realização deste trabalho.

“Todos querem o perfume das flores, mas poucos
sujam as suas mãos para cultivá-las”

Augusto Cury

Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS PVC/PÓ DE MADEIRA E CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO

Gisele Cristina Valle Iulianelli
Orientador: Maria Inês Bruno Tavares

Compósitos polímero/madeira representam uma nova classe de materiais com expressivo crescimento no mercado mundial, devido às vantagens econômicas e benefícios ambientais que oferecem. Nesta Tese foram preparados compósitos de PVC, utilizando como carga o resíduo industrial do alburno e do cerne de Angelim Pedra. Os compósitos foram preparados em câmara de mistura Haake, utilizando três diferentes teores de carga (10, 25 e 40 pcr). Posteriormente, foram avaliadas as propriedades físicas (densidade e absorção de água), mecânicas (tração, flexão e impacto), térmicas (temperatura de transição vítrea e temperatura de decomposição térmica) e a morfologia dos compósitos PVC/alburno e PVC/cerne. Adicionalmente, uma nova metodologia de caracterização por ressonância magnética nuclear (RMN), via relaxação nuclear spin-rede, foi implantada para auxiliar na caracterização dos compósitos preparados. Os resultados encontrados revelam que a proporção e o tipo de madeira incorporada à matriz de PVC influenciam diferentemente nas propriedades físicas, mecânicas e estruturais dos compósitos. Resumidamente, foi verificado que a adição crescente de madeira aumenta o módulo elástico e a capacidade de absorção de água, reduz as propriedades de alongamento na ruptura, alongamento na tensão máxima e resistência ao impacto e não compromete as propriedades térmicas dos compósitos. Foi visto também, que os compósitos preparados com cerne apresentam propriedades ligeiramente melhores comparados aos compósitos PVC/alburno, e finalmente a RMN mostrou ser uma poderosa ferramenta na caracterização desses compósitos, fornecendo importantes informações acerca da dinâmica molecular e da homogeneidade desses materiais, de forma rápida, econômica e eficiente.

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology of Polymers.

PREPARATION OF PVC/WOOD FLOUR COMPOSITES AND CHARACTERIZATION BY SOLID STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

Gisele Cristina Valle Iulianelli
Advisor: Maria Inês Bruno Tavares

Wood polymer composites represent a new type of material with significant growth in the worldwide market, due to the economical advantages and environmental benefits that they offer. In this thesis, PVC composites were prepared using the industrial residue of sapwood and heartwood from Angelim Pedra as filler. The composites were prepared by mixing in a Haake chamber employing three wood contents (10, 25 and 40 phr). Later, physical (water absorption and density), mechanical (tensile, flexural and impact), thermal properties (glass transition and thermal decomposition temperatures) and the morphology of the PVC/sapwood and PVC/heartwood composites were evaluated. In addition, a new methodology of characterization by Nuclear Magnetic Resonance (NMR), through nuclear spin-lattice relaxation, was implemented to assist in the characterization of the prepared composites. The results found showed that the content and the wood type incorporated into PVC matrix affects differently the physical, mechanical and structural properties of the composites. In summary, it was verified that increasing addition of wood flour, increases the modulus and the ability of water absorption, decreases the elongation properties, the impact strength, and does not show significative changes on the thermal properties of the studied composites. The composites prepared with cerne presented slightly better properties compared to the PVC/sapwood composites. Finally, the NMR spectroscopy showed to be a powerful option for characterization of these composites, supplying important information concerning the molecular dynamics and the homogeneity of these materials in a fast, economic and efficient manner.

Rio de Janeiro
2008

FOLHA DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Parte desta tese de Doutorado foi publicada no seguinte Periódico:

1- VALLE, G.C.X., TAVARES, M.I.B., LUETKMEYER, L., STAEL, G.C. Effect of wood content on the thermal behavior and on the molecular dynamics of wood/plastic composites. **Macromolecular Symposia**, v. 258, n. 1, p. 113-118, nov. 2007.

2 - LUETKMEYER, L., TAVARES M.I.B., VALLE, G.C.X., NOGUEIRA, J.S. The use of low field NMR and thermal analysis to the wood polymer composite study. **Macromolecular Symposia**, v. 258, n. 1, p. 108-112. nov. 2007.

Parte desta tese de Doutorado foi aceita para publicação no seguinte Periódico:

1- LUETKMEYER, L., TAVARES, M.I.B., VALLE, G.C.X., SOARES, I.L., NOGUEIRA, J.S. Estudo da relaxação nuclear do pó de madeira por RMN de baixo campo. **Revista Projeções**.

Trabalhos apresentados em Congressos durante a execução desta Tese:

1 - VIII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética promovida pela Associação dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear – Rio de Janeiro / Rj, 2004.

Título do Trabalho: AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO PÓ DE MADEIRA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO

2 - 10th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting, 3rd Portuguese-Brazilian NMR Meeting and 1st Iberoamerican NMR Meeting promovido pela Associação dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear - Angra dos Reis / RJ, 2005.

Título do trabalho: LOW FIELD NMR SPIN LATTICE RELAXATION TIME OF ANGELIN PEDRA (*Hymenolobium petraeum*)

3 - 8^o Congresso Brasileiro de Polímeros promovido pela Associação Brasileira de Polímeros – Águas de Lindóia / SP, 2005.

Título do trabalho: ESTUDO DA DINÂMICA MOLECULAR DE DIFERENTES REGIÕES DA MADEIRA DE ANGELIM PEDRA (*Hymenolobium petraeum*) POR RMN DE BAIXO CAMPO

4 - World Polymer Congress – Macro 2006 – 41° Simpósio International Symposium on Macromolecules promovido pelo Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/UFRJ – Rio de Janeiro / RJ, 2006.

Título do trabalho: STUDY OF THE MOLECULAR DYNAMIC BEHAVIOR OF PVC/WOOD FLOUR COMPOSITE AND ITS SINGLE COMPONENTS

5 - IX Jornada Brasileira de Ressonância Magnética promovida pela associação dos usuários de Ressonância Magnética Nuclear – Recife / PE, 2006.

Título do trabalho: ESTUDO DA MOBILIDADE DE DIFERENTES REGIÕES DA MADEIRA DE ANGELIM PEDRA POR RMN DE ALTO CAMPO

6 - Polychar 15 – 15th World Forum on Advanced Materials and 15th Polymer Characterization Tutorial promovido pelo Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/UFRJ – Búzios / RJ, 2007.

Título do trabalho: EFFECT OF WOOD CONTENT ON THERMAL AND MOLECULAR DYNAMIC BEHAVIOR OF WOOD PLASTIC COMPOSITES

7 - 9° Congresso Brasileiro de Polímeros promovido pela Associação Brasileira de Polímeros – Campina Grande / PB, 2007.

Título do trabalho: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE COMPÓSITOS POLÍMERO/MADEIRA

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1 - Objetivo geral.....	6
2.2 - Objetivos específicos	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 - Compósitos polímero/madeira (WPCs)	7
3.1.1 - Um breve histórico	7
3.2 - Madeira	10
3.2.1 - Aspectos gerais	10
3.2.2 - Madeira como carga de reforço	17
3.2.3 - A influência da madeira em WPCs	23
3.3 - PVC	27
3.3.1 - Aspectos gerais	27
3.3.2 - PVC como matriz em WPCs	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 - Materiais	33
4.2 - Equipamentos	33
4.3 - Métodos	35
4.3.1 - Beneficiamento da madeira	35
4.3.2 - Caracterização das madeiras	36
4.3.2.1 - Avaliação da constituição química das madeiras	36
4.3.2.2 - Avaliação morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	37
4.3.2.3 - Termogravimetria (TG)	37

4.3.2.4 - Determinação do teor de umidade	37
4.3.2.5 - Determinação da densidade	37
4.3.2.6 - Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido .	38
4.3.2.6.1 - Ressonância Magnética Nuclear de alto campo	38
4.3.2.6.2 - Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo	40
4.3.3 - Preparação do composto de PVC e compósitos PVC/pó de madeira	40
4.3.3.1 - Preparação do composto de PVC	41
4.3.3.2 - Preparação dos compósitos PVC/pó de madeira	42
4.3.4 - Avaliação das propriedades dos compósitos PVC/pó de madeira	44
4.3.4.1 - Propriedades Físicas	44
4.3.4.1.1 - Absorção de água	44
4.3.4.1.2 - Densidade	45
4.3.4.2 - Propriedades Térmicas	46
4.3.4.2.1 - Termogravimetria (TG)	46
4.3.4.2.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	46
4.3.4.3 - Propriedades Mecânicas	46
4.3.4.3.1 - Ensaio de Tração	46
4.3.4.3.2 - Ensaio de Flexão	48
4.3.4.3.3 - Resistência ao Impacto	49
4.3.4.4 - Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado sólido .	50
4.3.2.4.1 - Ressonância Magnética Nuclear de alto campo	50
4.3.2.4.2 - Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo	50
4.3.4.5 - Avaliação morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 - Caracterização das madeiras	52
5.1.1 – Determinação da constituição química das madeiras	52

5.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
5.1.3 - Termogravimetria (TG)	54
5.1.4 - Determinação do teor de umidade	57
5.1.5 - Determinação da densidade	59
5.1.6 - RMN no estado sólido	60
5.1.6.1 - RMN de alto campo	60
5.1.6.1.1- Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico(CPMAS)	60
5.1.6.1.2 - Variação do tempo de contato (VTC)	62
5.1.6.2 - RMN de baixo campo	65
5.1.6.2.1 - Dinâmica molecular das madeiras beneficiadas	65
5.1.6.2.2 - Influência do teor de umidade na dinâmica molecular das madeiras...	67
5.2 - Caracterização dos compósitos	70
5.2.1 - Propriedades Físicas	70
5.2.1.1 - Absorção de água	70
5.2.1.2 - Densidade	73
5.2.2 - Propriedades Térmicas	74
5.2.2.1 - Termogravimetria (TG)	74
5.2.2.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	82
5.2.3 - Propriedades Mecânicas	84
5.2.3.1 - Propriedades de Tração	85
5.2.3.2 - Propriedades de Flexão	91
5.2.3.3 - Resistência ao Impacto Izod	95
5.2.4 - Aspectos morfológicos determinados por MEV	97
5.2.5 - RMN de alto campo	105
5.2.5.1 - Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CPMAS)	105

5.2.5.2 - Variação do Tempo de Contato (VTC)	108
5.2.6 - RMN de baixo campo	112
5.2.6.1 - Dinâmica molecular dos compósitos PVC/pó de madeira	112
6. CONCLUSÕES	116
7. SUGESTÕES	119
8. REFERÊNCIAS	120
9. ANEXOS	139
ANEXO A - Informações técnicas dos compostos usados na preparação do composto de PVC	139
ANEXO B - Formulação do composto de PVC e compósitos denotada em porcentagem (%)	140
ANEXO C - Espectro ¹³ C CPMAS do composto de PVC	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Árvore de Angelim Pedra	4
Figura 2. Crescimento na demanda por fibras naturais para uso em compósitos nos EUA de 1980 a 2000	8
Figura 3. Número de patentes depositadas nos EUA de 1975 a 2000 relacionadas com materiais e processos de compósitos termoplásticos com madeira	9
Figura 4. Representação da estrutura química da celulose	11
Figura 5. Detalhes da formação das fibras de celulose	12
Figura 6. Exemplos de pentoses e hexoses presentes na estrutura da hemicelulose	13
Figura 7. Estrutura química da lignina	14
Figura 8. Representação das principais estruturas da madeira	16
Figura 9. Demonstração do processo de absorção de água pela madeira	18
Figura 10. Mecanismo de compatibilização em compósitos poliméricos com carga lignocelulósica	20
Figura 11. Efeito do PP-MA no alongamento na ruptura de compósitos PP/pó de madeira	21
Figura 12. Efeito do PP-MA no módulo de compósitos PP/pó de madeira	21
Figura 13. Influência da proporção de madeira no módulo elástico de WPCs com polímeros reciclados (PEAD, PP+PE e PEAD+PE)	26
Figura 14. Influência da proporção de madeira no alongamento na ruptura de compósitos PVC/pó de madeira	26
Figura 15. Influência da proporção de madeira na resistência ao impacto de WPCs	26
Figura 16. Representação química do poli(cloreto de vinila)	27
Figura 17. Tempo aproximado de vida em serviço dos produtos de PVC, em função do percentual de aplicação	28
Figura 18. Principais aplicações do PVC no Brasil por segmento em 2003	29
Figura 19. Consumo de termoplásticos na produção de WPCs na América do Norte em 2002	30

Figura 20. Principais aplicações dos produtos WPCs na América do Norte em 2002	30
Figura 21. Exemplos de aplicações para compósitos PVC/madeira em substituição da madeira convencional	32
Figura 22. Possibilidade de aplicação de compósitos PVC/madeira na fabricação de móveis	32
Figura 23. Madeiras do alburno e cerne após beneficiamento	35
Figura 24. Representação do dispositivo do ensaio de tração	47
Figura 25. Representação do corpo de prova antes e durante o ensaio de flexão	48
Figura 26. Representação do dispositivo do ensaio de resistência ao impacto ...	49
Figura 27. Composição química da madeira do alburno e do cerne de Angelim Pedra	52
Figura 28. Fotomicrografia de MEV obtida para o resíduo beneficiado do alburno	53
Figura 29. Fotomicrografia de MEV obtida para o resíduo beneficiado do cerne .	53
Figura 30. Curvas TG e DTG do alburno beneficiado	55
Figura 31. Curvas TG e DTG do cerne beneficiado	55
Figura 32. Teor de umidade presente na madeira do alburno e do cerne natural e beneficiado determinada através da perda de massa em função da temperatura.....	58
Figura 33. Densidade encontrada para o alburno e cerne de Angelim Pedra	59
Figura 34. Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CPMAS para o alburno e cerne	61
Figura 35. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS do alburno e do cerne ...	64
Figura 36. Curva de distribuição de domínios do alburno e do cerne após o beneficiamento térmico	67
Figura 37. Comportamento da dinâmica molecular da madeira de Angelim Pedra retirada do alburno e do cerne antes e após o beneficiamento térmico	68
Figura 38. Efeito do tipo e teor de madeira incorporada na absorção de água das formulações PVC/madeira estudadas	71
Figura 39. Efeito do tipo e da proporção de madeira incorporada na densidade das formulações PVC/madeira preparadas	73

Figura 40. Curvas TG e DTG obtidas para o composto de PVC	75
Figura 41. Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/alburno 10 pcr	75
Figura 42. Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/alburno 25 pcr	76
Figura 43. Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/alburno 40 pcr	76
Figura 44. Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/cerne 10 pcr	77
Figura 45. Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/cerne 25 pcr	77
Figura 46. Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/cerne 40 pcr	78
Figura 47. Curvas TG obtidas para o composto de PVC e compósitos PVC/alburno nas três diferentes composições estudadas (10, 25 e 40 pcr de madeira)	79
Figura 48. Curvas DTG obtidas para o composto de PVC e compósitos PVC/alburno nas três diferentes composições estudadas (10, 25 e 40 pcr de madeira)	80
Figura 49. Curvas TG obtidas para o composto de PVC e compósitos PVC/cerne nas três diferentes composições estudadas (10, 25 e 40 pcr de madeira)	80
Figura 50. Curvas DTG obtidas para o composto de PVC e compósitos PVC/cerne nas três diferentes composições estudadas (10, 25 e 40 pcr de madeira)	81
Figura 51. Curvas de DSC obtidas do segundo aquecimento registrada para o composto de PVC e compósitos PVC/alburno e PVC/cerne nas proporções de 10, 25 e 40 pcr de madeira	83
Figura 52. Efeito do teor e tipo de madeira no módulo de elasticidade sob tração dos compósitos PVC/madeira	87
Figura 53. Efeito do teor e tipo de madeira na resistência à tração na tensão máxima dos compósitos PVC/madeira	88
Figura 54. Efeito do teor e tipo de madeira na resistência à tração na ruptura dos compósitos PVC/madeira	89
Figura 55. Efeito do teor e tipo de madeira no alongamento na tensão máxima dos compósitos PVC/madeira	90
Figura 56. Efeito do teor e tipo de madeira no alongamento na ruptura dos compósitos PVC/madeira	91
Figura 57. Efeito do teor e tipo de madeira no módulo de elasticidade sob flexão dos compósitos PVC/madeira	93

Figura 58. Efeito do teor e tipo de madeira na tensão máxima de flexão dos compósitos PVC/madeira	94
Figura 59. Efeito do teor e tipo de madeira no alongamento na tensão máxima de flexão dos compósitos PVC/madeira	95
Figura 60. Efeito do tipo e teor de madeira na resistência ao impacto dos compósitos PVC/pó de madeira	96
Figura 61. Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/alburno 10 pcr	99
Figura 62. Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/alburno 25 pcr	100
Figura 63. Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/alburno 40 pcr	101
Figura 64. Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/cerne 10 pcr	102
Figura 65. Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/cerne 25 pcr	103
Figura 66. Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/cerne 40 pcr	104
Figura 67. Espectros de RMN de ^{13}C dos compósitos PVC/alburno 10, PVC/alburno 25 e PVC/alburno 40 obtidos pela técnica de CPMAS.....	106
Figura 68. Espectros de RMN de ^{13}C dos compósitos PVC/cerne 10, PVC/cerne 25 e PVC/cerne 40 obtidos pela técnica de CPMAS	107
Figura 69. Série de espectros de VTC obtidos para os compósitos PVC/alburno nas três diferentes composições	109
Figura 70. Série de espectros de VTC obtidos para os compósitos PVC/cerne nas três diferentes composições	110
Figura 71. Curvas de distribuição de domínios obtidas para o composto de PVC, alburno, e compósitos PVC/alburno 10 pcr, PVC/alburno 25 pcr e PVC/alburno 40 pcr	114
Figura 72. Curvas de distribuição de domínios obtidas para o composto de PVC, cerne, e compósitos PVC/cerne 10 pcr, PVC/cerne 25 pcr e PVC/cerne 40 pcr	115
Figura 73. Espectro de ^{13}C CPMAS do composto de PVC	141

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais diferenças entre as espécies folhosas e coníferas	17
Tabela 2. Propriedades mecânicas de compósitos PP/madeira com diferentes granulometrias	25
Tabela 3. Parâmetros de aquisição para obtenção do espectro de ¹³ C CPMAS .	39
Tabela 4. Parâmetros de aquisição para obtenção do espectro de VTC	39
Tabela 5. Parâmetros de aquisição para obtenção do tempo de relaxação T ₁ H .	40
Tabela 6. Formulação do composto de PVC com o teor de cada componente denotado em pcr (partes em peso de cada componente em cada 100 partes de resina de PVC) e suas respectivas funções na formulação	42
Tabela 7. Variáveis abordadas no estudo dos compósitos	43
Tabela 8. Deslocamentos químicos dos carbonos resolvidos obtidos pelo espectro de RMN de ¹³ C pela técnica de CPMAS	62
Tabela 9. Tempo de relaxação spin-rede do ¹ H no eixo rotatório como função do deslocamento dos núcleos de carbonos resolvidos	65
Tabela 10. Valores dos tempos de relaxação spin-rede obtidos de uma exponencial e de cada domínio encontrado para o alburno e cerne beneficiados	66
Tabela 11. Valores dos tempos de relaxação spin-rede obtidos de uma exponencial e dos diferentes domínios para o alburno e cerne no estado natural e beneficiados	69
Tabela 12. Absorção de água (%) calculada para o composto de PVC e compósitos PVC/alburno e PVC/cerne durante 24 horas e a cada 7 dias até a 10 ^a semana	71
Tabela 13. Influência do tipo e proporção de madeira na densidade dos compósitos PVC/madeira	73
Tabela 14. Temperaturas obtidas do primeiro pico da curva DTG (DTG 1), do segundo pico da curva DTG (DTG 2), do <i>onset</i> da primeira inflexão da curva Tg (<i>onset</i> 1) e do <i>onset</i> da segunda inflexão da curva Tg (<i>onset</i> 2)	81
Tabela 15. Temperatura de transição vítrea (Tg) do composto de PVC e compósitos PVC/pó de madeira	84
Tabela 16. Sumário dos resultados obtidos em cinco propriedades medidas no ensaio de tração, para o composto de PVC e para as seis formulações PVC/ pó de madeira produzidas	85

Tabela 17. Sumário dos resultados de três diferentes propriedades avaliadas no ensaio de flexão para o composto de PVC e para as seis formulações PVC/pó de madeira produzidas	92
Tabela 18. Efeito do tipo e teor de madeira incorporada na propriedade de resistência ao impacto das formulações de PVC/madeira preparadas	96
Tabela 19. Tempo de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório como função do deslocamento dos núcleos de carbonos resolvidos referentes ao PVC	111
Tabela 20. Valores dos tempos de relaxação spin-rede encontrados para o composto de PVC e diferentes compósitos PVC/madeira preparados	112

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ASTM - Associação Americana para Ensaios de Materiais (*American Society for Testing and Materials*)
- CPMAS - Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (*Cross Polarization Magic Angle Spinning*)
- DSC - Calorimetria diferencial de varredura ou calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)
- EUA - Estados Unidos da América
- Mesh - Número de aberturas em uma malha, por polegada linear. Uma polegada equivale a 25,4 mm
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- pcr - Partes por cem de resina (partes em massa do componente, para cada cem partes em massa de resina)
- PE - Polietileno
- PMPPIC - Poli[metileno(polifenil isocianato)]
- PP - Polipropileno
- PS - Poliestireno
- PVC - Poli(cloreto de vinila)
- RMN - Ressonância Magnética Nuclear
- T_g - Temperatura de transição vítrea (*glass transition temperature*)

- TG - Termogravimetria, também conhecida pela sigla TGA que significa Análise Termogravimétrica (Termogravimetric Analysis)
- T_1H - Tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio
- $T_{1\rho}H$ - Tempo de relaxação spin-rede no eixo rotatório do núcleo de hidrogênio
- VTC - Variação do Tempo de Contato
- WPCs - Compósitos poliméricos produzidos com madeira ou outro tipo de carga lignocelulósica (*Wood Plastic Composites* ou *Wood Polymer Composites*)

1 – INTRODUÇÃO

O expressivo crescimento populacional percebido no último século, somado ao uso não sustentável dos recursos naturais, tem levado ao esgotamento dos mesmos e ao aumento vertiginoso na geração de resíduos das mais diversas naturezas, desencadeando um processo contínuo de deterioração do meio ambiente com sérias implicações na qualidade de vida humana.

Este cenário em constante evolução tem despertado a consciência ambiental por parte da população mundial, que preocupada com o futuro do nosso planeta vem pressionando pesquisadores da atualidade na busca por novos produtos e processos compatíveis com o meio ambiente (BENGTSSON, M., 2005).

Neste contexto, a produção de compósitos poliméricos que utilizam a madeira como carga de reforço tem despertado crescente interesse tanto no setor industrial quanto no científico, resultando em uma das maiores áreas em crescimento do mercado atual de plástico, com crescimento médio anual de 18% na América do Norte e 14% na Europa (ASHORI, A., 2007). Esses compósitos, conhecidos internacionalmente como WPCs (wood plastic composites ou wood polymer composites), têm seu sucesso atribuído ao conjunto de vantagens ambientais e econômicas que oferecem (BENGTSSON, M., 2006; BLEDZKI, A.K., 1998; JOFFE, R., 2003).

Dentre as vantagens ambientais, a reciclagem de resíduos sólidos tem sido um aspecto muito importante. A madeira em particular, devido às suas importantes propriedades é um dos materiais mais empregados em arquitetura e engenharia civil. Sua utilização na indústria de marcenaria para fabricação de móveis é uma das mais expandidas e o mesmo acontece na sua utilização em carpintaria para construção de diversas estruturas, incluindo navios. Entretanto, a forma ineficiente de usinagem da madeira praticada tradicionalmente pelas indústrias madeireiras, promove perdas significativas desta matéria-prima, que passa a ser estimada como um resíduo, cujas tentativas de

aproveitamento não tem agregado o devido valor a este material tão nobre (TEIXEIRA, M.G., 2004; TEIXEIRA, M.G., 2006).

Estima-se, que do volume total de uma tora seja aproveitado apenas cerca de 40 a 60%, significando que em média, a cada 10 árvores cortadas somente 5 são aproveitadas comercialmente (GOMES, J.I., 2004; LIMA, E.G., 2005). Para se ter uma idéia do desperdício gerado, somente as indústrias moveleiras localizadas na cidade de Caxias do Sul e proximidades produzem aproximadamente 200m³ por dia de resíduos de madeira (RECH, G.R., 1999).

Infelizmente, o manejo tradicional desses resíduos que consiste na queima a céu aberto e no descarte sobre o solo em áreas adjacentes à indústria ou em cursos d'água, constitui uma fonte de elevados impactos ambientais sobre o meio físico (particularmente sobre os mananciais hídricos superficiais e subterrâneos), e também sobre os meios biológico e sócio-econômico (GESTÃO, 2003; ULIANA, L.R., 2005).

Por motivos práticos, a queima é a mais freqüente alternativa de manejo desses resíduos e confere danos graves ao meio ambiente, pois quando esses resíduos são queimados a céu aberto ou em queimadores sem fins energéticos promovem a liberação de CO₂ para a atmosfera, que é dentre os gases causadores do aumento do efeito estufa, o principal responsável, contribuindo com 60% do total desses gases (AMIM, P.R.P., 2006).

De acordo com especialistas, o aumento do efeito estufa que traz consigo a elevação da temperatura média global (aquecimento global), já tem sido percebido em escala planetária, resultando num acréscimo de 0,6°C na temperatura média da superfície terrestre no século XX, podendo desencadear conseqüências drásticas para o nosso planeta, como derretimento das calotas polares, aumento no nível dos oceanos, propagação de doenças tropicais, migração e extinção da biodiversidade, etc. (NISH, M.H., 2005; SOARES, C.P.B, 2002). Por esse motivo, a queima indiscriminada da

madeira encontra-se oficialmente proibida em muitas regiões do país, resultando em inúmeras autuações de empresas que insistem nesta prática (GESTÃO, 2003).

Outra vantagem ambiental propiciada pelo uso de WPCs é a possibilidade de substituição de materiais produzidos tanto com a madeira convencional, como com polímeros sintéticos em muitas aplicações (BENGTSSON, M., 2005). Enquanto a substituição da madeira convencional contribui para o desenvolvimento sustentável por promover a minimização da prática de desflorestamento que tem sido realizada de maneira predatória, a substituição dos produtos constituídos por polímeros 100% sintéticos por WPCs resulta no aumento da vida útil dos locais de descarte, considerando que a madeira por ser um material biodegradável apresenta um processo de degradação mais acelerado.

Quanto aos benefícios econômicos, a implantação de produtos WPCs torna-se uma solução para o aumento do custo da madeira convencional, que tende a crescer ainda mais no futuro, principalmente por conta da sua escassez crescente (ALBANO, C., 2002; RODOLFO Jr, A., 2005).

Adicionalmente, o resíduo gerado pelo processo de beneficiamento da madeira deixa de ser uma fonte poluidora e passa a ser um subproduto ou matéria-prima de um novo processo de produção com valor comercial, gerando lucros para a empresa que o produz (LIMA, E.G., 2005). Os benefícios estendem-se ainda às empresas transformadoras de plásticos, que passam a ter a opção de uma carga mais barata e menos danosa aos equipamentos comparada às sintéticas, e por fim, aos consumidores pelo acesso a um produto que tem valor reduzido, já que foi produzido com material reciclado.

Os resíduos de madeira utilizados como carga na preparação dos compósitos propostos nesta Tese são provenientes da espécie *Hymenolobium petraeum* que pertence à família Fabaceae (Figura 1). Esta espécie, conhecida popularmente como

Angelim Pedra, é considerada uma árvore de grande porte, podendo atingir 60 metros de altura e até 1,80 metro de diâmetro (ALDAY, E., 2005; ANGELIM, 2005).

No Brasil, sua ocorrência é registrada no Mato Grosso, Amapá, Amazonas, Acre, Pará, Rondônia, Roraima e Maranhão. Encontra-se também em outros países e territórios da América do Sul como Guiana, Guiana Francesa, Venezuela e Suriname (FERREIRA, G.C. 2004).



Figura 1 – Árvore de Angelim Pedra (ANGELIM-PEDRA, 2006)

A madeira de Angelim Pedra apresenta densidade média, odor e gosto imperceptíveis e ausência de brilho. O cerne é marrom amarelado claro enquanto o alburno é marrom pálido (FERREIRA, G.C., 2004). Por ser resistente ao ataque de fungos e cupins e também devido à sua alta resistência mecânica, durabilidade e facilidade de trabalhar,

Angelim Pedra apresenta uso crescente na manufatura de móveis, na fabricação de cabos de ferramentas, e é amplamente empregada na construção civil com destaque à produção de forros, lambris, portas, venezianas, caixilhos, vigas, caibros, tacos de assoalhos, etc. (FERREIRA, G.C., 2004, ANGELIM, 2007). Seu uso exacerbado entretanto, tem gerado um volume expressivo de resíduos em serrarias e marcenarias locais, resíduos estes que por não encontrarem um destino mais apropriado, geralmente são descartados como “lixo”.

Estudos envolvendo a utilização dos resíduos da madeira de Angelim Pedra na produção de WPCs, bem como as propriedades conferidas pelas regiões do alburno e cerne separadamente são realizados de forma pioneira no desenvolvimento desta Tese, que tem como finalidade também direcionar novos usos a esses resíduos, evitando o descarte desses materiais que pelos motivos já comentados podem causar sérios danos ao meio ambiente.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

O objetivo da Tese foi preparar compósitos de PVC, utilizando como carga a madeira proveniente de resíduo industrial da árvore de Angelim Pedra, avaliar suas propriedades térmicas, físicas e mecânicas, bem como os aspectos morfológicos; e estabelecer uma nova metodologia de caracterização desses compósitos por meio de diferentes técnicas de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido, visto que apesar da importância das informações que podem ser geradas, essa espectroscopia não tem sido empregada na caracterização dessa classe de compósitos.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Preparar compósitos PVC/pó de madeira, utilizando duas diferentes porções da madeira de Angelim Pedra (cerne e alburno) e 3 diferentes composições (10, 25 e 40 pcr);
- II. Avaliar o desempenho térmico, físico e mecânico dos diferentes compósitos, de modo qualitativo e comparativo para determinação do melhor sistema obtido;
- III. Avaliar a morfologia dos compósitos preparados; e
- IV. Implantar uma nova metodologia de caracterização de compósitos polímero/madeira por RMN no estado sólido, utilizando espectrômetros de alto e baixo campos.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - COMPÓSITOS POLÍMERO/MADEIRA (WPCs)

3.1.1 - Um breve histórico

A preparação de compósitos polímero/madeira é uma prática antiga, particularmente quanto ao uso de resinas termorrígidas. Estima-se que a produção desses compósitos tenha se iniciado próximo ao ano 1900, mas o 1º compósito comercial (Bakelite) foi produzido em 1916, utilizando como matriz polimérica o fenol-formaldeído (CLEMONS, C., 2002; VIANNA, W.L., 2004).

Apesar de vantagens como capacidade de produção em volumes maiores, possibilidade de reprocessamento, melhor resistência ao impacto e menor ciclo de produção (RIOS, A.C., 2004), a preparação de WPCs com matrizes termoplásticas surgiu bem posteriormente. O primeiro compósito de madeira com termoplástico surgiu em meados dos anos 50 com matriz de PVC (TECHNICAL, 2002), entretanto foi na década de 70 que esses compósitos foram implantados em larga escala pela indústria automobilística, que passou a empregar compósitos de polipropileno com pó de madeira na proporção 50/50 para a produção dos chamados woodstock®, usados em revestimento interno de porta-malas de veículos (CLEMONS, C., 2002).

Durante pelo menos 3 décadas, a tecnologia do woodstock® foi dominada por poucos técnicos especialistas, não havendo maiores interesses acadêmicos no assunto. Foi na década de 90, no entanto, que pesquisadores do mundo inteiro com destaque aos EUA e Europa, intensificaram significativamente os estudos que visavam a utilização da madeira como carga para obtenção de compósitos poliméricos. Estes esforços foram impulsionados por uma legislação ambiental que limitava o descarte e a queima indiscriminada de madeira. Como conseqüência, foram gerados vários trabalhos de cunho acadêmico, acompanhados de um grande número de patentes e desde então, o

crescimento na área de compósitos polímero-madeira tem ocorrido de modo bastante expressivo (CORREA, C.A., 2003).

Apesar das indústrias de compósitos polímero/madeira representarem hoje, ainda uma pequena fração do total das indústrias de produtos madeireiros (LEE, S.Y., 2004), as vantagens apresentadas por tais compósitos têm atraído de tal modo sua produção e uso, que somente no ano de 2002, a indústria Norte Americana produziu cerca de 400.000 toneladas deste material (RODOLFO Jr, A. 2006). Dados recentes dão conta de que nos EUA, onde há o maior e mais experiente mercado de WPCs (MARKARIAN, J., 2002), a taxa de crescimento anual tem sido de 60% para aplicações ligadas à construção civil. Este crescimento vertiginoso percebido nos últimos anos pode ser comprovado pelo aumento na demanda dessa matéria-prima para uso como carga em termoplástico (Figura 2) e pelo aumento no número de patentes depositadas nos EUA relacionadas ao tema (Figura 3).

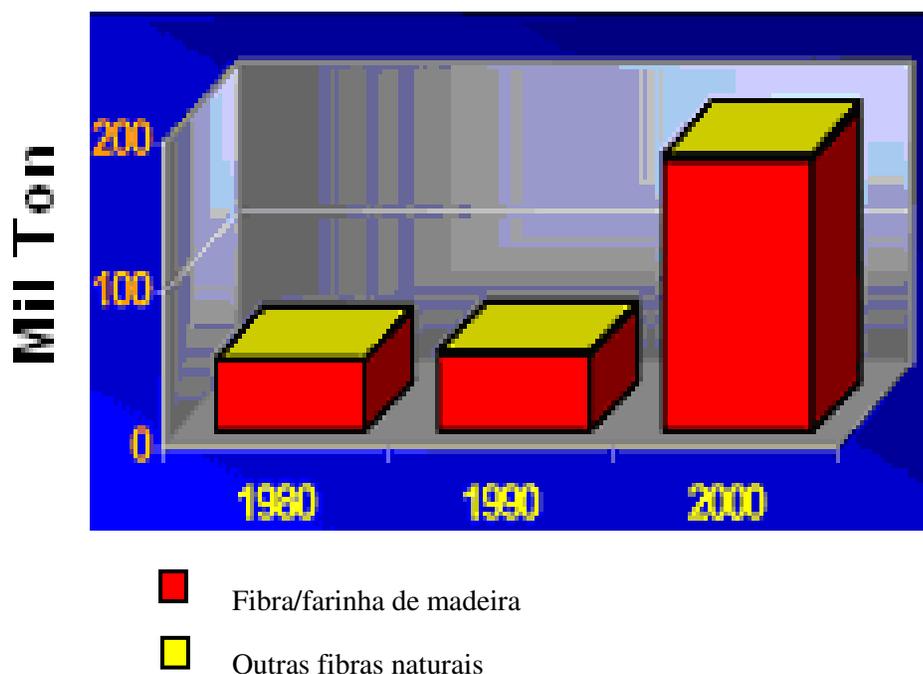


Figura 2 - Crescimento na demanda por fibras naturais para uso em compósitos nos EUA de 1980 a 2000 (CORREA, C.A., 2006)

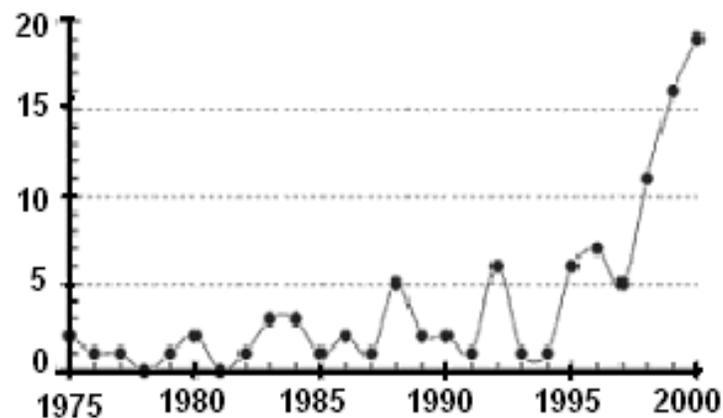


Figura 3 - Número de patentes depositadas nos EUA de 1975 a 2000 relacionadas com materiais e processos de compósitos termoplásticos com madeira (CORREA, C.A., 2006)

O excepcional sucesso dos WPCs é atribuído ao número de vantagens que esses materiais exibem, pois além de atenderem aos apelos ecológicos por reduzirem o uso de materiais petro-dependentes, reduzirem o volume de resíduos sólidos descartados no meio ambiente e serem totalmente recicláveis, estudos mercadológicos realizados nos EUA e Europa revelam que quando comparados à madeira convencional, os materiais compósitos termoplástico/madeira apresentam outras várias vantagens (BABU, M.S., 2006, JIANG, H., 2004; HARPER, D., 2004; SOMBATSOMPOP, N., 2005; WECHSLER, A., 2006), como por exemplo:

- Maior resistência à umidade e à deterioração ambiental, o que torna maior sua durabilidade em ambientes agressivos como marinas e piscinas;
- Resistência ao ataque de pragas como microrganismos, fungos e insetos;
- Possibilidade de serem extrusados em perfis com formatos diversificados;
- Melhor estabilidade dimensional;
- Maior facilidade de serem trabalhados por apresentarem resistência ao empenamento e trincas;
- Menor necessidade de manutenção de rotina, já que dispensam o uso de proteção superficial como vernizes e tintas;

- Ótima processabilidade, permitindo a confecção de peças com “design” complexos;
- Resistência à radiação ultravioleta (UV);
- Podem ser pigmentados no momento do processamento ou pintados posteriormente;
- Possibilitam a combinação das características e propriedades desejadas dos dois componentes; e
- Permitem a reciclagem em até dez vezes sem mudar significativamente o desempenho de alguns desses materiais.

Atualmente existem aproximadamente 100 companhias envolvidas na produção de WPCs, a maioria delas encontram-se nos Estados Unidos e Japão (BABU, M.S., 2006). Nos EUA a penetração de WPCs no mercado de “decks” já representa 4-5% com perspectiva de atingir 15% em dez anos (CORREA, C.A., 2006).

3.2 - MADEIRA

3.2.1 - Aspectos gerais

Ultimamente, uma ampla variedade de materiais lignocelulósicos tem sido utilizada na preparação de compósitos poliméricos com o objetivo principal de aumentar a resistência mecânica de polímeros termoplásticos. Fibras de sisal, coco, juta, linho e rami são alguns exemplos (BONELI, C.M.C., 2005; FRANCO, H.P.J., 2004; LI, T., 2007). A madeira entretanto, tem se destacado como carga lignocelulósica mais freqüentemente empregada (LI, T., 2007), como ilustrado na Figura 2.

A composição química da madeira varia consideravelmente em função da espécie, da localização geográfica e de outros fatores. De forma genérica a composição elementar da madeira seca, ignorando minerais e outros elementos como o enxofre, é dada como: 50% de carbono, 44% de oxigênio e 6% de hidrogênio (GESTÃO, 2003).

Os constituintes macromoleculares que formam a estrutura da madeira são: celulose, hemiceluloses e lignina . Além desses, encontram-se também em menor proporção, os chamados “constituintes menores” ou “secundários”, que possuem baixa massa molecular e incluem compostos extrativos orgânicos e minerais (BLEDZKI, A.K., 1998; LIMA, S.R., 2007; MAUNU, S.L., 2002; SAHEB, D.N., 1999).

A celulose é o polissacarídeo mais abundante na natureza e devido à sua estrutura e propriedades químicas e físicas é considerada o principal componente estrutural da parede celular presente nos vegetais, atuando como agente de reforço (ALVAREZ, V.A., 2006).

Este componente polimérico de alta massa molecular é constituído de unidades de glicose (anidro-D-glicopirranose) unidas entre si através de ligações β -1,4-glicosídicas (BLEDZKI, A.K., 1999; MAUNU, S.L., 2002), como ilustrado na Figura 4. As unidades de repetição da celulose são chamadas de celobiose.

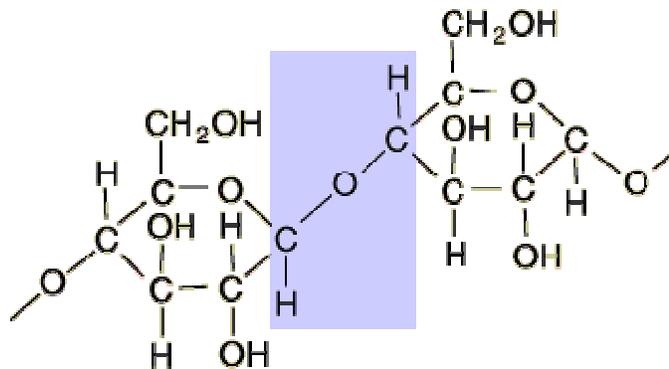


Figura 4 - Representação da estrutura química da celulose (CARBOHYDRATES, 2007)

Como pode ser observado na Figura 4, a celulose é altamente polar devido à presença dos grupos hidroxilas e das ligações carbono-oxigênio-carbono presentes em sua estrutura. Suas moléculas formam ligações intra e intermoleculares, enquanto as ligações intramoleculares conferem rigidez às cadeias, as intermoleculares são responsáveis por um sistema ordenado de formação da fibra vegetal (NOGUEIRA, M.C.J.A., 2004). De forma resumida, as moléculas de celulose se alinham para formar

as microfibrilas que dão origem às fibrilas ou macrofibrilas, que se alinham formando as fibras de celulose (Figura 5).

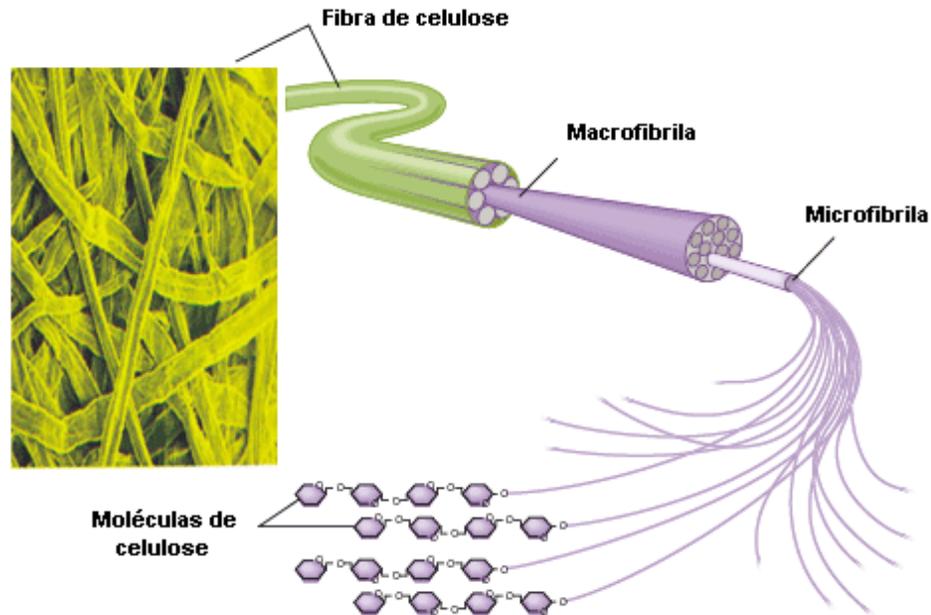


Figura 5 – Detalhes da formação das fibras de celulose (CARBOHYDRATES, 2006)

O arranjo das moléculas de celulose resulta numa estrutura com regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas) e regiões desordenadas (regiões amorfas) (BLEDZKI, A.K., 1999). As regiões com cadeias de celulose ordenadas são chamadas de cristalitos e variam de 60% a 90% da celulose dependendo da fonte (TANG, H.R., 2002).

As hemiceluloses, componentes não celulósico, são constituídas por um grupo de polissacarídeos de 5 e 6 átomos de carbono como arabinose, xilose, manose, glicose, e galactose (Figura 6). Dentre esses tipos, a xilose encontra-se em maior proporção (HEMICELULOSE, 2008; MAUNU, S.L., 2002). Juntamente com a celulose, a hemicelulose forma a fração da madeira denominada holocelulose.

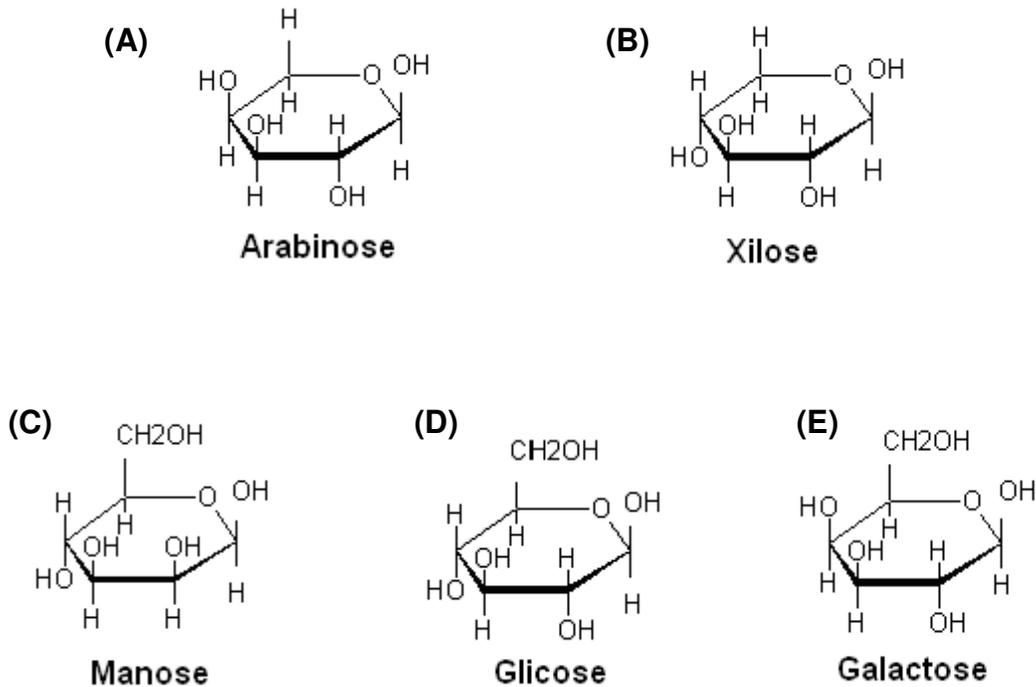


Figura 6 – Exemplos de pentoses (A e B) e hexoses (C, D e E) presentes na estrutura da hemicelulose

Apesar da semelhança do nome, as hemiceluloses se diferem da celulose em três aspectos importantes: em primeiro lugar são constituídas por diferentes unidades de polissacarídeos, enquanto a celulose apresenta apenas um tipo, outro aspecto é o fato de exibirem um acentuado grau de ramificação de cadeia, enquanto a celulose é estritamente linear; e por fim o grau de polimerização da celulose é de dez a cem vezes maior do que das hemiceluloses (BLEDZKI, A.K., 1999).

A hemicelulose é a principal responsável pela biodegradação e decomposição térmica da madeira. Adicionalmente, por ser o componente mais hidrofílico, contribui mais significativamente para a variação dimensional, propiciada pela absorção de água (BABU, M.S., 2006; BORGES, L.M., 2005; SAHEB, D.N., 1999).

A lignina é um polímero orgânico amorfo de natureza aromática, ramificada e de composição química muito complexa. Apesar de todos os estudos realizados até hoje

sobre a lignina, muitos pontos relativos principalmente à sua estrutura, permanecem em dúvida. Isto decorre da grande diversidade da estrutura das ligninas quando se passa de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie quando são analisadas partes diferentes do vegetal. Apesar de ser um polímero de constituição difícil de ser estabelecida, não somente pela complexidade de sua formação, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares (SALIBA, E.O.S., 2001), a literatura estabelece que a lignina é formada principalmente por unidades de fenilpropano metoxi-substituído (MAUNU, S.L., 2002), como ilustrado na Figura 7.

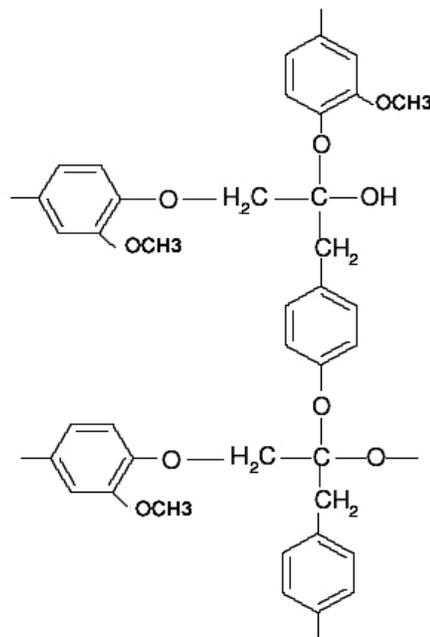


Figura 7 – Estrutura química da lignina (BLEDZKI, A.K., 1999)

Quanto à sua função, a lignina desempenha junto com as hemiceluloses o papel de matriz do biocompósito madeira, unindo as fibras de celulose e fornecendo coesão à microestrutura (BLEDZKI, A.K., 1996; ICHAZO, M.N., 2001; LU, X., 2003). Adicionalmente, atua no transporte de água, nutrientes e metabólitos e é responsável também pela resistência mecânica de vegetais e por proteger os tecidos contra o

ataque de microrganismos (ALVAREZ, V.A., 2006; MISHRA, S.B., 2007; SALIBA, E.O.S., 2001).

Já os extrativos presentes na madeira não apresentam papel estrutural, mas contribuem para propriedades relacionadas à cor, odor, inflamabilidade e durabilidade. Esta fração da madeira é composta por substâncias químicas de natureza orgânica tais como taninos, polifenóis, ceras, amidos, óleos essenciais, entre outros (RODOLFO Jr, A., 2005).

As cinzas e outras substâncias minerais encontram-se presente na madeira seca em quantidades que variam entre 0,2 e 1% em massa. Os principais elementos presentes nas cinzas são o cálcio e o potássio, com quantidades menores de magnésio, sódio, manganês, ferro, fósforo, cobre, zinco e silício (RODOLFO Jr, A., 2005).

A análise macroscópica da seção transversal do tronco de uma árvore evidencia quatro estruturas principais. De fora para dentro tem-se: a casca, o alburno, o cerne e a medula (Figura 8). O cerne e o alburno, cujo conjunto é conhecido como lenho, são as estruturas mais representativas na madeira e suas respectivas proporções variam de acordo com a espécie, idade, solo, clima, entre outros fatores. Estas duas porções distintas da madeira diferenciam-se em alguns aspectos (ALBUQUERQUE, C.E.C., 2000; SILVA, D.A., 2003):

- O alburno, localizado logo abaixo da casca, é a fração mais nova e funcional da madeira, sendo formado por células vivas e condutoras de seiva e água. Geralmente uma boa parte do alburno, por apresentar irregularidades estruturais provocadas principalmente por ataque de pragas como insetos e microrganismos é descartada e inutilizada no momento do beneficiamento;
- O cerne é formado progressivamente a partir das células do alburno. A transformação do alburno em cerne é conhecida como cernificação. Esta porção da madeira é constituída por células inativas e tem como função apenas o suporte

mecânico, não sendo vital para a sobrevivência da árvore. A madeira proveniente desta região é em geral preferida para usos em que a durabilidade e resistência mecânica são requeridas.

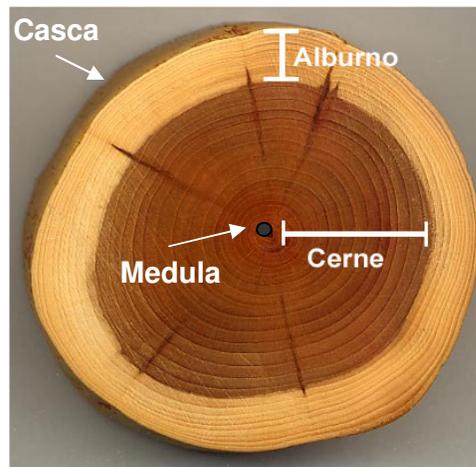


Figura 8- Representação das principais estruturas da madeira (MADEIRA, 2007)

Quanto à sua origem, a madeira pode ser obtida de dois grupos principais: gimnospermas ou coníferas e angiospermas ou folhosas. Apesar do fato dessas duas classes serem denominadas em inglês pelos termos “softwood” e “hardwood” respectivamente, aparentando alguma correlação da sua origem com a propriedade de dureza, vale ressaltar que estes termos não devem ser usados como relação direta a esta propriedade, uma vez que muitas coníferas, como o pinho, por exemplo, fornecem madeira de maior dureza comparativamente às espécies folhosas (MILLER, R.B., 1999). As principais diferenças entre essas duas classes de madeira podem ser conferidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais diferenças entre as espécies folhosas e coníferas
(RODOLFO Jr, A., 2005)

Variáveis	Gimnospermas	Angiospermas
Vasos lenhosos	ausente	presente
Tipos de células	poucas	muitas
Arranjo celular	forma radial	forma aleatória
Sementes	desprotegidas	Protegidas por flores
Geometria das folhas	acicular	largas

3.2.2 - Madeira como carga de reforço

A utilização da madeira como carga de reforço na preparação de WPCs requer alguns cuidados especiais, que estão relacionados às suas principais desvantagens para esta aplicação.

A primeira desvantagem é a tendência da madeira em absorver umidade (ALBANO, C., 2002; ICHAZO, M.N., 2001). Este fator limita sua utilização como carga devido à mudança de geometria (inchamento) decorrente da absorção de água promovida pelo alto número de grupos hidroxilas presentes na sua estrutura (BLEDZKI, A.K., 1998; BLEDZKI, A.K., 1999). Esses grupos hidroxilas, que na madeira são responsáveis pela ligação das macromoléculas, quando na presença de umidade tendem a romper e formar novas ligações hidrogênio com as moléculas de água, resultando em inchamento e queda nas propriedades mecânicas (BLEDZKI, A.K., 1998; SOMBATSOMPOP, N., 2003). A Figura 9 ilustra o mecanismo de absorção de água pela madeira.

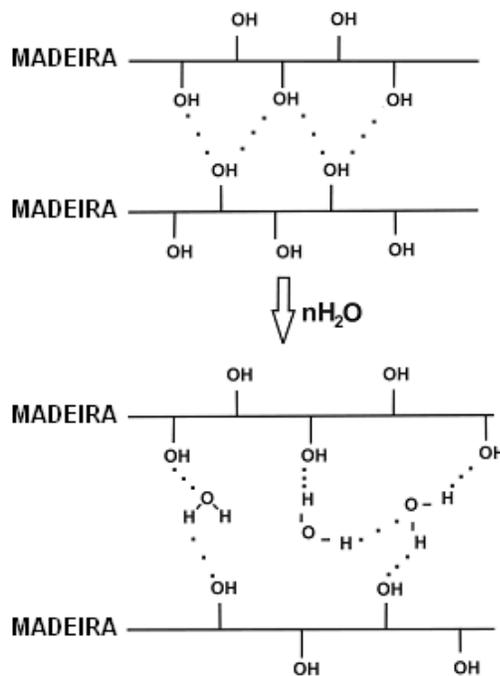


Figura 9 - Demonstração do processo de absorção de água pela madeira
(BLEDZKI, A.K., 1998)

A pré-secagem da madeira torna-se então, o principal requisito para sua incorporação em matrizes poliméricas. Este aspecto exige um rígido controle, pois além de promover instabilidade dimensional para o compósito, a água presente na superfície da madeira atua como um agente separador carga-matriz, prejudicando a adesão interfacial. Além disso, sua evaporação durante o processamento causa micro espaços vazios (poros) na matriz. Esses fenômenos levam à queda das propriedades mecânicas dos compósitos, além de resultar em peças com características inaceitáveis, devido à presença de bolhas e manchas superficiais causadas por processos termo-oxidativos (BLEDZKI, A.K., 1999; CORREA, C.A., 2003; JIANG, H., 2004; KIM, H. J., 2006; SAHEB, D.N., 1999; SOMBATSOMPOP, N., 2004; VIANNA, W.L., 2004).

A segunda desvantagem está associada à limitada estabilidade térmica da madeira, tendo em vista, que a razão de decomposição térmica de materiais lignocelulósicos aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura (BLEDZKI, A.K., 1998). Esse fator restringe o uso da madeira a polímeros que possuem temperatura de processamento abaixo de 200 °C, já que a exposição da madeira a temperaturas acima

dessa faixa (exceto quando esse tempo de exposição é extremamente curto) provoca descoloração, liberação de odor e voláteis e também a fragilização do compósito por aparecimento de espaços vazios na matriz (CORREA, C.A., 2002).

Outro grande desafio na utilização da madeira como carga em compósitos poliméricos está relacionado à divergência de polaridade entre a madeira polar e os termoplásticos apolares, que resulta numa fraca adesão interfacial e insuficiente dispersão da carga (ALBANO, C., 2002; ASHORI, A., 2007; BENGTSSON, M., 2005; KADDAMI, H., 2006).

Sabendo-se, entretanto, que a qualidade da interface determina a habilidade da transferência de esforços da matriz para a carga, algumas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos lignocelulósicos em que a carga não recebe nenhum tratamento tendem a ser inferiores às do polímero puro (BLEDZKI, A.K., 1998; WECHSLER, A., 2006). É esperado um decréscimo nas propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e tenacidade, e também um aumento na capacidade de absorção de água com o aumento do teor da carga (ALBANO, C., 2002; AUGIER, L., 2007; BENGTSSON, M., 2006; LI, T., 2007).

Em face deste desafio, a compatibilização em vários sistemas WPCs vêm sendo extensivamente estudada e vários tratamentos têm sido propostos. Dentre eles, a adição de agentes de acoplamento (ou compatibilizantes) como silanos, isocianatos (PMPPIC), poliolefinas maleatadas, entre outros, tem se destacado pela melhoria significativa no desempenho dessa classe de compósitos (JIANG, H., 2004).

A função do agente de acoplamento é reduzir a interação madeira-madeira e aumentar a interação polímero-madeira (BENGTSSON, M., 2005). Para isto, esse composto deve interagir tanto com a carga quanto com a matriz, ligando esses componentes para promover uma melhor adesão interfacial, que visa garantir um bom desempenho nas propriedades mecânicas e minimizar os problemas decorrentes da instabilidade dimensional causados pelo caráter higroscópico da madeira (ASHORI, A., 2007). A Figura 10 representa simplificada o mecanismo de compatibilização de WPCs.

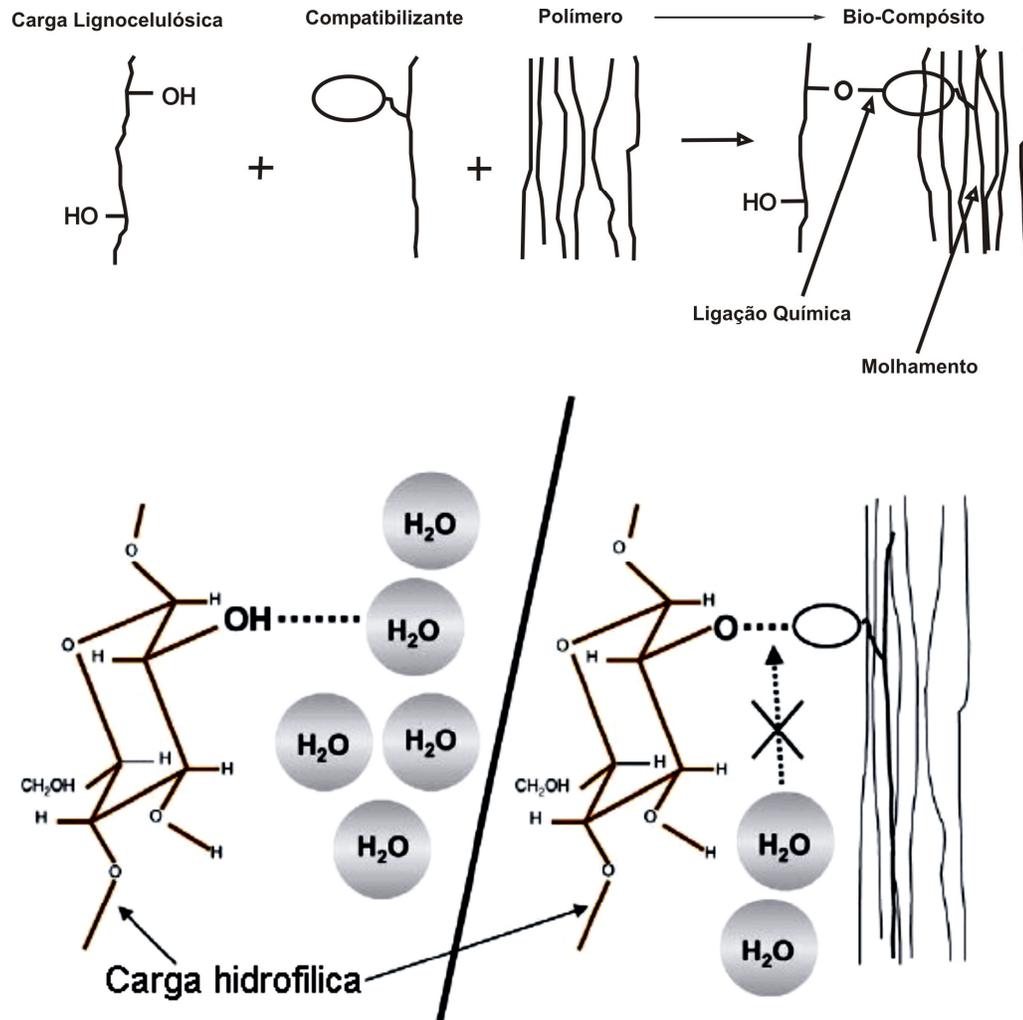


Figura 10 – Mecanismo de compatibilização em compósitos poliméricos com carga lignocelulósica (ASHORI, A., 2007; YANG, H.S., 2005)

Entre os compostos utilizados como agentes de acoplamento em WPCs, as poliolefinas maleatadas (copolímeros graftizados de polipropileno-anidrido maleico e polietileno-anidrido maleico) têm sido os mais comumente empregados (BENGTSSON, M., 2006). Copolímeros de polipropileno-anidrido maleico (PP-AM) têm mostrado ser os mais efetivos compatibilizantes para compósitos de carga lignocelulósica com matriz de polipropileno (ARBELAIZ, A., 2005).

Em trabalho realizado por Dányádi (2007), o PP-AM foi utilizado para compatibilizar compósitos PP/pó de madeira. Os resultados encontrados mostraram que a

compatibilização do sistema melhora a propriedade de alongamento na ruptura comparado ao composto não compatibilizado (Figura 11), enquanto o módulo é influenciado apenas pelo teor de carga incorporada (Figura 12).

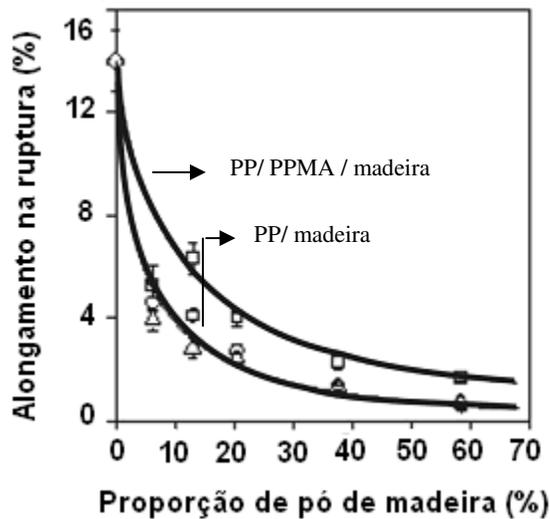


Figura 11 - Efeito do PP-MA no alongamento na ruptura de compósito PP/pó de madeira

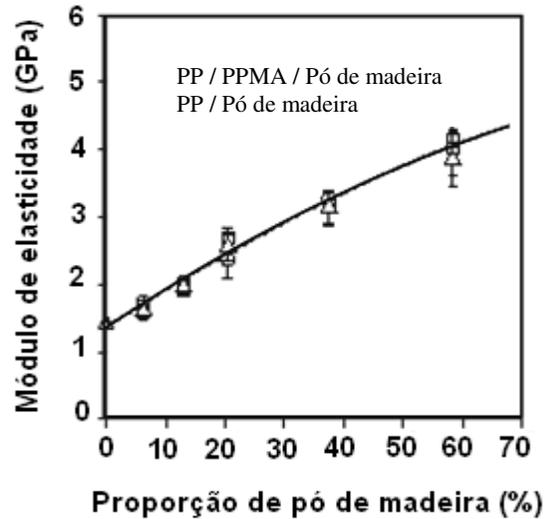


Figura 12 - Efeito do PP-MA no módulo de compósitos PP/pó de madeira

Quando relacionado a compósitos que utilizam o PVC como matriz, o uso de agentes de acoplamento silanos tem recebido uma maior atenção devido ao melhoramento mais efetivo na adesão interfacial desses compósitos resultando em compósitos com propriedades mais significativas, como foi visto no estudo realizado por Matuana (1998). Nesse estudo, quatro tipos diferentes de compatibilizantes (amino-silano, cloro-silano, anidrido ftálico e polipropileno maleatado) foram empregados. Os resultados obtidos revelaram que amino-silano apresentou o melhor resultado como promotor de adesão entre a madeira e o PVC, aumentando significativamente a propriedade de resistência à tração do mesmo (SOMBATSOMPOP, N., 2005).

Sombatsompop (2005) realizou um estudo para avaliar a eficiência de três diferentes tipos de amino-silanos: *N*-2(aminoetil)-3-aminopropilenometil dimetoxisilano; *N*-2(aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano e *N*-2(aminoetil)-3-aminopropil trietoxisilano). Como resultado, foi verificado melhoria nas propriedades mecânicas do compósito

PVC/madeira com todos os tipos, entretanto o composto dimetoxisilano resultou em melhor propriedade de tração, enquanto o trietoxisilano foi o que apresentou o melhor resultado na propriedade de impacto.

Apesar dos benefícios gerados, o uso de agentes compatibilizantes e outros diferentes tratamentos que visam melhorar a adesão interfacial de WPCs, têm sido evitado sempre que possível, já que apresentam a desvantagem de aumentar o custo do produto final (TSERKI, V., 2005).

Mesmo com os cuidados necessários e desafios a serem vencidos, a utilização da madeira e outras fibras naturais como carga de reforço, apresentam diversas vantagens em relação às cargas sintéticas, que superam esses esforços e motivam seu uso (ANTICH, P., 2006; BENGTSSON, M., 2005; BLEDZKI, A.K., 1999; BLEDZKI, A.K., 2003; CORREA, C.A., 2006; FRANCO, H.P.J., 2004; GEORGOPOULOS, S., Th., 2005; ICHAZO, M.N., 2001; JOFFE, R., 2003; JOSEPH, P.V., 1999; LU, X., 2003; LUNDQUIST, L., 2003; ROZMAN, H.D., 2000; TSERKI, V., 2005; ZHENG, Y.T., 2007).

Alguns exemplos são:

- Resistência específica e módulo elevados, que resulta em melhoria de algumas propriedades dos materiais poliméricos;
- Benefícios ecológicos (por ser um material biodegradável, atóxico, proveniente de fonte renovável e contribuir para reduzir o resíduo de biomassa vegetal);
- Vantagem econômica (por ser um material de custo reduzido e apresentar temperatura de processamento mais baixa, resultando em economia de energia);
- baixa densidade (produtos de 10 a 20% mais leves);
- disponibilidade;
- propriedade de isolamento térmico e acústico;
- baixa abrasividade e flexibilidade durante o processamento, minimizando o desgaste do equipamento de processamento e moldes; e
- reatividade química, devido aos grupos hidroxilas disponíveis para reagir com outros grupos funcionais polares.

3.2.3 - A influência da madeira em WPCs

A produção de compósitos polímero/madeira (WPCs) admite a incorporação da madeira à formulação com diferentes geometrias, tamanhos e proporções. Estes parâmetros devem ser devidamente controlados, pois influenciam diretamente nas propriedades do produto final.

Quanto à geometria, a madeira pode ser incorporada aos WPCs na forma de pó, de fibra ou ainda de flocos. A fibra e o pó de madeira são os tipos mais comumente empregados, e entre eles o pó de madeira é o mais popular usado na indústria de WPCs (Li, T., 2007). Apesar da fibra apresentar um valor de módulo elástico próximo de 40 GPa, sendo muito superior ao pó em que esse valor é de aproximadamente 10 GPa (BLEDZKI, A.K., 1999), o uso mais freqüente do pó de madeira na produção de WPCs se justifica por outras importantes vantagens.

Uma das principais vantagens do uso de pó de madeira está relacionada à eliminação de problemas causados nas teorias estruturais de materiais anisotrópicos, pois enquanto a fibra confere grande resistência ao material na direção longitudinal, o pó confere igual resistência indiferentemente à direção do esforço. Desse modo, o compósito produzido com madeira na forma de pó apresenta maior resistência que o compósito com fibra na direção perpendicular às fibras (COSTA, T.H.S, 1997).

Além disso, a não necessidade de separação e/ou tratamento (polpação) que resulta num custo menor, assim como a familiaridade, a disponibilidade e ao fato de que quando obtida por meio da moagem não perde sua forma fibrosa e contribui para a aquisição de boas propriedades de isolamento elétrico, resistência ao impacto e controle do encolhimento do compósito, justifica o uso mais freqüente da madeira na forma de pó para a produção desses compósitos (CLEMONS, C., 2002; COSTA, T.H.S., 1997).

Outro aspecto importante na obtenção de WPCs é o tamanho da partícula incorporada. Geralmente para produção de WPCs com pó de madeira, a carga é incorporada numa granulometria que varia entre 30 e 80 mesh (BABU, M.S., 2006). De acordo com a literatura, partículas mais finas reduzem a possibilidade de quebra durante o processamento, geralmente promovem um aumento ligeiro na rigidez e tendem a ser distribuídas mais homoganeamente na matriz por apresentarem maior área específica. Por outro lado, partículas maiores melhoram a propriedade de impacto (BLEDZKI, A.K., 1999; THECNICAL, 2000; ZEHNER, B.E., 2004).

Quanto ao acabamento, partículas mais grosseiras (abaixo de 20 mesh) permitem a incorporações em teores mais elevados, mas comprometem o acabamento do produto final, principalmente em se tratando de perfis extrusados, uma vez que promovem excessiva rugosidade e irregularidade superficial. Partículas mais finas, por sua vez, não permitem a incorporação de teores muito elevados, porém promovem melhor acabamento superficial. Existe disponibilidade no mercado de pós de madeira que podem chegar a 200 mesh, porém esses tipos são tão finos que dificultam excessivamente o processamento do compósito, em virtude do aumento da viscosidade da massa e da redução de viscoelasticidade do fundido (RODOLFO Jr, A., 2002).

Corrêa e colaboradores (2003) estudaram a influência da granulometria em sistemas compósitos de PP com 30% de madeira. Como resultado foi visto que os compósitos preparados com a madeira de maior granulometria (madeira A) apresentaram melhor resultado na resistência ao impacto, enquanto que as propriedades de módulo e tensão na ruptura não foram alteradas significativamente (Tabela 2). Além disso, uma tendência ao escurecimento característico dos processos de degradação térmica nos compósitos preparados com a madeira mais fina foi observada.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de compósitos PP/madeira com diferentes granulometrias

Propriedades	70/30 PP/madeira A*	70/30 PP/madeira B**
Módulo (GPa)	2,6 ± 0,2	2,6 ± 0,2
Tensão na ruptura (MPa)	24,6 ± 1,9	25,7 ± 1,0
Resistência ao impacto (J/m ³)	43,6 ± 2,1	37,8 ± 2,0

* madeira A - maior proporção de partículas maiores

** madeira B – maior proporção de partículas menores

A proporção dos componentes polímero/madeira no sistema compósito é outro parâmetro que influencia nas propriedades finais de WPCs, e que por esse motivo tem sido objeto de vários estudos (ICHAZO, M.N., 2001; JAYARAMAN, K., 2004). WPCs comerciais apresentam um teor de carga, que varia de 40 a 70% (LI, T., 2007). Em geral, uma concentração de 50% de madeira na formulação destes materiais é a mais comum, mas concentrações bem baixas também são encontradas (CLEMONS, C., 2002; JONES, J.D., 2003). Por outro lado, proporções muito elevadas de madeira em WPCs não é muito freqüente devido aos problemas causados pela aglomeração da carga, propiciado pela forte interação madeira-madeira resultante de ligações hidrogênio, que prejudica a dispersão da carga na matriz viscosa (JIANG, H., 2004).

Dados obtidos na literatura mostram que a adição crescente de madeira no compósito gera um aumento nos valores de módulo elástico (Figura 13). Por outro lado, um comportamento inverso pode ser visto na propriedade de alongamento na ruptura e também na resistência ao impacto, como demonstrado nas Figuras 14 e 15, respectivamente (BLEDZKI, A.K., 1998; BLEDZKI, A.K., 1999; ICHAZO, M.N., 2001; Li, T., 2007).

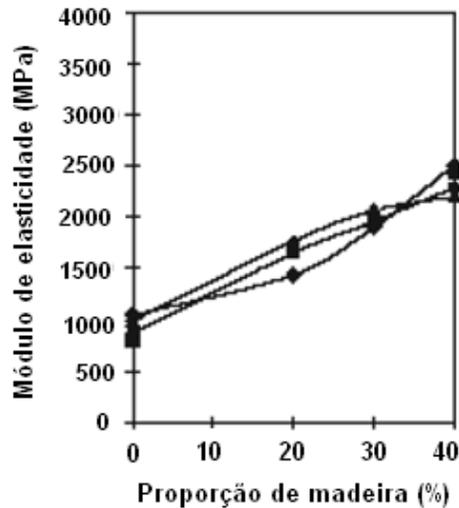


Figura 13 – Influência da proporção de madeira no módulo elástico de WPCs com polímeros reciclados (PEAD, PP+PE e PEAD+PE) (JAYARAMAN,K., 2004)

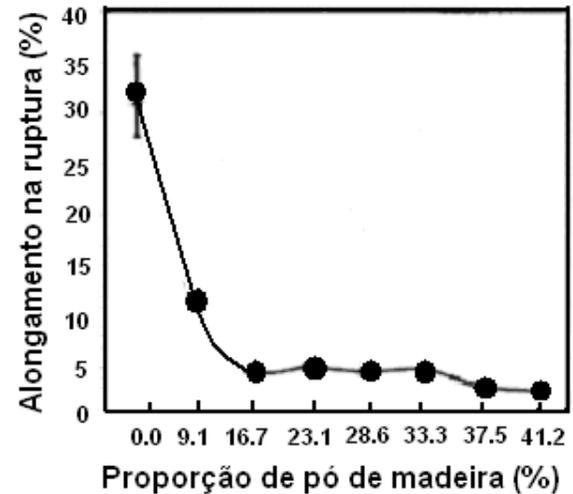


Figura 14 – Influência da proporção de madeira no alongamento na ruptura de compósitos PVC/pó de madeira (SOMBATSOMPOP, N., 2003)

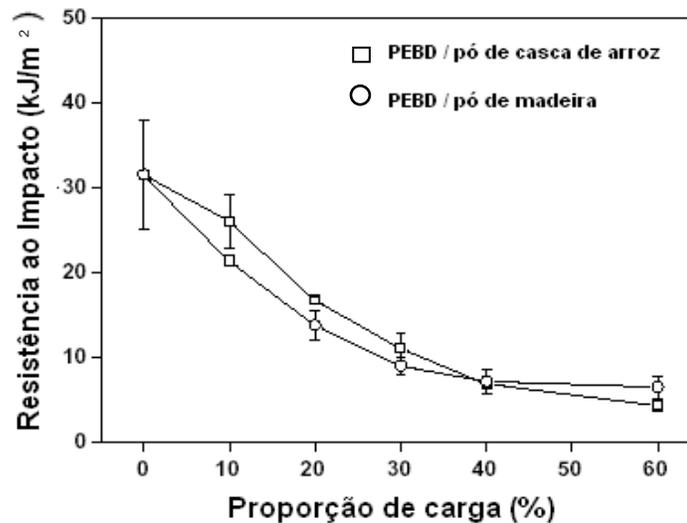


Figura 15 – Influência da proporção de madeira na resistência ao impacto de WPCs (YANG, H.S., 2005)

3.3 - PVC

3.3.1 - Aspectos gerais

O poli(cloreto de vinila) ou PVC (Figura 16) é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 33 milhões de toneladas no ano de 2006, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões t/ano (RODOLFO Jr, A. , 2007).

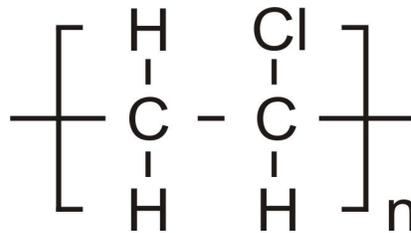


Figura 16 - Representação química do poli(cloreto de vinila)

Um aspecto importante que contribui para o interesse do uso do PVC é o fato deste polímero ser considerado uma matéria prima do desenvolvimento sustentável (RODOLFO Jr, A., 2002). Esse aspecto se firma, tanto na composição química do PVC, quanto no tempo de vida útil de seus produtos.

Quanto à composição química, o PVC é obtido a partir de 56,8% de cloro proveniente do sal marinho ou do cloreto de sódio mineral (salgema) e 43,2% de insumos oriundos de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural (RODOLFO Jr, A., 2007). Estima-se que apenas 0,25% do suprimento mundial de gás e petróleo são consumidos na produção do PVC (RODOLFO Jr, A., 2002).

O elevado teor de cloro na cadeia do PVC proporciona a este polímero pontos bastante favoráveis, pois além de tornar sua molécula extremamente polar, aumentando sua afinidade com uma ampla gama de aditivos que permite formulações com propriedades bastante variadas, a presença do cloro torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chama, contribuindo para aplicações onde a baixa inflamabilidade é item obrigatório, como no caso de fios e cabos elétricos. Além disso, o

átomo de cloro atua como marcador nos produtos de PVC em meio ao lixo sólido urbano, facilitando sua separação para reciclagem (MARTINS, G.S., 2004; RODOLFO Jr, A., 2002; RODOLFO Jr, A., 2007).

Em relação à sua aplicação, estima-se que 68% dos produtos de PVC apresentam tempo de vida em uso, entre longo e muito longo (Figura 17). E por este motivo, o PVC representa apenas 10% dos resíduos plásticos, enquanto o polietileno e polipropileno somam 65% destes resíduos (BRAUN, D., 2002).

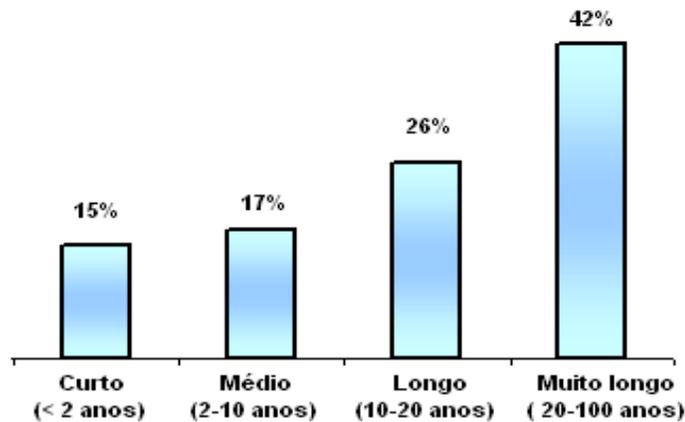


Figura 17 – Tempo aproximado de vida em serviço dos produtos de PVC, em função do percentual de aplicação (RODOLFO Jr, A., 2002)

A utilização prática das resinas de PVC, salvo em aplicações bastante específicas, demanda sua mistura com substâncias ou compostos químicos variados conhecidos como aditivos, que são incorporados em proporções previamente estabelecidas e que têm como finalidade permitir um processamento adequado e promover características específicas ao produto final (RODOLFO Jr, A., 2002).

Devido à necessidade da incorporação desses aditivos na formulação do PVC e também à sua ótima aceitabilidade a esses produtos, o PVC é considerado o mais versátil dentre os materiais poliméricos, podendo ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, que varia desde o muito rígido ao extremamente flexível (RODOLFO Jr, A., 2007; SOUZA, M.A., 2006).

Outros fatores que contribuem para sua alta versatilidade são: a facilidade de processamento, que se deve ao fato do PVC ser um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade (geralmente 8 a 10%); e também a sua adequação aos mais variados processos de moldagem como extrusão, injeção, calandragem, espalmagem, dentre outros (RODOLFO Jr, A., 2005; RODOLFO Jr, A., 2007). A Figura 18 ilustra os principais mercados em que o PVC tem participação no Brasil.

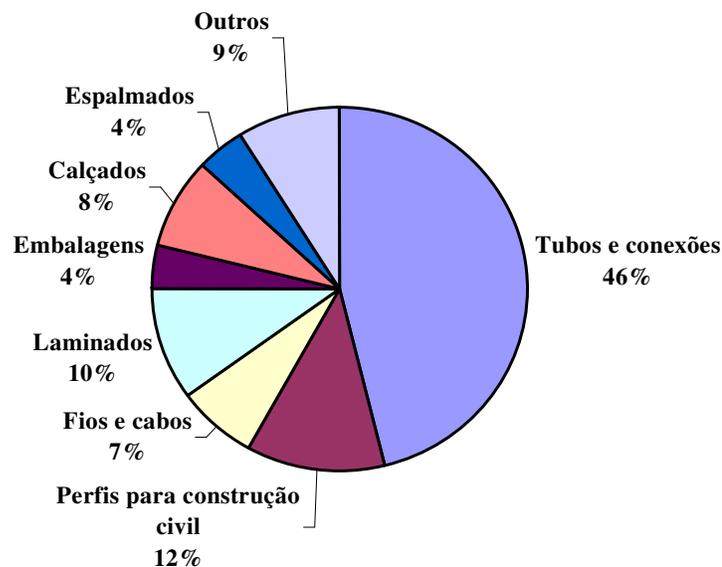


Figura 18 – Principais aplicações do PVC no Brasil por segmento em 2003
(fonte: Braskem SA)

3.3.2 - PVC como matriz em WPCs

O poli(cloreto de vinila) (PVC), o polipropileno (PP) e polietileno (PE) são os termoplásticos mais utilizados na produção de compósitos com madeira (ASHORI, A., 2007; BABU, M.S., 2006; BLEDZKI, A.K., 1998; JIANG, H., 2004; SAHEB, D.N., 1999). As Figuras 19 e 20 apresentam o consumo desses polímeros na produção de WPCs e suas aplicações, respectivamente.

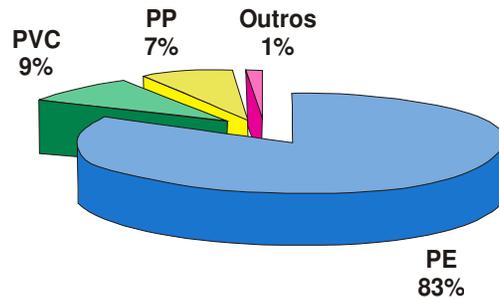


Figura 19 – Consumo de termoplásticos na produção de WPCs na América do Norte em 2002 (BLEDZKI, A.K., 2000; JIANG, H., 2004)

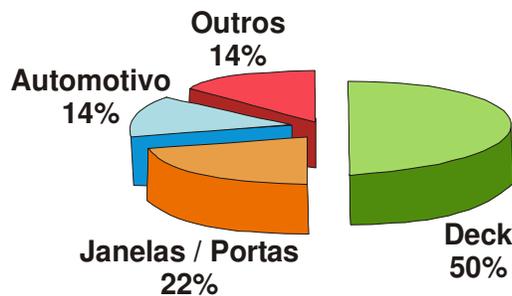


Figura 20 – Principais aplicações dos produtos WPCs na América do Norte em 2002 (BLEDZKI, A.K., 2000; JIANG, H., 2004)

Apesar do consumo do PVC ser muito inferior na produção WPCs comparado ao PE (Figura 19), dados recentes obtidos na literatura apontam que entre os WPCs, o mercado para compósitos PVC/madeira será o mais ativo, com uma perspectiva de crescimento de 200% de 2003 a 2010, contra 130% para o PP e 40% para o PE (AUGIER, L., 2007; JIANG, H., 2004). Isso porque, apesar da elevada viscosidade do PVC que limita a incorporação de madeira a um teor máximo de 60%, enquanto que para o PE e o PP este teor pode chegar a 80-85%, o uso de PVC como matriz em WPCs apresenta-se particularmente vantajoso comparado à estes polímeros em alguns importantes aspectos (JIANG, H., 2004; ZEHNER, B.E., 2004), como por exemplo:

- 1- Maior módulo de elasticidade na flexão: Enquanto este valor para o PVC rígido é da ordem de 2,0 a 3,5 GPa, para o PP e PE esses valores encontram-se entre 1,0 e 1,5 GPa;

- 2- Possibilidade de preparação de compósitos com madeira sem adição de agente de acoplamento e com uma boa adesão, graças ao seu caráter polar;
- 3- Baixa inflamabilidade inerente do PVC, devido à presença do átomo de cloro em sua constituição química, aspecto importante na seleção de materiais para uso na construção civil; e
- 4- Possibilidade de pintura, também devido à presença do cloro que o torna quimicamente bastante ativo, principalmente quando comparado ao PP e PE que são polímeros de baixíssima compatibilidade química.

Além desses aspectos, compósitos lignocelulósicos produzidos com matriz de PVC exibem outros atributos bastante favoráveis, tais como facilidade de processamento em equipamentos disponíveis no parque industrial brasileiro, além de características interessantes para aplicações na construção civil, como por exemplo: resistência à umidade, à insetos, às intempéries, aceitáveis propriedades mecânicas, vida útil longa sem necessidade de manutenção de rotina e possibilidade de serem cortados, serrados, lixados, colados, aparafusados e processados por equipamentos convencionais de madeira (JIANG, H., 2004).

A utilização de compósitos PVC/madeira na substituição da madeira convencional já é uma realidade, porém as oportunidades ainda estão longe de se esgotar. Aplicações em “decks”, como ilustrado na Figura 21, são muito convenientes devido à sua superior durabilidade sob intempéries comparada à madeira. Além disso, os perfis fabricados são muito versáteis quanto ao “design” e quanto ao acabamento das peças desenvolvidas a partir desses perfis (RODOLFO Jr, A., 2006).

Uma das áreas de aplicação onde a substituição da madeira convencional por compósito PVC/madeira ainda não foi devidamente explorada é a indústria moveleira. A Figura 22 apresenta uma ilustração sobre a possibilidade de produção de artefatos a partir desse compósito.



Figura 21 - Exemplos de aplicações para compósitos PVC/madeira em substituição da madeira convencional (RODOLFO Jr, A., 2006)

Indústria moveleira
(perfis e chapas)

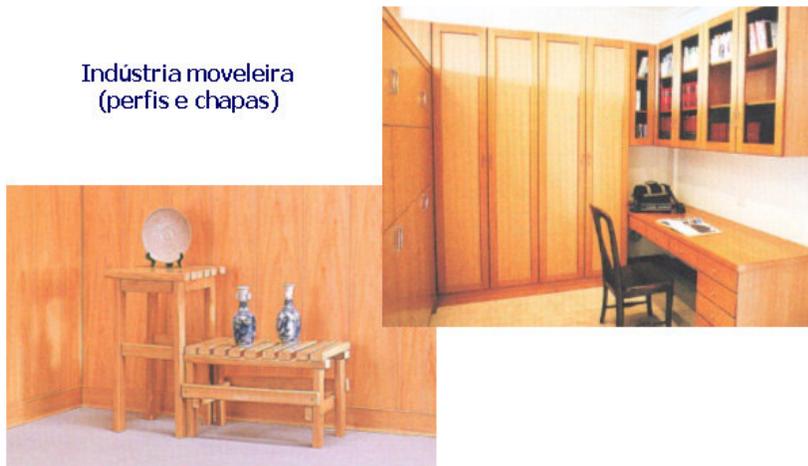


Figura 22 - Possibilidade de aplicação de compósitos PVC/madeira na fabricação de móveis (RODOLFO Jr, A., 2006)

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - MATERIAIS

Os principais produtos utilizados na realização da parte experimental desta Tese estão relacionados a seguir:

- Álcool etílico grau de pureza PA, procedência Tedia
- Auxiliar de Processamento - MMA-co-EA K120, procedência Vulcan Material Plástico LTDA
- Estabilizante térmico Naftosafe® CZ-4004, procedência Braskem S/A
- Madeira obtida do cerne e do alburno de Angelim Pedra, procedência Universidade Federal do Mato Grosso
- Modificador de impacto - KaneAce®B52, procedência Vulcan Material Plástico LTDA
- Poli(cloreto de vinila) (PVC) Norvic® SP800, procedência Braskem S/A

4.2 - EQUIPAMENTOS

Foram utilizados além dos aparelhos e vidrarias comuns aos laboratórios de pesquisa, os seguintes equipamentos:

- Analisador Termogravimétrico - TA Instruments Q500 ^a
- Balança Analítica Toledo do Brasil - modelo Adventurer, sensibilidade 0,0001 g ^a
- Câmara de mistura Haake - modelo Rheocord 9000 ^a
- Calorímetro diferencial de varredura DSC) - Perkin Elmer DSC-7 ^a

- Entalhadora - Notchvis, Ceast ^a
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear - VARIAN 400 MHz INOVA ^b
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear - MARAN ULTRA 23 MHz Resonance ^a
- Espessímetro Peacock- Lux Scientific Instrument Corp., sensibilidade 0,01 mm ^a
- Estufa de secagem e esterilização FANEN modelo 315 SE ^a
- Máquina de ensaios para impacto Izod-Ceast, modelo Resil Impactor DAS 4000 ^a
- Máquina Universal de Ensaio Instron - modelo 4204 - garras pneumáticas para tração e flexão e célula de carga de 1 kN ^a
- Microscópio eletrônico de varredura - modelo Jeol JSM - 5610 LV ^a
- Moinho de placas - EVIG Budapesti ^a
- Paquímetro Mitutoyo com sensibilidade de 0,05mm ^a
- Peneiras para análise granulométrica - a bronzinox de 40 e 80 mesh ^a
- Peneirador automático Produtest ^a
- Picnômetro de vidro de 30 ml de capacidade ^a
- Prensa Hidráulica de bancada - Fred S. Carver Inc. ^a
- Prensa Hidráulica de bancada com circulação de água - Fred S. Carver Inc. ^a

a - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano / Universidade Federal do Rio de Janeiro

b - Instituto de Física / Universidade Federal de São Carlos

4.3 - MÉTODOS

4.3.1 - Beneficiamento da madeira

A madeira de Angelim Pedra, recebida como rejeito proveniente de indústrias madeireiras da Região do Mato Grosso, foi separada manualmente em duas categorias: cerne (região mais interna da madeira) e alburno (localizada perifericamente), como ilustrado na Figura 8 da seção 3.2.1. Posteriormente, o material obtido foi submetido ao processo físico de moagem, peneirado ao tamanho de 40-80 mesh (0,420-0,177 mm) e seco em estufa com temperatura de 80 °C por 48h seguida por mais 2h a 100 °C para remoção do excesso de umidade. Em seguida as madeiras do alburno e do cerne foram condicionadas em dessecador até o momento da preparação dos compósitos. As madeiras beneficiadas estão apresentadas na Figura 23.



Figura 23 - Madeiras do cerne e alburno após beneficiamento

4.3.2 - Caracterização das madeiras

4.3.2.1 - Avaliação da constituição química das madeiras

A caracterização da constituição química da madeira do alburno e do cerne de Angelim pedra foi realizada pelo Laboratório de Conversão de Biomassa Vegetal, Modelagem Matemática e Simulação da Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

A metodologia utilizada é bastante consolidada nessa referida instituição (ROCHA, G.J.M., 1997; ROCHA, G.J.M., 2000) e resumidamente consiste nas seguintes etapas:

- 1- Submeter o material (2g) à hidrólise ácida com ácido sulfúrico 72% (m/v) em banho termostaticado a 45 °C durante 10 minutos;
- 2- Interromper a reação pela adição de 50ml de água destilada, retirar o material do banho, transferi-lo para um Erlenmeyer e adicionar mais 225ml de água destilada;
- 3- Concluir a hidrólise em autoclave a 121 °C e 1atm por 30 minutos;
- 4- Filtrar o material hidrolisado;
- 5- Lavar a fração retida no filtro com água destilada (\pm 1,5 litro) para a remoção do ácido residual e secar a mistura em estufa a 105 °C até massa constante para retirada da umidade e posterior quantificação da lignina insolúvel;
- 6- Submeter o material peso-seco à calcinação em cadinhos tampados com aquecimento em mufla a 300 °C por 1 hora, seguido de aquecimento a 800 °C por mais 2 horas e pesar o material para quantificação das cinzas totais;
- 8- Submeter o material filtrado a análise de espectrofotometria UV – visível (UV-vis) para quantificação da lignina solúvel “impura”;
- 9- Quantificar os açúcares e ácidos presentes por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em um equipamento Shimadzu CR 7A, utilizando uma coluna de troca catiônica Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm, BIO-RAD) a 45 °C, tendo como eluente uma solução de H₂SO₄ 0,05 mol.L⁻¹ a 0,6 ml.min⁻¹.

A análise foi realizada em triplicata para as amostras do cerne e do alburno de Angelim Pedra e o resultado encontrado foi calculado pela média obtida das análises.

4.3.2.2 - Avaliação Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia do alburno e do cerne foi efetuada por meio de um microscópio eletrônico de varredura JEOL, utilizando detector de elétrons secundários, voltagem de aceleração de 15 kV e recobrimento das amostras com por uma fina camada de ouro. Essa técnica foi empregada com o objetivo principal de determinar a morfologia das cargas empregadas na preparação dos compósitos, visando um possível auxílio na interpretação dos resultados.

4.3.2.3 - Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica do cerne e do alburno utilizados como carga na preparação dos compósitos de PVC foi avaliada por termogravimetria, utilizando-se o equipamento TA Instrument TGA Q500. As amostras foram acondicionadas em porta amostra de platina, sob atmosfera de nitrogênio (vazão: 40 ml/min na balança e 60 ml/min no forno), com razão de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa compreendida entre 30 e 700 °C.

4.3.2.4 - Determinação do teor de umidade

A umidade contida nas madeiras antes e após o tratamento térmico (secagem em estufa) foi determinada por termogravimetria no momento do estudo da estabilidade térmica (ítem 4.3.2.3). A avaliação foi feita, considerando-se o primeiro estágio de perda de massa (até aproximadamente 150 °C).

4.3.2.5 - Determinação da densidade

A densidade do alburno e do cerne foi avaliada segundo a norma ISO 8962 por meio do método de picnometria, que consiste na determinação da densidade aparente de materiais sólidos por meio da medição indireta da massa e do volume do sólido em

balão volumétrico de fundo chato (picnômetro), utilizando um líquido de densidade conhecida.

Para esta avaliação foram utilizados: 2,5 g de cada amostra em pó, álcool etílico, balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g, pipeta, termômetro e lenço de papel. A densidade foi calculada em triplicata segundo a Equação 1:

$$\rho_a = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_3 - m_0) + (m_1 - m_2)} \times \rho_l \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

ρ_a = densidade da amostra;

m_0 = massa do picnômetro vazio;

m_1 = massa do picnômetro com a amostra sólida;

m_2 = massa do picnômetro com a amostra sólida e o solvente;

m_3 = massa do picnômetro com o solvente; e

ρ_l = densidade conhecida do solvente (álcool etílico a 25 °C = 0,785 g/ml)

4.3.2.6 - Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

4.3.2.6.1 - Ressonância Magnética Nuclear de alto campo

As análises de RMN de alto campo foram realizadas em um espectrômetro VARIAN 400 MHz INOVA. As técnicas empregadas para o estudo do cerne e do albarno usados na preparação dos compósitos de PVC foram:

- Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CPMAS), com o objetivo de avaliar possíveis diferenças na estrutura química e obter informações sobre a homogeneidade das duas regiões da madeira estudada; e
- Variação do tempo de contato (VTC), que teve como finalidades: determinar o melhor tempo de contato para a polarização cruzada (CPMAS); avaliar a homogeneidade do material em estudo; e obter valores do tempo de relaxação spin-

rede no eixo rotatório ($T_{1\rho H}$), que fornece informações sobre a dinâmica molecular do material.

Os parâmetros usados em cada uma das análises estão expostos nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Parâmetros de aquisição para obtenção do espectro de ^{13}C CPMAS

Parâmetros	Condições
Núcleo	^{13}C
Frequência de observação do Núcleo	100,4 MHz
Janela Espectral	18.800 KHz
Tempo de aquisição	0,02 s
Pulso	90°
Número de acúmulos	3200
Intervalo entre os pulsos	3 s
Tempo de contato	1 ms

Tabela 4 – Parâmetros de aquisição para obtenção do espectro de VTC

Parâmetros	Condições
Núcleo	^{13}C
Frequência de observação do Núcleo	100,4 MHz
Janela Espectral	18.800 KHz
Tempo de aquisição	0,02 s
Pulso	90°
Número de acúmulos	3200
Intervalo entre os pulsos	3 s
Faixa de Tempo de contato	0,2 - 8 ms

4.3.2.6.2 - Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo

A determinação do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio (T_1H) foi realizada em um espectrômetro de RMN MARAN ULTRA 23 da Resonance, empregando a seqüência de pulso inversão-recuperação (intervalo de reciclo $180^\circ - \tau - 90^\circ$), com o objetivo de avaliar a dinâmica molecular dos dois tipos de resíduos de madeira estudados.

Os parâmetros empregados na análise estão denotados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros de aquisição para obtenção do tempo de relaxação spin-rede (T_1H)

Parâmetros	Condições
Núcleo	1H
Frequência de observação do Núcleo	23 MHz
Janela Espectral	4999999,9 Hz
Pulso 1	180°
Pulso 2	90°
Número de acúmulos	128
Número de pontos	20
Intervalo entre os pulsos	5 s
Faixa de τ	$10-10^6 \mu s$
Temperatura de análise	$27^\circ C$

Os valores dos tempos de relaxação e suas respectivas intensidades foram obtidos por meio dos programas WINFIT e DPP e o gráfico da distribuição de domínios por meio do software WINDXP.

4.3.3 - Preparação do composto de PVC e compósitos PVC/pó de madeira

A processabilidade de materiais poliméricos depende de suas propriedades reológicas, que são influenciadas por alguns parâmetros operacionais da máquina de processamento, tais como temperatura e pressão empregada.

A condição ótima de processamento dos materiais em estudo foi determinada por meio de levantamento bibliográfico seguido de testes experimentais, variando-se a velocidade do rotor (50 e 60 rpm), o tempo de permanência (5, 6, 8 e 10 min) e a temperatura de processamento (160 °C, 165 °C e 170 °C).

Os parâmetros escolhidos estão descritos na próxima seção e fundamentaram-se na homogeneidade e estabilidade térmica do material em estudo, observados no momento dos testes experimentais.

4.3.3.1 - Preparação do composto de PVC

Composto de PVC é o nome empregado ao produto resultante da mistura da resina de PVC com alguns aditivos imprescindíveis para se alcançar um processamento satisfatório e bom desempenho do produto final em formulações de PVC rígido (MATUANA, L., 2002).

Os aditivos selecionados para serem incorporados à resina de PVC foram:

- Estabilizante térmico, visando à inibição de reações de degradação pelo calor decorrente da temperatura e do cisalhamento presentes no processamento;
- Auxiliar de processamento ou modificador de fluxo, com a função de garantir um perfil de processamento adequado ao composto, por acelerar a gelificação e “fusão” da resina do PVC; e
- Modificador de impacto com o objetivo de melhorar a capacidade da matriz de PVC de absorver energia sob impacto.

Informações técnicas sobre a resina de PVC e aditivos incorporados na produção do composto referência estão apresentadas no ANEXO A.

A preparação do composto de PVC foi efetuada em duas etapas. No primeiro momento a resina de PVC foi misturada manualmente em temperatura ambiente com o estabilizante térmico, o modificador de impacto e o auxiliar de processamento por

aproximadamente 5 minutos. Posteriormente, a mistura obtida foi submetida ao processamento em câmara de mistura Haake Rheocord 9000 na temperatura de 165 °C, utilizando rotores do tipo *Roller* com 60 rpm de velocidade durante 8 minutos. A formulação do composto de PVC está ilustrada na Tabela 6.

Tabela 6 - Formulação do composto de PVC com o teor de cada componente denotado em pcr (partes em peso de cada componente em cada 100 partes de resina de PVC) e suas respectivas funções na formulação

Componentes	Teor (pcr)	Função na Formulação
Norvic [®] SP 800	100	Resina de PVC (matriz polimérica)
Naftosafe [®] CZ-4004	4	Estabilizante Térmico
MMA-co-EA [®] K120	1	Auxiliar de Processamento
KaneAce [®] B52	8	Modificador de Impacto

Os aditivos incorporados na formulação do composto de PVC foram quantificados em partes por cem de resina (pcr). A quantificação dos componentes em pcr é tradicionalmente empregado na indústria por formuladores de PVC rígido e deve-se à facilidade de cálculo para a composição da mistura, ficando a apresentação em porcentagem útil apenas no que se refere ao cálculo de custos da composição (RODOLFO Jr, A., 2002).

Como dado adicional, a quantificação em porcentagem também foi calculada e pode ser conferida no ANEXO B.

4.3.3.2 - Preparação dos compósitos PVC/pó de madeira

Dois tipos de resíduos da madeira de Angelim Pedra (alburno e cerne), submetidos ao mesmo tratamento térmico e processo de peneiramento foram incorporados ao composto de PVC rígido tomado como referência.

As variáveis abordadas foram concernentes ao tipo de resíduo e à fração mássica destes, como resumido na Tabela 7.

Tabela 7 - Variáveis abordadas no estudo dos compósitos

Variáveis	
Tipo de resíduo de madeira	Alburno Cerne
Fração mássica do pó de madeira	10 pcr ou 8,13% 25 pcr ou 18,12% 40 pcr ou 26,14%

Os compósitos foram preparados utilizando-se o mesmo equipamento e parâmetros empregados na preparação do composto de PVC (seção 4.3.3.1). A adição dos ingredientes na câmara de mistura entretanto, foi realizada em duas etapas: no primeiro momento o PVC e os aditivos previamente misturados foram colocados na câmara de mistura por 4 minutos até a estabilização do torque, indicando a viscosidade mínima alcançada na formação do composto de PVC. Em seguida, a madeira beneficiada foi adicionada e a mistura foi continuada por mais 4 minutos para formação dos compósitos.

A quantidade mássica dos ingredientes foi calculada de modo a ocupar 70% do volume total da câmara de mistura como requerido no manual do equipamento. Para tal, fez-se necessário o cálculo da densidade do polímero e de cada aditivo, incluindo o cerne e o alburno, que foram obtidos pelo método de picnometria, como descrito na seção 4.3.2.5.

O cálculo da massa necessária para o processamento está ilustrado na Equação 2.

$$m = \rho \times V_R \times 0,7$$

Equação 2

Onde: m= massa em gramas

ρ = densidade em g/cm³

V_R = volume ocupado considerando-se o tipo de rotor (*Roller* = 69cm³)

4.3.4 - Avaliação das propriedades dos compósitos PVC/pó de madeira

Para avaliar os efeitos da incorporação de dois tipos de madeira com diferentes teores na preparação dos compósitos, a formulação do composto de PVC foi tomada como referência. Os resultados obtidos para o composto de PVC e compósitos PVC/madeira serão apresentados e discutidos ao mesmo tempo, como medida de comparação.

4.3.4.1 - Propriedades Físicas

4.3.4.1.1 - Absorção de Água

Para o teste de absorção de água, foram moldados por compressão discos de 26 mm de diâmetro e 6 mm de espessura a uma temperatura de 180 °C e pressão de 4 MPa durante 20 minutos. Imediatamente após a moldagem, os corpos de prova foram resfriados em prensa com circulação de água por 10 minutos sob uma pressão de 4 MPa.

Previamente à realização do teste, os corpos de prova foram condicionados em estufa por 24 h a 50 °C, resfriados em dessecador e imediatamente pesados. Posteriormente, foram totalmente imersos num recipiente com água destilada e mantidos suspensos por fio de cobre a uma temperatura de 23 ± 1 °C durante 10 semanas (70 dias).

Em tempos previamente estipulados (24 horas e a cada 7 dias até a 10ª semana), os corpos de prova foram retirados do recipiente com água, secos com auxílio de lenço de papel e imediatamente pesados.

O teste foi feito em triplicata segundo a norma ASTM D 570 com ajuda de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g. A água absorvida pelo composto de PVC e pelos compósitos PVC/cerne e PVC/alburno foi calculada pela diferença de peso antes e após a imersão dos corpos de prova em água destilada, utilizando-se a Equação 3:

$$\text{Aumento de peso (\%)} = \frac{\text{MM} - \text{MS}}{\text{MS}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde: MM é o peso do material após a imersão (g);

MS é o peso do material inicial (g).

4.3.4.1.2 - Densidade

Os corpos de prova usados na avaliação da densidade do composto de PVC e dos compósitos estudados foram preparados, obedecendo às mesmas dimensões e procedimento de moldagem como exposto na seção anterior (4.3.4.1.1). A avaliação foi feita em triplicata segundo a norma ASTM D 792, com ajuda de uma balança analítica de precisão 0,0001 g, utilizando-se a Equação 4:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{PS} \times \text{DS}}{\text{PS} - \text{PM}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: PS é o peso da amostra seca;

DS é a densidade do solvente utilizado na avaliação (álcool etílico a 25°C=0,785);

PM é o peso da amostra imersa no solvente.

4.3.4.2 - Propriedades Térmicas

4.3.4.2.1 - Termogravimetria (TG)

A avaliação da estabilidade térmica do material referência e dos compósitos nas diferentes composições foi realizada no mesmo equipamento e seguindo o mesmo procedimento usado no estudo das madeiras, como descrito na seção 4.3.2.3.

4.3.4.2.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas no equipamento Perkin Elmer DSC7, previamente calibrado com índio e sob fluxo constante de nitrogênio (vazão de 20 ml/min). Após o acondicionamento das amostras em cápsula de alumínio do tipo selado as amostras foram submetidas ao seguinte procedimento:

- 1- Aquecimento com razão de 20 °C/min em uma faixa compreendida entre 40 e 150 °C;
- 2- Resfriamento rápido (200 °C/min) até 40 °C;
- 3- Reaquecimento até 150 °C com razão de 20 °C/min.

A análise foi realizada como objetivo de determinar e comparar a temperatura de transição vítrea (T_g) entre os diferentes compósitos e composto de PVC. A T_g foi obtida a partir do *onset* do segundo aquecimento.

4.3.4.3 - Propriedades Mecânicas

4.3.4.3.1 - Ensaio de Tração

O ensaio de tração consiste, basicamente, em submeter o corpo de prova com dimensões padronizadas a um esforço que tende a alongá-lo até a ruptura. Este corpo de prova é fixado numa máquina de ensaios que aplica esforços crescentes na sua direção axial (Figura 24), sendo medidas as deformações correspondentes.

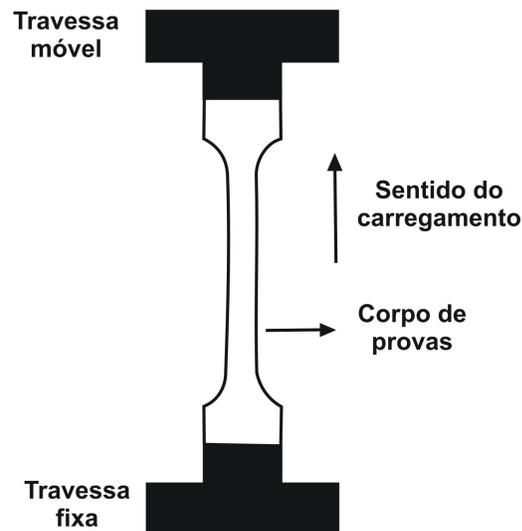


Figura 24 – Representação do dispositivo do ensaio de tração
(CANEVAROLO Jr, S.V., 2003)

O ensaio de tração foi realizado em Máquina Universal de Ensaio Instron modelo 4204, segundo a norma ASTM D 638.

Os corpos de prova do tipo V e num total de 10 para cada amostra foram moldados diretamente em espaçador com dimensões específicas. A moldagem foi feita por meio de compressão, a uma temperatura de 180 °C e pressão de 4 MPa por 10 minutos, seguida de resfriamento em prensa com circulação de água por mais 10 minutos e sob a mesma pressão de moldagem.

Para a realização do ensaio foi utilizada uma célula de carga de 1 kN, garras para tensão com distância de 25,4 mm e velocidade de separação das garras de 1 mm/min. Os parâmetros avaliados neste ensaio foram: módulo de elasticidade, tensão máxima, tensão na ruptura, alongamento na tensão máxima e alongamento na ruptura. Os resultados foram calculados pela média de 8 corpos de prova.

4.3.4.3.2 - Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão avalia a resistência do material quando submetido a uma solitação do tipo flexão simples, no qual estão presentes tensões do tipo normal e de cisalhamento (NASH, W.A., 1990).

No ensaio de flexão, o corpo de prova fica apoiado em dois cilindros e a força é aplicada a uma velocidade constante por um outro cilindro no meio do corpo de prova. A Figura 25 exemplifica como é realizado este ensaio.

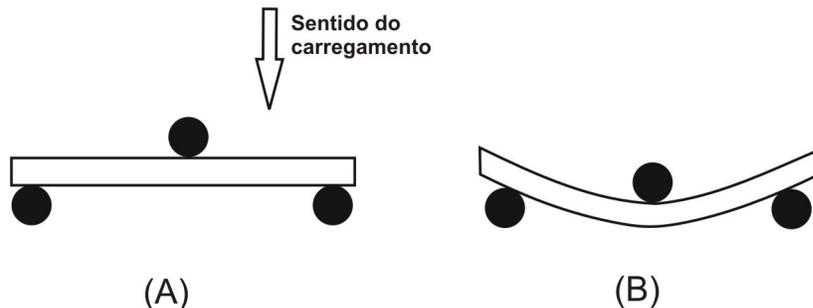


Figura 25 – Representação do corpo de prova antes (A) e durante (B) o ensaio de flexão (ISHIZAKI, M.H., 2005)

O ensaio de flexão foi realizado em Máquina Universal de Ensaio Instron modelo 4204, segundo a norma ASTM D 790.

Os corpos de prova usados neste ensaio, num total de sete para cada amostra, foram moldados por compressão em espaçador com dimensões requeridas pela norma, durante 20 minutos, a uma temperatura de 180 °C e pressão de 4 MPa, sendo resfriados em seguida em prensa com circulação de água por 10 minutos e sob a mesma pressão da moldagem. As dimensões dos corpos de prova retangulares para o ensaio de flexão foram de 127 mm de comprimento por 12,7 mm de largura e 3,2 mm de espessura.

Neste ensaio utilizou-se o método de três apoios com velocidade de 20 mm/min e célula de carga de 1 kN. Os parâmetros avaliados foram: módulo elástico, tensão máxima e alongamento na tensão máxima. Os resultados obtidos foram calculados pela média de 5 corpos de prova.

4.3.4.3.3 - Resistência ao Impacto

No ensaio de resistência ao impacto, o material na forma de corpo de prova retangular e entalhado é submetido a condições de solicitação extrema, ou seja, o material é submetido a tensões elevadas num espaço de tempo muito curto. Este ensaio tem como principal finalidade medir a habilidade de um material em suportar choques acidentais. A quantidade de energia requerida para fraturar uma amostra padrão sob condições específicas é registrada como resistência ao impacto (MANRICH, S., 2005). A Figura 26 representa como é realizado o ensaio de impacto.

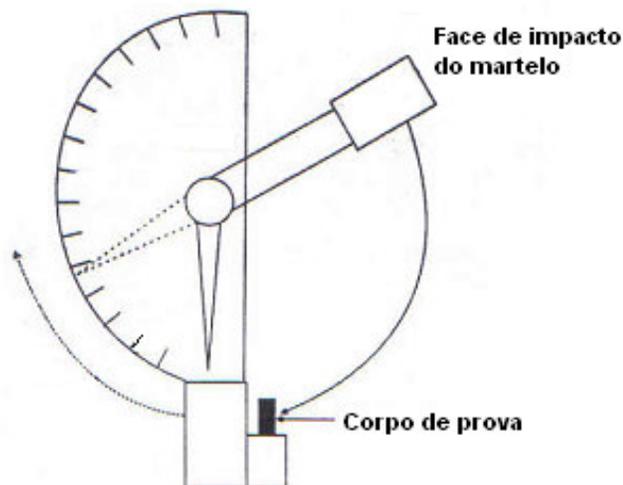


Figura 26 – Representação do dispositivo do ensaio de resistência ao impacto
(CANEVAROLO Jr, S.V., 2003)

O teste de resistência ao impacto Izod foi realizado segundo a norma ASTM D 256.

Os corpos de prova (num total de 10) foram moldados diretamente em espaçadores com dimensões específicas por meio de compressão, na temperatura de 180 °C e pressão de 4 MPa, sendo resfriados em seguida por prensa com circulação de água por 10 minutos sob a mesma pressão da moldagem. Após a moldagem, os corpos de prova foram entalhados de acordo com a norma, para então serem submetidos ao ensaio. As dimensões dos corpos de prova usados na realização deste ensaio foram de 61 mm de comprimento, 12,7 mm de largura e 3 mm de espessura.

O teste avaliou a resistência ao impacto do material e foi realizado com velocidade de impacto de 2,45 m/s, temperatura de 25 °C e energia de impacto do pêndulo de 2J. O resultado foi calculado pela média de 8 corpos de prova.

Todos os corpos de prova utilizados na avaliação das propriedades mecânicas foram condicionados, antes da realização dos ensaios, por um período mínimo de 40h na temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa do ar, conforme as recomendações do procedimento ASTM D 618.

4.3.4.4 - Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado sólido

4.3.4.4.1 - Ressonância Magnética Nuclear de alto campo

As análises de RMN de alto campo usadas para o estudo do composto de PVC e dos compósitos foram realizadas empregando-se as técnicas CPMAS e VTC nas mesmas condições experimentais usadas para a caracterização da madeira, como descrito na seção 4.3.2.6.1.

4.3.4.4.2 - Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo

O tempo de relaxação spin-rede (T_1H) do composto de PVC e dos compósitos foi determinado empregando-se a técnica inversão-recuperação nas mesmas condições experimentais usadas para a caracterização das madeiras (seção 4.3.2.6.2).

4.3.4.5 - Avaliação Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície fraturada dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao impacto Izod foi observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura, utilizando recobrimento das amostras por uma fina camada de ouro. Os parâmetros empregados nesta análise foram os mesmos utilizados para a análise das madeiras (seção 4.3.2.2). Essa técnica foi empregada com o objetivo de avaliar a morfologia dos compósitos, já que permite uma melhor definição da interface entre as partículas de madeira e a matriz polimérica.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS MADEIRAS

5.1.1 - Determinação da constituição química das madeiras

Com o objetivo de avaliar possíveis diferenças na composição química entre as regiões do alburno e do cerne da madeira de Angelim pedra, foi procedida a metodologia de caracterização de materiais lignocelulósicos.

Os resultados obtidos nesta análise revelam que as madeiras estudadas apresentam ligeiras diferenças no que tange à constituição química. Foi visto que a madeira proveniente da região do alburno apresenta uma menor proporção de celulose e lignina, enquanto os componentes: hemicelulose, extrativos e cinzas encontram-se em proporções ligeiramente maiores (Figura 27). Apesar da pequena variação apresentada, as duas amostras de madeira encontram-se numa faixa considerada padrão para angiospermas segundo Fengel (1989).

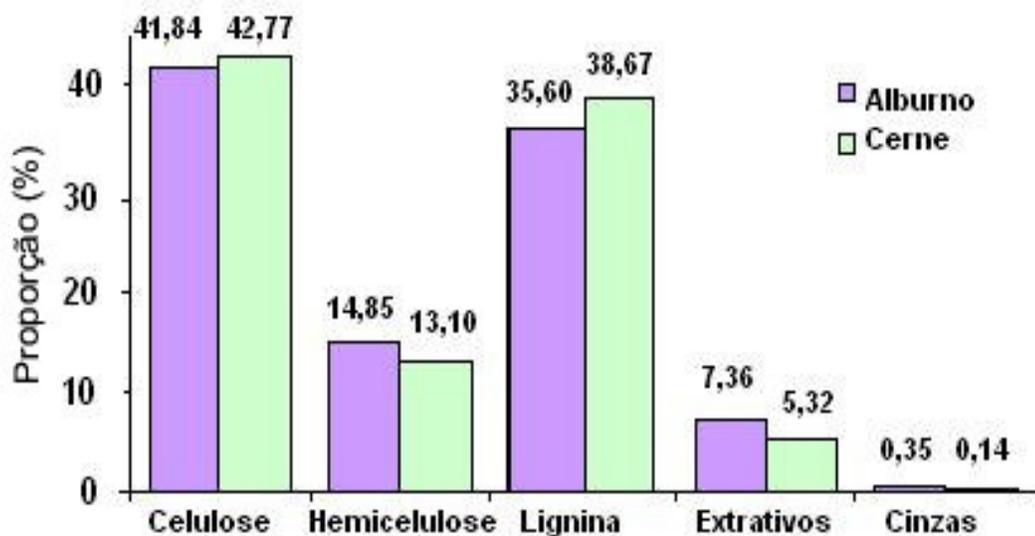


Figura 27 - Composição química da madeira do alburno e do cerne de Angelim Pedra

5.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Considerando, que parâmetros microestruturais da carga, como seu tamanho e geometria influenciam fortemente nas propriedades de compósitos poliméricos em que a fase dispersa é constituída por material fibroso (BLEDZKI, A.K., 1999; JOSEPH, K., 1996), a morfologia da madeira do alburno e do cerne foi submetida à análise por microscopia eletrônica de varredura. As fotomicrografias obtidas estão apresentadas nas Figuras 28 e 29.

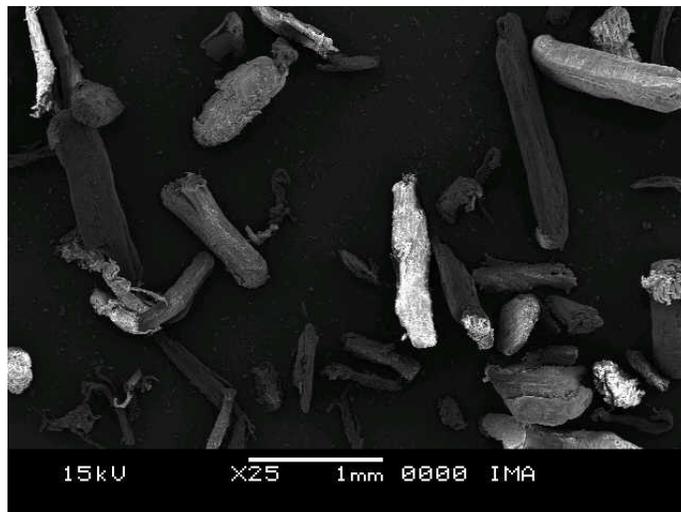


Figura 28 – Fotomicrografia de MEV obtida para o resíduo beneficiado do alburno

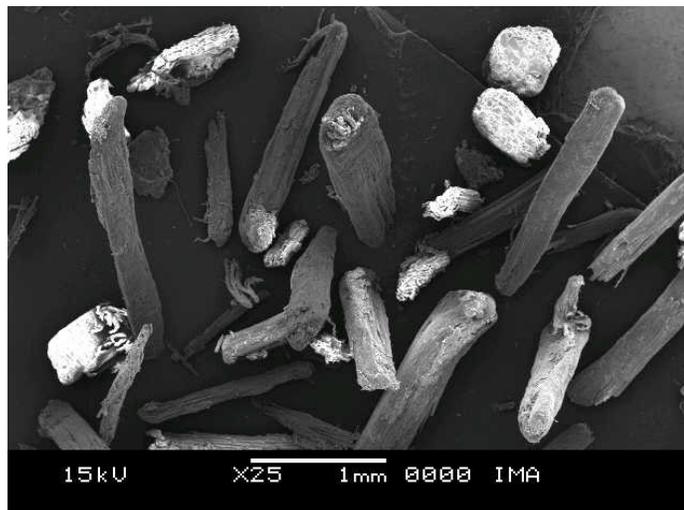


Figura 29 – Fotomicrografia de MEV obtida para o resíduo beneficiado do cerne

As fotomicrografias obtidas para o alburno e cerne beneficiados, representadas pelas Figuras 28 e 29, respectivamente apresentam detalhes da morfologia destes dois resíduos e evidenciam dois pontos importantes: o primeiro refere-se à heterogeneidade na distribuição de tamanhos de partículas, mostrando que mesmo após o peneiramento, os resíduos apresentam uma considerável variação granulométrica; o segundo ponto diz respeito à forma geométrica dos resíduos, que apesar da estrutura fibrosa, não podem ser considerados como fibras no sentido estrito da palavra, já que fibras são materiais cujas partículas apresentam razão L/D (entre largura e comprimento ou espessura e comprimento) menores que um décimo, ou seja, o comprimento deve superar dez vezes as demais dimensões (GARDNER, D.J., 2007; JIANG, H., 2004; KATZ, H.S., 1987). A partir deste dado, o termo “pó de madeira” será utilizado ao longo deste texto quando ambas as cargas (alburno e cerne) forem referenciadas.

5.1.3 - Termogravimetria (TG)

O estudo por termogravimetria, uma das mais importantes técnicas empregadas no estudo da estabilidade térmica de diversos tipos de materiais, consiste no monitoramento da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). Por meio da termogravimetria é possível a obtenção de informações importantíssimas que dizem respeito às alterações que o aquecimento pode provocar na massa de um determinado material, permitindo estabelecer dentre outros critérios, a faixa ideal de temperatura de uso do material em estudo (CANEVAROLO Jr, S.V., 2003; LUCAS, E.F., 2001).

Para avaliar a estabilidade térmica das madeiras do alburno e do cerne de Angelim Pedra, foi realizada a análise de termogravimetria dinâmica ou convencional, que consiste no aquecimento da amostra num ambiente em que a temperatura varia de maneira pré-determinada e numa razão de aquecimento linear. O comportamento

térmico das madeiras do alburno e do cerne beneficiados está apresentado nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

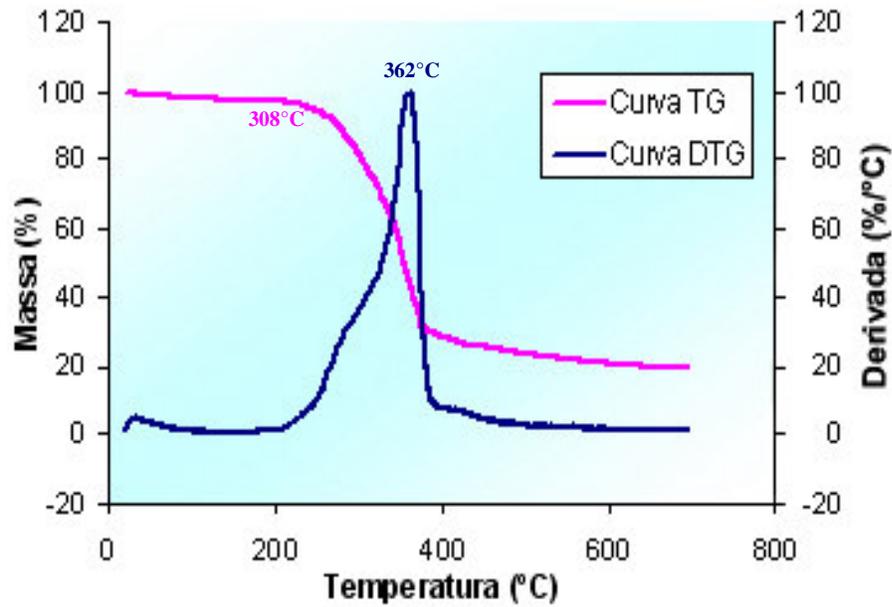


Figura 30 – Curvas TG e DTG do alburno beneficiado

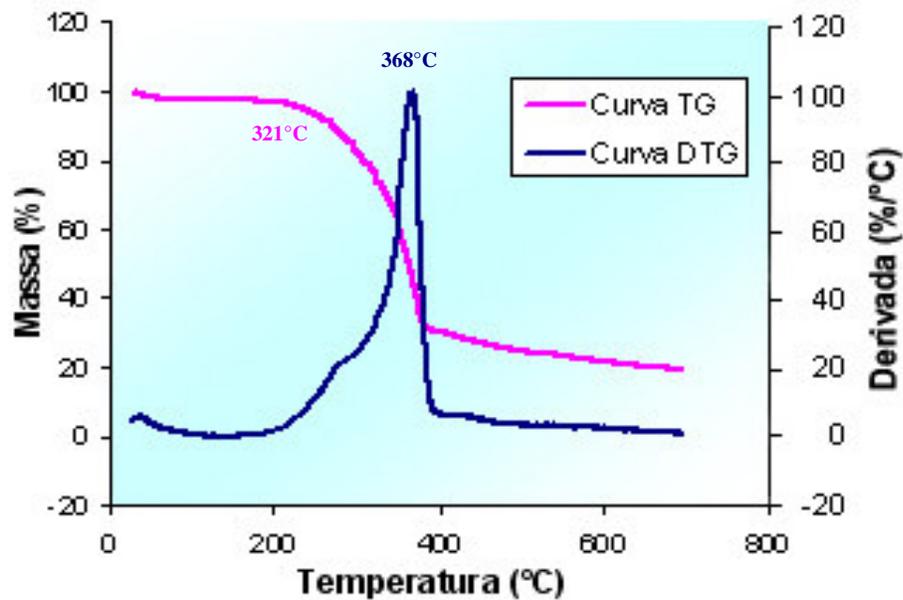


Figura 31 – Curvas TG e DTG do cerne beneficiado

De acordo com as curvas TG e DTG obtidas na avaliação da estabilidade térmica do alburno e do cerne (Figuras 30 e 31, respectivamente) foi possível verificar que os dois tipos de madeira estudados apresentam um perfil de degradação térmica bastante semelhante. Ambos os tipos de madeira apresentam um evento único de perda de massa com estabilidade térmica em até aproximadamente 200 °C, indicando que a partir desta temperatura alguns componentes dão início ao processo de decomposição térmica, que se encerra quando a temperatura atinge aproximadamente 390 °C. O primeiro componente a sofrer degradação térmica é a hemicelulose, seguida da celulose e por fim da lignina (BORGES, L.M., 2005; SAHEB, D.N., 1999; WIELAGE, B., 1999).

Segundo Luengo (2007), a decomposição térmica de materiais lignocelulósicos ocorre, basicamente, em três etapas: da temperatura inicial de decomposição até 290 °C ocorre a degradação total da hemicelulose, enquanto a celulose e a lignina são decompostas parcialmente; aos 370 °C a celulose atinge a máxima taxa de degradação; e finalmente até a temperatura final de decomposição, que neste caso foi de 390 °C, completa-se a degradação da lignina.

A análise da temperatura *onset*, bem como da temperatura do pico da curva DTG confirmam a similaridade no comportamento térmico de ambas as regiões da madeira estudada. Enquanto a temperatura *onset* encontrada para o alburno foi de 308 °C, para o cerne foi de 321 °C. Já em relação à temperatura encontrada no pico da curva DTG (que indica a temperatura onde velocidade de perda de massa é máxima) foi encontrado um valor de 362 °C para o alburno com perda de massa de 57% e 368 °C para o cerne que teve 54% de perda de massa até essa temperatura.

Os resultados obtidos por meio da temperatura *onset*, da temperatura do pico da curva DTG e do percentual de perda de massa até esta temperatura revelam que, apesar da proximidade dos valores, a madeira retirada da região do cerne apresenta uma estabilidade térmica ligeiramente maior comparada ao alburno. Este resultado pode ser atribuído à diferença química encontrada para essas duas regiões distintas da madeira

de Angelim Pedra, pois como visto na seção 5.1.1, o alburno apresenta uma maior proporção de hemicelulose, que entre os constituintes da madeira é o menos estável termicamente, e também uma menor proporção de lignina que é o componente mais estável. Outra possível explicação pode estar na presença de impurezas em maior proporção contidas na madeira do alburno, que é uma região mais exposta da madeira. Segundo Wielage (1999), a presença de impurezas pode gerar sítios ativos e acelerar a decomposição térmica desses materiais.

5.1.4 - Determinação do teor de umidade

A estrutura química da madeira, como já comentado anteriormente, a torna um material altamente hidrofílico e higroscópico devido ao grande número de grupos hidroxilas presentes em sua estrutura. Para a preparação de compósitos poliméricos, a madeira deve ter seu teor de umidade limitado a, no máximo, 3% (RODOLFO Jr, A., 2002). Esta exigência visa garantir além de um processamento adequado, também uma aparência satisfatória e boas propriedades do produto final.

O teor de umidade presente no alburno e no cerne foi determinado por meio da termogravimetria, considerando-se a primeira etapa de perda de massa (até aproximadamente 150°C). Este parâmetro foi tomado com base na literatura que assegura que nenhum componente presente na madeira apresenta decomposição térmica em temperatura inferior a 160°C (WIELAGE, B., 1999). A Figura 32 mostra a umidade presente no alburno e no cerne antes e após o tratamento térmico, respectivamente.

Como pode ser observado, a curva TG revelou que o teor de umidade do alburno reduziu em 57% passando de 6,5% para 2,8% (Figura 32a) e do cerne em 52% passando de 6,2% para 3,0% (Figura 32b). O resultado encontrado indica que o tratamento térmico empregado foi eficaz e que a umidade remanescente nas madeiras é considerada aceitável para o processamento dessa classe de compósitos.

Considerando que, a madeira apresenta uma fração de água livre e outra fração de água que participa de interações químicas com os elementos polares da parede celular, é possível que a água remanescente nas madeiras após o tratamento térmico seja referente a essa última fração, que é considerada de difícil remoção (MORRELL, J.J., 2002).

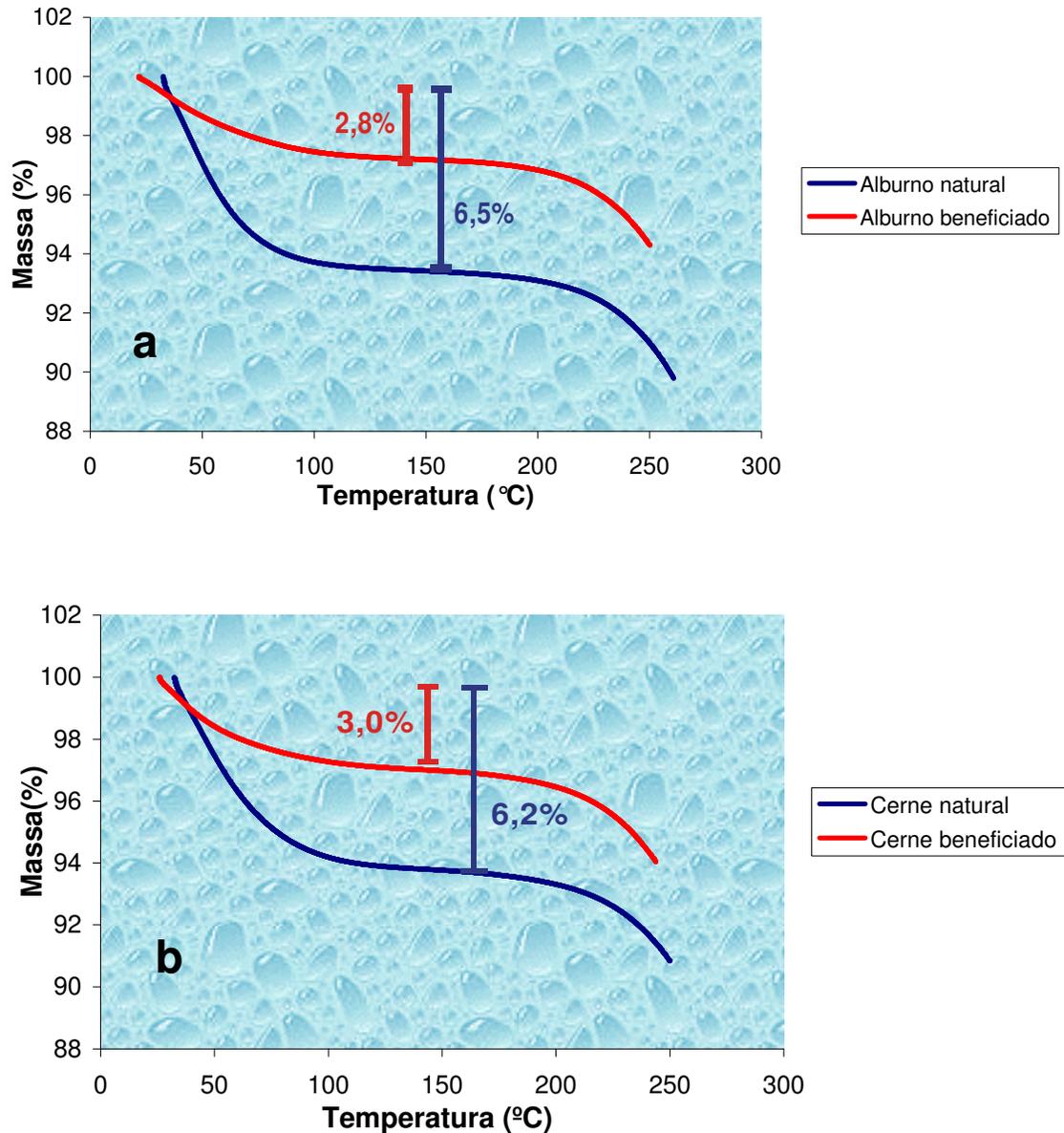


Figura 32 - Teor de umidade presente na madeira do alburno e do cerne natural (antes do tratamento térmico) e beneficiado (após o tratamento) determinada através da perda de massa em função da temperatura

5.1.5 - Determinação da densidade

A densidade dos dois tipos de madeira estudados foi determinada com as seguintes finalidades: possibilitar o cálculo de massa necessária para o processamento e ajudar na interpretação dos resultados obtidos para os compósitos. Os resultados obtidos por meio do método de picnometria (Figura 33) revelam que a densidade do alburno e do cerne é muito próxima, indicando um valor ligeiramente maior para o alburno ($1,45 \text{ g/cm}^3$) comparada ao cerne ($1,42 \text{ g/cm}^3$). Essa pequena variação encontrada representa uma diferença de aproximadamente 2% e pode ser atribuída à diferença química e/ou estrutural apresentada por essas duas regiões estudadas.

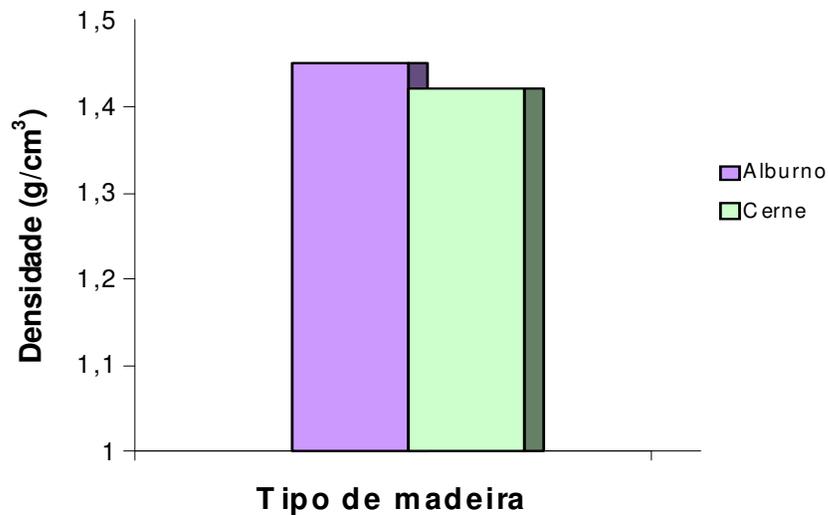


Figura 33 – Densidade encontrada para o alburno e cerne de Angelim pedra

5.1.6 - RMN no estado sólido

A espectroscopia de RMN no estado sólido tem sido aplicada para obter informações sobre a estrutura e dinâmica molecular de materiais complexos, como a madeira por apresentar-se como um suporte substancial para estudar materiais amorfos e heterogêneos (CONTE, P., 2004; NOGUEIRA, M.C.J.A., 2004; PRESTON, C.M., 1998).

Para o estudo do alburno e do cerne foram empregadas diferentes técnicas de RMN, utilizando espectrômetros de alto campo magnético (400 MHz) e baixo campo magnético (23 MHz). Os resultados obtidos pelas técnicas empregadas estão discutidos a seguir.

5.1.6.1 - RMN de alto campo

5.1.6.1.1 - Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CPMAS)

A Figura 34 compara os espectros de CPMAS de ^{13}C obtidos para o alburno (a) e para o cerne (b).

Como pode ser observado, ambos os espectros obtidos mostram uma acentuada semelhança tanto no número de sinais detectados, apresentando 7 sinais de 0 a 180 ppm, quanto no alargamento da linha base da maioria dos assinalamentos. O alargamento observado é característico da estrutura molecular não ordenada da lignina, da hemicelulose e da fração amorfa da celulose e indica que as amostras analisadas são amorfas e heterogêneas (MAUNU, S.L., 2002; NOGUEIRA, M.C.J.A., 2004).

Os sinais localizados em aproximadamente 105, 89 e 65 ppm são provenientes da celulose ordenada e são referentes aos carbonos C1, C4 e C6, respectivamente. O sinal em 84 ppm é referente ao C4 da celulose não ordenada e os sinais localizados em 73 e 75 ppm são referentes aos carbonos C2, C3 e C5 da celulose. Já o sinal localizado em 56 ppm é atribuído ao grupamento OCH_3 presente na lignina. Os resultados obtidos neste estudo corroboram os resultados encontrados em trabalhos anteriores realizados por Nogueira (2004); Maunu (2002) e Preston (1998).

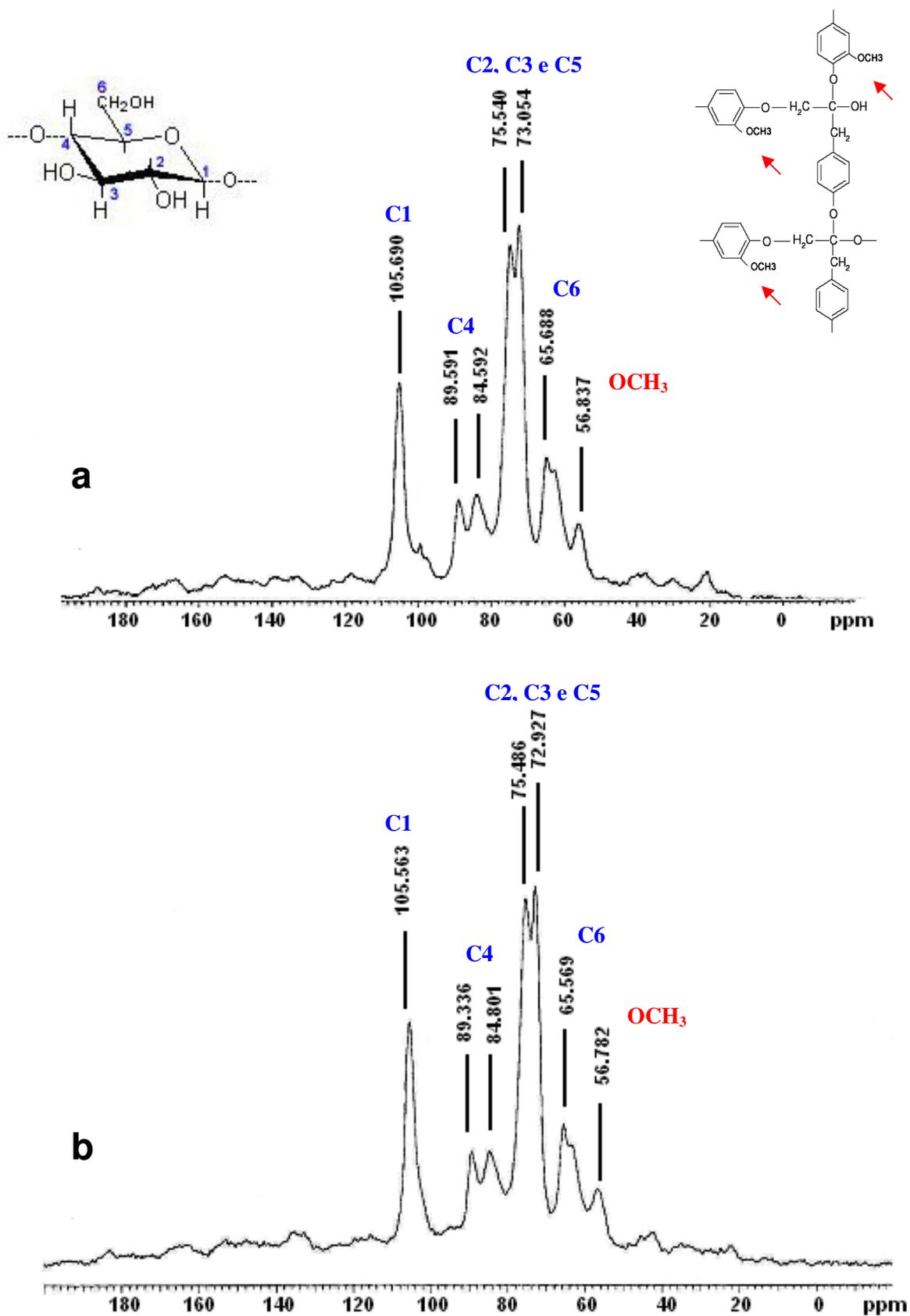


Figura 34 – Espectro de RMN de ^{13}C obtidos por CPMAS para o alburno (a) e cerne (b)

Tabela 8 – Deslocamentos químicos dos carbonos resolvidos obtidos pelo espectro de RMN de ^{13}C pela técnica de CPMAS

$\delta(\text{ppm})$ Alburno	$\delta(\text{ppm})$ Cerne	Tipo de carbono
105,6	105,5	C-O-C
89,5	89,3	CH-OH
84,5	84,8	CH-OH
75,5	75,4	CH-OH
73,0	72,9	CH-OH
65,6	65,5	CH ₂ -OH
56,8	56,7	CH ₃ -O

5.1.6.1.2 - Variação do tempo de contato (VTC)

A Figura 35 mostra a série dos espectros obtidos pelo experimento de variação de tempo de contato realizado durante a polarização cruzada, variando-se o tempo de contato de 0,1 a 8 ms para as amostras de madeira obtidas do alburno e do cerne. Enquanto a Tabela 9 apresenta os tempos de relaxação $T_{1\rho\text{H}}$ obtidos para cada um dos carbonos resolvidos detectados pela técnica de CPMAS.

As duas amostras de madeira analisadas apresentaram sinais de maior intensidade entre os tempos de contato de 0,8 ms e 4 ms, sendo que o tempo de 2 ms foi o melhor tempo de contato para a transferência de polarização entre o ^1H e ^{13}C . Esse resultado mostra, comparativamente, que ambas as madeiras apresentam uma similaridade no que tange à rigidez molecular.

Adicionalmente o perfil dos espectros de VTC, obtidos nesse experimento, revela que as madeiras estudadas apresentam um perfil heterogêneo e amorfo, corroborando os resultados obtidos pela técnica de polarização cruzada.

Os tempos de relaxação spin-rede no eixo rotatório do núcleo de hidrogênio para cada carbono resolvido foram determinados através do decaimento das intensidades dos sinais de ^{13}C com o aumento do tempo de contato e estão apresentados na Tabela 9. Os valores de $T_{1\rho\text{H}}$ detectados para o alburno variaram de 10 a 27 ms e para o cerne de 8 a 21 ms. Essa não uniformidade nos valores de $T_{1\rho\text{H}}$ é atribuída à natureza complexa da amostra e sua heterogeneidade (FOCHER, B., 2001; NOGUEIRA, M.C.J.A., 2004).

Foi observado ainda que, o cerne apresenta uma mobilidade molecular global ligeiramente menor comparado ao alburno, já que os valores de $T_{1\rho\text{H}}$ encontrados para os carbonos resolvidos com deslocamento químico em 105,5; 72,9 e 56,7 ppm foram menores (Tabela 9). Essa constatação indica que, o cerne é mais rígido do que o alburno, o que deve-se provavelmente à maior proporção de celulose e lignina encontrada nessa região da madeira.

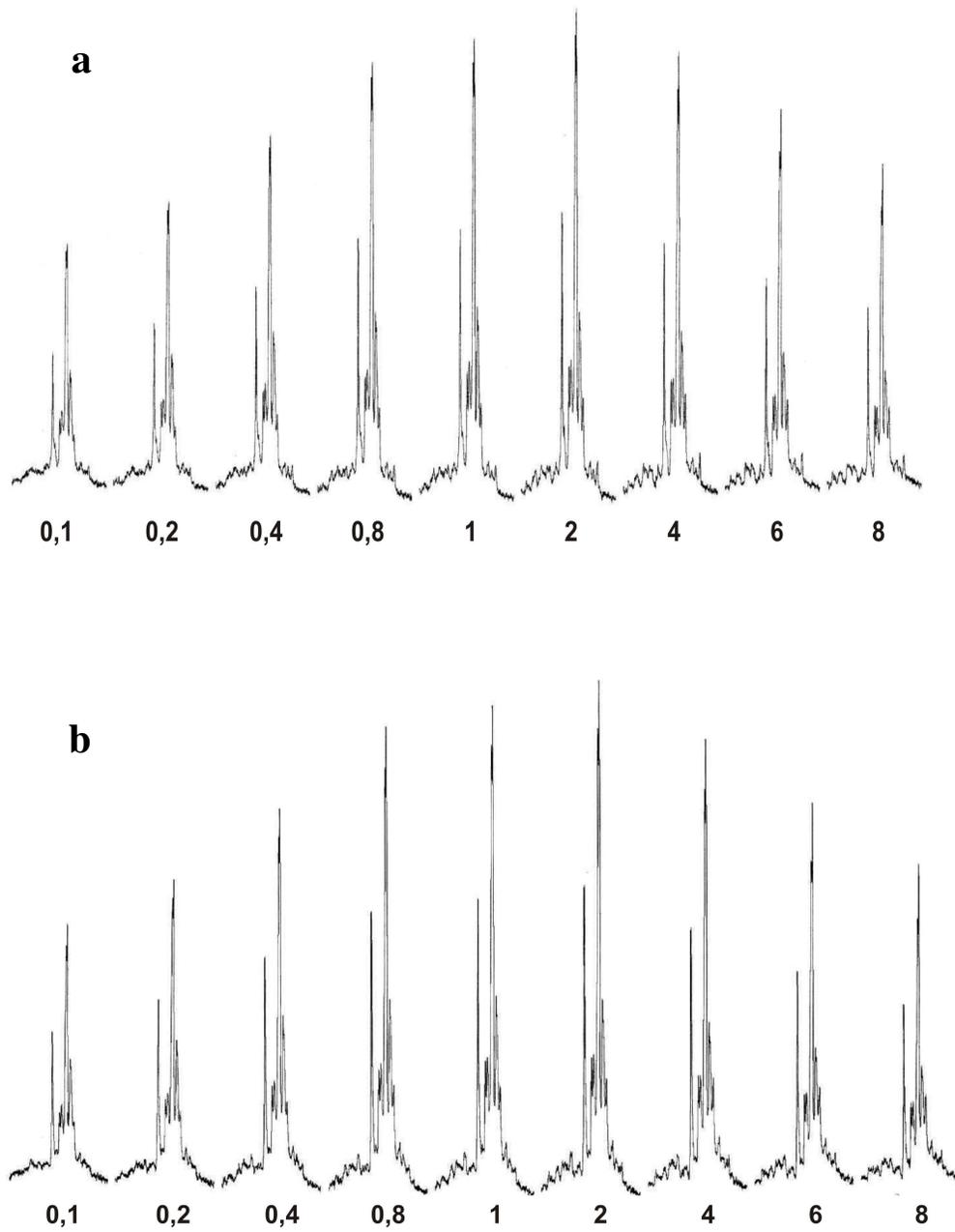


Figura 35 – Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS do albumo (a) e do cerne (b)

Tabela 9 - Tempo de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório como função do deslocamento dos núcleos de carbonos resolvidos

Amostra	$\delta(\text{ppm})$	$T_{1\rho\text{H}}$ (ms)
Alburno	105,6	10
	89,5	9
	84,5	7
	75,5	8
	73,0	10
	65,6	9
	56,8	27
Cerne	105,5	8
	89,3	9
	84,8	8
	75,4	8
	72,9	9
	65,5	9
	56,7	21

5.1.6.2 - RMN de baixo campo

5.1.6.2.1 - Dinâmica molecular das madeiras beneficiadas

Os resultados obtidos no estudo da dinâmica molecular das madeiras do alburno e do cerne beneficiados estão apresentados por meio do tempo de relaxação spin-rede do ^1H (Tabela 10) e pela curva de distribuição de domínios deste parâmetro (Figura 36).

Considerando que a medida do tempo de relaxação $T_{1\rho\text{H}}$ fornece informações sobre a dinâmica molecular de materiais, apontando uma menor mobilidade molecular com o aumento do valor de $T_{1\rho\text{H}}$, foi possível observar que o alburno apresenta uma mobilidade molecular maior que o cerne, ou seja, a rigidez da madeira retirada da região do cerne é mais acentuada. Essa indicação corrobora o experimento de VTC e

pode ser confirmada tanto pelos valores de T_1H obtidos de uma única exponencial, que tem maior contribuição do domínio que controla a relaxação, quanto pelos valores de T_1H encontrados para cada um dos domínios separadamente. Como pode ser visto, em ambos os casos, os valores encontrados para o cerne foram maiores comparados aos valores obtidos para o alburno (Tabela 10).

Tabela 10 – Valores dos tempos de relaxação spin-rede obtidos de uma exponencial e de cada domínio encontrado para o alburno e cerne beneficiados

Amostra	T_1H de uma exponencial (ms)	T_1H dos domínios (ms)
Alburno	234	7 283
Cerne	306	8 335

As curvas de distribuição de domínios obtidas para o alburno e para o cerne (Figura 36) mostram que os dois tipos de madeira apresentam uma dinâmica molecular bastante semelhante. As duas amostras de madeira apresentam dois domínios de mobilidade molecular diferentes: o domínio 1 (D1) que está localizado em menores valores de relaxação (aproximadamente 8.000 μs), e o domínio 2 (D2), que se localiza numa faixa de tempo de relaxação spin-rede aproximadamente entre 100.000 μs e 700.000 μs . O primeiro domínio (D1) é referente à água e o menor tempo de relaxação aponta sua alta mobilidade molecular. Já o segundo domínio (D2) indica por meio da área da curva, que os componentes principais da madeira encontram-se presentes nesta região, que é de menor mobilidade molecular, confirmando a alta rigidez inerente da madeira, propiciada principalmente, pelas fibras de celulose e pela lignina.

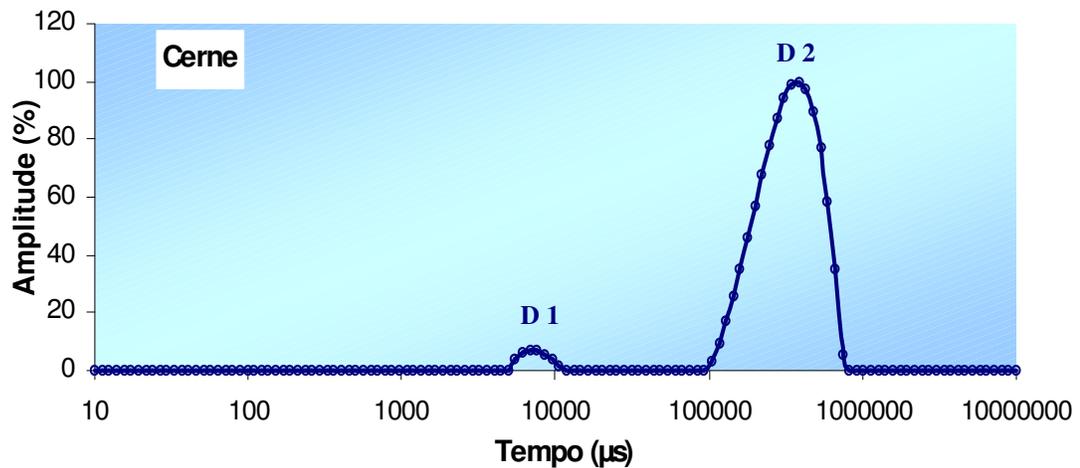
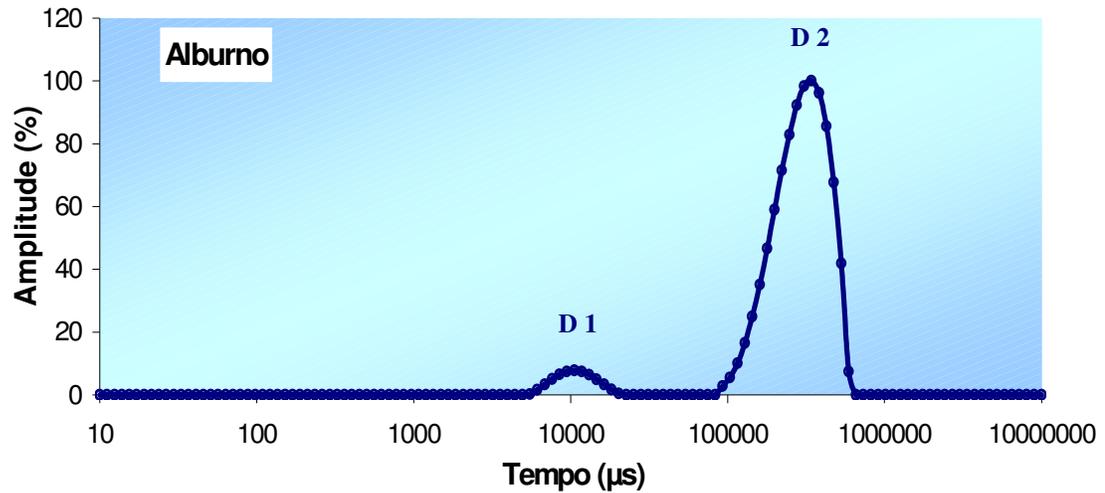


Figura 36 - Curva de distribuição de domínios do alburno e do cerne após o beneficiamento térmico

5.1.6.2.2 - Influência do teor de umidade na dinâmica molecular da madeira

Os resultados obtidos no estudo da dinâmica molecular das madeiras do alburno e do cerne, antes e após o beneficiamento térmico, estão apresentados por meio da curva de distribuição de domínios (Figura 37) e pelo tempo de relaxação spin-rede do ^1H (Tabela 11).

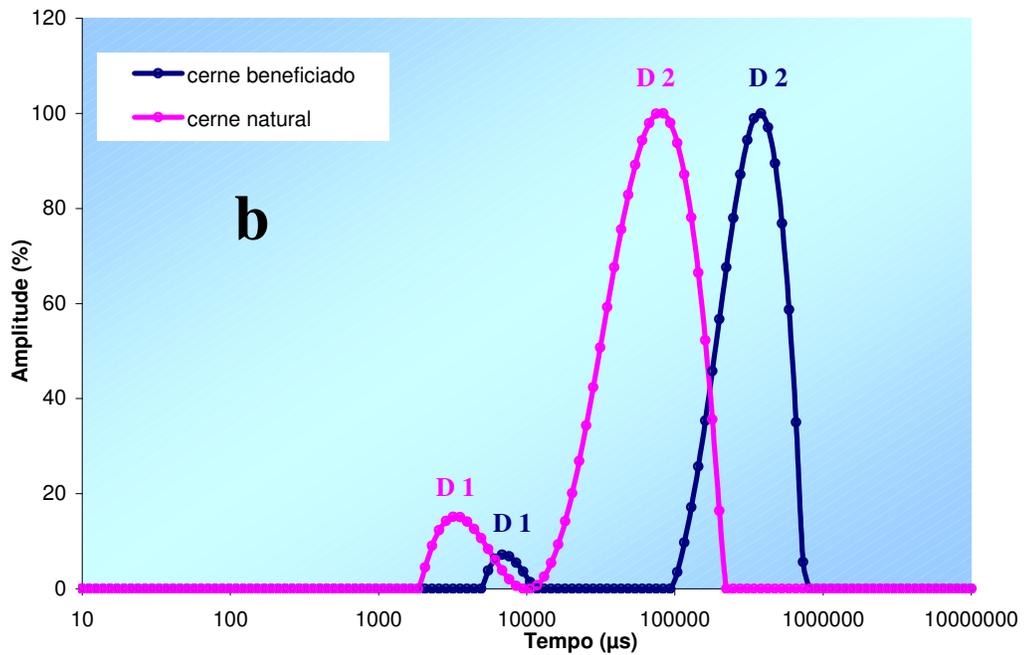
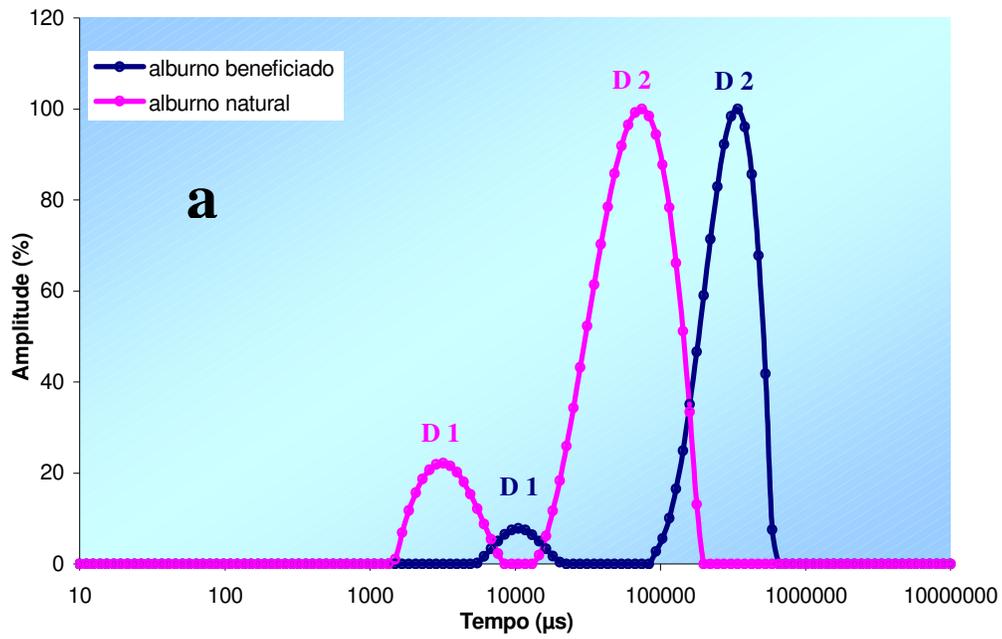


Figura 37 - Comportamento da dinâmica molecular da madeira de Angelim Pedra retirada do alburno (a) e do cerne (b) antes e após o beneficiamento térmico

Analisando a Figura 37, que representa as curvas de distribuição de domínios obtidas para o alburno (a) e para o cerne (b), observa-se que o teor de água presente em ambos os tipos de madeira influencia no comportamento molecular do material, atuando de forma análoga a um plastificante. Essa informação pode ser confirmada pelo deslocamento das curvas dos domínios referentes à água (D1) e aos compostos da madeira (D2) para tempos de relaxação menores comparados aos da madeira beneficiada, indicando que a presença da água em teores mais elevados aumenta a mobilidade molecular global das madeiras.

Comparando a amplitude e a área total da curva referente ao domínio 1 (D1) antes e após o beneficiamento térmico de ambos os tipos de madeira (Tabela 11 e Figura 37), tem-se a confirmação da redução do teor de umidade após o tratamento térmico empregado. Esta constatação corrobora os resultados obtidos por termogravimetria no estudo da determinação do teor de umidade das madeiras (seção 5.1.4).

Tabela 11 – Valores dos tempos de relaxação spin-rede obtido de uma exponencial e dos diferentes domínios para o alburno e o cerne no estado natural e beneficiados

Amostra	T₁H de uma exponencial (ms)	T₁H dos domínios (ms)	Amplitude dos domínios (%)
Alburno natural	49	4 70	19,14 80,86
Alburno beneficiado	235	7 283	10,3 89,7
Cerne natural	58	4 72	14,47 85,53
Cerne beneficiado	306	8 334	8,16 91,84

Os valores maiores nos tempos de relaxação do domínio D1 após o beneficiamento térmico de ambos os tipos de madeira (Tabela 11), confirmam que a água remanescente faz parte da fração de água que participa de interações como ligações hidrogênio com as hidroxilas presentes na estrutura química da madeira, como sugerido na seção 5.1.4, daí sua menor mobilidade molecular.

5.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.2.1 - Propriedades Físicas

5.2.1.1 - Absorção de Água

O estudo do comportamento de absorção de água de compósitos polímero/madeira é importante sobretudo para avaliar a estabilidade dimensional destes, já que uma das grandes desvantagens do uso da madeira na confecção de diversos artefatos é justamente a instabilidade dimensional propiciada pela sua higroscopicidade inerente, que geralmente resulta em inchamento da madeira, e conseqüentemente defeitos na peça.

O resultado do teste de absorção de água realizado para o composto de PVC e para os seis compósitos estudados durante 70 dias (10 semanas) está apresentado em valores numéricos na Tabela 12 e em modelo gráfico na Figura 38.

Tabela 12 – Absorção de água (%) calculada para o composto de PVC e compósitos PVC/alburno e PVC/cerne durante 24 horas e cada 7 dias até a 10ª semana

Amostra	Absorção de água (%)										
	24 h	1 sem.	2 sem.	3 sem.	4 sem.	5 sem.	6 sem.	7 sem.	8 sem.	9 sem.	10 sem.
Composto de PVC	0,035	0,091	0,136	0,148	0,159	0,182	0,193	0,204	0,227	0,25	0,25
PVC/Alburno 10 pcr	0,104	0,23	0,276	0,345	0,369	0,438	0,472	0,506	0,529	0,58	0,58
PVC/Alburno 25 pcr	0,191	0,416	0,495	0,607	0,675	0,753	0,832	0,900	0,922	0,967	1,023
PVC/Alburno 40 pcr	0,259	0,562	0,675	0,843	0,933	1,068	1,17	1,27	1,293	1,371	1,439
PVC/Cerne 10 pcr	0,116	0,254	0,312	0,369	0,415	0,462	0,49	0,542	0,554	0,577	0,60
PVC/Cerne 25 pcr	0,182	0,42	0,512	0,625	0,682	0,773	0,85	0,92	0,966	0,989	1,057
PVC/Cerne 40 pcr	0,257	0,593	0,716	0,894	1,006	1,129	1,24	1,35	1,397	1,453	1,554

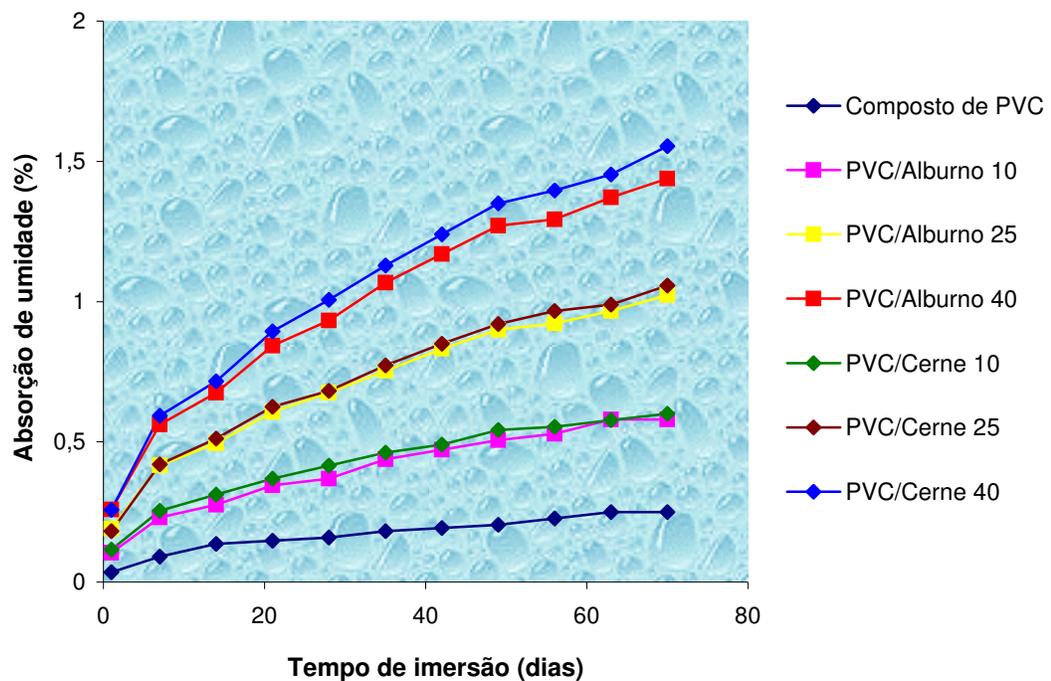


Figura 38 - Efeito do tipo e teor de madeira incorporada na absorção de água das formulações PVC/madeira estudadas

A análise da Figura 38 revela que o aumento da proporção de madeira, independente do tipo (cerne ou alburno), gera uma crescente capacidade de absorção de água pelos compósitos estudados, após a imersão em banho de água. O resultado obtido já era esperado e corrobora os trabalhos vistos na literatura (ADHIKARY, K.B., 2007; ICHAZO, M.N., 2001; JAYAMOL, G., 1997; KIM, H.J., 2006).

O comportamento observado se justifica pela presença dos numerosos grupos hidroxilas (OH) disponíveis nos principais constituintes da madeira, resultando numa alta hidrofiliçidade, como visto na seção 3.2.1. Logo, a adição crescente de madeira que é a principal responsável por tal fenômeno em WPCs com matrizes termoplásticas, tende a aumentar também o caráter hidrofílico desses compósitos, resultando numa maior retenção de água. Já o composto de PVC, por apresentar baixa higroscopicidade, tende a absorver quantidades bem reduzidas de umidade, como observado nessa mesma figura.

Também foi verificado que os compósitos preparados com cerne nas três composições estudadas apresentaram uma razão de absorção de água ligeiramente maior comparada aos compósitos com alburno, o que pode ser justificado pela diferença na constituição química desta região da madeira, que contém maior proporção de celulose e lignina ou ainda a uma provável diferença estrutural, como por exemplo, uma maior proporção de celulose amorfa, já que os grupos OH da região cristalina da celulose tendem a formar ligações hidrogênio com as cadeias paralelas, levando à redução de absorção de água (SREEKALA, M.S., 2002).

O composto de PVC e o compósito PVC/alburno 10 pcr apresentaram saturação de absorção de água na 9ª semana de imersão, que correspondeu a 0,25% e 0,58% de aumento de peso, respectivamente (Tabela 12). Para os outros compósitos, com exceção do PVC/cerne 10 pcr, não foi visto mudança significativa na inclinação da curva que sugerisse a proximidade do ponto de saturação de absorção (FSP ou Fiber Saturation Point). Apesar disso, os valores de absorção de água encontrados são infinitamente menores comparados ao FSP de muitas madeiras que normalmente se

situam entre 27 e 30% (MORRELL, J.J., 2002). Esse resultado indica que a matriz de PVC interagiu com as partículas de madeira, recobrando-as satisfatoriamente, limitando desta forma a difusão da água nos compósitos. Provavelmente o mecanismo de absorção restringiu-se às partículas localizadas na superfície e às que encontravam-se intimamente associadas a elas.

5.2.1.2 - Densidade

O conhecimento da densidade dos materiais é de grande importância e muitas vezes serve como suporte para designar a aplicação do produto final. As densidades encontradas para o composto de PVC e para os seis compósitos estudados estão apresentadas na Tabela 13 e na Figura 39.

Tabela 13 – Influência do tipo e proporção de madeira na densidade dos compósitos PVC/madeira

Amostra	Densidade (g/cm ³)			
	0 pcr	10 pcr	25 pcr	40 pcr
PVC/Alburno	1,337	1,341	1,345	1,350
PVC/ Cerne	1,337	1,338	1,340	1,347

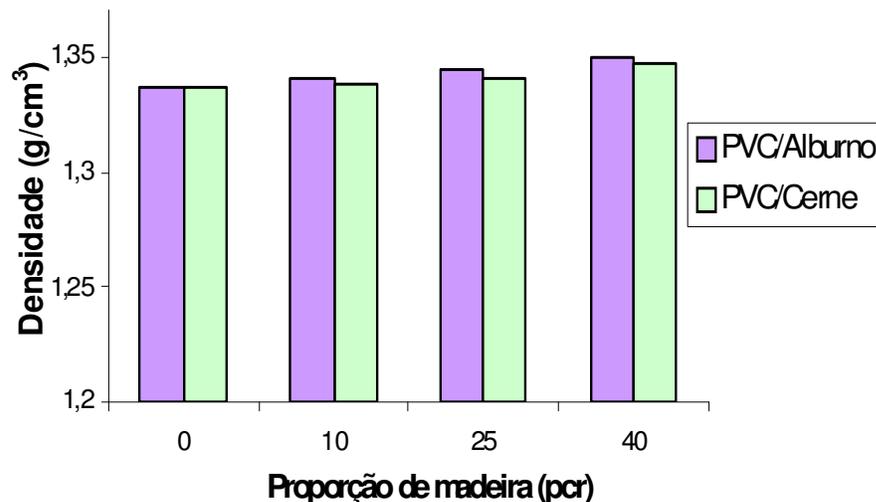


Figura 39 – Efeito do tipo e da proporção de madeira incorporada na densidade das formulações preparadas

Os resultados encontrados mostram que a adição crescente do pó de madeira causa uma pequena variação na densidade dos compósitos comparada ao composto, apontando uma ligeira tendência ao aumento da densidade com o aumento do teor de carga (Tabela 13 e Figura 39). Esse resultado já era esperado e é atribuído ao maior valor de densidade das madeiras (aproximadamente $1,45 \text{ g/cm}^3$) comparada ao composto de PVC ($1,337 \text{ g/cm}^3$). Quanto ao tipo de madeira incorporada não foi encontrada diferença significativa, comparando-se os compósitos com igual teor de carga.

5.2.2 - Propriedades Térmicas

O comportamento térmico dos diferentes compósitos preparados nesta Tese foi avaliado por meio da termogravimetria e por calorimetria diferencial de varredura. Essas duas técnicas são bastante difundidas e amplamente empregadas no estudo de materiais poliméricos devido à importância das informações geradas, principalmente para o processamento e aplicação do produto final. A seguir estão apresentados os resultados pertinentes à caracterização térmica dos compósitos.

5.2.2.1 - Termogravimetria (TG)

Os resultados obtidos por termogravimetria revelam que os compósitos PVC/pó de madeira preparados tanto com alburno, como com cerne apresentam um comportamento térmico bastante semelhante ao composto de PVC. Como pode ser observado nas Figuras de 40 a 46, tanto o composto de PVC como os compósitos preparados com ambos os tipos de madeira apresentam um perfil de degradação térmica que ocorre em dois momentos mais acentuadamente. No primeiro estágio é observada uma decomposição térmica que ocorre aproximadamente entre $220 \text{ }^\circ\text{C}$ e $340 \text{ }^\circ\text{C}$, logo depois, em aproximadamente $400 \text{ }^\circ\text{C}$ se inicia um outro estágio de degradação, que termina quando a temperatura atinge um valor próximo a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. O primeiro estágio é atribuído à decomposição térmica da madeira e à primeira etapa de decomposição do PVC, que envolve a reação de desidrocloração (liberação de HCl). Já

o segundo estágio é referente à segunda etapa de decomposição do PVC, em que ocorre a cisão das seqüências poliênicas conjugadas formadas em consequência da desidrocloração do PVC (AHMAD, Z., 2007; RODOLFO Jr., A., 2007).

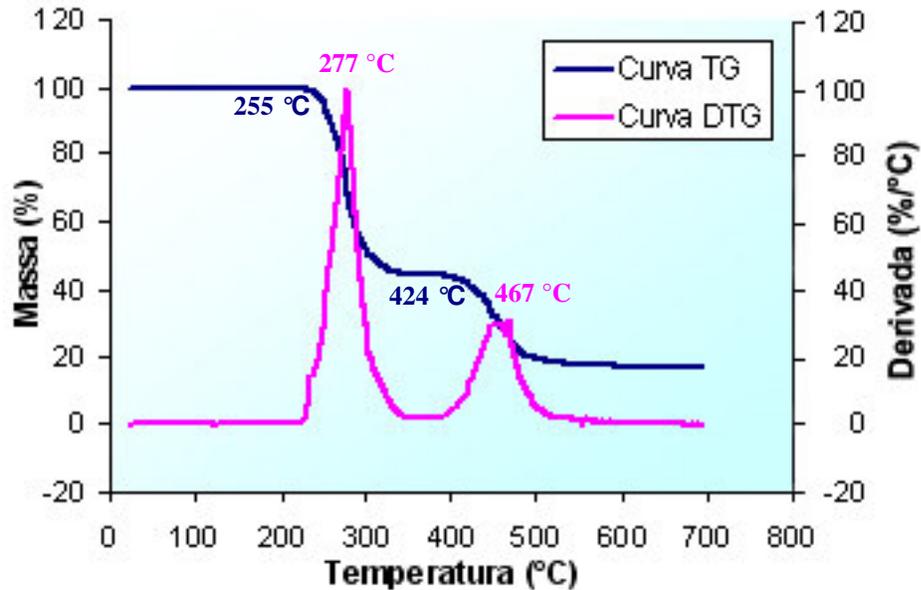


Figura 40 – Curvas TG e DTG obtidas para o composto de PVC

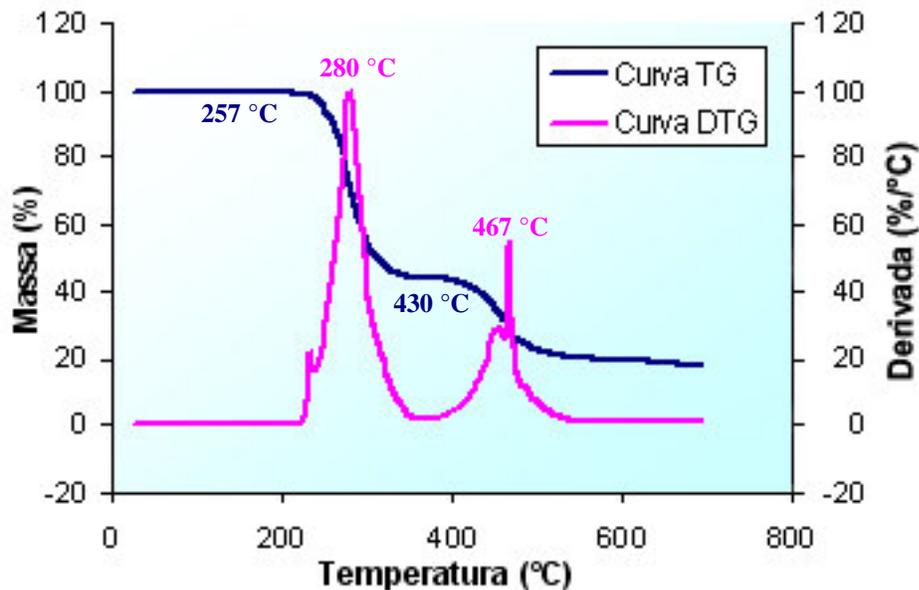


Figura 41 – Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/alburno 10 pcr

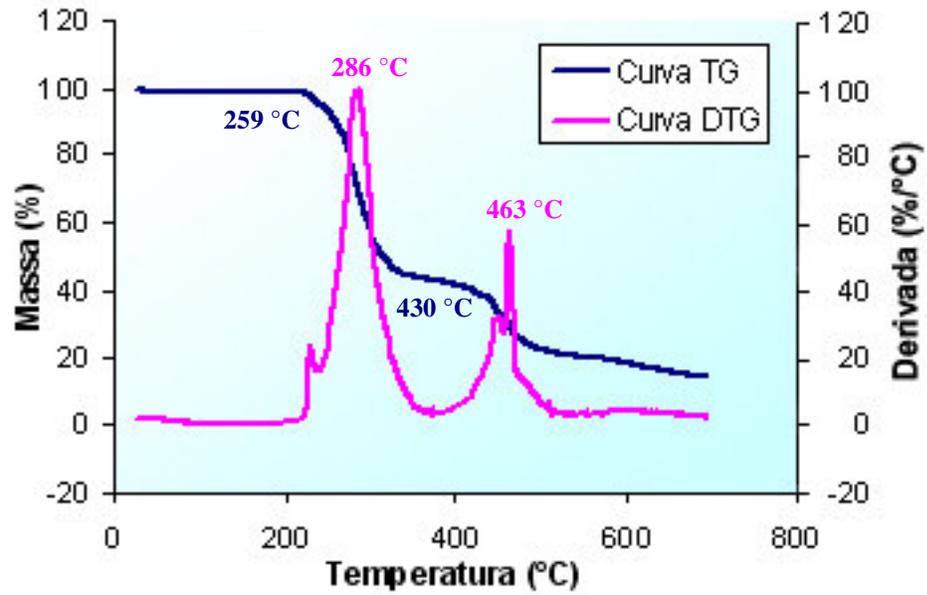


Figura 42 – Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/alborno 25 pcr

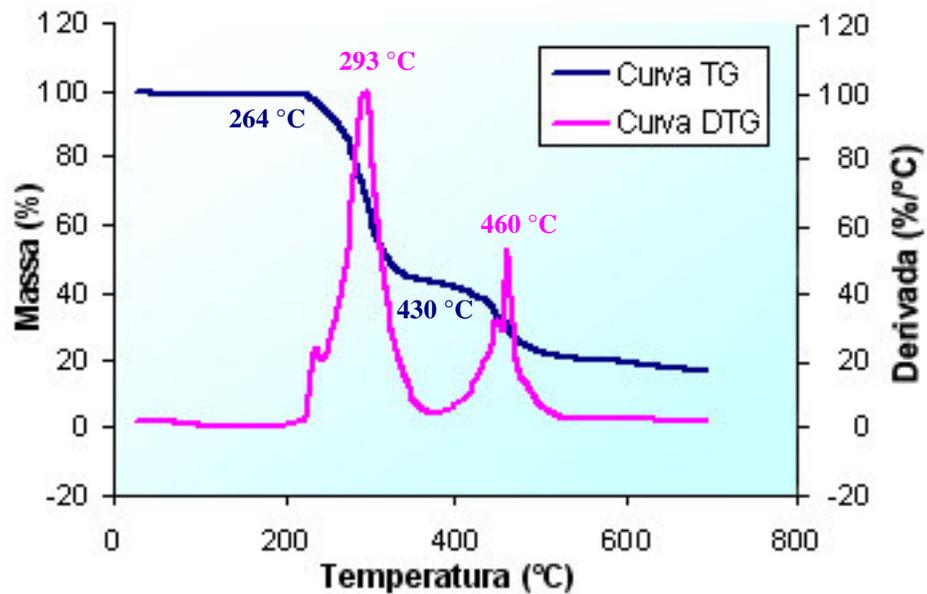


Figura 43 – Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/alborno 40 pcr

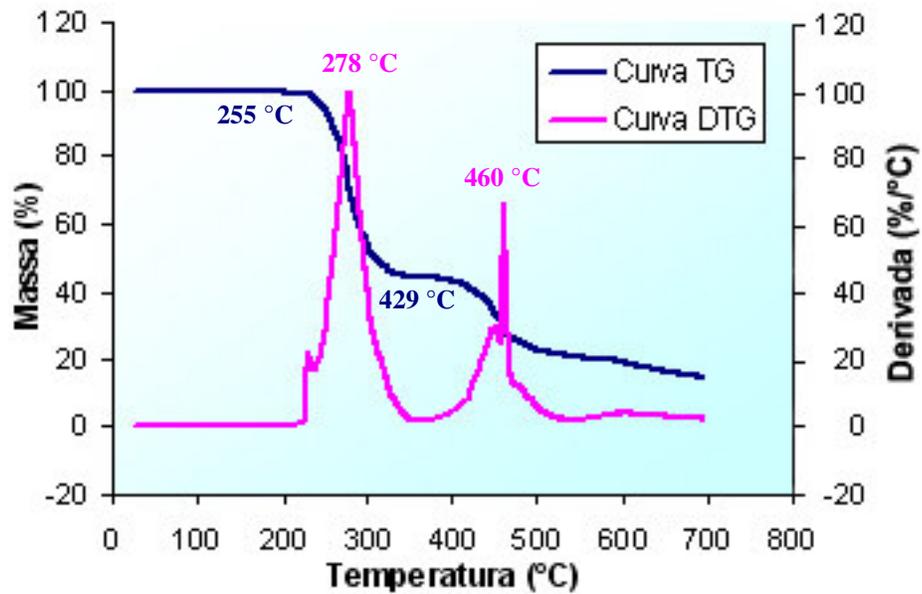


Figura 44 – Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/cerne 10 pcr

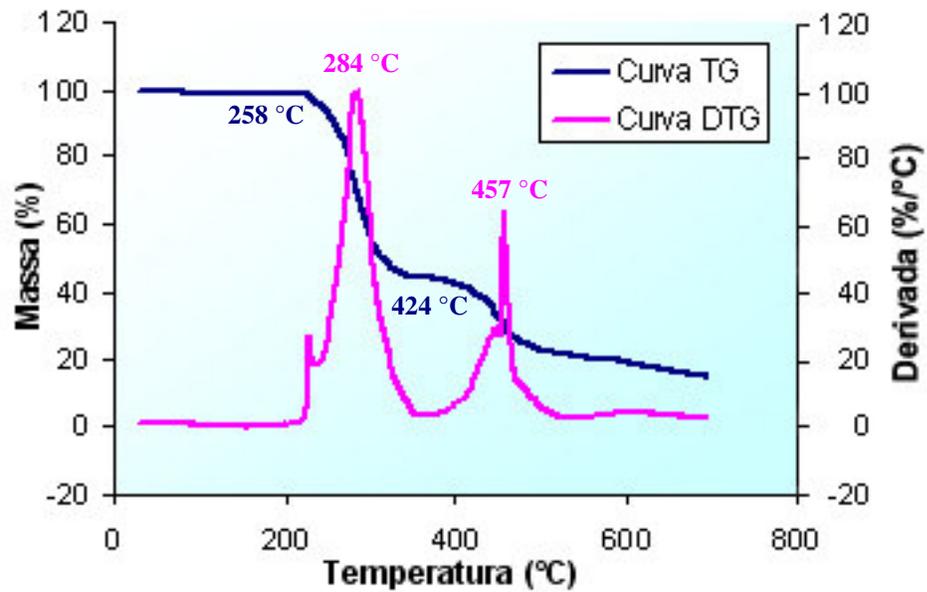


Figura 45 – Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/cerne 25 pcr

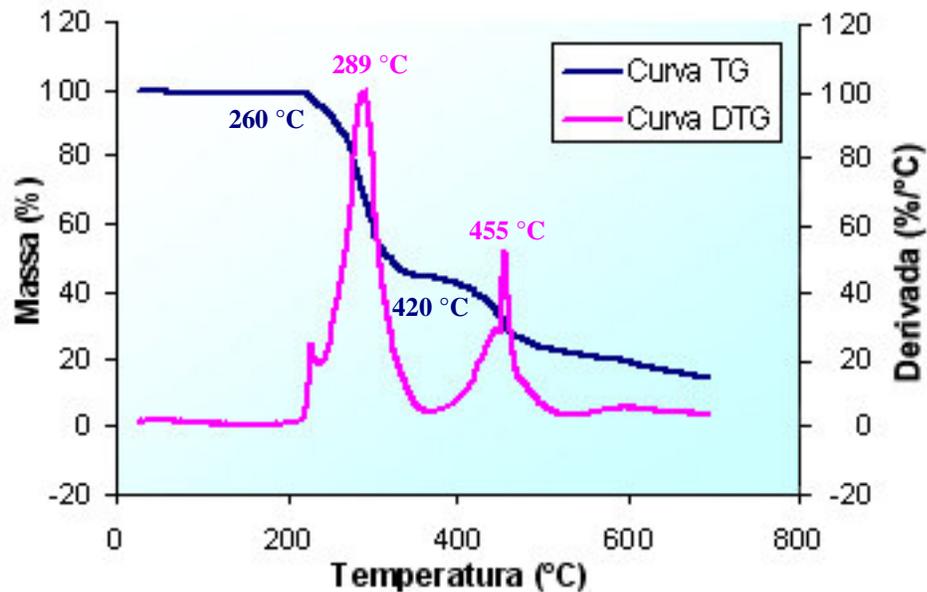


Figura 46 – Curvas TG e DTG obtidas para o compósito PVC/cerne 40 pcr

As Figuras 48 e 50 apresentam a sobreposição das curvas DTG obtidas para os compósitos PVC/alburno e PVC/cerne, respectivamente. Como pode ser observado, a incorporação crescente da madeira desloca a temperatura do primeiro pico da curva DTG para maiores valores, sugerindo que uma melhor estabilidade térmica dos compósitos foi alcançada. Entretanto, o segundo pico das curvas DTG apresenta um comportamento inverso. Além disso, os valores de perda de massa até a temperatura DTG 1 que foram de 28% para o composto de PVC, 28%, 30% e 31% para os compósitos PVC/alburno com 10, 25 e 40 pcr de madeira e de 28%, 29% e 31% para os compósitos PVC/cerne com 10, 25 e 40 pcr de madeira, respectivamente não confirmam a indicação de melhoria na estabilidade térmica dos compósitos.

A mesma observação é obtida para as temperaturas *onset* da curva TG. Apesar do ligeiro aumento nos valores *onset* retirados da primeira inflexão da curva TG (Tabela 14), sugerindo uma melhoria na estabilidade térmica dos compósitos com a adição crescente de madeira, as Figuras 47 e 49 que apresentam a sobreposição das curvas TG para os compósitos PVC/alburno e PVC/cerne, respectivamente, bem como os

valores *onset* da segunda inflexão da curva TG, mostram que a estabilidade térmica dos compósitos não foi alterada significativamente.

Quanto ao tipo de madeira incorporada, apesar de ter sido observada uma estabilidade térmica ligeiramente maior para a madeira retirada da região do cerne (seção 5.1.3), os resultados obtidos para os compósitos preparados com ambos os tipos de madeira na mesma proporção não exibiram diferença significativa no comportamento térmico, como pode ser comprovado pelos resultados obtidos da temperatura do primeiro pico da curva DTG e da temperatura *onset* da primeira inflexão da curva (Tabela 14). Esta afirmação se pautou no desvio padrão de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ apresentado pelo equipamento de termogravimetria usado para este estudo.

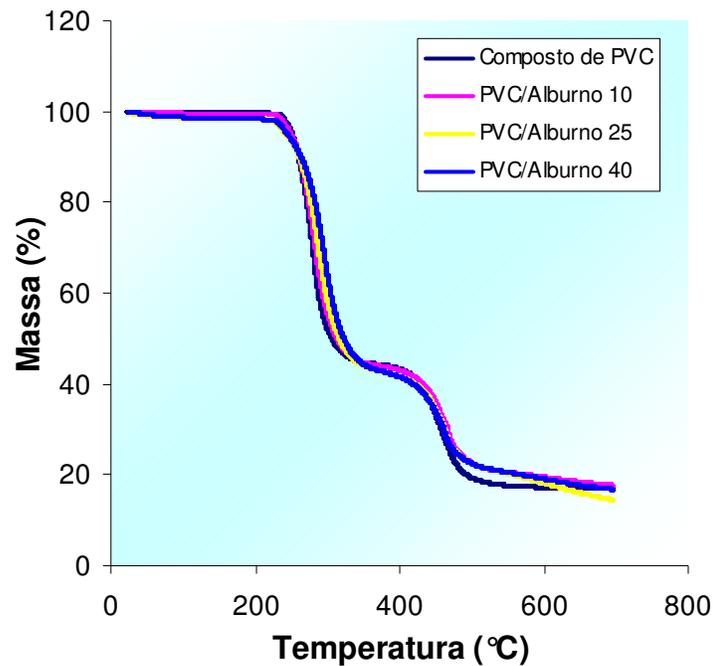


Figura 47 – Curvas TG obtidas para o composto de PVC e compósitos PVC/alburno nas três diferentes composições estudadas (10, 25 e 40 pcr de madeira)

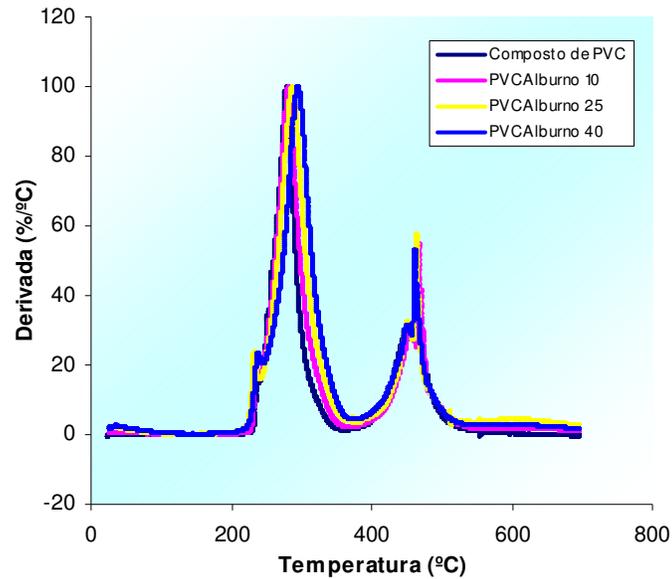


Figura 48 – Curvas DTG obtidas para o composto de PVC e compósitos PVC/alburno nas três diferentes composições estudadas (10, 25 e 40 pcr de madeira)

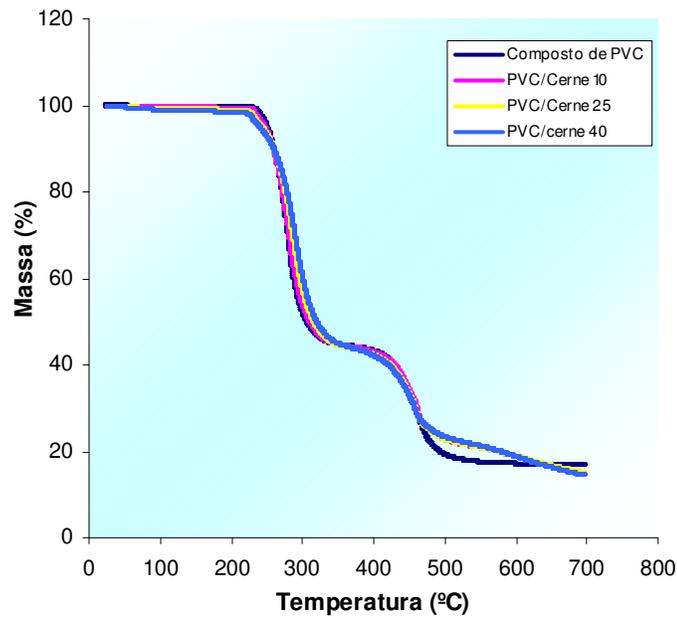


Figura 49 – Curvas TG obtidas para o composto de PVC e compósitos PVC/cerne nas três diferentes composições estudadas (10, 25 e 40 pcr de madeira)

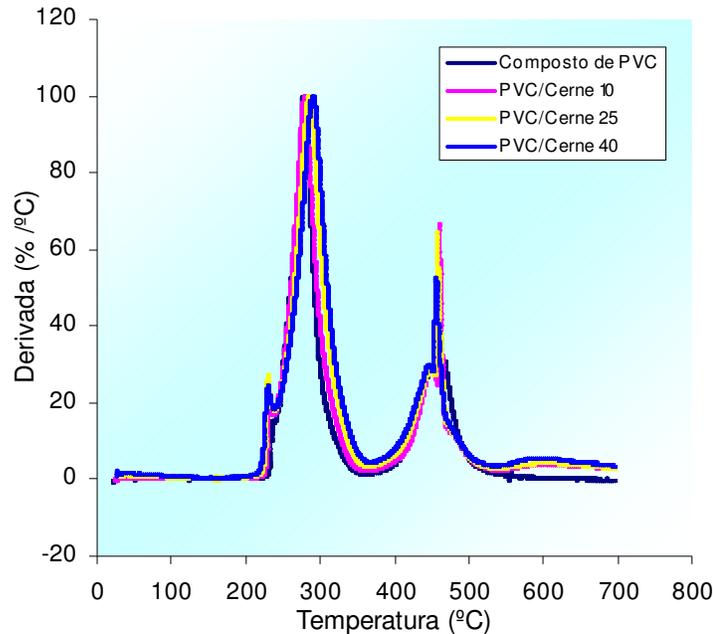


Figura 50 – Curvas DTG obtidas para o composto de PVC e compósitos PVC/cerne nas três diferentes composições estudadas (10, 25 e 40 pcr de madeira)

Tabela 14 – Temperaturas obtidas do primeiro pico da curva DTG (DTG 1), do segundo pico da curva DTG (DTG 2), do *onset* da primeira inflexão da curva TG (*onset* 1) e do *onset* da segunda inflexão da curva TG (*onset* 2).

Amostra	DTG 1 (°C)	DTG 2 (°C)	<i>onset</i> 1 (°C)	<i>onset</i> 2 (°C)
Composto de PVC	277	467	255	424
PVC/Alburno 10 pcr	280	467	257	430
PVC/Alburno 25 pcr	286	463	259	430
PVC/Alburno 40 pcr	293	460	264	430
PVC/Cerne 10 pcr	278	460	255	429
PVC/Cerne 25 pcr	284	457	258	424
PVC/Cerne 40 pcr	289	455	260	420

Os resultados encontrados pela técnica de termogravimetria para os compósitos estudados, apesar de não mostrarem melhoria nesta propriedade, apontam um bom desempenho destes materiais, pois de acordo com Augier (2007) é esperado um decréscimo na temperatura de decomposição térmica com o aumento do teor de carga.

5.2.2.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Informações a respeito da temperatura de transição vítrea em materiais poliméricos são de suma importância para direcionar suas possíveis aplicações, visto que acima desta temperatura, os segmentos da cadeia polimérica ganham mobilidade, o que pode resultar em efeitos deletérios como, por exemplo, expansão térmica e perda do “design” original da peça.

As curvas de DSC do segundo aquecimento obtidas para os compósitos PVC/alburno e PVC/cerne estão apresentadas na Figura 51. Os resultados de temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos do *onset* do segundo aquecimento estão contidos na Tabela 15.

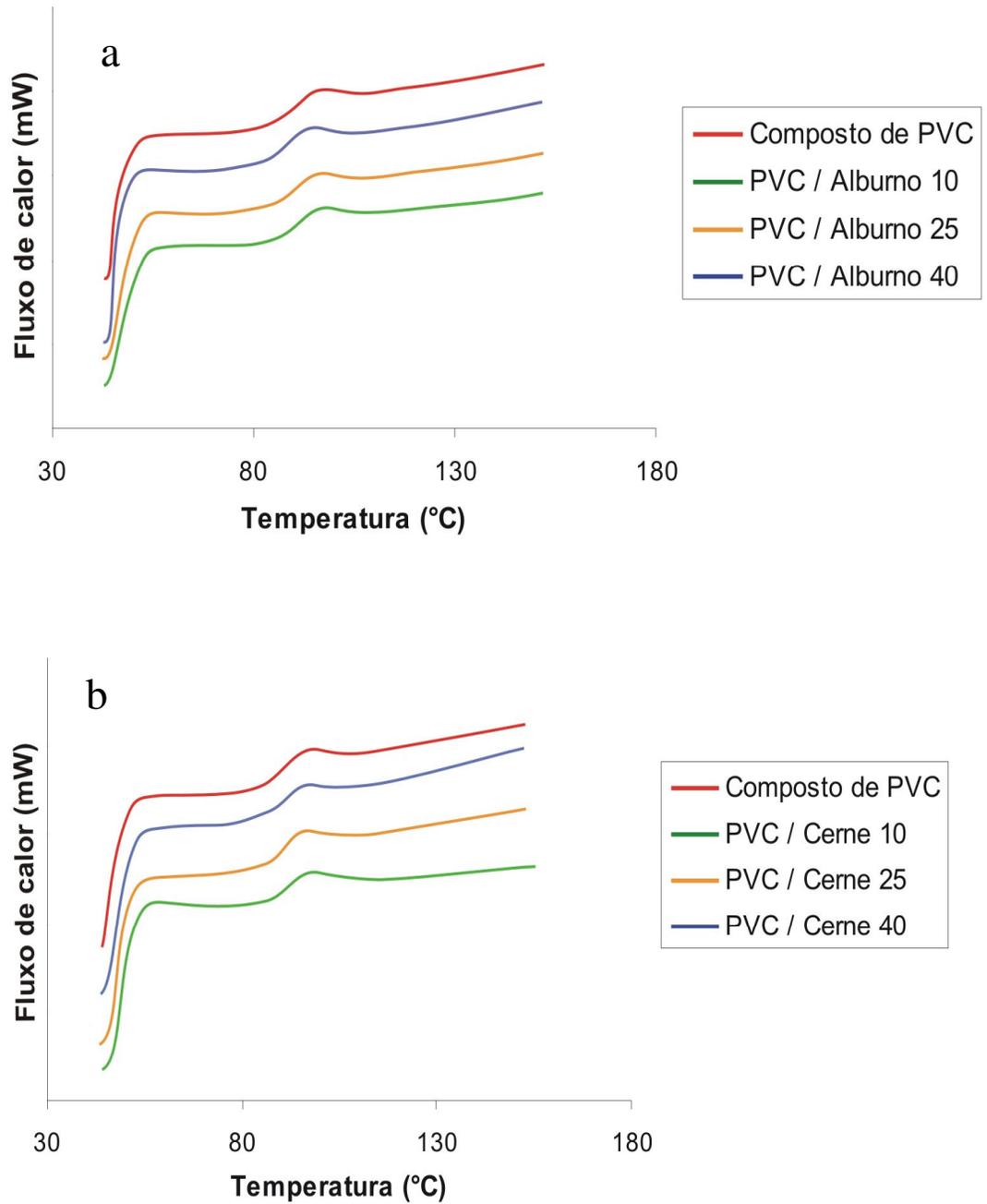


Figura 51 – Curvas de DSC obtidas do segundo aquecimento registrada para o composto de PVC e compósitos PVC/Alburno (a) e PVC/Cerne (b) nas proporções de 10, 25 e 40 pcr de madeira

Tabela 15 – Temperatura de transição vítrea (Tg) do composto de PVC e compósitos PVC/pó de madeira

Amostra	Tg (°C)
Composto de PVC	86
PVC/Alburno 10 pcr	88
PVC/Alburno 25 pcr	87
PVC/Alburno 40 pcr	86
PVC/Cerne 10 pcr	87
PVC/Cerne 25 pcr	87
PVC/Cerne 40 pcr	87

A análise das curvas de DSC (Figura 51), bem como as temperaturas de transição vítrea obtidas para os compósitos (Tabela 15) revelam que a adição da madeira tanto do cerne quanto do alburno, nas três proporções estudadas, não influenciaram na Tg dos compósitos, já que os valores encontrados situam-se numa faixa entre 86 °C e 88 °C e o desvio padrão do equipamento de DSC utilizado neste estudo é de ± 2 °C.

5.2.3 - Propriedades Mecânicas

O comportamento mecânico de materiais poliméricos é caracterizado pelo modo com que esses respondem às solicitações mecânicas aplicadas e são de grande importância e interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos e/ou exigências que estes materiais devem atender na maior parte de suas aplicações (CANEVAROLO Jr, S.V., 2003; CANEVAROLO Jr, S.V., 2002).

Para o estudo dos compósitos PVC/alburno e PVC/cerne foram realizados 3 tipos de ensaios mecânicos (tração, flexão e impacto). Os resultados obtidos em cada um dos ensaios estão discutidos a seguir.

5.2.3.1 - Propriedades de Tração

A Tabela 16 apresenta um sumário dos parâmetros obtidos do ensaio de tração (ASTM D 256), determinados pela média de 8 corpos de prova para cada formulação. As Figuras 52, 53, 54, 55 e 56 apresentam o modelo gráfico das propriedades de módulo de elasticidade, tensão máxima, tensão na ruptura, alongamento na tensão máxima e alongamento na ruptura, respectivamente.

Tabela 16 - Sumário dos resultados obtidos em cinco propriedades medidas no ensaio de tração, para o composto de PVC e para as seis formulações PVC/pó de madeira produzidas

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na tensão máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)
Composto de PVC	1207 ± 138	44 ± 1	41 ± 3	4,9 ± 0,4	46,6 ± 4,6
PVC/Alburno 10 pcr	1700 ± 70	39 ± 1	39 ± 1	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,2
PVC/Alburno 25 pcr	1742 ± 134	39 ± 3	39 ± 3	2,9 ± 0,3	2,9 ± 0,2
PVC/Alburno 40 pcr	1982 ± 165	39 ± 3	39 ± 3	2,4 ± 0,5	2,5 ± 0,5
PVC/Cerne 10 pcr	1710 ± 75	42 ± 5	42 ± 1	3,6 ± 0,3	3,6 ± 0,3
PVC/Cerne 25 pcr	1918 ± 68	43 ± 2	43 ± 2	3,0 ± 0,4	3,0 ± 0,4
PVC/Cerne 40 pcr	2104 ± 132	40 ± 3	40 ± 3	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,9

O resultado obtido para o parâmetro módulo de elasticidade (Figura 52) mostra que todos os compósitos estudados apresentaram valores de módulo superior ao composto de PVC.

Foi visto independentemente do tipo de madeira incorporada, que a adição crescente de carga aumenta progressivamente os valores de módulo de elasticidade dos

compósitos, indicando que a rigidez é aumentada. A explicação para este comportamento, que já era esperado e corrobora os dados obtidos na literatura (COLOM, X., 2003; JACOBY, P. 2001; VIANNA, W.L., 2004), é atribuída ao fato da madeira apresentar um módulo de elasticidade muito superior aos termoplásticos. Enquanto a madeira apresenta um módulo de 10 GPa (BLEDZKI, A.K., 1999), o composto de PVC apresentou um valor de aproximadamente 1, 2 GPa (Tabela 16).

De acordo com Bengtsson (2006), o módulo elástico é fortemente afetado pelo teor e orientação da carga incorporada, ficando a adesão interfacial com pouco poder de interferência neste aspecto.

Além da influência do teor de carga, os resultados obtidos sugerem que o tipo de madeira também influencia nesta propriedade. Os resultados obtidos para os compósitos com teor de madeira a partir de 25 pcr apontam uma maior rigidez para o cerne, já que este, aparentemente, aumentou mais significativamente os valores de módulo de elasticidade comparado aos compósitos com alburno em igual teor de carga (Figura 52).

Comparado ao composto de PVC, o aumento de rigidez gerado para os compósitos preparados com alburno na proporção de 10, 25 e 40 pcr foi de 40,8%, 44,3% e 64,2% e para os compósitos que apresentam cerne na composição com 10, 25 e 40 pcr foi de 41,7%, 58,9 % e 74,3%, respectivamente.

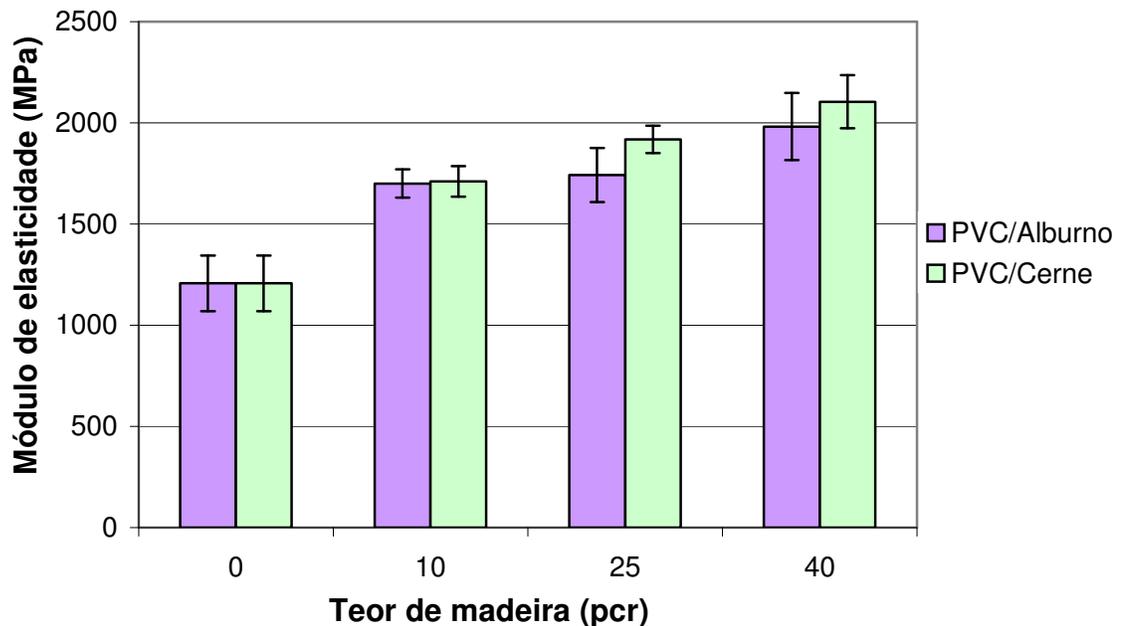


Figura 52 – Efeito do teor e tipo de madeira no módulo de elasticidade sob tração dos compósitos PVC/madeira

Na propriedade de resistência à tração, medida tanto na tensão máxima quanto no momento da ruptura (Figuras 53 e 54, respectivamente), foi visto de uma maneira global que a adição de madeira independente do teor incorporado não compromete esta propriedade, já que os valores obtidos não mostram diferenças significativas.

Considerando, que esta propriedade é principalmente afetada pela adesão interfacial (MALDAS, D., 1994; MATUANA, L.M, 1995) e pelo tamanho da partícula (BLEDZKI, A.K., 1999), pode-se concluir pela resposta obtida no ensaio, que ocorreu uma moderada adesão entre o pó de madeira e a matriz de PVC, já que não houve queda significativa nesta propriedade. Segundo Bengtson (2005), quando os compósitos apresentam fraca adesão entre a madeira e o polímero é esperada uma queda nesta propriedade.

Em relação à ligeira oscilação nos valores decorrente do teor de pó de madeira incorporado, pode-se inferir que houve uma pequena diferença na distribuição

granulométrica nos diferentes corpos de prova, resultando inclusive num alto desvio padrão.

Em função do tipo de madeira incorporada, os resultados obtidos sugerem uma melhor adesão interfacial para os compósitos preparados com cerne, já que os valores obtidos foram ligeiramente maiores. Este fato pode estar relacionado a duas hipóteses: (1) a estrutura química e/ou física do cerne é mais favorável à adesão na matriz polimérica; e (2) a madeira do alburno apresenta uma proporção maior de partículas com granulometria mais elevada, prejudicando sua adesão na matriz. As observações contidas neste parágrafo servem apenas como sugestões, já que os valores de desvio padrão obtidos, não permitem tal afirmação.

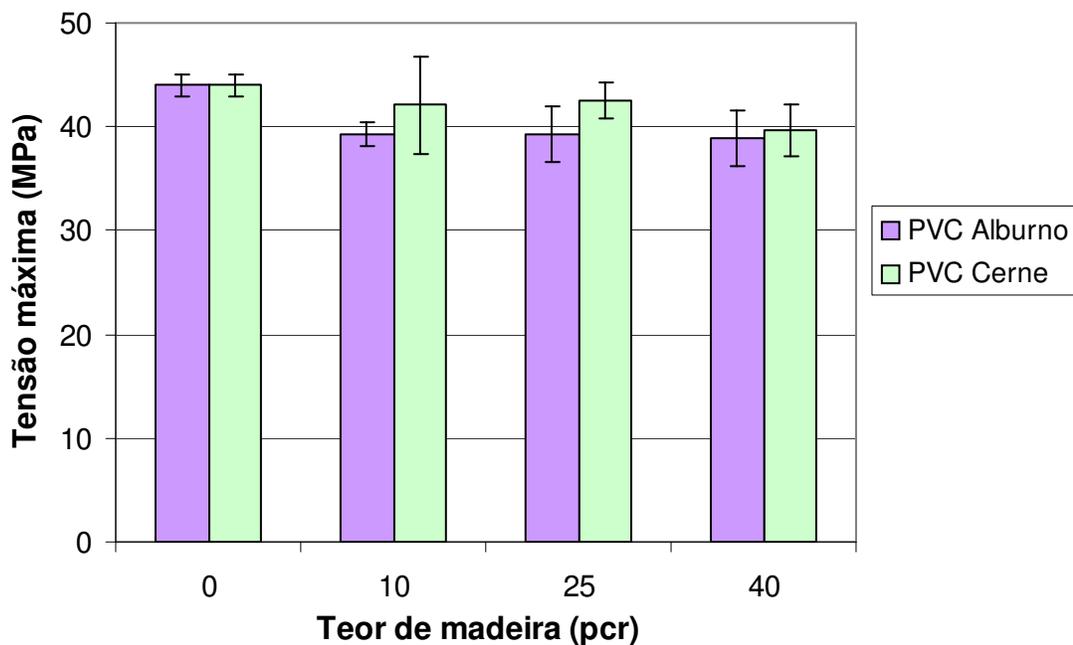


Figura 53 – Efeito do teor e tipo de madeira na resistência à tração na tensão máxima dos compósitos PVC/madeira

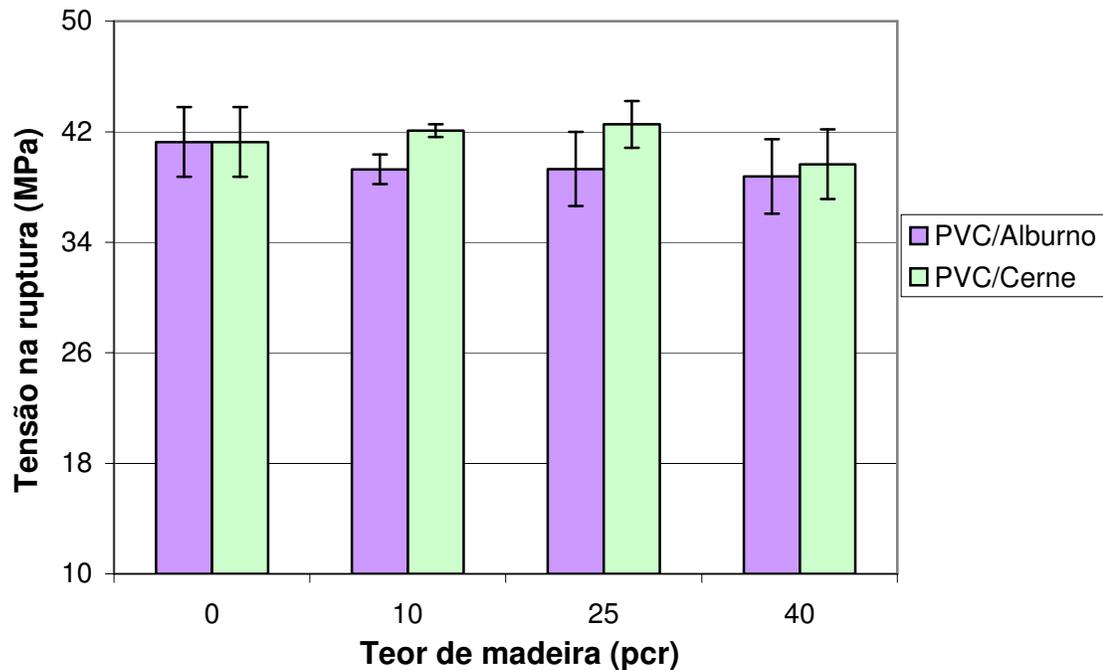


Figura 54 – Efeito do teor e tipo de madeira na resistência à tração na ruptura dos compósitos PVC/madeira

Em relação ao alongamento na tensão máxima (Figura 55) e alongamento na ruptura (Figura 56), foi percebida uma queda significativa nos valores dos compósitos em relação ao composto de PVC independente do tipo de madeira incorporada.

No alongamento na tensão máxima foi observada uma queda de 49,3%, 42,3% e 51,3% para os compósitos PVC/alburno com 10, 25 e 40 pccr e de 28%, 39,4% e 50,7% para os compósitos PVC/cerne com 10, 25 e 40 pccr de madeira, respectivamente em relação ao composto de PVC.

A perda de capacidade de alongamento com a adição do pó de madeira fica ainda mais evidenciada na propriedade de alongamento na ruptura (Figura 56), pois enquanto o composto de PVC apresentou uma capacidade de alongamento de 46,6%, os compósitos apresentaram valores próximos a 3%, ou seja, a adição da madeira reduziu em aproximadamente 90% a capacidade de alongamento dos compósitos.

Os resultados obtidos para as propriedades: alongamento na tensão máxima e alongamento na ruptura já eram esperados, uma vez que a presença da madeira limita a ductilidade da matriz polimérica (JACOBY, P., 2001; VIANNA, W.L., 2004). Assim sendo, foi visto que o aumento da proporção de madeira por tornar o compósito menos dúctil, tende a reduzir progressivamente estas propriedades.

Em relação ao tipo de madeira incorporada, foi observado um resultado ligeiramente melhor para os compósitos preparados com cerne, principalmente na composição de 10 pcr (Figuras 55 e 56). Este resultado indica que pode ter ocorrido uma adesão interfacial mais eficiente para os compósitos preparados com cerne, e corrobora os resultados obtidos nas propriedades de resistência à tração na tensão máxima e na ruptura.

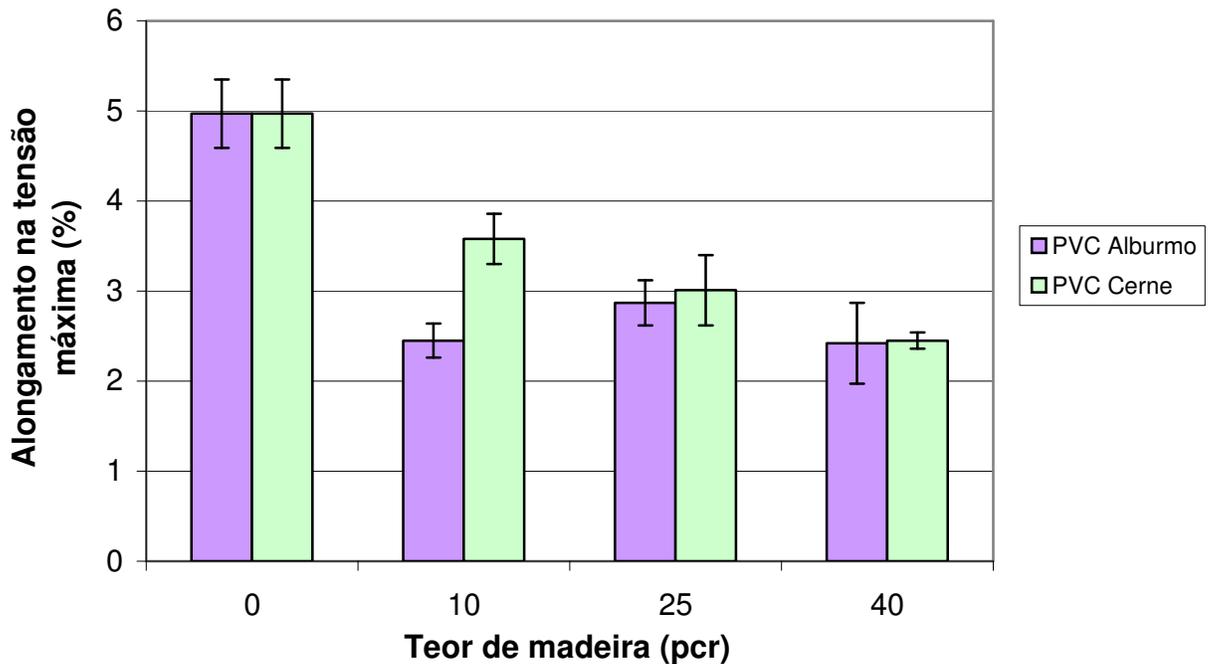


Figura 55 – Efeito do teor e tipo de madeira no alongamento na tensão máxima dos compósitos PVC/madeira

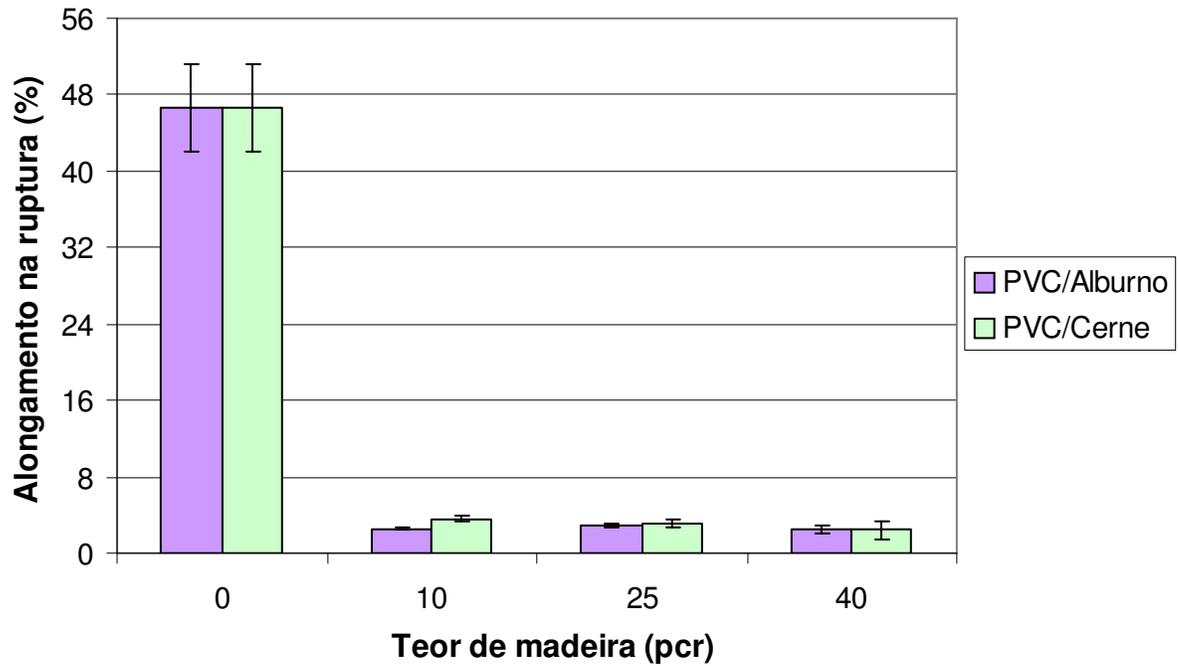


Figura 56 – Efeito do teor e tipo de madeira no alongamento na ruptura dos compósitos PVC/madeira

5.2.3.2 - Propriedades de Flexão

O sumário dos parâmetros obtidos no ensaio de flexão (ASTM D790) determinados pela média de 5 corpos de prova para cada formulação está apresentado na Tabela 17. As Figuras 57, 58 e 59 apresentam o modelo gráfico obtido para o módulo de elasticidade, tensão máxima de flexão e alongamento na tensão máxima de flexão, respectivamente.

Tabela 17 – Sumário dos resultados de três diferentes propriedades avaliadas no ensaio de flexão para o composto de PVC e para as seis formulações PVC/ pó de madeira produzidas

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão máxima na flexão (MPa)	Alongamento na tensão máxima (%)
Composto de PVC	2163 ± 45	77 ± 1	6,1 ± 0,2
PVC / Alburno 10 pcr	2467 ± 62	79 ± 2	5,1 ± 0,2
PVC / Alburno 25 pcr	2868 ± 65	78 ± 2	4,2 ± 0,2
PVC / Alburno 40 pcr	3187 ± 47	74 ± 1	3,1 ± 0,1
PVC / Cerne 10 pcr	2507 ± 60	77 ± 2	5,3 ± 0,2
PVC / Cerne 25 pcr	2904 ± 72	73 ± 4	3,9 ± 0,4
PVC / Cerne 40 pcr	3419 ± 99	75 ± 3	3,0 ± 0,3

Analisando os dados apresentados na Figura 57, verifica-se que a incorporação crescente tanto do cerne quanto do alburno promove um melhoramento progressivo no módulo de elasticidade dos compósitos PVC/madeira, indicando que os compósitos tornam-se gradativamente mais rígidos com o aumento do teor de madeira. Assim como no módulo de elasticidade obtido no ensaio de tração, o resultado encontrado neste ensaio já era esperado devido ao maior módulo da carga e corrobora os estudos reportados na literatura (CUI, Y., 2008; KUAN, C.F., 2005).

Comparando a influência do tipo de madeira incorporada na formulação dos compósitos, foi visto que os compósitos preparados com cerne apresentaram valores mais expressivos de módulo elástico comparados aos compósitos preparados com alburno, apontando sua maior rigidez. Essa diferença foi melhor percebida nos compósitos em que o teor de carga é maior, ficando mais fortemente evidenciada na formulação com 40 pcr de madeira (Figura 57).

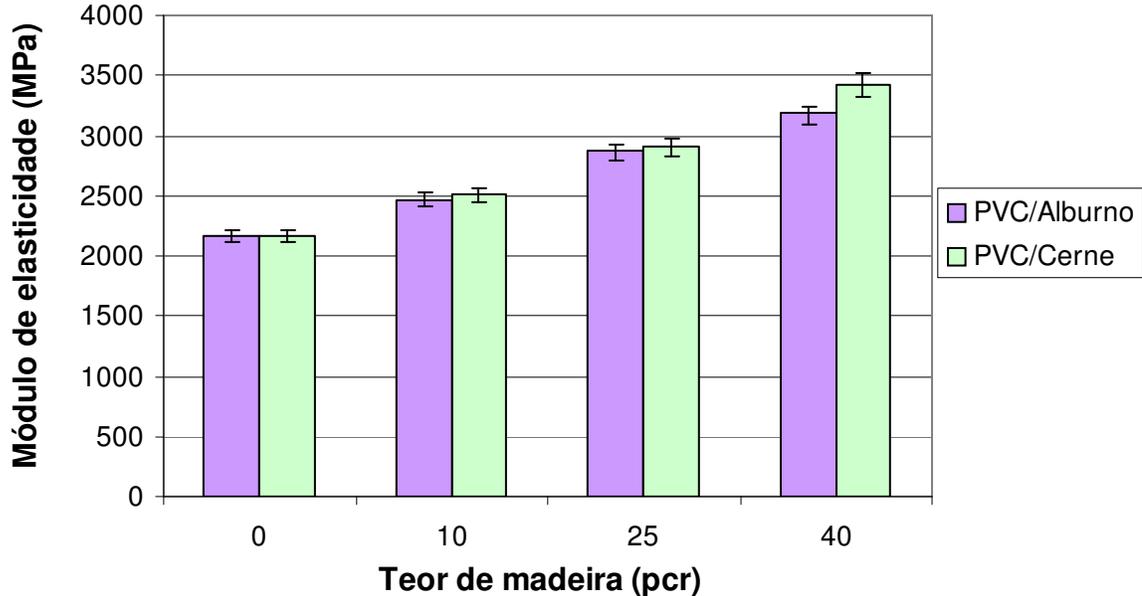


Figura 57 – Efeito do teor e tipo de madeira no módulo de elasticidade sob flexão dos compósitos PVC/madeira

Os resultados de tensão máxima, obtidos no ensaio de flexão revelam que a adição da madeira não compromete o comportamento mecânico dos compósitos para esta propriedade, como pode ser visto na Figura 58.

Quanto ao tipo de madeira incorporada, os resultados obtidos neste ensaio corroboram o ensaio de tração, inferindo, de modo geral, uma adesão interfacial ligeiramente melhor para os compósitos preparados com cerne. Foi visto inclusive que, o compósito preparado com cerne na proporção de 10 pcr de madeira exibiu valor ligeiramente maior comparado ao composto de PVC, sugerindo que uma boa interação entre os componentes do compósito foi alcançada.

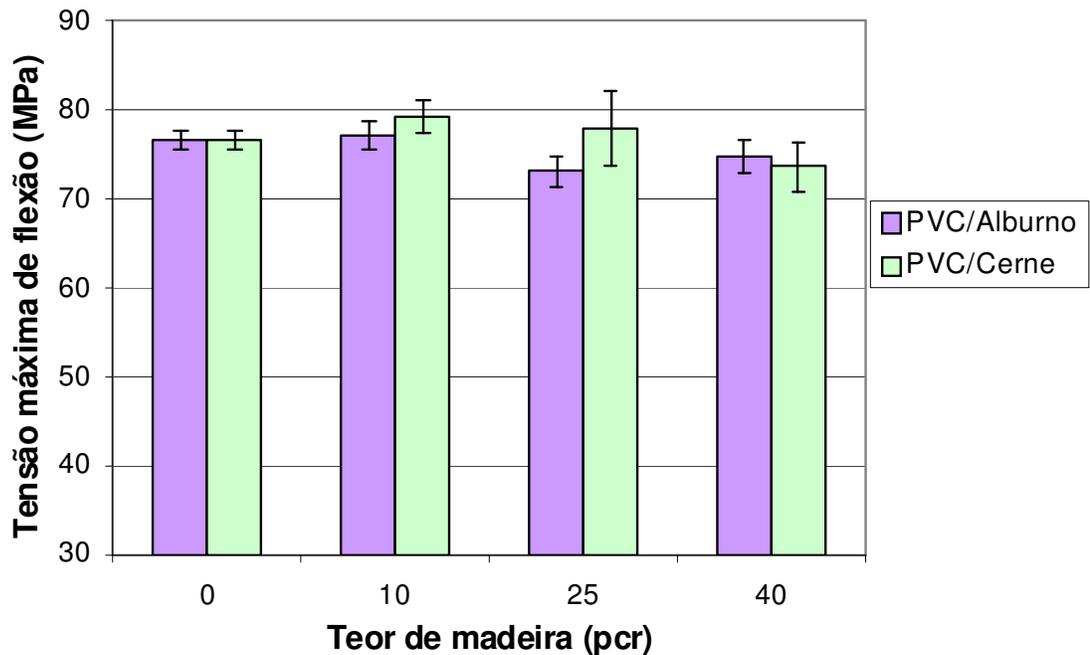


Figura 58 – Efeito do teor e tipo de madeira na tensão máxima de flexão dos compósitos PVC/madeira

A análise da propriedade alongamento na tensão máxima evidencia uma queda progressiva e significativa nos valores dos compósitos em relação ao composto de PVC (Figura 59). O decréscimo nesta propriedade foi independente do tipo de madeira incorporada, porém fortemente influenciada pelo teor de incorporação de carga, de modo que quanto maior a proporção de madeira, menor foi o alongamento obtido.

Comparando os resultados de alongamento obtidos para os compósitos, tem-se que enquanto o composto de PVC apresentou um valor de 6,1% de alongamento na tensão máxima, os compósitos PVC/pó de madeira com 10, 25 e 40 pcr apresentaram valores próximos a 5%, 4% e 3%, respectivamente. Esse comportamento é comumente observado nessa classe de compósitos e deve-se à redução da ductilidade da cadeia polimérica, propiciada pela presença da madeira, que leva ao decréscimo na capacidade de deformabilidade da matriz (GEETHAMMA, V.G., 1997; JACOBY, P., 2001; ROZMAN, H.D., 2000).

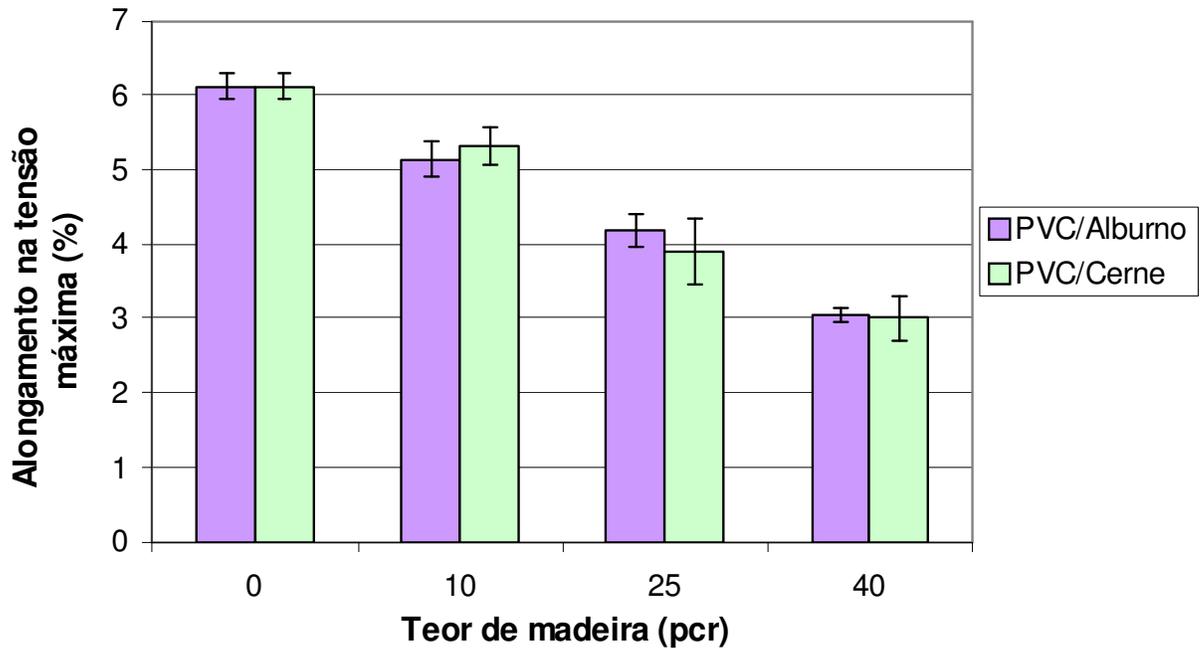


Figura 59 – Efeito do teor e tipo de madeira no alongamento na tensão máxima dos compósitos PVC/madeira

5.2.3.3 - Resistência ao Impacto Izod

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais requisitadas para especificação do comportamento mecânico de materiais poliméricos (CANEVAROLO, S.V., 2003).

A Tabela 18 e a Figura 60 apresentam a influência do teor e tipo de madeira na resistência ao impacto dos diferentes compósitos estudados.

Tabela 18 – Efeito do tipo e teor de madeira incorporada na propriedade de resistência ao impacto das formulações de PVC/madeira preparadas

Amostra	Resistência ao impacto (J/m)
Composto de PVC	49,5 ± 2,1
PVC / Alburno 10 pcr	18,6 ± 1,3
PVC / Alburno 25 pcr	11,7 ± 0,7
PVC / Alburno 40 pcr	11,7 ± 0,4
PVC / Cerne 10 pcr	20,8 ± 1,1
PVC / Cerne 25 pcr	13,3 ± 1,1
PVC / Cerne 40 pcr	11,8 ± 0,7

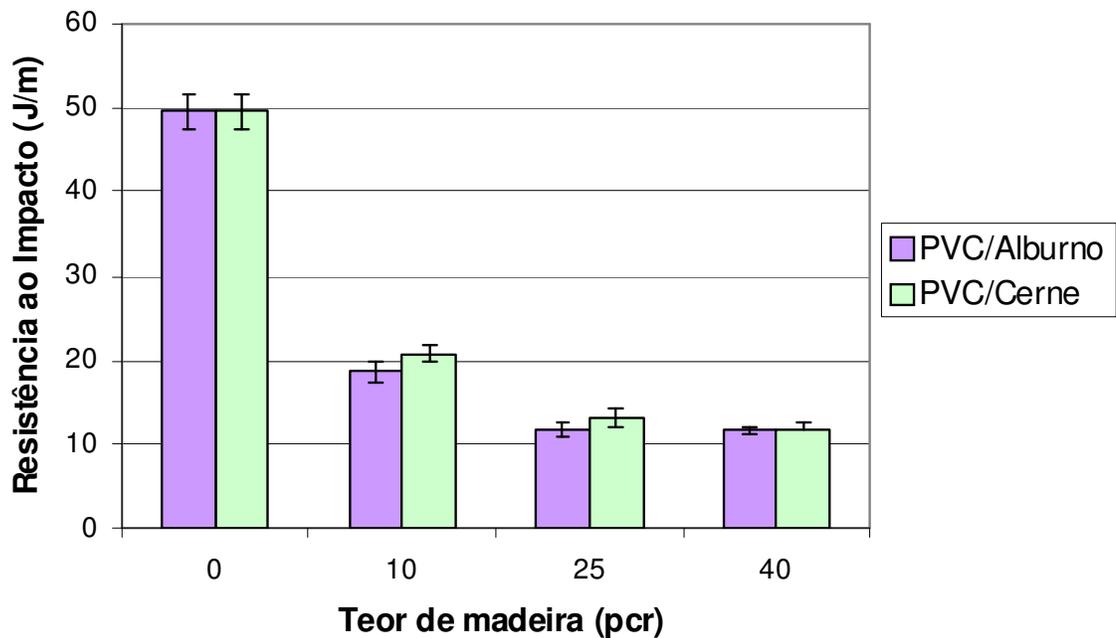


Figura 60 – Efeito do tipo e teor de madeira na resistência ao impacto dos compósitos PVC/pó de madeira

Analisando os dados apresentados na Figura 60 e Tabela 18 observa-se que a incorporação de madeira causa uma redução na tenacidade dos compósitos independente do tipo e do teor de madeira incorporada. Esse decréscimo na capacidade de absorção de energia deformacional, como verificado na queda da propriedade de resistência ao impacto, é freqüentemente reportado na literatura (CUI, L., 2008; HILLIG, E., 2006; JACOBY, P., 2001; KUAN, C.F., 2006; VIANNA, W.L., 2004), e pode ser atribuído às seguintes razões: (a) a madeira, que é um material rígido, inibe os mecanismos de tenacificação da fase polimérica; (b) a presença da madeira atua como uma descontinuidade na matriz de PVC deixando os compósitos mais frágeis, (c) possíveis defeitos na interface carga-matriz resultam numa transferência de tensões insatisfatória entre a matriz polimérica e a carga (AMIM, P.R.P., 2006; RODOLFO Jr., A., 2005; SOMBATSOMPOP, N. 2004).

Quanto ao tipo de madeira incorporada nos compósitos, o cerne mostrou uma resposta ligeiramente melhor, principalmente no compósito com 10 pcr de madeira, sugerindo mais uma vez, uma adesão interfacial mais efetiva com este tipo de madeira.

5.2.4 - Aspectos morfológicos determinados por MEV

A microscopia eletrônica de varredura possibilitou avaliar a eficiência do processo de dispersão do pó de madeira na matriz polimérica, a capacidade de molhamento da superfície da carga pela matriz de PVC e a adesão interfacial dos componentes dos compósitos. As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 61 a 66 foram obtidas a partir da análise superior das superfícies fraturadas dos corpos de prova dos diferentes compósitos submetidos ao ensaio de impacto Izod, com aumento variando de 100 a 500 vezes.

A análise das fotomicrografias infere, de um modo geral, que a dispersão da carga (pó de madeira) na matriz de PVC foi eficiente, já que nenhum aglomerado de pó de madeira foi observado nas superfícies fraturadas desses materiais.

Foi observado também que, tanto o alburno quanto o cerne adicionados na forma de pó de madeira na matriz de PVC, atuaram mais efetivamente como carga de enchimento, do que como carga reforçadora. Apesar da sutil indicação sugerida pelas Figuras 61b, 64a, e 65c de uma possível adesão interfacial, que é evidenciada pela fratura da carga juntamente com a matriz, foi visto que o mecanismo de fratura foi predominantemente conduzido pelo efeito *pull-out*, no qual a carga é arrancada da matriz no momento da fratura, deixando vazios na matriz, como pode ser visto nas Figuras 61a, 62a, 63a, 63b, 63c e 65a. Esse comportamento evidencia uma fraca adesão interfacial e explica a queda observada na propriedade de resistência ao impacto.

Quanto aos aspectos relacionados à molhabilidade, foi observado que embora algumas partículas de madeira tenham apresentado um recobrimento aparentemente satisfatório pela matriz de PVC (Figura 62b), a maior parte das partículas apresentaram uma capacidade de molhabilidade restrita, como evidenciado nas imagens apresentadas pelas Figuras 64b, 64c, 65b e 66c, resultando numa fraca adesão interfacial entre a carga e a matriz, e conseqüentemente o efeito *pull-out*.

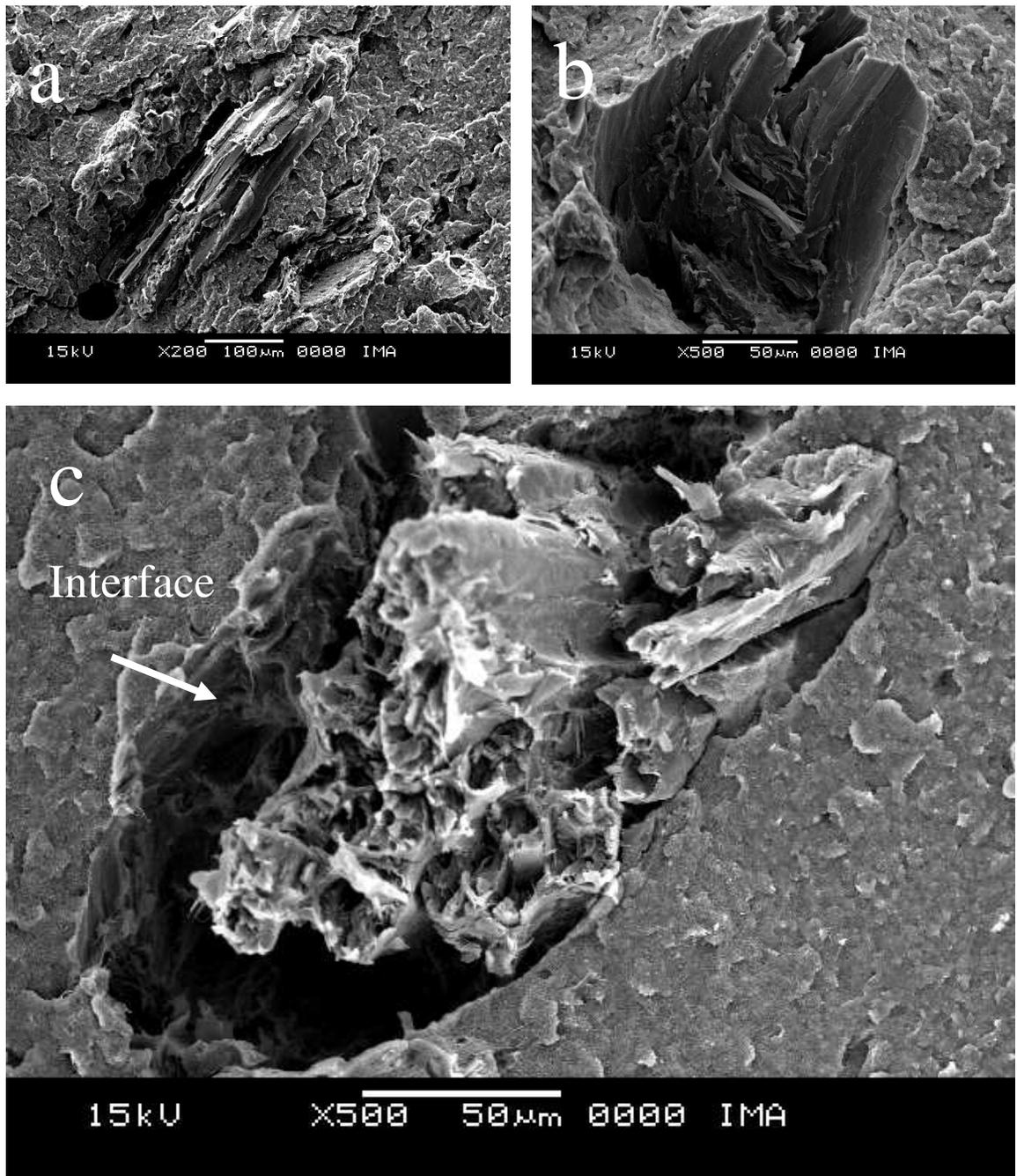


Figura 61 - Fotomicrografia de MEV obtida do composto PVC/albúmeno 10 pcr

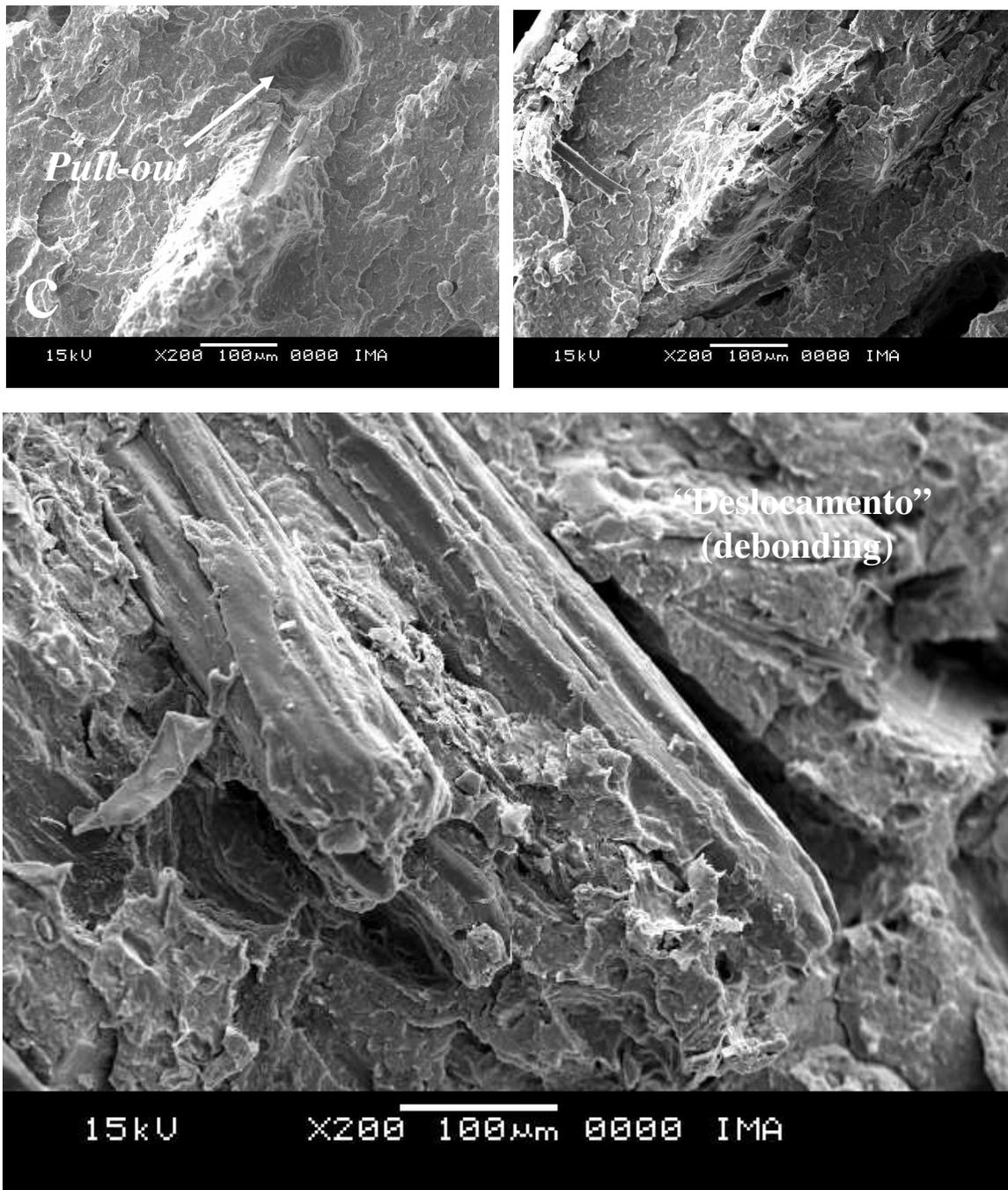


Figura 62– Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/alburno 25 pcr

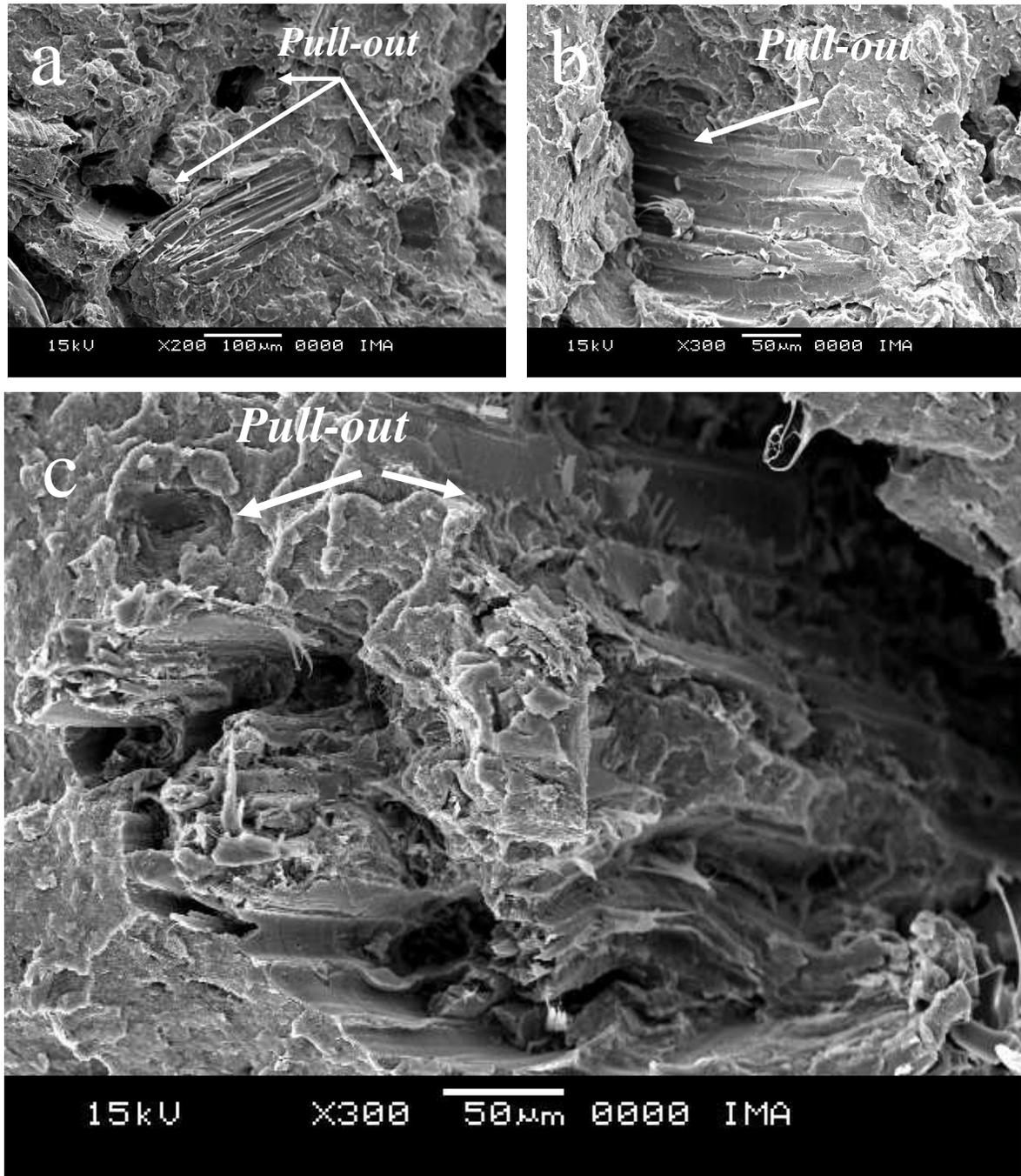


Figura 63- Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/albúmeno 40 pcr

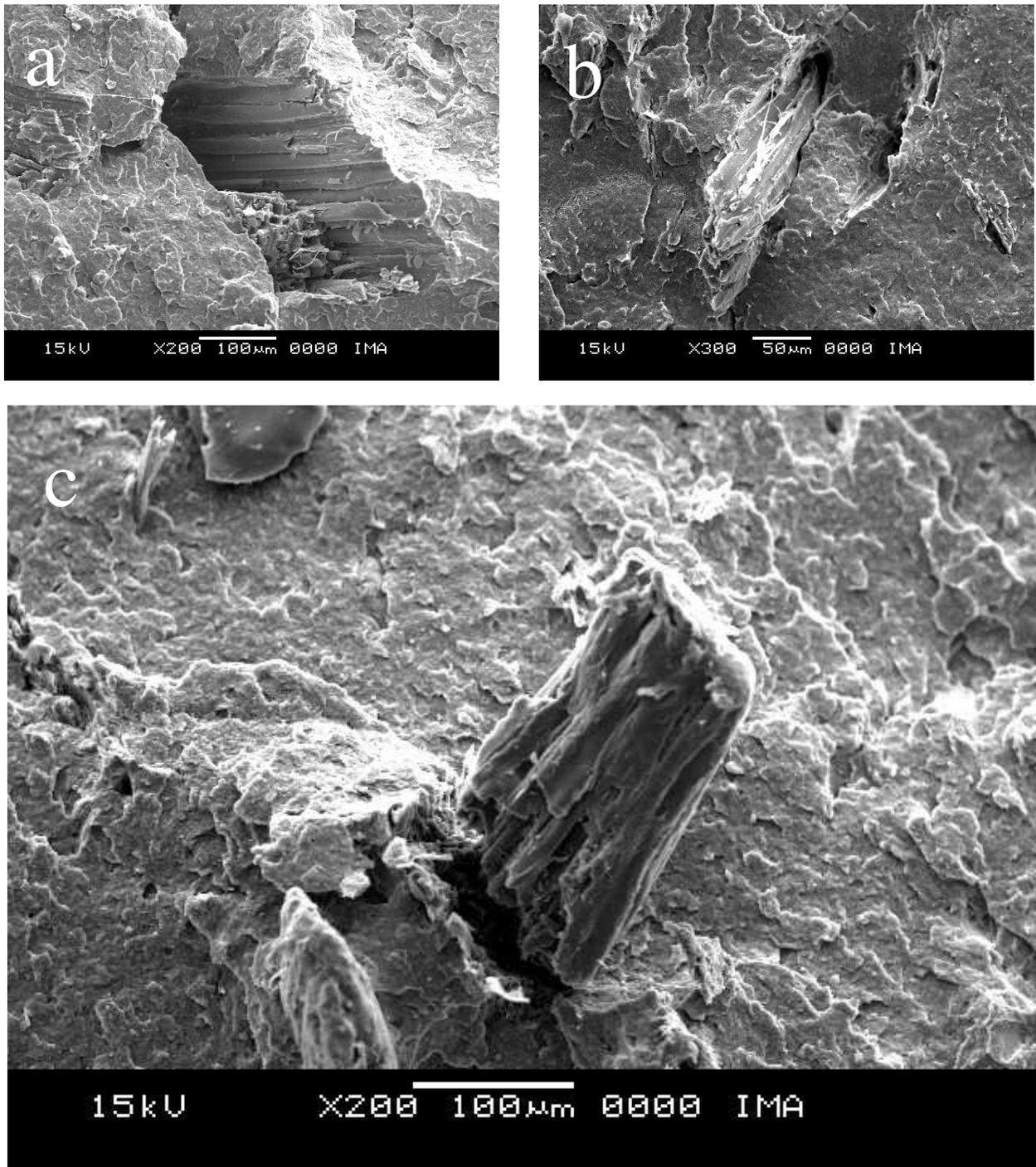


Figura 64- Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/cerne 10 pcr

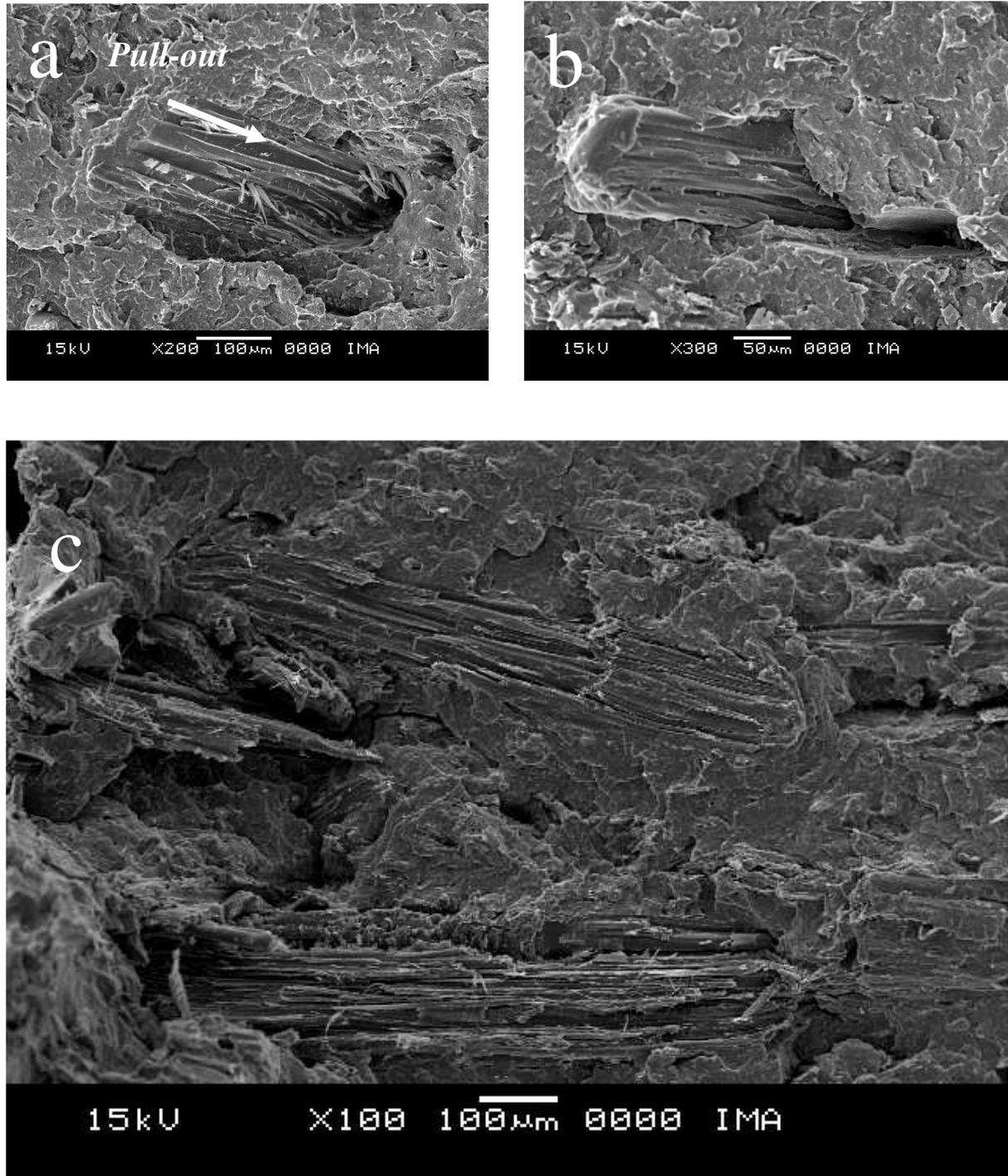


Figura 65 - Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/cerne 25 pcr

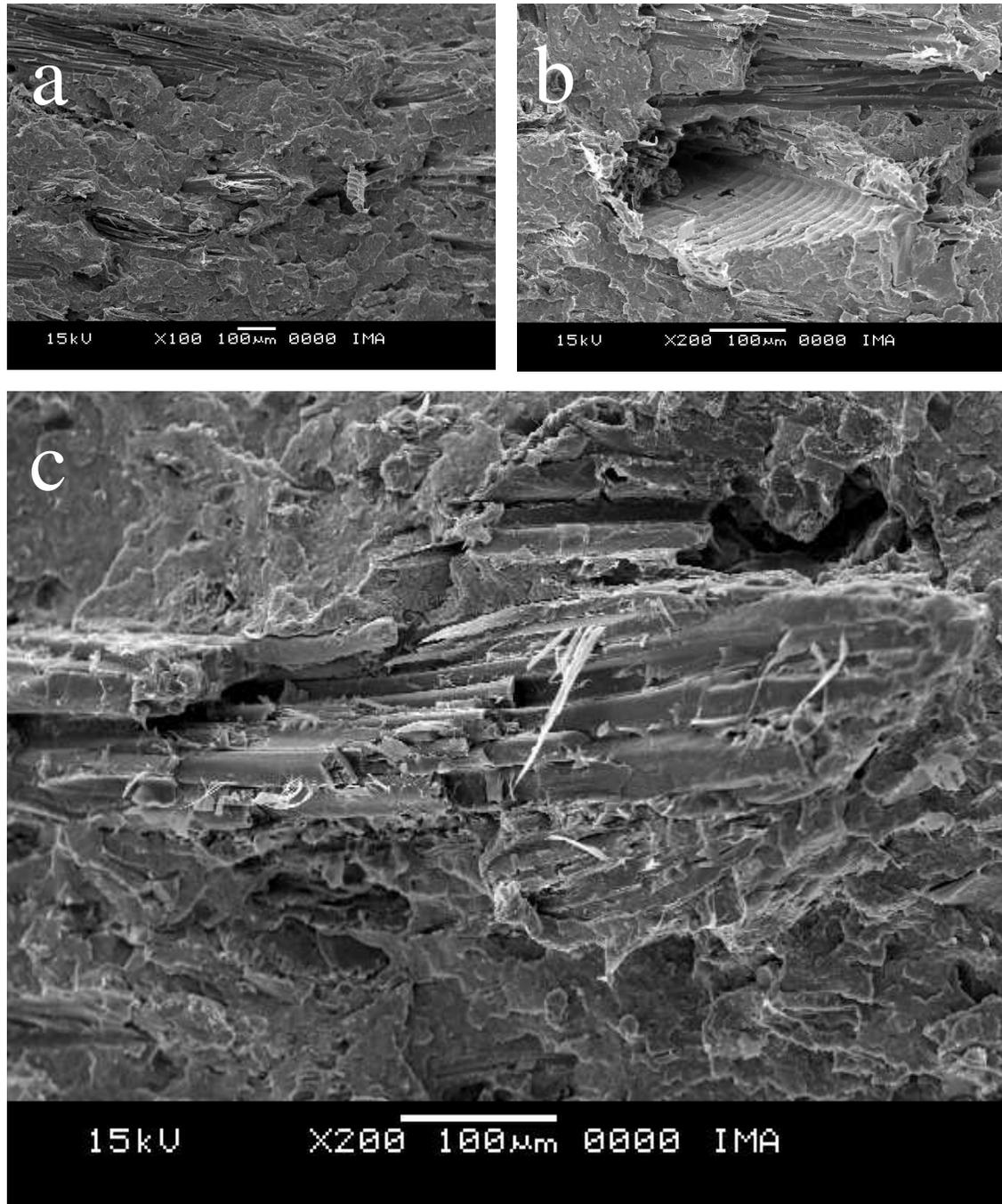


Figura 66- Fotomicrografia de MEV obtida do compósito PVC/cerne 40 pcr

5.2.5 - RMN de alto campo

Os resultados obtidos por meio das técnicas de CPMAS e VTC estão apresentados e discutidos a seguir.

5.2.5.1 - Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CPMAS)

As Figuras 67 e 68 mostram os espectros de CPMAS de ^{13}C obtidos para os compósitos PVC/alburno e PVC/cerne, respectivamente. Os deslocamentos químicos observados em aproximadamente 58 e 48 ppm são concernentes à matriz polimérica. O assinalamento em 58 ppm é referente ao CH e o localizado em 48 ppm é do CH_2 do PVC. Nesses sinais observa-se uma intensidade mais expressiva, que deve-se à maior proporção de PVC nos compósitos comparado à madeira. Os sinais localizados em aproximadamente 73, 89 e 105 ppm são referentes à madeira como visto na seção 5.1.6.1.1, podendo ser comprovado também pelo aumento na intensidade desses sinais com o aumento da proporção de madeira nos compósitos. Já o sinal situado em 34 ppm corresponde ao grupo metileno, derivado dos aditivos como pode ser verificado no espectro de ^{13}C CPMAS do composto de PVC (ANEXO C).

O alargamento na linha base dos sinais detectados é atribuído à heterogeneidade e amorficidade dos compósitos PVC/madeira, como já era esperado devido à natureza dos componentes isolados.

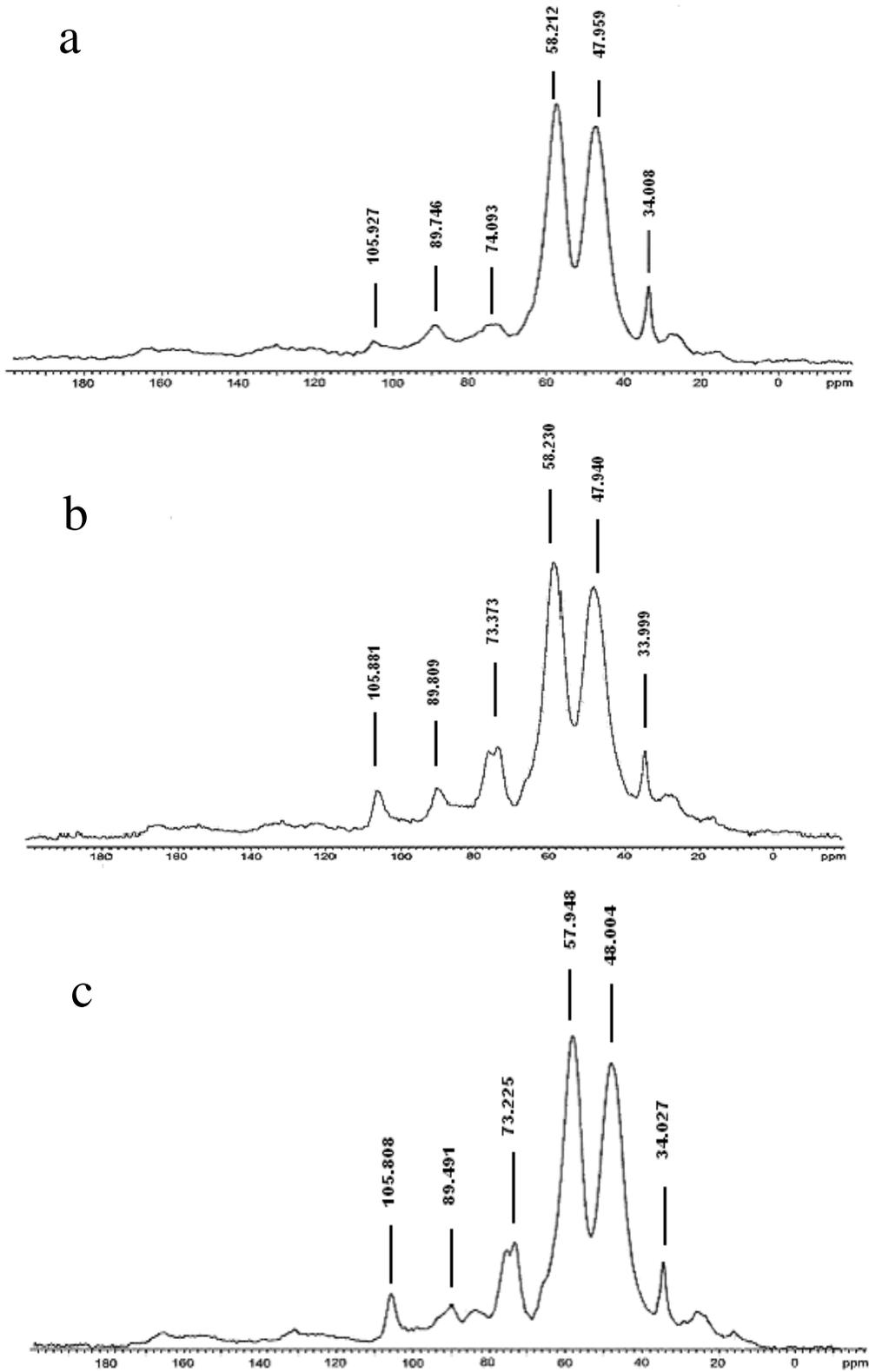


Figura 67 – Espectros de RMN de ^{13}C dos compósitos PVC/alborno 10 (a), PVC/alborno 25 (b) e PVC/alborno 40 (c) obtidos pela técnica de CP-MAS

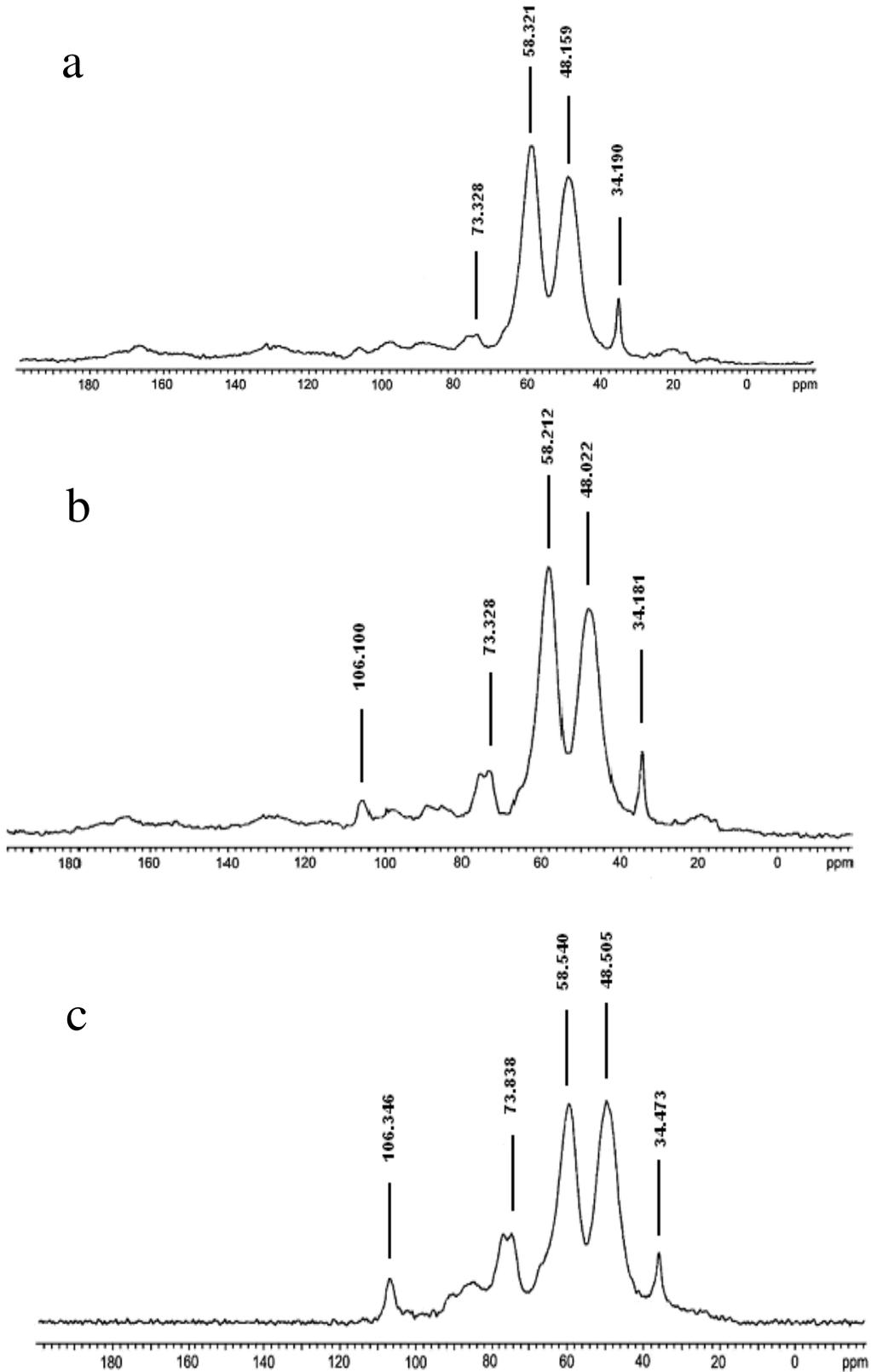


Figura 68 – Espectros de RMN de ^{13}C dos compostos PVC/cerne 10 (a), PVC/cerne 25 (b) e PVC/cerne 40 (c) obtidos pela técnica de CP-MAS

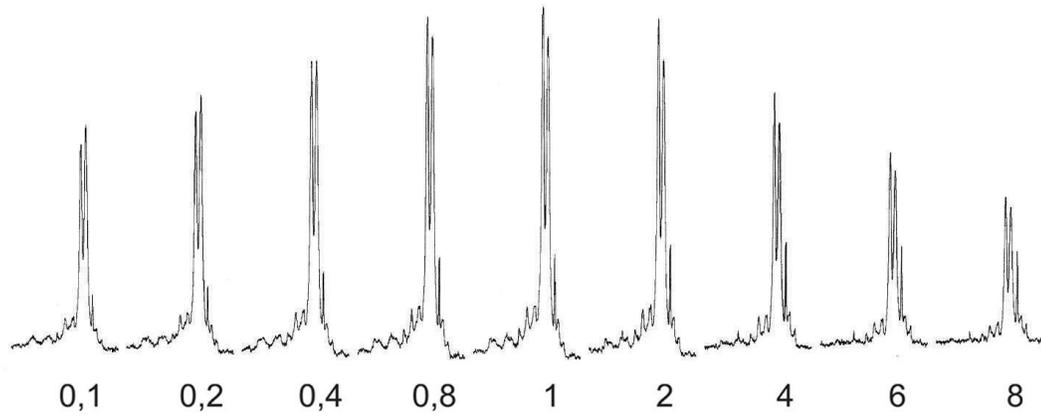
5.2.5.2 - Variação do Tempo de Contato (VTC)

Os resultados obtidos no experimento de variação de tempo de contato estão apresentados por meio da série dos espectros adquiridos pela técnica de CPMAS, variando-se o tempo de contato de 0,1 a 8 ms, e também pelo valor de $T_{1\rho H}$ dos carbonos resolvidos referentes ao CH e CH₂ do PVC.

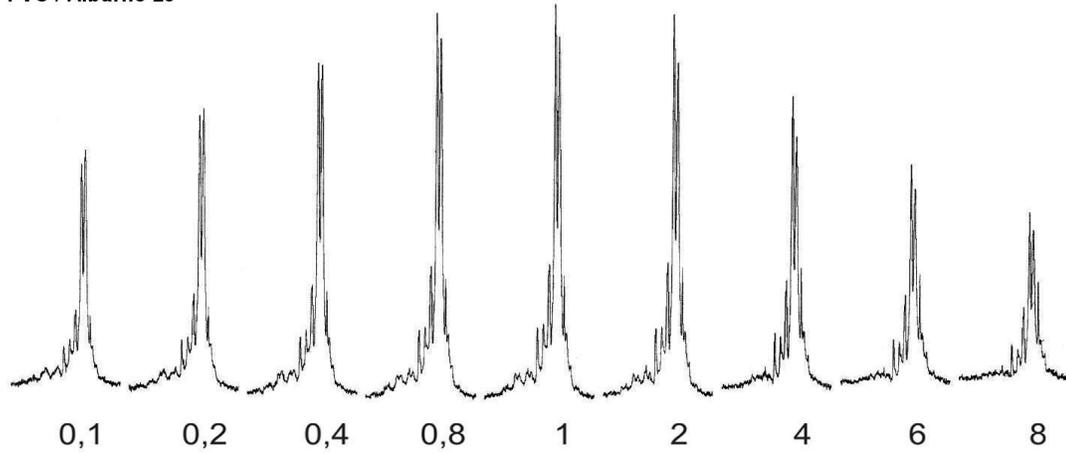
As séries dos espectros obtidos pelo experimento de VTC para os compósitos PVC/alburno e PVC/cerne (Figuras 69 e 70, respectivamente) mostram que o tipo de madeira incorporada influencia diferentemente na dinâmica molecular dos compósitos. Para os compósitos preparados com alburno, foi visto um comportamento bastante regular, com sinais de maior intensidade centrados entre 0,8 e 2 ms e melhor tempo de contato para transferência de polarização em 1 ms (Figura 69). Em contrapartida, os resultados obtidos para os compósitos PVC/cerne apontam que a adição crescente de madeira gera ligeiras diferenças na organização estrutural dos compósitos. Para os compósitos com 10 e 25 pcr de cerne, foi visto sinais mais intensos entre 0,4 e 1 ms com melhor tempo de contato em 0,8 ms. Já o compósito com 40 pcr de cerne apresentou sinais mais intensos entre 0,8 e 2 ms, tendo o melhor tempo de contato em 1 ms (Figura 70). Este ligeiro aumento no valor de melhor tempo de contato, que passou de 0,8 ms para 1 ms, pode ser atribuído a uma insatisfatória dispersão da madeira na proporção de 40 pcr de cerne, resultando num sistema onde a interação carga-matriz é prejudicada.

Os resultados encontrados como tempo ótimo de transferência de polarização, que variou entre 0,8 e 1 ms para todos os compósitos PVC/madeira, apontam a rigidez dos sistemas formados. Sabendo-se que, quanto maior o tempo necessário para a transferência de polarização, maior é a rigidez do sistema, foi visto que os compósitos preparados com cerne nas proporções de 10 e 25 pcr apresentaram uma rigidez ligeiramente mais acentuada comparada aos compósitos PVC/alburno contendo a mesma proporção de carga. Esta constatação corrobora os resultados obtidos nos ensaios mecânicos pela medida do módulo de elasticidade.

PVC / Alburno 10



PVC / Alburno 25



PVC / Alburno 40

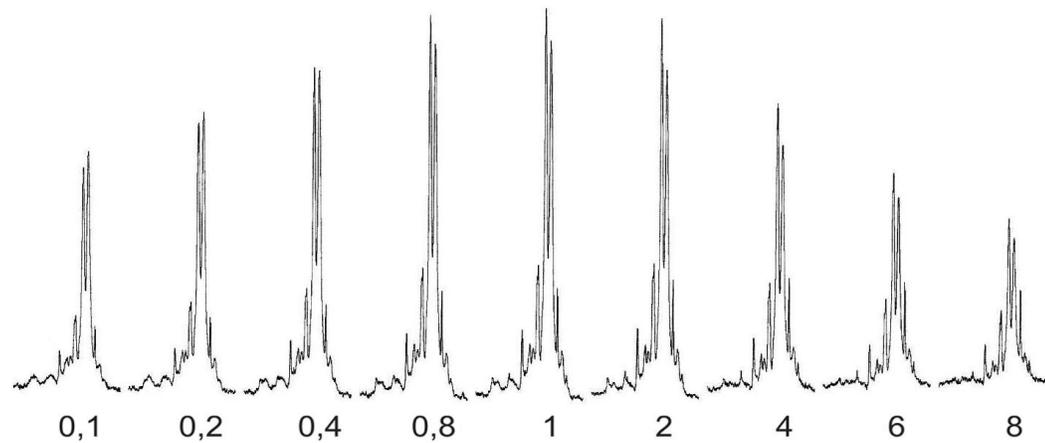
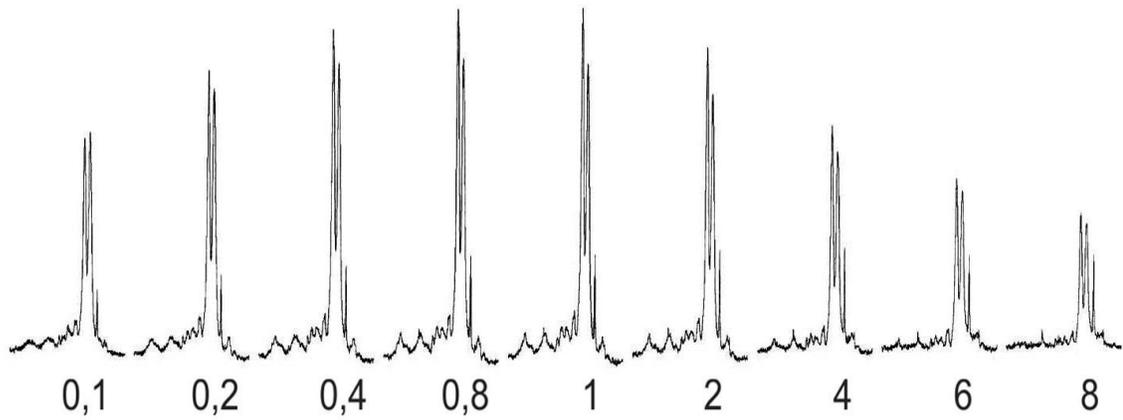
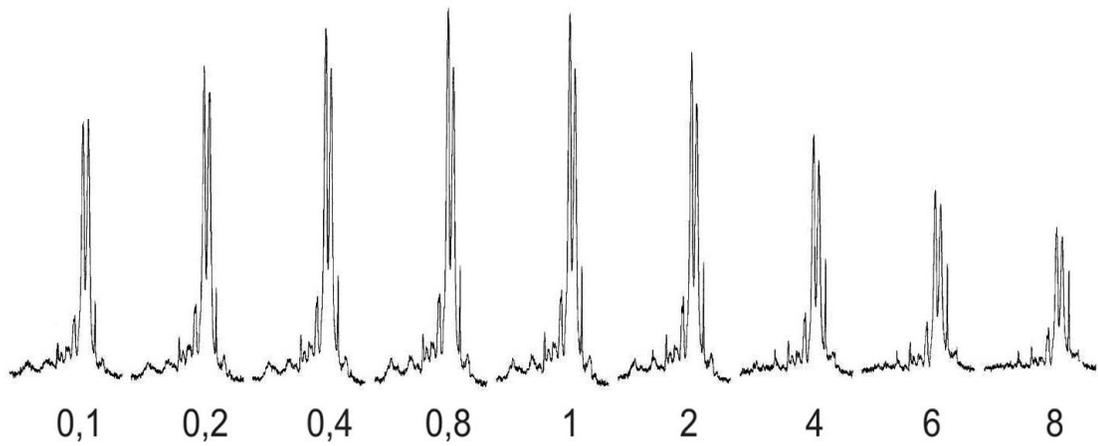


Figura 69 – Série de espectros de VTC obtidos para os compósitos PVC/alburno nas três diferentes composições

PVC / Cerne 10



PVC / Cerne 25



PVC / Cerne 40

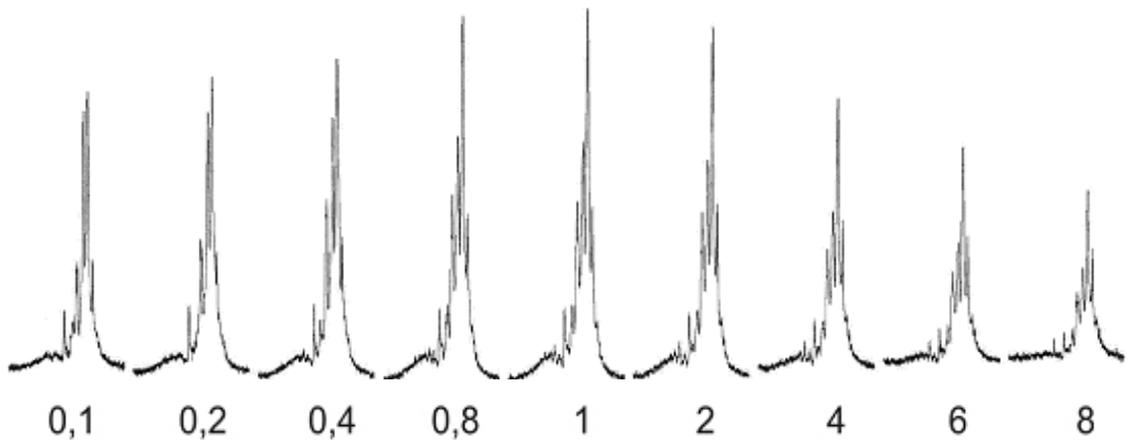


Figura 70 – Série de espectros de VTC obtidos para os compósitos PVC/cerne nas três diferentes composições

Tabela 19 - Tempo de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório como função do deslocamento dos núcleos de carbonos resolvidos referentes ao PVC

Amostra	δ(ppm)	$T_{1\rho\text{H}}$ (ms)
PVC Composto	57	9
	47	8
PVC / Alburno 10 pcr	58	5
	48	5
PVC / Alburno 25 pcr	58	5
	48	5
PVC / Alburno 40 pcr	58	5
	47	4
PVC / Cerne 10 pcr	58	5
	48	5
PVC / Cerne 25 pcr	58	5
	48	4
PVC / Cerne 40 pcr	58	7
	47	4

Os resultados de $T_{1\rho\text{H}}$ encontrados para os deslocamentos químicos referentes aos carbonos CH e CH_2 do PVC localizados em 58 e 48 ppm, respectivamente mostram que a adição do pó de madeira reduz a mobilidade molecular dos compósitos, formando sistemas mais rígidos. Essa constatação foi obtida pela redução dos valores de $T_{1\rho\text{H}}$ para ambos os deslocamentos químicos avaliados e corroboram os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

A heterogeneidade dos valores de $T_{1\rho\text{H}}$, observada para o compósito PVC/cerne 40 pcr, indica uma dispersão insatisfatória da madeira na matriz de PVC e corrobora os dados obtidos neste mesmo experimento por meio da redução do valor de melhor tempo de contato para a transferência de polarização do núcleo de ^1H para ^{13}C .

5.2.6 - RMN de baixo campo

5.2.6.1 – Dinâmica molecular dos compósitos PVC/pó de madeira

Os resultados obtidos no estudo da dinâmica molecular dos compósitos PVC/alburno e PVC/cerne estão apresentados por meio do tempo de relaxação spin-rede do ^1H (Tabela 20) e pela curva de distribuição de domínios (Figuras 71 e 72).

Tabela 20 – Valores dos tempos de relaxação spin-rede encontrados para o composto de PVC e diferentes compósitos PVC/madeira preparados

Amostra	$T_1\text{H}$ de uma exponencial(ms)	$T_1\text{H}$ dos 3 domínios detectados (ms)	Amplitude dos domínios (%)
PVC Composto	286	2	1,5
		39	22,8
		481	75,7
PVC / Alburno 10 pcr	249	3	5,3
		49	25
		466	69,7
PVC / Alburno 25 pcr	192	3	6,7
		61	36,1
		508	57,2
PVC / Alburno 40 pcr	181	3	7,3
		68	40
		506	52,7
PVC / Cerne 10 pcr	258	3	3,7
		54	30
		486	66,3
PVC / Cerne 25 pcr	216	3	4,9
		68	35
		495	60,1
PVC / Cerne 40 pcr	184	3	5,2
		71	39,3
		410	55,5

Comparando os valores de T_1H obtidos de uma exponencial para os compósitos PVC/alburno e PVC/cerne, contendo o mesmo teor de madeira, é possível observar que os compósitos preparados com cerne apresentam valores ligeiramente maiores (Tabela 20). Esse resultado aponta a maior rigidez desses compósitos e corrobora os resultados encontrados nos ensaios de tração e flexão pela medida do módulo de elasticidade.

Os valores de T_1H obtidos do domínio 2 (valor intermediário apresentado na Tabela 20), que apresenta expressiva contribuição no processo de relaxação dos compósitos estudados, confirmam a observação abordada no parágrafo anterior, apontando uma rigidez ligeiramente maior para os compósitos preparados com cerne.

A queda observada no valor de T_1H do domínio 3 (maior valor) para o compósito PVC/cerne 40 pcr, pode ser atribuída à interação prejudicada pela ineficiente dispersão da carga na matriz, como visto nos resultados de $T_1\rho H$ (seção 5.2.5.2).

O ligeiro decréscimo nos valores de T_1H obtidos a partir de uma exponencial com o aumento do teor de madeira pode ser atribuído à mudança estrutural gerada pela adição da madeira, formando um novo sistema em que as interações criadas (polímero-madeira) não são tão fortes quanto às pré-existentes (polímero-polímero).

As curvas de distribuição de domínios obtidas para os compósitos PVC/alburno e PVC/cerne (Figuras 71 e 72, respectivamente) confirmam que a adição crescente da madeira gera uma mudança estrutural nos sistemas formados. A análise dessas Figuras revela que uma fração dos hidrogênios presentes na madeira, que apresentavam valores de relaxação aproximadamente entre 100.000 μs e 700.000 μs quando analisados isoladamente (Figuras 71B e 72B), passaram a relaxar em tempos menores, como pode ser observado pelo aumento da amplitude do domínio 2 (D2) na curva de distribuição obtidas para os compósitos e pelo aumento da amplitude em % deste domínio (Tabela 20). O deslocamento do tempo de relaxação de uma fração dos 1H da madeira para valores menores é atribuído às novas interações formadas (polímero-madeira) que não são tão fortes quanto as interações madeira-madeira.

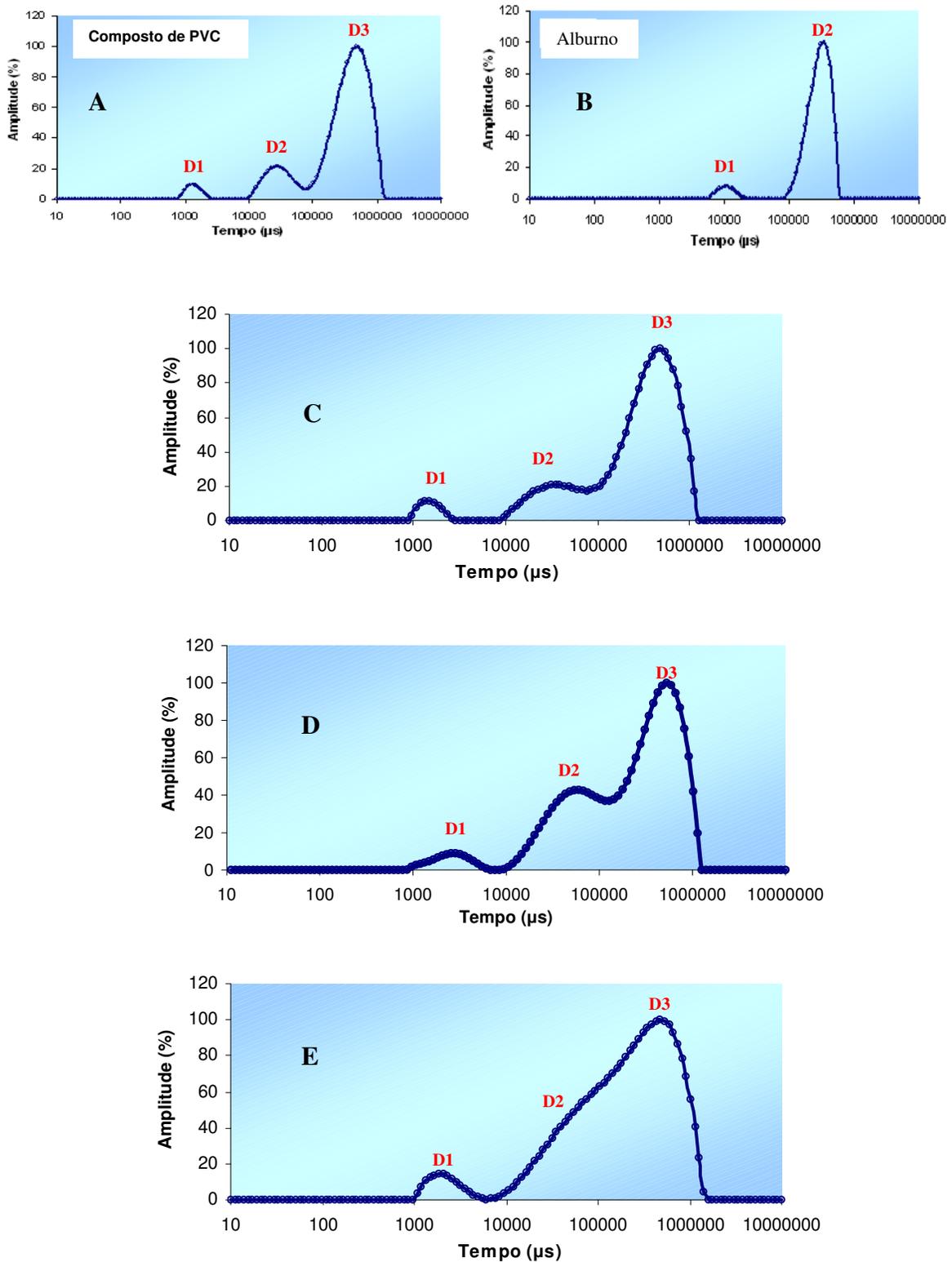


Figura 71 – Curvas de distribuição de domínios obtidas para o composto de PVC (A), albarno (B) e compósitos PVC/albarno 10 pcr (C), PVC/albarno 25 pcr (D) e PVC/albarno 40 pcr (E)

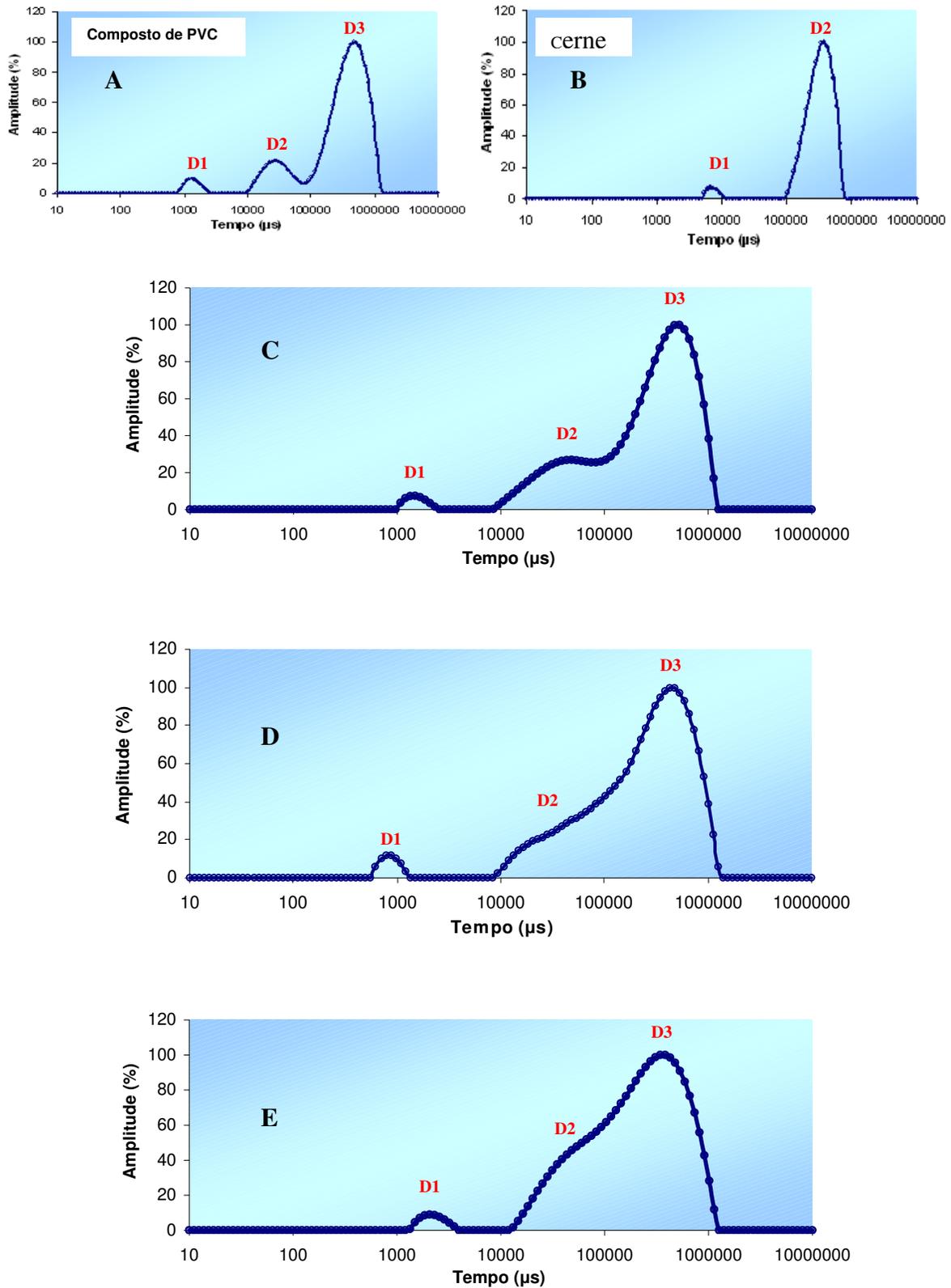


Figura 72 – Curvas de distribuição de domínios obtidas para o composto de PVC (A), cerne (B) e compósitos PVC/cerne 10 pcr (C), PVC/cerne 25 pcr (D) e PVC/cerne 40 pcr (E)

6 - CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta Tese contribui no avanço de conhecimentos relacionados ao tema compósitos PVC/madeira ainda tão precário no Brasil, apesar da implantação bem sucedida desses produtos nos Estados Unidos e Europa.

O estudo realizado permitiu estabelecer que a RMN no estado sólido pode ser empregada na caracterização dessa classe de compósitos, fornecendo importantes informações acerca da dinâmica molecular e da homogeneidade desses materiais, não alcançadas pelas técnicas tradicionalmente empregadas.

O desenvolvimento desta pesquisa contribuiu para minimizar o impacto ambiental, por direcionar novos usos aos resíduos provenientes de indústrias madeiras, solucionando os problemas decorrentes do descarte e manejo desses resíduos e também por minimizar a prática de desflorestamento, pela produção de um material que pode substituir a madeira convencional em diversas aplicações.

Em relação aos resíduos de madeira de Angelim Pedra foi visto que:

- As madeiras do cerne e do alburno usadas como carga na preparação dos compósitos de PVC apresentam uma ligeira diferença na constituição química, que pode estar influenciando diferentemente as propriedades dos compósitos;
- As cargas apresentam uma considerável variação de tamanho e encontram-se na forma particulada de pó;
- Apesar do perfil de degradação térmica dos dois resíduos ser bastante semelhante, o cerne apresenta uma estabilidade térmica ligeiramente maior;
- As madeiras do cerne e do alburno apresentam uma estrutura molecular amorfa e heterogênea; e

- O cerne tem uma menor mobilidade molecular comparado ao alburno.

Em relação à influência do teor de madeira incorporada nos compósitos PVC/ madeira, foi visto que a adição crescente de madeira resulta em:

- Maior capacidade de absorção de água devido ao alto caráter hidrofílico e higroscópico da madeira;
- Maior módulo de elasticidade, promovendo rigidez aos compósitos;
- Menor capacidade de alongamento na ruptura e resistência ao impacto, devido à redução na ductilidade dos sistemas pela presença da madeira; e
- Dificuldade de dispersão da carga na proporção de 40 pcr de madeira, como evidenciado pelo experimento de variação de tempo de contato (VTC) para o compósito PVC/cerne 40 pcr.

Em relação ao tipo de madeira incorporada na formulação dos compósitos, foi observado que:

- A capacidade de absorção de água dos compósitos preparados com cerne é ligeiramente maior, provavelmente devido à diferença na constituição química e/ou estrutural;
- A rigidez dos compósitos preparados com cerne é mais acentuada, como foi observado pelos valores de módulo elástico e por meio dos tempos de relaxação T_{1H} e $T_{1\rho H}$;

- O cerne apresenta uma adesão interfacial mais satisfatória comparado ao alburno, como sugerido nas propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração, flexão e impacto, que foram ligeiramente melhores.

A propriedades térmicas medidas nesse estudo, bem como a densidade, e as propriedades de tensão máxima sob tração, tensão na ruptura sob tração e tensão máxima sob flexão dos compósitos não foram alteradas significativamente pelo teor ou tipo de madeira, comparadas ao composto de PVC.

Generalizando, dentre os compósitos preparados nesse estudo, os que apresentam cerne nas composições 10 e 25 pcr de madeira destacam-se como os melhores sistemas obtidos.

7 - SUGESTÕES

- 1 - Produzir compósitos por meio de outros equipamentos de processamento, como por exemplo, extrusora mono e dupla rosca, para avaliar o meio mais eficiente de dispersão de carga na matriz;
- 2 - Utilizar outras proporções de madeira no sistema compósito;
- 3 - Fazer um estudo reológico desses sistemas;
- 4 - Utilizar diferentes faixas granulométricas para avaliar a influência do tamanho de partícula no compósito;
- 5 - Buscar um método de secagem da madeira mais eficiente;
- 6 - Avaliar a viabilidade do uso de outras cargas lignocelulósicas como por exemplo fibra de coco em matriz de PVC;
- 7 - Usar outras matrizes termoplásticas como PP, PE e PS para comparar as propriedades obtidas em cada sistema;
- 8 - Obter corpos de prova moldados por injeção para avaliar a influência da orientação da carga nas propriedades mecânicas dos compósitos;
- 9 - Avaliar a eficiência de métodos físicos e/ou químicos para compatibilização do sistema PVC/madeira, como por exemplo tratamento plasma frio e uso de agente de acoplamento silano.

8 - REFERÊNCIAS

1. 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: Engineering**, In Press, Disponível online, nov. 2007.
2. AHMAD, Z., AL-AWADI, N.A., AL-SAGHEER, F. Morphology, thermal stability and visco-elastic properties of polystyrene–poly(vinyl chloride) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 6, p. 1025-1033, jun. 2007.
3. ALBANO, C., REYES, J., ICHAZO, M., GONZÁLEZ, J., BRITO, M., MORONTA, D. Analysis of the mechanical, thermal and morphological behavior of polypropylene compounds with sisal fibre and wood flour, irradiated with gamma rays. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 2, p. 191-203, 2002.
4. ALBUQUERQUE, A.C., JOSEPH, K., CARVALHO, L.H., D'ALMEIDA, J.R.M. Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 6, p. 833-844, mai. 2000.
5. ALBUQUERQUE, C.E.C., LATORRACA, J.V.F. Influência das características anatômicas da madeira na penetração e adesão de adesivos. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. 1, p. 158-166, jan-dez. 2000.
6. ALDAY, E., GÓMEZ, M., OJEDA, P., CABALLERO, M.L., MONEO, I. IgE-mediated asthma associated with a unique allergen from Angelim pedra (*Hymenolobium petraeum*) wood. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 115, n. 3, p. 634-636, mar. 2005.
7. ALVAREZ, V.A., VÁZQUEZ, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites.

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 37, n. 10, p. 1672-1680, out. 2006.

8. American Society for Testing and Materials. **ASTM STANDARD D 256**: standard test methods for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics. ASTM, Philadelphia, 1994 (Annual book of ASTM standards ; v. 08.01).
9. _____. **ASTM STANDARD D 570**: Standard test method for water absorption of plastics. ASTM, Philadelphia, 1994. (Annual book of ASTM standards; v. 08.01).
10. _____. **ASTM STANDARD D 618**: Standard Practice for Conditioning Plastics and Electrical Insulating Materials for Testing. ASTM, Philadelphia, 1994. (Annual book of ASTM standards; v. 08.01).
11. _____. **ASTM STANDARD D 638**: Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM, Philadelphia, 1994. (Annual book of ASTM standards; v. 08.01).
12. _____. **ASTM STANDARD D 790**: Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. ASTM, Philadelphia, 1994 (Annual book of ASTM standards; v. 08.01).
13. _____. **ASTM STANDARD D 792**: Standard test method for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. ASTM, Philadelphia, 1994 (Annual book of ASTM standards; v. 08.01).
14. AMIM, P.R.P. **Estudo de misturas de HDPE e fibra de coco como mecanismo de desenvolvimento limpo para utilização em madeira plástica**. 2006. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Orientadora: Élen Beatriz Vasquez Pacheco.
15. ANGELIM. Disponível em:
<<http://www.remade.com.br/pt/madexotica.php?num=113>>. Acesso em: 31 ago. 2007.

16. ANGELIM-PEDRA. Disponível em:
<<http://www.madguimaraes.com.br/angelimpedra.htm>>. Acesso em: 13 mar. 2006.
17. ANTICH, P., VÁSQUEZ, A., MONDRAGON, I., BERNAL, C. Mechanical behaviour of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 1, p. 139-150, jan. 2006.
18. ARBELAIZ, A., FERNÁNDEZ, B., CANTERO, G., PONTE, R. L., VALEA, A., MONDRAGON, I. Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 12, p. 1637-1644, dez. 2005.
19. ASHORI, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! **Bioresource Technology**. Disponível online, dez. 2007.
20. AUGIER, L., SPERONE, G., GARCIA, C.V., BORREDON, M.E. Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 7, p. 1169-1176, jul. 2007.
21. BABU, M.S., SRIKANTH, G., BISWAS, S. Thermoplastic Composites – Technology & Business Opportunities. **News and Views**, 2006.
22. BENGTTSSON, M., GATENHOLM, P., OKSMAN, K. The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 10, p. 1468-1479, ago. 2005.
23. BENGTTSSON, M., OKSMAN, K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 5, p. 752-765, mai. 2006.

24. BENGTTSSON, M., OKSMAN, K. Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 13, p. 2177-2186, out. 2006.
25. BHATTACHARYYA, D., BOWIS, M., JAYARAMAN, K. Thermoforming woodfibre–polypropylene composite sheets. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 3-4, p. 353-365, fev-mar. 2003.
26. BLEDZKI, A.K., REIHMANE, S., GASSAN, J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 8, p. 1329-1336, fev. 1996.
27. BLEDZKI, A.K., REIHMANE, S., GASSAN, J. Thermoplastics reinforced with wood fillers: A literature review. **Polymer Plastics Thecnology and Engineering**, v. 37, n. 4, p. 451-468, 1998.
28. BLEDZKI, A.K., GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, mai. 1999.
29. BLEDZKI, A.K., FARUK, O. Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 5, p. 693-700, abr. 2004.
30. BLEDZKI, A.K., LETMAN, M., VIKSNE, A., RENCE, L. A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre-PP composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 6, p. 789-797, jun. 2005.
31. BLEDZKI, A.K., FARUK, O. Injection moulded microcellular wood fibre–polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1358-1367, set. 2006.

32. BONELLI, C.M.C., ELZUBAIR, A., SUAREZ, J.C.M., MANO, E.B. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4. p. 256-260, nov. 2005.
33. BORGES, L.M., QUIRINO, W.F. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* tratado termicamente. **Revista da Madeira**, v. 89, ano 15, abr. 2005.
34. BRAUN, D. Recycling of PVC. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 10, p. 2171-2195, dez. 2002.
35. CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.
36. CANEVAROLO Jr, S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
37. CARBOHYDRATES. Disponível em: <http://nutrition.jbpub.com/resources/chemistryreview9.cfm>>. Acesso em: 12 nov. 2006.
38. CARBOHYDRATES. Disponível em: <http://faculty.stcc.edu/nash/carbohydrates.htm>>. Acesso em: 24 abr. 2007.
39. CLEMONS, C. "Wood-plastic composites in the United States: the interfacing of two industries"; **Forest Product**, v. 52, n. 6, p. 10-18, 2002.
40. COLOM, X., CARRASCO, F., PAGÈS, P., CAÑAVATE, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 161-169, 2003.

41. CONTE, P., SPACCINI, R., PICCOLO, A State of the art of CPMAS ^{13}C -NMR spectroscopy applied to natural organic matter. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 44, p.215-223, 2004.
42. CORREA, C.A., FONSECA, C.N.P., NEVES, S., RAZZINO, C.A., HAGE, E.Jr. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros**, v. 13, n. 3, p.154-165, jul. 2003.
43. CORREA, C.A. **Wood-plastics composites**: Novos desenvolvimentos em compósitos termoplásticos com madeira. Seminário das comissões técnicas - ABPol, mai. 2006.
44. COSTA, T.H.S. **Preparação e caracterização de compósitos à base de polipropileno e fibra de madeira**. 1997. Tese Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997. Orientador: Fernanda M.B. Coutinho.
45. CUI, Y., LEE, S., NORUZIAAN, B., CHEUNG, M., TAO, J. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 4, p. 655-661, abr. 2008.
46. DÁNYÁDI, L., JANECSKA, T., SZABÓ, Z., NAGY, G., MÓCZÓ, J., PUKÁNSZKY, B. Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 13, p. 2838-2846, out. 2007.
47. FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood. chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 1989.
48. FERREIRA, G.C., HOPKINS, M.J.G., SECCO, R.S. Contribuição ao conhecimento morfológico das espécies de leguminosae comercializadas no estado do Pará, "como Angelim". **Acta Amazônica**, v. 34, n. 2, p. 219-232, 2004.

49. FERREIRA, G.C., GOMES, J.I., HOPKINS, M.J.G. Estudo anatômico das espécies de Leguminosae comercializadas no estado do Pará como “Angelim”. **Acta Amazonica**, v. 34, n. 3, jul-set. 2004.
50. FOCHER, B., PALMA, M.T., CANETI, M., TORRI, G., COSENTINO, C., GASTALDI, G. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. **Industrial Crops and products**, v. 13, n. 3, p. 193-208, mai. 2001.
51. FRANCO, P. J. H., GONZÁLEZ, A.V. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 339-345, mar. 2004.
52. FROLLINI, E., LEÃO, A., MATTOSO, L.H.C. **Natural Polymers and Agrofibers Composites**. São carlos, S.P., 2000.
53. GARDNER, D.J. **Wood-plastic composite extrusion overview**. Disponível em: <http://www.umaine.edu/adhesion/gardner/5502002/wpc%20ext%20over%203-11-02.pdf>. Acesso em: 27 ago 2007.
54. GEETHAMMA, V.G., MATHEW, K.T., LAKSHMINARAYANAN, R., THOMAS S. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. **Polymer**, v. 39, n. 6-7, p. 1483-1491, 1997.
55. GEORGOPOULOS, S. Th., TARANTILI, P.A., AVGERINOS, E., ANDREOPOULOS A.G., KOUKIOS E.G. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2, p. 303-312, nov. 2005.
56. GESTÃO de resíduos sólidos na indústria madeireira. **Revista da Madeira**, n. 77, ano 13, nov. 2003.

57. GOMES, J.I., SAMPAIO, S.S. Aproveitamento de resíduos de madeira em três empresas madeireiras do estado do Pará. **Comunicado Técnico Embrapa**, n. 102, dez. 2004.
58. HARPER, D., WOLCOTT, M. Interaction between coupling agent and lubricants in wood–polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 385-394, mar. 2004.
59. HEMICELLULOSE. Disponível em:<http://en.wikipedia.org/wiki/Hemicelulose>. Acesso em 05 jan. 2008.
60. HILLIG, E., FREIRE, E., CARVALHO, G.A., SCNEIDER, V.E., POCAI, K. Modelagem de misturas na fabricação de compósitos polímero-fibra, utilizando polipropileno e serragem de *Pinus* sp. **Ciência Florestal**, v. 16, n. 3, p. 343-351, 2006.
61. ICHAZO, M.N., ALBANO, C., GONZÁLEZ, J., PERERA, R., CANDAL, M. V. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. **Composite Structures**, v. 54, n. 2-3, p. 207-214, nov-dez. 2001.
62. ISHIZAKI, M.H. **Influência da adição da fibra do coco verde em parâmetros de processamento do polipropileno**. 2005, 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. Orientadoras: Leila Lea Yuan Visconte e Cristina Russi Guimarães Furtado.
63. JACOBY, P., SULLIVAN, R., CROSTIC, W. Wood filled high crystallinity polypropylene. p. 1991-1995, **ANTEC**, 2001.

64. JAYAMOL G., BHAGAWAN, S.S., THOMAS, S. Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. **Composites Science and Technology** , v. 58, n. 9, p. 1471-1485, set. 1997.
65. JAYARAMAN, K., BHATTACHARYYA, D. Mechanical performance of woodfibre–waste plastic composite materials. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 41, n. 4, p. 307-319, jul. 2004.
66. JIANG, H., KAMDEM, D.P. Development of Poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 10, n. 2, p. 59-69, jun. 2004.
67. JIANG, H., KAMDEM, D.P. Effects of cooper amine treatment on mechanical properties of PVC/wood-flour composites. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 10, n. 2, p. 70-78, jun. 2004.
68. JOFFE, R., ANDERSONS, J., WALLSTROM, L. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different susface treatments. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 7, p. 603-612, jul. 2003.
69. JONES, J.D. **Thermoplastic composite wood material**. United States Patent: 6,638,612, 28 outubro 2003.
70. JOSEPH, P. V., JOSEPH, K., THOMAS, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 59, n. 11, p. 1625-1640, ago. 1999.
71. JOSEPH, K., VARGHESE, S., KALAPRASAD, G., THOMAS, S., PRASANNAKUMARI, L., KOSHY, P., PAVITHRAN, C. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre

- reinforced polymer composites. **European Polymer Journal**, v. 32, n. 10, p. 1243-1250, out. 1996.
72. KADDAMI, H., DUFRESNE, A., KHELIFI, B., BENDAHO, A., TAOURIRTE, M., RAIHANE, M., ISSARTEL, N., SAUTEREAU, H., GÉRARD, J. F., SAMI, N. Short palm tree fibers -Thermoset matrices composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1413-1422, set. 2006.
73. KAMDEM, D.P., JIANG, H., CUI, W., FREED, J., MATUANA, L.M. Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 347-355, mar. 2004.
74. KATZ, H.S., MILEWSKI, J.V. **Handbook of fillers for plastics**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1987. 8-61 p.
75. KIM, J.P., YOON, T.H., MUN, S.P., RHEE, J.M., LEE, J.S. Wood–polyethylene composites using ethylene–vinyl alcohol copolymer as adhesion promoter. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 494-499, fev. 2006.
76. KIM, H.J., SEO, D.W. Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of sisal textile-reinforced composites. **International Journal of Fatigue**, v. 28, n. 10, p. 1307-1314, out. 2006.
77. KUAN, C.F., KUAN, H.C., MA, C.C.M., HUANG, C.M. Mechanical, thermal and morphological properties of water-crosslinked wood flour reinforced linear low-density polyethylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 10, p. 1696-1707, out. 2006.

78. LEE, S.Y., YANG, H.S., KIM, H.J., JEONG, C.S., LIM, B.S., LEE, J.N. Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites. **Composite Structures**, v. 65, n. 3-4, p. 459-469, set. 2004.
79. LI, T., YAN, N. Mechanical properties of wood flour/HDPE/ionomer composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 1, p. 1-12, jan. 2007.
80. LIMA, E.G., DA SILVA, D.A. Resíduos gerados em indústrias de móveis de madeira situadas no pólo moveleiro de Arapongas. **Floresta**, v. 35, n. 1, jan-mar. 2005.
81. LIMA, S.R., OLIVEIRA, G.S., MORAIS, S.A.L., NASCIMENTO, E.A., CHANG, R. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de Candeia, **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 2, p. 145-155, abr-jun. 2007.
82. LU, X., ZHANG, M.Q., RONG, M.Z., SHI, G.; YANG, G.C. Self-reinforced melt processable composites of sisal. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 177-186, fev. 2003.
83. LUCAS, E.F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
84. LUENGO, C.A., FELFLI, F.E.F., BEZZON, G. **Tecnologias de Conversão da biomassa**. Capítulo X –Pirólise e Torrefação de Biomassa, p.1-27. Disponível em: <<http://www.feagri.unicampi.br/ergia/biomassaenergia/cap10.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2007.

85. LUNDQUIST, L., MARQUE, B., HAGSTRAND, P.O., LETERRIER, Y., MANSON, J.A.E. Novel pulp fibre reinforced thermoplastics composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 1, 137-152, jan. 2003.
86. MALDAS, D., KOKTA, B.V. Role of coupling agents on the performance of wood flour-filled polypropylene composites. **International Journal polimeric materials**. v. 27, p. 77-88, 1994.
87. MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e matrizes**. São Paulo: Artliber, 2005.
88. MARKARIAN, J. Additive developments aid growth in wood-plastic composites. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 4, n. 11, p. 18-21, nov. 2002.
89. MARKARIAN, J. Additives aid push for rigid PVC in construction. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 7, n. 3, p. 34-37, mai-jun. 2005.
90. MARTINS, G.S., IOZZI, M.A., MARTINS, M.A., MATTOSO, L.H.C. FERREIRA, F.C. Caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli(cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 326-333, dez. 2004.
91. MARTINS, M.A., FORATO, L.A., MATTOSO, L.H.C., COLNAGO, L.A. A solid state ^{13}C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 1, p. 127-133, abr. 2006.
92. MATUANA, L.M., PACK, C.B., BALATINECZ, J.J. Characterization of microcellular PVC/wood-fiber composites. **ANTEC**. p. 2394-2399, 1995.

93. MATUANA, L.M., BALATINECZ, J.J., PARK, C.B. Effect of surface properties on the adhesion between PVC and wood veneer laminates". **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 5, p. 765-773, mai. 1998.
94. MATUANA, L.M., KAMDEM, D.P. Accelerated ultraviolet weathering of PVC/wood-flour composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 8, p. 1657-1666, ago. 2002.
95. MAUNU, S.L. NMR studies of wood and wood products. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 40, p. 151-174, nov. 2002.
96. MILLER, R.B. Structure of wood. In: Forest Products Laboratory. **Wood Handbook. Wood as an engineering material. Madison:** U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Product Laboratory, 1999.
97. MISHRA, S.B., MISHRA, A.K., KAUSHIK, N.K., KHAN, M.A. Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 183, n. 2-3, p. 273-276, mar. 2007.
98. MORRELL, J. J. Wood-based building components: what have we learned? **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, n. 4, p. 253-258, jun. 2002.
99. NASH, W.A. **Resistência dos materiais**. São Paulo: Mc Graw-Hill do Brasil, 3^o edição, 1990.
100. NISH, M.H., JACOVINE, L.A.G., DA SILVA, M.L., VALVERDE, S.R., NOGUEIRA, H.P., ALVARENGA, A.P., Influência dos créditos de carbono na viabilidade financeira de três projetos florestais. **Revista Árvore**, v. 29, n. 2, p. 263-270, 2005.

101. NOGUEIRA, M.C.J.A., TAVARES, M.I.B., NOGUEIRA, J.S. ^{13}C NMR molecular dynamic investigation of tropical wood Angelin Pedra (*Hymenolobium paetrum*). **Polymer**, v. 45, n. 4, p. 1217-1222, fev. 2004.
102. PRESTON, C.M., TROFYMOW, J. N., NIU, J., FYFE, C.A. ^{13}C CPMAS-NMR spectroscopy and chemical analysis of coarse woody debris in coastal forest of Vancouver. **Forest Ecology and Management**, v. 111, n. 1, p. 51-68, nov. 1998.
103. RECH, G.R., VIEIRA, S.L., CARVALHO, G.A., ZENI, M., ZATTERA, J.A. Utilization of wood sawdust in composites based on polypropylene. In: **Second International Symposium on Natural Polymers Composites - ISNAPol**, Atibaia, 1998.
104. RIOS, A.C.; LEÃO, A.L.. Development of Composites for Automotive Industry Based on Agro-industrial Residues and Recycled Thermoplastics Resins. In: **5th International Symposium on Natural Polymers and Composites - ISNAPol**. São Pedro, 2004.
105. ROCHA, G.J.M., SILVA, F.T., CURVELO, A.A.S., ARAÚJO, G.T. A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by HPLC. In: **Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Others Wood Components**, p. 3-8, Curitiba, 1997.
106. ROCHA, G.J.M. **Deslignificação de Bagaço de Cana de Açúcar Assistida por Oxigênio**. 2000. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
107. RODOLFO Jr, A. NUNES, L.R., ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores, 2002.

108. RODOLFO Jr, A. **Estudo da Processabilidade das Propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus**. 2005. 222 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola Politécnica, Universidade da São Paulo, São Paulo, 2005. Orientador: Vanderley M. Jhon.
109. RODOLFO Jr, A. Desenvolvimento de PVC reforçado com resíduos de Pinus para substituir madeira convencional em diversas aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 1-11, mar. 2006.
110. RODOLFO Jr, A., M.EI, L.H.I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 263-275, jul-set. 2007.
111. ROZMAN, H.D., TAN, K.W., KUMAR, R.N., ABUBAKAR, A., ISHAK, Z.A.M., ISMAIL, H. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber–polypropylene composites. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 7, p. 1483-1494, jul. 2000.
112. SAHEB N., JOG, J.P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.
113. SALIBA, E.O.S., RODRIGUEZ, N.M.; MORAIS, S.A.L.; VELOSO, D.P.L. Ligninas - métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, Santa Maria, set-out. 2001.
114. SILVA, D.A., TRUGUILHO, P.F., Comportamento dimensional da madeira de cerne e alburno utilizando-se a metodologia da análise de imagens submetida a diferentes temperaturas. **Cerne**, v. 9, n. 1, p. 56-65, 2003.
115. SOARES, C.P.B., OLIVEIRA, M.L.R. Equações para estimar a quantidade de carbono na parte aérea de árvores de eucalipto em Viçosa, Minas Gerais. **Revista Árvore**, v. 26, n. 5, p. 533-539, 2002.

116. SOMBATSOMPOP, N., CHAOCHANCHAIKUL, K., PHROMCHIRASUK, C., THONGSANG, S. Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. **Polymer International**, v. 52, p. 1847-1855, 2003.
117. SOMBATSOMPOP N., PHROMCHIRASUK, C. Effects of acrylic-based processing aids on processibility, rheology, thermal and structural stability, and mechanical properties of PVC/wood-sawdust composites. **Journal of Applied Polymer science**, v. 92, p. 782-790, 2004.
118. SOMBATSOMPOP N., CHAOCHANCHAIKUL, K. Effects of moisture content on mechanical properties, thermal and structural stability and extrudate texture of poly(vinyl chloride)/wood sawdust composites. **Polymer International**, v. 53, p. 1210-1218, 2004.
119. SOMBATSOMPOP N., CHAOCHANCHAIKUL, K. Average mixing torque, tensile and impact properties, and thermal stability of poly(vinyl chloride)/sawdust composites with different silane coupling agents. **Journal of Applied Polymer science**, v. 96, p. 213-221, 2005.
120. SOMBATSOMPOP N., CHAOCHANCHAIKUL, K., PHROMCHIRASUK, C., THONGSANG, S. Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. **Polymer International**, v. 52, p. 1847-1855, 2006.
121. SOUZA, M.A., PESSAN, L.A., RODOLFO Jr., A. Nanocomposites de Poli(cloreto de vinila) PVC/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 257-262, dez. 2006.

122. SUN, R.C., SUN, X.F. Structural and thermal characterization of acetylated rice, wheat, rye, and barley straws and poplar wood fibre. **Industrial Crops and Products**, v. 16, n. 3, p. 225-235, nov. 2002.
123. TANG, H.R., BELTON, P.S. Molecular dynamics of polycrystalline cellobiose studied by solid-state NMR. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 21, p. 117-133, mai. 2002.
124. TECHNICAL Report. **An investigation of the potential to expand the manufacture of recycled wood plastic composite products in Massachusetts.** Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts. abr. 2000.
125. TEIXEIRA, M.G., CÉSAR, S.F. Aproveitamento de resíduos de madeira para a produção de novos produtos. **IX Encontro Brasileiro em madeira e estruturas de madeira - ENBRAMEM.** Cuiabá, Jul. 2004.
126. TEIXEIRA, M.G., CÉSAR, S.F., Produção de compósitos com resíduo de madeira no contexto da ecologia industrial. **Anais do 10° Encontro de Madeira – ENBRAMEM**, Jul-ago. 2006.
127. 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: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 7, p. 965-974, jul. 2005.
128. TSERKI, V., ZAFEIROPOULOS, N.E., SIMON, F., PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 8, p. 1110-1118, ago. 2005.

129. ULIANA, L.R., NOLASCO, A.M. Identificação de oportunidades para a produção mais limpa em indústrias de esquadrias de madeira. In: **Anais do III workshop Internacional Brasil - Japão. Implicações regionais e globais em energia, meio ambiente e desenvolvimento sustentável**. Campinas, 2005.
130. VIANNA, 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**, v. 14, n. 5, p. 339-348. dez. 2004.
131. WECHSLER, A., HIZIROGLU, S. Some of the properties of wood-plastic composites. **Building and Environment**, v. 42, n. 7, p. 2637-2644, jul. 2007.
132. WIELAGE, B., LAMPKE, Th., MARX, G., NESTLER, K., STARKE, D. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene. **Thermochemica Acta**, v. 337, n. 1-2, p. 169-177, out.1999.
133. YANG, H.S., KIM, H.J., PARK, H.J.; LEE, B.J., HWANG, T.S. Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites. **Composite Structures**, v. 72, n. 4, p. 429-437, abr. 2006.
134. ZAFEIROPOULOS, N.A., WILLIAMS, D.R., BAILLIE, C.A. MATHEWS, F.L. Engineering and characterization of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, n. 8, p. 1083-1093, ago. 2002.
135. ZEHNER, B.E.; BRANDT, J.R. **Synthetic wood composites material and method for molding**. United States Patent: 6,780,359, agosto 2004.

136. ZHENG, Y.T., CAO, D.R., WANG, D.S., CHEN, J.J. Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 1, p. 20-25, jan. 2007.

9 - ANEXOS

ANEXO A - Informações técnicas dos ingredientes usados na preparação do composto de PVC

- Resina de PVC

A resina Norvic® SP 800 é um homopolímero de PVC produzido pela Braskem S/A. Esta resina é obtida pelo processo de polimerização em suspensão e possui valor K de 60,5 - 62,0 (método DIN 53726).

- Estabilizante Térmico

Naftosafe® CZ-4004 é um estabilizante térmico de base cálcio/zinco produzido pela Chemson LTDA. Apresenta-se na forma de pó branco e tem como especificação técnica o teor de cálcio entre 14,0 e 16,5%.

- Auxiliar de Processamento

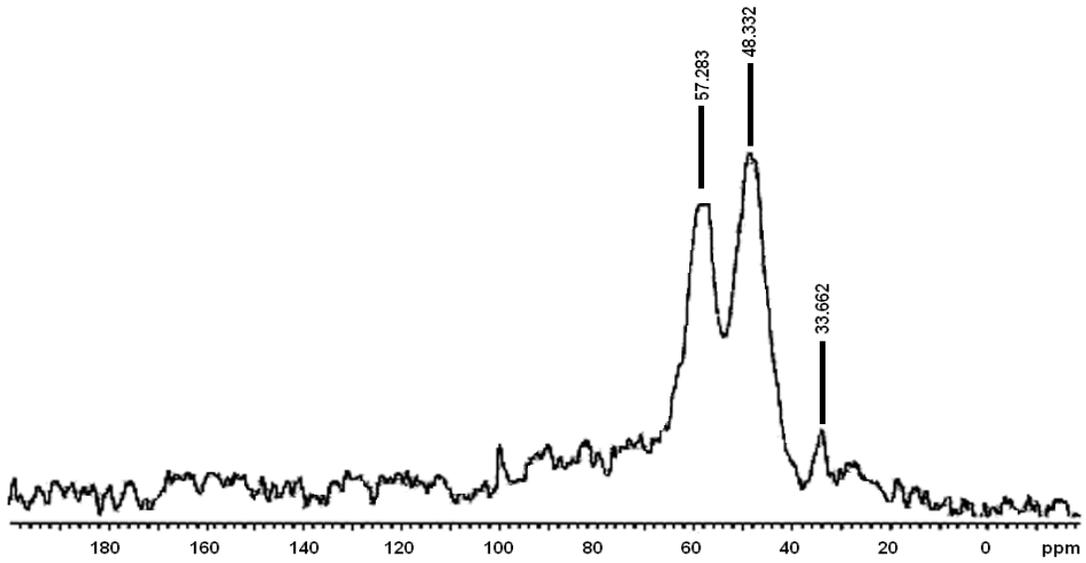
O auxiliar de processamento Palaroid® K120N é produzido pela Ha Chemical Co. LTDA. Trata-se do copolímero metilmetacrilato-etilacrilato (MMA-co-EA) de baixa massa molar e apresenta-se na forma de pó branco.

- Modificador de Impacto

Produzido pela Kaneka Corporation, o modificador de impacto Kane Ace® B52 é um terpolímero de estireno-butadieno-metacrilato de metila e apresenta-se na forma de pó branco.

ANEXO B - Formulação do composto de PVC e compósitos denotada em porcentagem (%)

Ingredientes	Composto de PVC (%)	PVC/madeira 10 pcr (%)	PVC/madeira 25 pcr (%)	PVC/madeira 40 pcr (%)
Resina de PVC	88,5	81,3	72,46	65,36
Auxiliar de Processamento	0,88	0,82	0,72	0,66
Modificador de Impacto	7,08	6,5	5,80	5,22
Estabilizante	3,54	3,25	2,90	2,62
Madeira	-----	8,13	18,12	26,14

ANEXO C - Espectro ^{13}C CPMAS do composto de PVCFigura 73 – Espectro de ^{13}C CPMAS do composto de PVC

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)